



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

(11) BR 112016030711-9 B1



(22) Data do Depósito: 01/07/2015

(45) Data de Concessão: 31/08/2021

(54) Título: PROCESSOS PARA CONVERTER BIOMASSA EM BTX COM BAIXO TEOR DE ENXOFRE, NITROGÊNIO E OLEFINA VIA UM PROCESSO DE PIRÓLISE RÁPIDA CATALÍTICA

(51) Int.Cl.: C10G 45/02; C10G 1/00; C10G 1/08; C10G 1/10; C10G 3/00.

(30) Prioridade Unionista: 01/07/2014 US 62/019,868.

(73) Titular(es): ANELLOTECH, INC..

(72) Inventor(es): CHARLES M. SORENSEN; RUOZHI SONG; TERRY J. MAZANEC.

(86) Pedido PCT: PCT US2015038833 de 01/07/2015

(87) Publicação PCT: WO 2016/004206 de 07/01/2016

(85) Data do Início da Fase Nacional: 27/12/2016

(57) Resumo: PROCESSOS PARA CONVERTER BIOMASSA EM BTX COM BAIXO TEOR DE ENXOFRE, NITROGÊNIO E OLEFINA VIA UM PROCESSO DE PIRÓLISE RÁPIDA CATALÍTICO. Métodos para separar e purificar produtos da pirólise rápida catalítica de biomassa são descritos. Num método preferido, uma porção dos produtos de um reator de pirólise é recuperada e purificada utilizando uma etapa de hidrotreamento que reduz o teor de componentes de enxofre, nitrogênio e oxigênio e olefinas hidrogenadas para produzir produtos aromáticos que satisfazem especificações de qualidade comercial.

“PROCESSOS PARA CONVERTER BIOMASSA EM BTX COM BAIXO TEOR DE ENXOFRE, NITROGÊNIO E OLEFINA VIA UM PROCESSO DE PIRÓLISE RÁPIDA CATALÍTICA”

PEDIDOS RELACIONADOS

[001] O presente pedido reivindica prioridade do pedido de patente provisório 62/019.868, depositado em 1º de julho de 2014.

INTRODUÇÃO

[002] Desde o início da Era Industrial, os desejos humanos para artigos de viagem e de consumo têm impulsionado o crescente consumo de combustíveis fósseis, como o carvão e o petróleo, normalmente obtidos do subsolo. A extração de combustíveis fósseis por mineração e perfuração muitas vezes é acompanhada de custos ambientais e políticos. Além disso, como as fontes mais acessíveis de combustíveis fósseis estão sendo usadas; isso levou à busca de tecnologias de extração mais caras, como fracking e perfuração em águas profundas. Além disso, o consumo de combustíveis fósseis provoca níveis mais elevados de carbono atmosférico, tipicamente sob a forma de dióxido de carbono.

[003] Para reduzir estes problemas, grandes esforços têm sido feitos na conversão de biomassa em combustíveis e outros produtos químicos úteis. Ao contrário dos combustíveis fósseis, a biomassa é renovável e neutra em carbono; isto é, combustíveis derivados de biomassa e produtos químicos não conduzem a um aumento de carbono na atmosfera, uma vez que o crescimento da biomassa consome carbono atmosférico.

[004] Grande parte do trabalho sobre biomassa envolveu a conversão de biomassa refinada incluindo óleos vegetais, amidos e açúcares; entretanto, uma vez que esses tipos de biomassa refinada podem ser consumidos alternativamente como alimento, existe ainda uma maior utilidade em converter biomassa não alimentar, como resíduos agrícolas (bagaço, palha, farelo de milho, etc.), culturas energéticas (como gramíneas e grama de serragem), árvores e resíduos florestais, tais como aparas de madeira e serradura, resíduos de fábricas de papel, resíduos plásticos, plásticos reciclados ou algas, em combinação por vezes denominada biomassa celulósica. Essa biomassa não alimentar geralmente inclui três componentes

principais: lignina, hemicelulose e celulose.

[005] A geração de combustíveis e de produtos químicos a partir de biomassa requer processos de conversão especializados diferentes de processos de conversão à base de petróleo convencionais, devido à natureza da carga de alimentação. Altas temperaturas, alimentos sólidos, altas concentrações de água, separações incomuns e subprodutos oxigenados são algumas das características de conversão de biomassa que são distintas daquelas encontradas na modernização de petróleo. Assim, há muitos desafios que devem ser superados para produzir eficientemente produtos químicos a partir de biomassa.

