



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) BR 102014026743-3 B1**



**(22) Data do Depósito: 24/10/2014**

**(45) Data de Concessão: 04/02/2020**

---

**(54) Título:** PROCESSO DE COQUEIFICAÇÃO RETARDADA

**(51) Int.Cl.:** C10G 3/00.

**(30) Prioridade Unionista:** 23/11/2013 IN 3691/MUM/2013.

**(73) Titular(es):** INDIAN OIL CORPORATION LIMITED.

**(72) Inventor(es):** RAM MOHAN THAKUR; AJAY KUMAR ARORA; TERAPALLI HARI VENKATA DEVI PRASAD; PRADEEP PONOLY RAMACHANDRAN; JAIDEV KUMAR DIXIT; DEBASIS BHATTACHARYYA; SURESH KUMAR PURI; BRIJESH KUMAR; SANTANAM RAJAGOPAL; RAVINDER KUMAR MALHOTRA; RAJESH.

**(57) Resumo:** PROCESSO MELHORADO DE COQUEIFICAÇÃO RETARDADA E SISTEMA PARA O MESMO, trata-se a presente invenção de um processo de coqueificação retardada compreendendo a etapa de submeter uma matéria-prima mista compreendendo uma matéria-prima residual de hidrocarbono pesado e um bio-óleo obtido a partir da pirólise rápida da biomassa lignocelulósica de um ou mais de Jatropa, Castanha de Caju, Karanja e Neem, a um processo de coqueificação retardada, e de um sistema para o processo de coqueificação retardada.

## **"PROCESSO DE COQUEIFICAÇÃO RETARDADA"**

### Campo Técnico

[001] A presente invenção se refere a um processo melhorado de coqueificação retardada no qual bio-óleo é misturado com uma matéria-prima de hidrocarboneto entrando em uma zona de coqueificação. Em um exemplo mais específico, a presente invenção se refere a um processo melhorado de coqueificação Retardada no qual o bio-óleo, gerado pela pirólise rápida de diferentes fontes de biomassa, é adicionado à matéria-prima de hidrocarboneto pesado tal como a matéria-prima de óleo residual do processo de coqueificação Retardada, para a redução do rendimento de coque e o melhoramento dos rendimentos de gases e líquidos.

### Fundamentos da Invenção

[002] Atualmente, o processo mais comum para o melhoramento do óleo pesado consiste do processo de coqueificação Retardada. Um coqueador Retardado opera pelo princípio do craqueamento térmico e produz coque sólido e produtos gasosos e líquidos a partir de matéria-prima de hidrocarboneto pesado. Durante o processo de coqueificação, a matéria-prima de hidrocarboneto pesado é aquecida em um forno, passada através de uma linha de transferência e descarregada no interior de um tambor de coqueificação. A matéria-prima é convertida termicamente em coque sólido e vapores. Os vapores formados no tambor de coque saem pelo topo do tambor e são encaminhados para uma coluna de fracionamento na qual são separados em produtos líquidos e gasosos. Algumas vezes estes produtos são reciclados com matérias-primas residuais no tambor de coque.

[003] No mundo todo, a qualidade em deterioração dos óleos crus resultou em maiores rendimentos de resíduos pesados com alto teor de carbono Conradson e maior quantidade de enxofre e metais, o que por sua vez resultou em um maior rendimento de coque quando os mesmos são processados em um coqueador Retardado. O coque com classificação de combustível

produzido a partir destes resíduos pesados com alto teor de carbono Conradson e alto teor de enxofre tem um preço menor, resultando em menor lucratividade na operação do coqueador Retardado. Recentemente, os aperfeiçoamentos da tecnologia têm se concentrado na redução dos tempos de ciclo, das taxas de reciclagem e da pressão do tambor com ou sem aumento da temperatura de saída do aquecedor, para reduzir o rendimento de coque e aumentar o rendimento valioso de gases e líquidos. No presente cenário, o principal objetivo dos refinadores é o de minimizar a produção de coque e maximizar o gás e os produtos líquidos de matérias-primas residuais.

[004] Qualquer melhoramento de processo no processo de coqueificação Retardada que reduza a produção de coque e aumente a produção de líquidos é de interesse dos refinadores. Um dos processos utilizados para melhorar a operação do coqueador Retardado encontra-se descrito no documento US 3,493,489 (U.S. Classe 208-50), que descreve um processo de integração de craqueamento catalítico Fluido com um processo de coqueificação Retardada, o que significa que a matéria-prima do coqueador pode incluir os fundos da coluna de fracionamento do craqueador catalítico que inclui material de óleo decantado ou pastoso.

[005] O documento US 3,891,538 descreve a utilização de óleo decantado, compreendendo a fervura do material acima de 425°C, e que é encaminhado para a zona de coqueificação junto com a matéria-prima residual.

[006] O documento US 2011/0232164 A1 revela um processo de coprocessamento de óleo de pirólise de biomassa, juntamente com resíduos pesados no processo de coqueificação para melhorar a operação do processo de coqueificação Retardada e com a utilização do biomaterial para a produção de combustíveis de transporte. No entanto, esta patente não indica qualquer redução no rendimento de coque e melhoramentos nos rendimentos de gases e líquidos.

[007] O documento WO 2010/012997 A2 descreve um processo para a produção de bio-óleo em uma unidade de coqueificação Retardada através da coalimentação de biomassa juntamente com uma alimentação fresca de matérias-primas residuais. No entanto, esta patente não fornece qualquer informação sobre a redução na produção de coque e sobre o aumento nos rendimentos de gases e líquidos.

[008] O objetivo da presente invenção é o de revelar um processo melhorado de coqueificação Retardada, no qual a matéria-prima para a zona de coqueificação consiste de uma mistura residual de matéria-prima de hidrocarboneto pesado que aumenta os produtos líquidos produzidos pela zona de coqueificação e que diminui a quantidade de coque sólido produzido na zona de coqueificação.

[009] A presente invenção supera um dos principais problemas associados aos processos de coqueificação Retardada operados comercialmente. O objetivo principal destes processos comerciais consiste da produção de produtos líquidos de alto valor e baixa fervura a partir de matéria-prima residual de hidrocarboneto pesado que normalmente ferve na faixa de temperatura de aproximadamente 450°C a 700°C. No entanto, durante a produção dos produtos líquidos leves de alto valor, um coque sólido de baixo valor também é produzido. Este coque sólido apresenta problemas de manuseio e compete com outros combustíveis sólidos de baixo valor, tais como carvão. Correspondentemente, os refinadores tentam reduzir a quantidade de coque sólido produzido nos processos de coqueificação Retardada, ao mesmo tempo tentando aumentar os componentes líquidos valiosos C<sub>5</sub>+ produzidos.