[006] Sabe-se que uma variedade de materiais poliméricos derivados da biomassa, tais como lignina, celulose e hemicelulose, podem ser pirolisados para produzir misturas de compostos aromáticos, olefinas, CO, CO₂, água e outros produtos. Uma forma particularmente desejável de pirólise é conhecida como pirólise catalítica rápida (CFP), que envolve a conversão de biomassa em um reator de leito fluidizado catalítico para produzir uma mistura de compostos aromáticos, olefinas e uma variedade de outros materiais. Os compostos aromáticos incluem benzeno, tolueno, xilenos, (coletivamente BTX) e naftaleno, entre outros compostos aromáticos. As olefinas incluem etileno, propileno e quantidades menores de olefinas de peso molecular mais alto. Os aromáticos BTX têm alto valor e são facilmente transportados.

[007] A biomassa contém pequenas quantidades de enxofre e de nitrogênio. O conteúdo desses heteroátomos varia muito, dependendo da fonte de biomassa e de como ele foi manipulado ou processado.

[008] O efluente bruto de um processo de CFP é uma mistura complexa que compreende aromáticos, olefinas, oxigenados, parafinas, H₂, CH₄, CO, CO₂, água, carvão animal, cinza, coque, pó de catalisador, compostos orgânicos de enxofre e nitrogênio e outros compostos. A separação, a recuperação e a purificação de vários componentes a partir desta mistura complexa apresentam desafios que não foram resolvidos satisfatoriamente.

[009] Os processos convencionais para a produção de BTX utilizam fontes de petróleo, tais como, reformado catalítico ou gasolina de pirólise. Para a produção de

benzeno, tolueno, xilenos e outros produtos de grau químico a partir destas correntes derivadas de petróleo, processos têm sido desenvolvidos para reduzir o teor de enxofre, nitrogênio e impurezas olefínicas para satisfazer os padrões da indústria.

[010] Na produção de BTX convencional a partir de matérias-primas à base de petróleo, uma fração de nafta de petróleo bruto é separada por destilação, tratada com hidrogênio para proporcionar baixo teor de enxofre e de nitrogênio, tipicamente menos do que 1 ppm de cada, e em seguida, submetida a reformação de nafta para converter naftenos, parafinas e olefinas em produtos aromáticos de anel simples, tais como benzeno e uma variedade de compostos de anel fenil alquilados. O conteúdo de organo-oxigênio na nafta é muito baixo e considerado insignificante (ver, por exemplo: *Catalytic Naphtha Reforming*, 2ª edição, G. J. Antos, A. M. Aitani, eds., Marcel Dekker, 2005). O hidrotreatamento da nafta antes da reforma protege a atividade e o tempo de vida dos catalisadores de reformação de metais nobres que são envenenados por compostos de enxofre e também proporciona um produto rico em aromáticos com baixo teor de heteroátomos indesejados, tais como enxofre e nitrogênio e baixo em dienos indesejáveis que, de outra forma, contaminariam processos e produtos de produtos poliméricos a jusante. Através de uma combinação de processos de extração líquido-líquido, destilação, cristalização e/ou seletivos de adsorção líquido-sólido, os aromáticos BTX na mistura de reformado são separados em produtos individuais de elevada pureza de isômeros de benzeno, tolueno e xileno, dos quais p-xileno é o mais valioso para poliésteres. A pureza de cada produto aromático individual é tipicamente de 99,5% ou superior. O teor de enxofre e de nitrogênio está abaixo de 1 parte por milhão cada. O teor de dieno e de olefina é tipicamente medido utilizando o teste de Índice de Bromo (mg de bromo que reage com 100 g de um material, ASTM D5776 e ASTM D1492). A especificação típica para os produtos aromáticos requer um valor do Índice de Bromo inferior a 100 e alguns produtos requerem não mais de 20. Não existem especificações conhecidas para o teor de organo-oxigênio nos produtos de BTX, provavelmente porque os níveis de ocorrência são baixos nos processos derivados do petróleo.

[011] A gasolina de pirólise ("pygas"), produzida como um subproduto do craqueamento a vapor de hidrocarboneto para produzir olefinas leves, é a segunda

fonte principal de fornecimento de BTX na indústria hoje. Os craqueadores a vapor convertem etano, propano e/ou butanos de gás natural e/ou refinação de petróleo, ou hidrocarbonetos C5+ mais pesados ou derivados de petróleo destilado a partir de gás natural associado a líquidos e fontes de petróleo a etileno e propileno, que são utilizados a jusante para a produção de polímero. A pygas é rica em compostos aromáticos, especialmente benzeno, contém quantidades substanciais de compostos de dieno e de ciclo-dieno, estireno e ciclo-olefinas, e pode conter baixos níveis de compostos de organo-enxofre. Os intervalos de composição são 30-80% em peso de aromáticos, 2-20% em peso de mono olefinas, 1-20% em peso de di-olefinas e 40 a 3000 ppm de enxofre (US 4.059.504). Considera-se que a pygas tem quantidades insignificantes de compostos organo-nitrogênio e oxigênio (US 3.625.879). Principalmente devido a problemas de instabilidade no armazenamento, a pygas é tipicamente hidrotratada para reduzir o teor de dieno e vinil-aromático e isto estabiliza o produto contra a formação de goma e alcatrão. Uma segunda fase de hidrotratamento pode ser utilizada para reduzir os níveis de enxofre às especificações do produto aromático BTX.

[012] A composição da corrente contendo BTX produzida a partir de CFP é diferente das composições de qualquer reformato catalítico ou de gasolina de pirólise e, portanto, apresenta desafios diferentes para os produtos de purificação da mesma. A purificação de BTX derivada de biomassa para níveis aceitáveis de teor de enxofre, nitrogênio e olefina a partir da corrente de produto produzida em um processo de pirólise rápida catalítica de etapa única nunca foi relatada.

[013] A purificação de correntes de processo ricas em BTX derivadas do petróleo tem sido uma área ativa de pesquisa e desenvolvimento por muitos anos, mas processos passados não foram desenvolvidos para lidar efetivamente com a mistura incomum de BTX recuperada e separada do processo de CFP. Goodall et al no Pedido de Patente US 2012/0116138A1 sugerem que o óleo derivado ou extraído da biomassa pode ser melhorado com a remoção dos heteroátomos S, N, O e P, assim como metais ou metaloides, saturação de ligações duplas e/ou aromáticos por adição de hidrogênio. Os autores preocupam-se com a purificação de bio-óleo cru contendo altas concentrações de S, N e O, e não abordam a melhoria de correntes

ricas em BTX separadas dos processos de pirólise catalítica. Flowers et al em WO 2013089799 A1 descrevem um processo para produzir combustíveis a partir de biomassa por digestão em um solvente para formar um licor intermediário seguido por processos de melhoramento que podem incluir "hidrotratamento para reduzir a quantidade ou remover qualquer resto de oxigênio, enxofre ou nitrogênio na mistura de combustível". Flowers não descreve processos aplicados a misturas ricas em BTX derivadas de um processo de pirólise catalítica e não descreve processos que hidrogenam olefinas e/ou dienos na mesma etapa. Em Riley et al. US 2011/0230693 A1, é descrito um processo para a remoção de enxofre de correntes aromáticas, mas não é descrita qualquer remoção de compostos azotados ou oxigenados ou hidrogenação de olefinas e dienos e não é descrita qualquer aplicação a uma corrente rica em BTX derivada de CFP. Em US 2011/0275869 A1, Prochazka et al. descrevem um processo para melhorar uma biomassa contendo lignina por pirólise com ou sem hidrogênio, e os produtos desalquilados para produzir uma corrente desalquilada rica em aromáticos, uma corrente não desalquilada rica em aromáticos e uma corrente de depleção de aromáticos que ainda são processos para produzir gás de síntese. A corrente de depleção de aromáticos pode opcionalmente ser tratada para remover o enxofre, mas não é apresentado nenhum processo de remoção de heteroátomos tal como hidrogenação para as correntes de aromáticos desalquilados ou não desalquilados, não se descreve a hidrogenação de olefina e/ou dieno e nenhuma remoção de impurezas de nitrogênio ou oxigênio.