#### Descrição da Invenção

[010] Correspondentemente, a presente invenção revela um processo melhorado de redução do rendimento de coque e de aumento dos rendimentos de gases e líquidos em unidades de coqueificação Retardada, através do processamento de Bio-óleo gerado a partir da pirólise rápida de

biomassa em conjunto com a matéria-prima de hidrocarboneto pesado, tal como hidrocarbonetos residuais.

[011] A presente invenção revela um processo de coqueificação retardada compreendendo a etapa de submeter a matéria-prima mista compreendendo a matéria-prima residual de hidrocarboneto pesado e o bio-óleo obtido a partir da pirólise rápida da biomassa lignocelulósica de um ou mais de Jatropa, Castanha de Caju, Karanja e Neem, a um processo de coqueificação retardada.

[012] Em uma modalidade de execução da presente invenção, a matéria-prima residual de hidrocarboneto pesado apresenta um ponto de ebulição situado na faixa de 400°C a 700°C.

[013] Em outra modalidade de execução da presente invenção, o bio-óleo apresenta um ponto de ebulição situado na faixa de ebulição de 200°C a 620°C.

[014] Ainda em outra modalidade de execução da presente invenção, a matéria-prima residual de hidrocarboneto pesado apresenta um conteúdo de resíduo de carbono Conradson de 15 a 17% por peso e o bio-óleo apresenta um conteúdo de resíduo de carbono Conradson de 7 a 10% por peso.

[015] Ainda em outra modalidade de execução da presente invenção, a biomassa lignocelulósica é selecionada do grupo compreendendo hastes, caules, folhas e sementes, ou de uma combinação dos mesmos.

[016] Em uma modalidade de execução da presente invenção, a matéria-prima mista é obtida com:

(a) a mistura da matéria-prima residual de hidrocarboneto pesado e do bio-óleo para a obtenção de uma mistura;

(b) o envio da mistura assim obtida na etapa (a) para o fundo de um fracionador em conjunto com um óleo condensado reciclado; e

(c) a recuperação da matéria-prima mista do fundo do fracionador.

[017] Em outra modalidade de execução da presente invenção, a matéria-prima mista é obtida com:

(a) o envio da matéria-prima residual de hidrocarboneto pesado para o fundo de um fracionador em conjunto com um óleo condensado reciclado;

(b) a recuperação de uma fração de fundo do fundo do fracionador; e

(c) a mistura do bio-óleo com a fração de fundo assim obtida na etapa (b) para a obtenção da matéria-prima mista.

[018] Em outra modalidade de execução da presente invenção, a matéria-prima mista compreende de 97 a 85% por peso da matéria-prima residual de hidrocarboneto pesado e de 3 a 15% por peso do bio-óleo.

[019] Ainda em outra modalidade de execução da presente invenção, a matéria-prima mista é aquecida a uma temperatura de coqueificação antes da mesma ser submetida ao processo de coqueificação retardada.

[020] Ainda em outra modalidade de execução da presente invenção, a temperatura de coqueificação se situa na faixa de 475° a 510°C.

[021] Em uma modalidade de execução da presente invenção, o processo de coqueificação retardada compreende:

(a) o envio da matéria-prima mista a um tambor de coqueificação, providenciando um tempo de permanência para permitir o craqueamento térmico da matéria-prima mista sob condições de coqueificação;

(b) a recuperação de vapores do tambor de coqueificação com a adição de um meio de resfriamento rápido aos vapores assim obtidos, para a obtenção de vapores efluentes;

(c) o transporte dos vapores efluentes assim obtidos a um fracionador para a separação em vários produtos de acordo com as faixas desejadas de ebulição, tais como nafta, gasóleos leves e pesados, óleo combustível de coqueadores, etc. As faixas de ebulição podem variar de refinaria a refinaria. A faixa típica de ebulição para a Nafta é de 35-100°C; para a Nafta Pesada é de 100-170°C; para o gasóleo Leve é de 170-370°C; e para o gasóleo Pesado é de 370-530°C.

[022] Em ainda outra modalidade de execução da presente invenção, o tempo de permanência se situa na faixa de 12 a 38 horas.

[023] A presente invenção também revela um sistema para um processo de coqueificação retardada, que compreende:

(a) um mecanismo de mistura *online* ou *offline* para a mistura de matéria-prima residual de hidrocarboneto pesado e bio-óleo obtidos a partir da pirólise rápida da biomassa lignocelulósica de um ou mais de Jatropa, Castanha de Caju, Karanja e Neem para a obtenção de uma matéria-prima mista; e

(b) um tambor de coqueificação para a coqueificação retardada da matéria-prima mista.

#### Breve Descrição dos Desenhos

[024] As figuras anexas ilustram vários aspectos do processo da presente invenção.

- A Figura 1 ilustra um processo representativo de coqueificação da presente invenção.

- A Figura 2 ilustra um processo representativo de coqueificação de uma modalidade de execução da presente invenção.

- A Figura 3 ilustra dados de uma planta piloto mostrando o efeito da adição do bio-óleo nos rendimentos de coque.

- A Figura 4 mostra a relação entre a adição do bio-óleo e os rendimentos de gás C5+ e C4-.

- A Figura 5 ilustra a Análise Termo Gravimétrica (TGA) com alto Resíduo de Carbono Conradson (CCR) e Resíduo de Vácuo (VR).

- A Figura 6 ilustra a Análise Termo Gravimétrica (TGA) com baixo Resíduo de Carbono Conradson (CCR) e Resíduo de Vácuo (VR).

- A Figura 7 ilustra a comparação de dados da Análise Termo Gravimétrica (TGA) com baixo e alto CCR.

#### Descrição Detalhada da Invenção

[025] Embora a invenção seja suscetível a várias modificações e formas alternativas, modalidades de execução específicas da mesma serão descritas com detalhes abaixo. Deve ser entendido, no entanto, que esta descrição não tem o propósito de limitar a invenção às formas particulares reveladas, porém ao contrário, a invenção cobre todas as modificações, equivalências e alternativas que se situam no escopo da invenção como definido nas reivindicações anexas.

[026] A presente invenção revela um processo melhorado de coqueificação Retardada no qual a matéria-prima residual de hidrocarboneto é encaminhada a uma zona de coqueificação, sendo que o melhoramento compreende a mistura da matéria-prima residual de hidrocarboneto pesado com um bio-óleo gerado a partir da pirólise rápida de diferentes fontes de biomassa lignocelulósica compreendendo hastes, caules, folhas e sementes de Jatrofa, Karanja, Neem, Castanha de Caju, sendo que a matéria-prima misturada resultante contém bio-óleo na faixa de 3 a 15 por cento por peso.