[014] Assim, permanece uma necessidade de processos melhorados para a recuperação, separação e purificação de produtos aromáticos produzidos a partir do efluente de produto de um processo de pirólise catalítica. A presente invenção proporciona processos de recuperação, separação e purificação que extinguem o efluente quente, separam a mistura de produtos complexos, removem impurezas contendo enxofre e nitrogênio, hidrogenam olefinas, dienos e oxigenados e recuperam componentes valiosos.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[015] Verificou-se surpreendentemente que uma corrente de benzeno, tolueno e xilenos (BTX) altamente purificada pode ser produzida pela pirólise rápida catalítica

de biomassa e pela separação e purificação da corrente BTX misturada por hidrotreamento para remover compostos contendo enxofre, nitrogênio e oxigênio, e hidrogenação de olefinas e dienos. Em uma modalidade, a invenção compreende um método para produzir produtos químicos aromáticos da corrente de produto de um processo de pirólise catalítica compreendendo: extinguir a corrente de produto (de preferência com água); Separar uma primeira fase líquida e uma primeira fase de vapor, recuperar aromáticos da primeira fase de vapor; e hidrotreamento de pelo menos uma porção dos aromáticos. Em outra modalidade, a corrente aromática tratada com hidrogênio compreende espécies contendo enxofre de menos de 50 ppmw (parte por milhão em peso), ou menos de 10 ppmw, ou menos de 1 ppmw, ou menos de 25, ou menos de 10, ou menos do que 1 ppmw de espécies orgânicas contendo nitrogênio, ou menos de 100, menos de 50, ou menos de 10, ou menos de 1 ppm de oxigenados, ou menos de 1.000, ou menos de 500, ou menos de 100, ou menos de 20 ppm de dienos, ou têm um Índice de Bromo inferior a 100, ou inferior a 50, ou inferior a 25, ou inferior a 15, ou inferior a 10, ou uma combinação destes. Em algumas modalidades da primeira fase líquida é separada em uma fração orgânica e em uma fração aquosa; a totalidade ou uma parte da fração orgânica é tratada com hidrogênio para formar uma fase orgânica purificada. A concentração de fenol, os cresóis, ou uma combinação de fenol e cresóis pode ser reduzida em pelo menos 50% na etapa de hidrotreamento. Em alguns casos, o método é aplicado a uma corrente de produto em que numa base livre de água e livre de sólidos a corrente de produto de um processo de pirólise catalítica compreende 20 a 60%, ou 25 a 55% ou 30 a 50% ou pelo menos 20% ou pelo menos 25% ou pelo menos, 30% de CO calculados numa base de % em massa. Em algumas modalidades, menos do que 1% em peso de aromáticos na corrente de alimentação são hidrogenados na etapa de hidrotreamento. De um modo preferido, uma corrente BTX misturada produzida pelo método da invenção contém espécies de mercaptano enxofre inferiores a 20, ou menores do que 10, ou menores do que 5, ou menores do que 1 ppm em peso. Em uma outra modalidade, a invenção compreende um método para produzir produtos químicos aromáticos da corrente de produto de um processo de pirólise catalítica compreendendo: extinguir a corrente de produto (de preferência com

água); separar uma primeira fase líquida e uma primeira fase de vapor, recuperar aromáticos da primeira fase de vapor; condensar a primeira fase de vapor para produzir uma segunda fase líquida e uma segunda fase de vapor a partir da primeira fase de vapor. Pelo menos uma parte dos compostos aromáticos pode ser tratada com hidrogênio na segunda fase de vapor. Uma outra modalidade compreende um método para produzir produtos químicos aromáticos da corrente de produto de um processo de pirólise catalítica compreendendo: extinguir a corrente de produto (de preferência com água); separar uma primeira fase líquida e uma primeira fase de vapor; condensar a primeira fase de vapor e separar uma segunda fase líquida e uma segunda fase de vapor; contactar a primeira fase de vapor ou a segunda fase de vapor ou uma combinação destes com um solvente de contato para produzir uma terceira fase líquida e uma terceira fase de vapor, recuperar os aromáticos da segunda fase líquida e da terceira fase líquida e facultativamente hidrotratar pelo menos uma porção dos aromáticos. Em uma outra modalidade, uma porção da segunda fase líquida, uma porção da terceira fase líquida, ou uma porção da combinação da segunda e terceira fases líquidas são hidrotratadas; em uma outra modalidade, a segunda e a terceira fases líquidas passam para um sistema de fracionamento e as fases líquidas são fracionadas em correntes de produto ricas em benzeno, ricas em tolueno e ricas em xilenos. Em algumas modalidades preferidas, a alimentação de hidrogênio para o reator de hidrotratamento passa uma vez através do reator e não é reciclada para a entrada do reator. Em algumas modalidades preferidas, a alimentação de hidrogênio ao reator de hidrotratamento é separado do líquido efluente de reação e reciclado de volta ao reator. Em algumas modalidades preferidas, o vapor efluente rico em hidrogênio proveniente do reator é processado numa unidade de lavagem de amina para remover os gases de subproduto de reações de hidrogenação.