[027] Em um exemplo mais específico, a matéria-prima residual de hidrocarbono pesado ferve em uma faixa de aproximadamente 400°C a 700°C, e o bio-óleo ferve em uma faixa de aproximadamente 200°C a 620°C.

[028] Esta modalidade de execução da presente invenção revela potencialmente o maior melhoramento em termos de valor do processo de coqueificação Retardada: (1) aumento nos rendimentos de líquidos, com diminuição dos rendimentos de coque, (2) melhoramento da qualidade do gasóleo do coqueador, (3) redução do 'sobrecraqueamento de vapor' e das perdas associadas de líquidos para gases menores, (4) redução de 'pontos quentes' e/ou de 'rupturas' & questões associadas de segurança e custo, (5) a adição de bio-óleo também reduz a tendência da produção do 'coque projétil' que produz partículas de coque duras e difíceis de manusear, (6) Melhoramento da qualidade do Processamento de Nafta (RON: 70 a 92), (7) Processamento de alto volume em função do menor rendimento de coque.

[029] Correspondentemente, a presente invenção revela um processo melhorado de coqueificação Retardada no qual a matéria-prima residual de hidrocarboneto pesado misturada com bio-óleo é processada sob condições de coqueificação para a redução do rendimento de coque e o aumento do rendimento de líquido, no qual,

a. o bio-óleo na faixa de ebulição de 200°C a 620°C gerado a partir da pirólise rápida de biomassa é misturado com a matéria-prima residual de hidrocarboneto pesado na faixa de ebulição de 400°C a 700°C para formar uma matéria-prima mista;

b. a matéria-prima mista é encaminhada ao fundo do fracionador no qual é combinada com um reciclado condensado e bombeada para fora;

c. a matéria-prima mista saindo do fracionador é encaminhada através de um aquecedor a fogo para o aquecimento na temperatura desejada de coqueificação;

d. a matéria-prima mista aquecida é encaminhada ao tambor de coque e um tempo suficiente de permanência é providenciado para proporcionar o craqueamento térmico sob condições de coqueificação;

e. um meio de resfriamento rápido é adicionado à linha de vapor para resfriar os vapores saindo do tambor de coque, para evitar a formação de coque na linha de vapor;

f. os vapores efluentes após o resfriamento são encaminhados ao interior de um fracionador para a separação em vários produtos de acordo com as faixas de ebulição desejadas.

[030] De acordo com o processo de coqueificação Retardada, o rendimento de coque é menor do que o rendimento em um processo convencional de coqueificação Retardada para a coqueificação de matéria-prima residual de hidrocarboneto pesado na faixa de ebulição de 400°C a 700°C, com 2,0 a 20% por peso.

[031] De acordo com o processo de coqueificação Retardada, o rendimento de produtos líquidos e gases valiosos é maior do que o rendimento em um processo convencional de coqueificação Retardada para a coqueificação de matéria-prima residual de hidrocarboneto pesado na faixa de ebulição de 400°C a 700°C, com 2,0 a 20% por peso.

[032] Em uma modalidade de execução da presente invenção, o bio-óleo é gerado a partir da pirólise rápida de biomassa lignocelulósica compreendendo hastes, caules, folhas e sementes de Jatrofa, Karanja, Neem, Castanha de Caju, e contém lignina pirolítica insolúvel, aldeídos, ácidos carboxílicos, carboidratos, fenóis, álcoois e cetonas na faixa de ebulição de aproximadamente 200°C a 600°C.

[033] Em outra modalidade de execução da presente invenção, a matéria-prima residual de hidrocarboneto pesado e o bio-óleo possuem um conteúdo residual de carbono Conradson de 15 a 27% por peso e de 7 a 10% por peso, respectivamente.

[034] Em ainda outra modalidade de execução da presente invenção, a quantidade de bio-óleo presente na matéria-prima mista varia de 3 a 15% por peso.

[035] Em mais outra modalidade de execução da presente invenção, o tempo de permanência para o craqueamento varia de 12 a 38 horas.

[036] De acordo com a presente invenção, a adição de bio-óleo também reduz a tendência da produção do 'coque projétil'.

[037] Em uma das modalidades de execução, a presente invenção revela um processo melhorado de coqueificação Retardada no qual a matéria-prima residual de hidrocarboneto pesado misturada com bio-óleo é processada sob condições de coqueificação para reduzir o rendimento de coque e aumentar o rendimento de líquidos, no qual,

a. a matéria-prima residual de hidrocarboneto é conduzida ao fundo do fracionador no qual é combinada com um reciclado condensado e bombeada para fora;

b. o bio-óleo preaquecido na faixa de ebulição de 200°C a 620°C gerado a partir da pirólise rápida de biomassa é misturado com a matéria-prima residual de hidrocarboneto na faixa de ebulição de 400°C a 700°C para formar uma matéria-prima mista;

c. a matéria-prima mista é passada através de um aquecedor a fogo para o aquecimento na temperatura desejada de coqueificação

d. a matéria-prima mista aquecida é conduzida ao tambor de coqueificação e um tempo suficiente de permanência é providenciado para proporcionar o craqueamento térmico sob condições de coqueificação;

e. um meio de resfriamento rápido é adicionado à linha de vapor para resfriar os vapores saindo do tambor de coque, para evitar a formação de coque na linha de vapor;

f. após o resfriamento os produtos são conduzidos ao interior de um fracionador para a separação em vários produtos de acordo com as faixas de ebulição desejadas.

[038] De acordo com este processo, o rendimento de coque é menor do que o rendimento em um processo convencional de coqueificação Retardada para a coqueificação de matéria-prima residual de hidrocarboneto na faixa de ebulição de 400°C a 700°C, com 2,0 a 20% por peso.

[039] De acordo com este processo, o rendimento de produtos líquidos e gases valiosos é maior do que o rendimento em um processo convencional de coqueificação Retardada para a coqueificação de matéria-prima residual de hidrocarboneto pesado na faixa de ebulição de 400°C a 700°C, com 2,0 a 20% por peso.

[040] Ainda em outra modalidade de execução da presente invenção, o bio-óleo é gerado a partir da pirólise rápida de biomassa lignocelulósica compreendendo hastes, caules, folhas e sementes de Jatrofa, Karanja, Neem, Castanha de Caju, e contém lignina pirolítica insolúvel, aldeídos, ácidos carboxílicos, carboidratos, fenóis, álcoois e cetonas na faixa de ebulição de aproximadamente 200°C a 620°C.

[041] Em ainda outra modalidade de execução da presente invenção, a quantidade de bio-óleo presente na matéria-prima mista varia de 3 a 15% por peso.

[042] Em ainda outra modalidade de execução da presente invenção, o tempo de permanência providenciado para o craqueamento térmico varia de 12 a 38 horas.

[043] De acordo com a presente invenção, a adição de bio-óleo também reduz a tendência da produção do 'coque projétil'.