[016] A invenção também inclui uma corrente de produto líquido orgânico ou uma corrente BTX misturada produzida por qualquer dos métodos da invenção; por exemplo, uma corrente BTX misturada compreendendo espécies contendo enxofre inferiores a 50 ppmw (parte por milhão em peso), ou inferiores a 10 ppmw, ou inferiores a 1 ppmw; uma corrente BTX misturada compreendendo espécies de

enxofre de mercaptano inferiores 20, ou inferiores a 10, ou inferiores a 5, ou inferiores a 1 ppmw ou uma corrente BTX misturada produzida pelo método da Reivindicação 1 compreendendo menos de 20 ou menos de 10, ou menos de 5, ou menos de 1 ppmw de espécies de enxofre tiofênico; ou uma corrente BTX misturada produzida pelo método da Reivindicação 1 compreendendo menos de 25, ou menos de 10, ou menos de 1 ppmw de espécies orgânicas contendo nitrogênio; ou uma corrente BTX misturada produzida pelo método da Reivindicação 1 compreendendo menos de 100, menos de 50, ou menos de 10, ou menos de 1 ppm de oxigenados; ou uma corrente BTX misturada produzida pelo método da Reivindicação 1, compreendendo menos de 1000, ou menos do que 500, ou menos do que 100, ou menos do que 20 ppmw de dienos; ou uma corrente BTX misturada produzida pelo método da Reivindicação 1 com um Índice de Bromo inferior a 100, ou inferior a 50, ou inferior a 25 ou inferior a 10; ou uma corrente BTX misturada produzida pelo método da Reivindicação 1 compreendendo menos de 1, ou menos de 0,1, ou menos de 0,01, ou menos de 0,001 por cento em peso de espécies fenólicas; ou uma corrente aromática pesada C9+ tratada com hidrogênio produzida pelo processo inventivo compreendendo menos de 15 ppm de enxofre ou menos de 10 ppm de enxofre; preferencialmente uma corrente aromática pesada C9+ com um índice de cetano maior do que 20. A invenção também inclui uma corrente de produto compreendendo aromáticos C9+ produzidos pelo processo inventivo, que é então processada em um hidrocraqueador.

[017] A invenção também proporciona a utilização dos produtos da invenção, por exemplo, utilizando o produto como um estoque de mistura para combustível diesel; ou como mistura de estoque de gasolina; ou como uma mistura de estoque de combustível de jato.

[018] A invenção inclui métodos, aparelhos e sistemas (que compreendem aparelhos mais correntes de processo (isto é, composições fluidas) e podem ainda ser caracterizados por condições tais como temperatura ou pressão). A invenção também inclui misturas de produtos feitos pelos métodos da invenção. Assim, nenhuma das descrições aqui se aplica aos métodos, aparelhos, composições e sistemas da invenção.

[019] Vantagens de vários aspectos da invenção podem incluir: maior rendimento, eficiência energética melhorada, isolamento de produtos especialmente desejáveis e misturas de produtos, poluição reduzida e produtos que atendem às especificações de pureza da indústria.