[044] Em outra modalidade de execução da presente invenção, a matéria-prima residual de hidrocarboneto e o bio-óleo possuem um conteúdo residual de carbono Conradson de 15 a 27% por peso e de 7 a 10% por peso, respectivamente.

[045] Na Figura 1, a Biomassa (1) de diferentes fontes é enviada ao interior do reator de pirólise (2). Os produtos recuperados (3) do reator de topo (2) são enviados através do ciclone (4) para a separação do vapor de bio-óleo (6) e do carvão (5). Os vapores de bio-óleo (6) são passados através da unidade de recuperação de bio-óleo (7). O bio-óleo é separado da unidade de recuperação (7) através da linha (8) e enviado ao interior do fracionador (11), denominado coluna principal na indústria de refino. O bio-óleo passa através da linha (10) em conjunto com a matéria-prima residual de hidrocarboneto pesado aquecida (9), sendo introduzido no fundo do fracionador (11), no qual o mesmo é combinado com o reciclado condensado. Esta mistura (12) é bombeada para fora com a utilização de bomba(s) de fundo do fracionador (13) através de um aquecedor coqueador (14), no qual a temperatura desejada de coqueificação (normalmente situada entre 475°C e 510°C) é atingida, provocando uma vaporização parcial e um craqueamento suave. Uma mistura de vapor líquido (15) sai do aquecedor e uma válvula de controle (16) o direciona a um tambor de coqueificação (18). Um tempo suficiente de permanência é providenciado no tambor de coqueificação para permitir o craqueamento térmico até a finalização das reações de coqueificação. A mistura de vapor líquido é craqueada termicamente no tambor para a produção de hidrocarbonetos mais leves, que se vaporizam e saem do tambor de coqueificação. A temperatura da linha de vapor do tambor (20, 21) consiste do parâmetro medido e utilizado para representar a temperatura média de saída do tambor. Um meio de resfriamento (por exemplo, Gasóleo ou óleo servido) é tipicamente adicionado à linha de vapor para refrigerar os vapores e evitar a formação de coque na linha de vapor.

[046] Quando o tambor de coqueificação (18) se encontra suficientemente abastecido de coque, o ciclo de coqueificação termina e a carga de saída do aquecedor é então comutada do primeiro tambor (18) a um tambor paralelo de coqueificação (19) para iniciar o seu ciclo de coqueificação, enquanto que o tambor abastecido (18) é submetido a uma série de etapas tais como vaporização, refrigeração por água, corte de coque, aquecimento por vapor e

drenagem. O líquido (17) drenado dos tambores é enviado para a seção de descarga. Os vapores craqueados de hidrocarbonetos são transferidos através da linha (22) para o fundo do fracionador (11), no qual os mesmos são separados e recuperados. O Gasóleo pesado de coqueificação (HGO) (23) e o Gasóleo leve de coqueificação (LGO) (24) são retirados do fracionador nas faixas desejadas de temperatura de ebulição. O fluxo superior de gás úmido (30) do fracionador é enviado ao separador (28), no qual o mesmo é separado em hidrocarbonetos gasosos (29), água (27) e nafta não estabilizada (25). Uma fração de refluxo (26) é retornada ao fracionador (11).

[047] Na Figura 2, a matéria-prima residual e preaquecida de hidrocarbonetos (29) é enviada ao fundo do fracionador (41), no qual a mesma é combinada com o reciclado condensado e bombeada para fora do fundo do fracionador (42). A biomassa (31) das diferentes fontes é enviada ao interior do reator de Pirólise (32). Os produtos recuperados (33) do topo do reator são passados através do ciclone (35) para a separação do vapor de bio-óleo (36) e do carvão (34). Os vapores de bio-óleo são passados através da unidade de recuperação de bio-óleo (37). O bio-óleo separado (38) da unidade de recuperação é então misturado com a matéria-prima residual de hidrocarboneto pesado saindo do fracionador (42). Esta mistura (40) é bombeada através de um aquecedor de coqueificação (45), no qual a desejada temperatura de coqueificação (normalmente situada entre 475°C e 510°C) é atingida, provocando uma vaporização parcial e um craqueamento suave. Uma mistura líquida de vapor (46) sai do aquecedor e uma válvula de controle (47) a dirige a um tambor de coqueificação (49). Um tempo suficiente de permanência é providenciado no tambor de coqueificação para permitir o craqueamento térmico até a finalização das reações de coqueificação. A mistura líquida de vapor é termicamente craqueada no tambor para a produção de hidrocarbonetos mais leves (51, 52), que se vaporizam e saem do tambor de coqueificação. A temperatura da linha de vapor do tambor consiste do parâmetro medido utilizado para representar a temperatura média de saída do tambor. Um meio de resfriamento (por exemplo,

Gasóleo ou óleo servido) é tipicamente adicionado à linha de vapor (53) para refrigerar os vapores e evitar a formação de coque na linha de vapor. Quando o tambor de coqueificação se encontra suficientemente abastecido de coque, o ciclo de coqueificação termina e a carga de saída do aquecedor é então comutada do primeiro tambor (49) a um tambor paralelo de coqueificação (50) para iniciar o seu ciclo de coqueificação, enquanto que o tambor abastecido (49) é submetido a uma série de etapas, tais como vaporização, refrigeração por água, corte de coque, aquecimento por vapor e drenagem. O líquido (48) drenado dos tambores é enviado para a seção de descarte. Os vapores craqueados de hidrocarboneto (53) são transferidos ao fundo do fracionador, no qual são separados e recuperados. O Gasóleo pesado de coqueificação (HGO) (61) e o Gasóleo leve de coqueificação (LGO) (60) são retirados do fracionador nas faixas desejadas de temperatura de ebulição. O fluxo superior de gás úmido (54) do fracionador é enviado ao separador (56), no qual o mesmo é separado em hidrocarbonetos gasosos (55), água (57) e nafta não estabilizada (59). Uma fração de refluxo (58) é retornada ao fracionador (42).

[048] A Figura 3 e a Figura 4 mostram rendimentos obtidos de experimentos na planta piloto de coqueificação Retardada, conduzidos com diferentes composições de bio-óleo adicionadas à matéria-prima residual de hidrocarboneto.

[049] A Figura 5, a Figura 6 e a Figura 7 mostram as Análises Termo Gravimétricas (TGA) de uma mistura de Resíduo de Vácuo (VR) tendo diferentes Resíduos de Carbono Conradson (CCR) com bio-óleo.

[050] Os seguintes exemplos não limitantes ilustram a presente invenção com detalhes. No entanto, os mesmos não têm o propósito de limitar o escopo da presente invenção de qualquer forma.

#### **Exemplo:**

[051] Uma taxa de 8 kg/h foi utilizada em uma planta piloto de coqueificação Retardada para a realização dos experimentos. Quatro

experimentos foram conduzidos utilizando-se a matéria-prima residual de hidrocarboneto pesado comercialmente disponível (matéria-prima Residual A) e bio-óleo (contendo lignina pirolítica insolúvel, aldeídos, ácidos carboxílicos, carboidratos, fenóis, álcoois e cetonas). Em um experimento, 100 por cento de matéria-prima Residual foram utilizadas e nos outros três experimentos várias misturas de matéria-prima Residual e bio-óleo foram utilizadas.

[052] Os experimentos foram realizados em uma planta piloto de coqueificação Retardada. As condições de operação para todos os experimentos foram de 495°C de temperatura de saída na linha do forno de alimentação, pressão de 14.935 psig no tambor de coqueificação, adição de 1% por peso de vapor à matéria-prima do coqueador e uma taxa de alimentação mantida em aproximadamente 8 kg/h. A operação foi realizada em modo de semi-lote. Os vapores dos tambores de coqueificação foram recuperados como líquidos e produtos de gás, e nenhum produto de coqueificação foi reciclado ao outro tambor de coqueificação.

[053] A unidade da planta piloto de coqueificação Retardada foi operada em um ciclo de 16 h, das quais 12 h foram utilizadas para alimentar a unidade e 4 h do ciclo foram utilizadas para a remoção e refrigeração. As características de uma matéria-prima Residual típica e do bio-óleo encontram-se resumidas na Tabela-I e Tabela-II, respectivamente. Os detalhes dos quatro experimentos encontram-se resumidos na Tabela-III e os resultados encontram-se plotados na Figura 3 e na Figura 4.

[054] A partir dos dados da planta piloto reportados na Tabela-III, é evidente que com a adição de 10% por peso de bio-óleo na matéria-prima residual, o rendimento de coque foi reduzido em 20% por peso em relação à matéria-prima residual com 100% por peso. A Figura 3 indica que com a adição de bio-óleo em uma matéria-prima residual, o rendimento de coque se reduz até certa extensão com a adição do bio-óleo, e aumenta após isto. O bio-óleo consiste de uma microemulsão na qual a transição de uma fase contínua em uma

solução aquosa de holocelulose decompõe os produtos que estabilizam a fase descontínua de macromoléculas de lignina pirolítica através de mecanismos tais como a ligação por hidrogênio. Acredita-se que a instabilidade resulte da quebra da emulsão. A lignina pirolítica em bio-óleo é análoga aos asfaltenos em matérias-primas de hidrocarboneto. À medida que a lignina pirolítica aumenta na matéria-prima, a tendência de formação de coque aumenta, resultando em maiores rendimentos de coque.

[055] O efeito da adição de bio-óleo na matéria-prima residual em rendimentos C<sub>5+</sub> e C<sub>4-</sub> encontra-se plotado na Figura 4. A partir da Figura 4 pode ser observado que com a adição de bio-óleo não existe nenhuma modificação no rendimento de C<sub>5+</sub> até certa extensão de adição do bio-óleo, e aumenta significativamente após isto. Também pode ser observado que além de certa extensão de adição de bio-óleo, alguns dos 150°C<sup>+</sup> foram convertidos em coque, o que também pode ser observado na Figura 3. Pode ser observado que o rendimento de C<sub>4-</sub> aumenta com a adição de bio-óleo até determinada extensão, e diminui depois disto.

**Tabela-I: Propriedades da matéria-prima residual**

<b>Matéria-prima residual</b>		
<b>Propriedade</b>	<b>Unidade</b>	<b>Valor</b>
Resíduo de Carbono Conradson (CCR)	% por peso	22,05
Asfalteno	% por peso	7,1
Enxofre	% por peso	5,18
Na	ppm	4
Mg	ppm	1
Ni	ppm	91
V	ppm	146
Fe	ppm	10
Parafinas	% por peso	43,5
Aromáticos	% por peso	56,5

**Tabela-II: Propriedades do Bio-óleo**

<b>Bio-óleo</b>		
<b><u>Propriedade</u></b>	<b>Unidade</b>	<b>Valor</b>
Resíduo de Carbono Conradson (CCR)	% por peso	9,65
Carbono	% por peso	64,3
Hidrogênio	% por peso	10,4
Nitrogênio	% por peso	3,9
Enxofre	% por peso	2,2
Cinza	% por peso	0,05
Valor de aquecimento	Cal/g	7938
Cálcio	ppm	42
Níquel	ppm	1
Ponto inicial de ebulição	°C	200
Ponto final de ebulição	°C	620

**Tabela-III: Condições Operacionais e rendimento de produtos**

		<b>Expt-1</b>	<b>Expt-2</b>	<b>Expt-3</b>	<b>Expt-4</b>
Descrição da amostra		<b>VR</b>	<b>VR : Bio-óleo (95:5)</b>	<b>VR : Bio-óleo (90:10)</b>	<b>VR : Bio-óleo (87:13)</b>
Água, % da matéria-prima total		1,2	0,8	1,1	1,3
COT	°C	495,0	495,0	495,0	495,0
Pressão DCD	kg/cm <sup>2</sup>	1,05	1,05	1,05	1,05
<b>Padrão de Rendimento do Produto (Base: matéria-prima fresca)</b>					
H <sub>2</sub> +C <sub>1</sub> +C <sub>2</sub>	% por peso	3,47	4,79	3,72	2,43
LPG	% por peso	3,00	4,27	2,85	2,31

C <sub>5</sub> -150°C	% por peso	6,09	7,52	4,35	4,61
150-350°C	% por peso	27,21	28,95	36,59	28,73
350°C +	% por peso	34,48	31,10	31,78	39,14
Rendimento de Gás	% por peso	6,47	9,06	6,57	4,74
Rendimento Líquido	% por peso	67,79	67,57	72,72	72,47
Rendimento de Coque	% por peso	25,74	23,37	20,71	22,79
<b>Δ Rendimento de Coque</b>	<b>% por peso</b>		<b>(-) 9,2</b>	<b>(-) 19,5</b>	<b>(-) 11,5</b>

Análises Termo Gravimétricas (TGA) de uma mistura de Resíduo de Vácuo (VR) tendo diferentes Resíduos de Carbono Conradson (CCR) com bio-óleo foram realizadas e os resultados comparativos encontram-se ilustrados nas Tabelas IV a VI e nas Figuras 5 a 7. A partir destes dados, pode ser observado que o efeito da adição de bio-óleo possui efeito negligenciável no caso de baixo CCR VR e que não existe redução no rendimento de coque,

**Tabela-IV: Resultados TGA de alto CCR VR (CED-00407) com bio-óleo**

[056] Taxa de aquecimento: 10 grausC/min até 500 grausC, mantida por 6 h em ambiente inerte.