GLOSSÁRIO

[020] Aromáticos - Como aqui utilizados, os termos "aromáticos" ou "composto aromático" são utilizados para se referir a um composto de hidrocarboneto ou compostos que compreendem um ou mais grupos aromáticos, tais como, por exemplo, sistemas de anéis aromáticos simples (por exemplo, benzil, fenil, etc.) e sistemas de anel aromático policíclicos fundidos (por exemplo, naftil, 1,2,3,4-tetrahidronaftil, etc.). Exemplos de compostos aromáticos incluem, mas não estão limitados a, benzeno, tolueno, indano, indeno, 2-etil tolueno, 3-etil tolueno, 4-etil tolueno, trimetilbenzeno (por exemplo, 1,3,5-trimetilbenzeno, 1,2,4-trimetilbenzeno, 1,2,3-trimetilbenzeno, etc.), etilbenzeno, estireno, cumeno, metilbenzeno, propilbenzeno, xilenos (por exemplo, p-xileno, m-xileno, o-xileno), naftaleno, metilnaftaleno (por exemplo, 1-metil naftaleno), antraceno, 9,10-dimetilnaftaleno, pireno, fenantreno, dimetil-naftaleno (por exemplo, 1,5-dimetilnaftaleno, 1,6-dimetilnaftaleno, 2,5-dimetilnaftaleno, etc.), etil-naftaleno, hidrindeno, metil-hidrindeno e dimetil-hidrindeno. Podem também ser produzidos aromáticos de anel simples e/ou anel superior em algumas modalidades. Aromáticos também incluem compostos de anel simples e múltiplos que contêm substituintes de heteroátomo, ou seja, fenol, cresol, benzofurano, anilina, indole, tiofeno, etc.

[021] Biomassa - Tal como aqui utilizado, o termo "biomassa" é dado o seu significado convencional na técnica e é utilizado para se referir a qualquer fonte orgânica de energia ou produtos químicos que são renováveis. Os seus principais componentes podem ser: (1) árvores (madeira) e todos os outros tipos de vegetação; (2) produtos e resíduos agrícolas (milho, frutas, ensilagem de lixo, etc.); (3) algas e outras plantas marinhas; (4) resíduos metabólicos (estrume, esgoto) e (5) resíduos celulósicos urbanos. Exemplos de materiais de biomassa são descritos, por exemplo, em Huber, GW et al, "Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering," Chem. Rev. 106, (2006), págs. 4044-4098.

[022] A biomassa é convencionalmente definida como o material biológico vivo e recentemente morto que pode ser convertido para uso como combustível ou para produção industrial. O critério como biomassa é que o material deve estar participando recentemente do ciclo do carbono, de modo que a liberação de carbono no processo de combustão não resulte em um aumento líquido médio em um período de tempo razoavelmente curto (por isso, os combustíveis fósseis como turfa, lignita e carvão não são consideradas biomassa por esta definição porque contêm o carbono que não participou no ciclo do carbono por muito tempo de modo que sua combustão resulta em um aumento líquido no dióxido de carbono atmosférico). Mais comumente, a biomassa refere-se à matéria vegetal cultivada para uso como biocombustível, mas também inclui matéria vegetal ou animal usada para a produção de fibras, produtos químicos ou calor. A biomassa pode também incluir resíduos biodegradáveis ou subprodutos que podem ser queimados como combustível ou convertidos em produtos químicos, incluindo resíduos urbanos, resíduos verdes (resíduos biodegradáveis constituídos por resíduos de jardins ou parques, tais como estacas de relva ou de flor e aparas de cerca viva), subprodutos da agricultura incluindo esterco, resíduos de processamento de alimentos, lamas de depuração, e licor negro de polpa de madeira ou algas. A biomassa exclui o material orgânico transformado por processos geológicos em substâncias como carvão, xisto betuminoso ou petróleo. A biomassa é extensamente e tipicamente cultivada a partir de plantas, incluindo miscanthus, euphorbia, girassol, gramínea, cânhamo, cereal (milho), choupo, salgueiro, cana-de-açúcar e palma de óleo (óleo de palma) com as raízes, as hastes, as folhas, as cascas da semente e as frutas sendo todas potencialmente úteis. A transformação da matéria-prima para a introdução na unidade de processamento pode variar de acordo com as necessidades da unidade e a forma da biomassa.

[023] Índice de Bromo - o Índice de Bromo é a quantidade de bromo em miligramas absorvida por 100 g de amostra.

[024] Número de Bromo - O Número de Bromo é a quantidade de bromo em gramas absorvida por 100 gramas de amostra.