Bio-óleo, % por peso	Amostra	No.	Conversão, % por peso	Coque, % por peso
0	Resíduo de Vácuo (VR)	CED-00407	68,45	31,55
5	VR+Bio-óleo (95%+5%)	CE-19036	80,71	19,29
10	VR+Bio-óleo (90%+10%)	CE-19037	81,78	18,22
15	VR+Bio-óleo (85%+15%)	CE-19038	76,45	23,55

**Tabela-V: Resultados TGA de baixo CCR VR (CED-3118) com bio-óleo**

[057] Taxa de aquecimento: 10 grausC/min até 500 grausC, mantida por 6 h em ambiente inerte.

Bio-óleo, % por peso	Amostra	No.	Conversão, % por peso	Coque, % por peso
0	Resíduo de Vácuo (VR)	CED-3118	93,34	6,66
5	VR+Bio-óleo (95%+5%)	CE-19492	93,03	6,97
10	VR+Bio-óleo (90%+10%)	CE-19493	93,2	6,8
15	VR+Bio-óleo (85%+15%)	CE-19494	93,59	6,41

**Tabela-VI: Propriedades de alto CCR VR (CED-00407) e baixo CCR VR (CED-3118) com bio-óleo**

Propriedade	Unidade	CED-00407	CED-3118
CCR	% por peso	22,05	11/14,71
Asfalteno	% por peso	7,1	5,05
Enxofre	% por peso	5,18	0,73
Na	ppm	4	1
Mg	ppm	1	1
Ni	ppm	91	41
V	ppm	146	15
Fe	ppm	10	17
Parafinas	% por peso	43,5	38,8
Aromáticos	% por peso	56,5	61,8

## **REIVINDICAÇÕES**

**1. PROCESSO DE COQUEIFICAÇÃO RETARDADA,** caracterizado pelo fato de compreender a etapa de submeter uma matéria-prima mista compreendendo uma matéria-prima residual de hidrocarboneto pesado e um bio-óleo obtido a partir da pirólise rápida da biomassa lignocelulósica de um ou mais de Jatropa, Castanha de Caju, Karanja e Neem, a um processo de coqueificação retardada, em que a matéria-prima residual de hidrocarboneto pesado apresenta um conteúdo de resíduo de carbono Conradson 22 a 27 % por peso e o bio-óleo apresenta um conteúdo de resíduo de carbono Conradson de 7 a 10 % por peso, em que a matéria-prima mista compreende 97 a 85 % por peso de matéria-prima residual de hidrocarboneto pesado e 3 a 15 % por peso do bio-óleo.

**2. PROCESSO** de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima residual de hidrocarboneto pesado apresenta um ponto de ebulição situado na faixa de 400°C a 700°C.

**3. PROCESSO** de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o bio-óleo apresenta um ponto de ebulição situado na faixa de ebulição de 200°C a 620°C.

**4. PROCESSO** de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a biomassa lignocelulósica é selecionada do grupo consistindo de raízes, caules, folhas e sementes, ou de uma combinação dos mesmos.

**5. PROCESSO** de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima mista é obtida com:

(a) a mistura da matéria-prima residual de hidrocarboneto pesado e do bio-óleo para a obtenção de uma mistura;

(b) o envio da mistura assim obtida na etapa (a) para o fundo de um fracionador em conjunto com um óleo condensado reciclado; e

(c) a recuperação da matéria-prima mista do fundo do fracionador.

**6. PROCESSO** de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima mista é obtida com:

(a) o envio da matéria-prima residual de hidrocarboneto pesado para o fundo de um fracionador em conjunto com um óleo condensado reciclado;

(b) a recuperação de uma fração de fundo do fundo do fracionador; e

(c) a mistura do bio-óleo com a fração de fundo assim obtida na etapa (b) para a obtenção da matéria-prima mista.

**7. PROCESSO** de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima mista é aquecida a uma temperatura de coqueificação antes da mesma ser submetida ao processo de coqueificação retardada.

**8. PROCESSO** de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a temperatura de coqueificação se situa na faixa de 475° a 510°C.

**9. PROCESSO** de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o processo de coqueificação retardada compreende:

(a) o envio da matéria-prima mista a um tambor de coqueificação, providenciando um tempo de permanência para permitir o craqueamento térmico da matéria-prima mista sob condições de coqueificação;

(b) a recuperação de vapores do tambor de coqueificação com a adição de um meio de resfriamento aos vapores assim obtidos, para a obtenção de vapores efluentes;

(c) o transporte dos vapores efluentes assim obtidos a um fracionador para a separação em vários produtos de acordo com as faixas desejadas de ebulição.

**10. PROCESSO** de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o tempo de permanência se situa na faixa de 12 a 38 horas.