[025] Catalisadores - Os componentes do catalisador úteis no contexto da

presente invenção podem ser selecionados a partir de qualquer catalisador conhecido na técnica, ou, como seria compreendido pelos versados na técnica. Catalisadores promovem e/ou realizam reações. Assim, tal como aqui utilizado, os catalisadores diminuem a energia de ativação (aumentam a velocidade) de um processo químico e/ou melhoram a distribuição de produtos ou intermediários numa reação química (por exemplo, um catalisador seletivo de forma). Exemplos de reações que podem ser catalisadas incluem: desidratação, desidrogenação, isomerização, transferência de hidrogênio, aromatização, descarbonilação, descarboxilação, condensação aldólica, craqueamento e decomposição molecular e combinações dos mesmos. Os componentes do catalisador podem ser considerados ácidos, neutros ou básicos, como seria compreendido pelos versados na técnica.

[026] Para pirólise rápida catalítica, catalisadores particularmente vantajosos incluem aqueles contendo porosidade interna selecionada de acordo com o tamanho de poro (por exemplo, mesoporoso e tamanhos de poros tipicamente associados com zeólitos), por exemplo, tamanhos de poro médios de menos de cerca de 100 Angstroms (Å), inferiores a cerca de 50 Å, inferiores a cerca de 20 Å, inferiores a cerca de 10 Å, inferiores a cerca de 5 Å, ou menores. Em algumas modalidades, os catalisadores com tamanhos de poro médios de cerca de 5 Å a cerca de 100 Å, podem ser usados. Em algumas modalidades, podem ser utilizados catalisadores com tamanhos de poro médios entre cerca de 5,5 Å e cerca de 6,5 Å, ou entre cerca de 5,9 Å e cerca de 6,3 Å. Em alguns casos, podem ser utilizados catalisadores com tamanhos de poro médios entre cerca de 7 Angstroms e cerca de 8 Å, ou entre cerca de 7,2 Å e cerca de 7,8 Å.

[027] Em algumas modalidades preferidas da CFP, o catalisador pode ser selecionado a partir de zeólitos de ocorrência natural, zeólitos sintéticos e suas combinações. Em certas modalidades, o catalisador pode ser um catalisador zeolítico ZSM-5, como seria compreendido pelos versados na técnica. Opcionalmente, um tal catalisador pode compreender locais ácidos. Outros tipos de catalisadores zeolíticos incluem: ferrierita, zeólito Y, zeólito beta, mordenita, MCM-22, ZSM-23, ZSM-57, SUZ-4, EU-1, ZSM-11, (S)A1PO-31, SSZ- 23, entre outros. Em outras modalidades, podem ser usados catalisadores não zeolíticos; por

exemplo, WO_x/ZrO_2 , fosfatos de alumínio, etc. Em algumas modalidades, o catalisador pode compreender um metal e/ou um óxido de metal. Metais e/ou óxidos adequados incluem, por exemplo, níquel, paládio, platina, titânio, vanádio, crômio, manganês, ferro, cobalto, zinco, cobre, gálio e/ou qualquer dos seus óxidos, entre outros. Em alguns casos, podem ser incluídos elementos promotores escolhidos dentre os elementos de terras raras, isto é, os elementos 57-71, cério, zircônio ou os seus óxidos para combinações destes para modificar a atividade ou a estrutura do catalisador. Além disso, em alguns casos, as propriedades dos catalisadores (por exemplo, a estrutura de poro, o tipo e/ou o número de locais ácidos, etc.) podem ser escolhidas para produzir seletivamente um produto desejado.

[028] Os catalisadores de hidrotratamento adequados para utilização no hidrotratador são os catalisadores de hidrotratamento convencionais conhecidos e incluem aqueles que são compostos por pelo menos um metal do Grupo VIII (de preferência ferro, cobalto e níquel, mais preferencialmente cobalto e/ou níquel) e pelo menos um metal do Grupo VI (preferencialmente molibdênio e tungstênio) sobre um material de suporte de elevada área superficial, de preferência alumina ou sílica ou uma mistura de alumina e sílica. Outros catalisadores de hidrotratamento adequados incluem catalisadores zeolíticos, bem como catalisadores de metais nobres em que o metal nobre é selecionado entre ródio, rutênio, irídio, paládio e platina. Está dentro do escopo dos processos do presente documento que mais do que um tipo de catalisador de hidrotratamento é usado no mesmo recipiente de reação. O metal do Grupo VIII está tipicamente presente em uma quantidade que varia de cerca de 0,5 a cerca de 20 por cento em peso, de preferência de cerca de 0,5 a cerca de 10 por cento em peso. O metal do Grupo VI estará tipicamente presente numa quantidade que varia de cerca de 1 até cerca de 25 por cento em peso, e de preferência de cerca de 1 a cerca de 12 por cento em peso. Embora o acima descrito descreva alguns catalisadores exemplificativos para o hidrotratamento, podem também ser utilizados outros catalisadores de hidrotratamento e/ou de hidrodessulfurização dependendo da matéria-prima específica e da qualidade do efluente desejada.