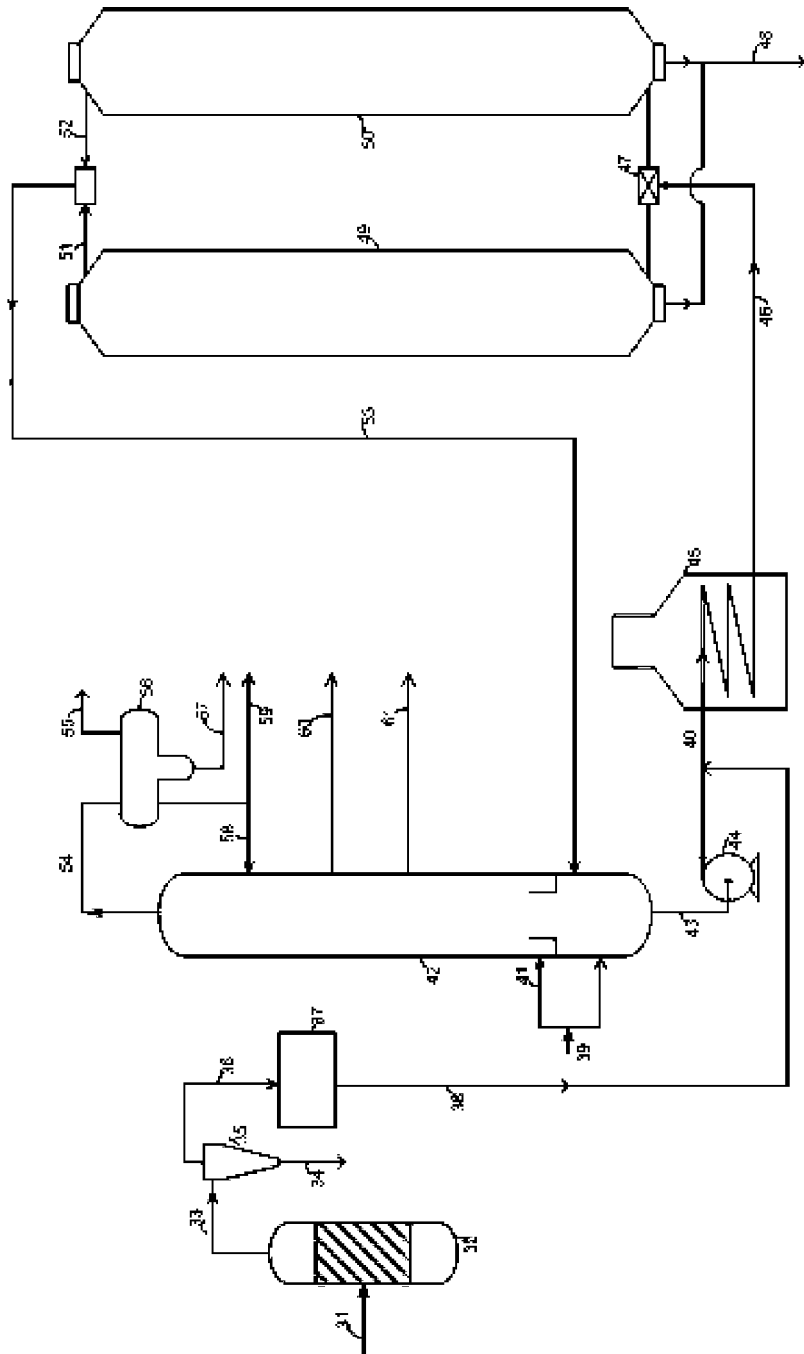


FIGURA 2

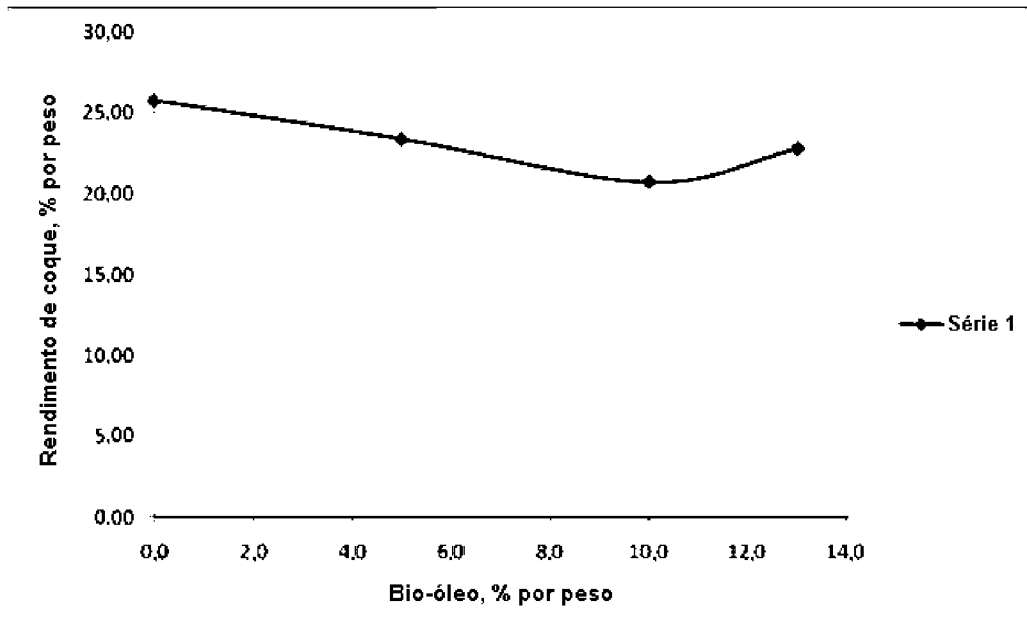


FIGURA 3

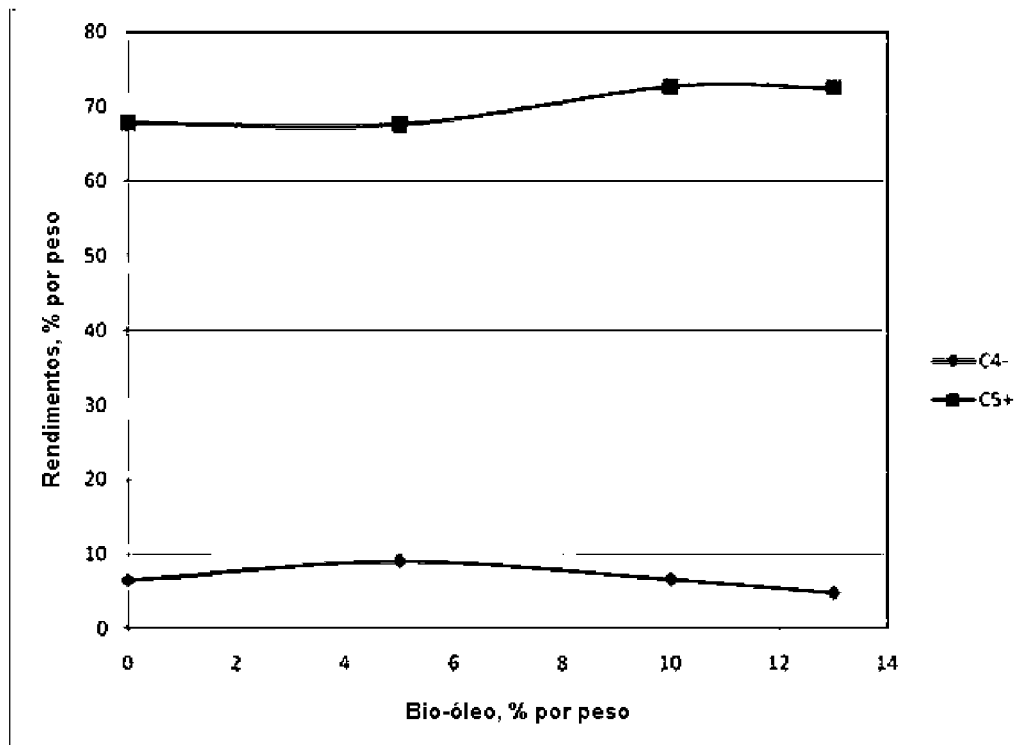


FIGURA 4

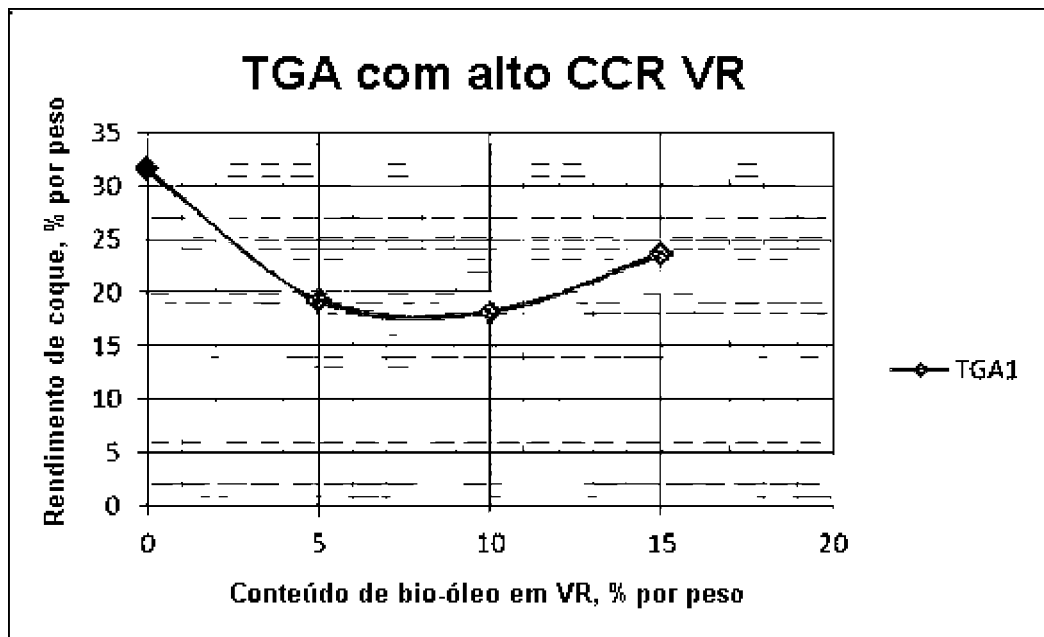


FIGURA 5

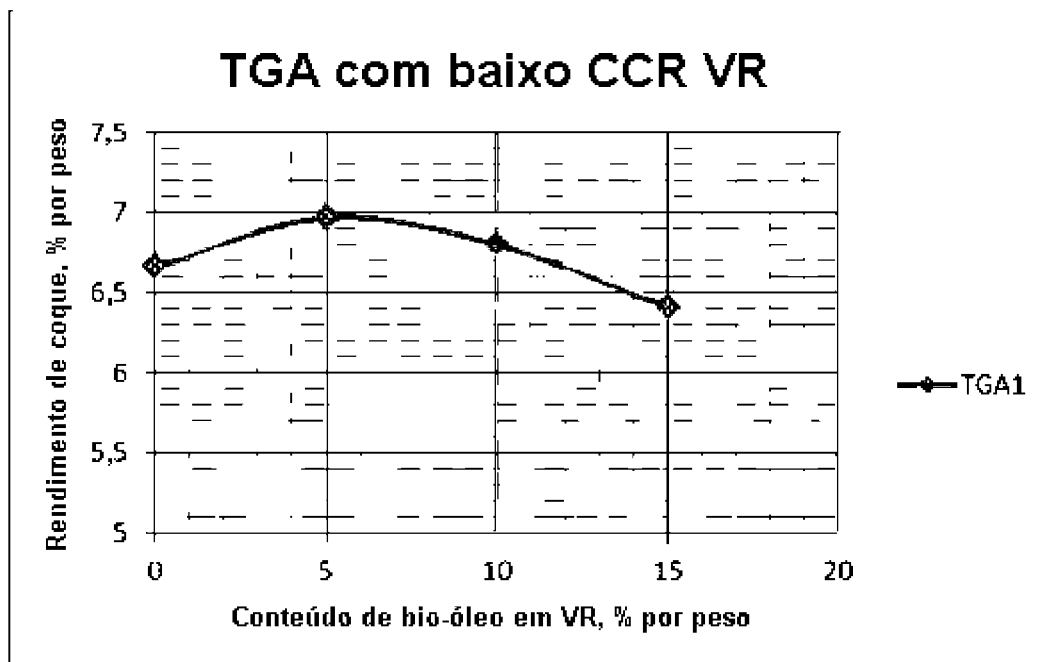


FIGURA 6

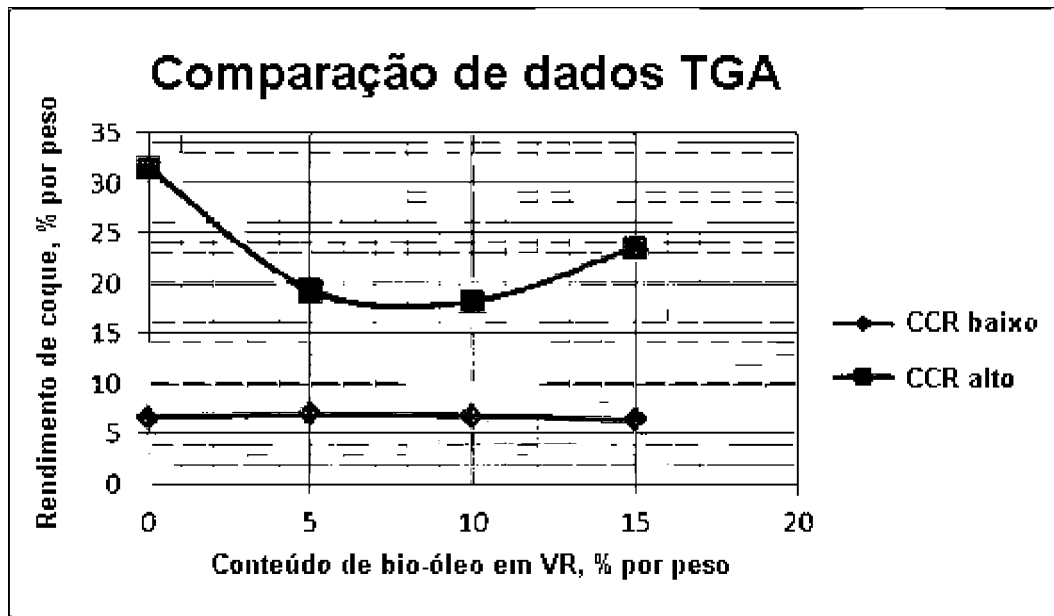


FIGURA 7

**RESUMO**

**"PROCESSO MELHORADO DE COQUEIFICAÇÃO RETARDADA E SISTEMA PARA O MESMO"**, trata-se a presente invenção de um processo de coqueificação retardada compreendendo a etapa de submeter uma matéria-prima mista compreendendo uma matéria-prima residual de ~~hidrocarbono~~ hidrocarboneto pesado e um bio-óleo obtido a partir da pirólise rápida da biomassa lignocelulósica de um ou mais de Jatropa, Castanha de Caju, Karanja e Neem, a um processo de coqueificação retardada, ~~e de um sistema para o processo de coqueificação retardada.~~