[029] Olefinas - Como aqui utilizados, os termos "olefina" ou "composto de olefina (conhecidos como "alcenos") são dadas seu significado normal na técnica, e

são usados para referir qualquer hidrocarboneto insaturado, que contém um ou mais pares de átomos de carbono ligados por uma ligação dupla. Olefinas incluem olefinas tanto cíclicas e acíclicas (alifáticas), em que a ligação dupla está localizada entre átomos de carbono que fazem parte de um grupo de cadeia aberta ou cíclica (de anel fechado), respectivamente. Além disso, olefinas podem incluir qualquer número apropriado de ligações duplas (por exemplo, mono-olefinas, diolefinas, triolefinas, etc.). As olefinas com duas ligações duplas são muitas vezes denominadas como dienos. Exemplos de compostos de olefina incluem, mas não estão limitados a eteno, propeno, aleno (propadieno), 1-buteno, 2-buteno, isobuteno (2 metil propeno), butadieno e isopreno, entre outros. Exemplos de olefinas cíclicas incluem ciclopenteno, ciclo-hexeno, ciclo-hepteno, entre outros. Compostos aromáticos, tais como o tolueno, não são considerados olefinas; no entanto, olefinas que incluem porções aromáticas são consideradas, por exemplo, acrilato de benzil ou estireno.

[030] Oxigenados - Os oxigenados incluem qualquer composto orgânico que contenha pelo menos um átomo de oxigênio na sua estrutura tal como álcoois (metanol, etanol, etc.), ácidos (eg ácido acético, ácido propiônico, etc.), aldeídos (por exemplo, formaldeído, acetaldeído, etc), ésteres (por exemplo, metil acetato, etil acetato, etc.), éteres (por exemplo, dimetil éter, dietil éter, etc.), aromáticos com substituintes contendo oxigênio (por exemplo, fenol, cresol, ácido benzóico etc.), éteres cíclicos, ácidos, aldeídos e ésteres (por exemplo, furano, furfural, etc.) e semelhantes.

[031] Pirólise - Tal como aqui utilizado, os termos "pirólise" e "pirolisando" são dados o seu significado convencional na técnica e são utilizados para referir a transformação de um composto, por exemplo, um material hidrocarbonado sólido, em uma ou mais outras substâncias, por exemplo, compostos orgânicos voláteis, gases e coque, pelo calor, de preferência sem a adição ou na ausência de O₂. De preferência, a fração de volume de O₂ presente numa câmara de reação de pirólise é de 0,5% ou menos. A pirólise pode acontecer com ou sem o uso de um catalisador. "Pirólise catalítica" refere-se à pirólise realizada na presença de um catalisador, e pode envolver as etapas tais como descritas em mais detalhes abaixo. Exemplo de processos de pirólise catalítica estão descritos, por exemplo, em Huber, GW et al,

“Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering” Chem. Rev. 106, (2006), págs. 4044-4098.

[032] Recuperação - A recuperação de um componente é a fração (ou percentagem) de que o componente que está presente na(s) corrente(s) de produto recuperado em comparação com a quantidade do referido componente que está presente na corrente efluente do reator. Por exemplo, se 10 gramas de produto A estiverem presentes no efluente bruto e 8,5 gramas de produto A estiverem presentes na(s) corrente(s) de produto recuperado, então a recuperação de A é de $8,5/10$ ou 0,85 (85%).

[033] Tecnologia de reação de CFP - Exemplos de aparelhos e condições apropriadas para o processo de CFP estão descritos na Patente US 8.277.643 de Huber et al. e no Pedido de Patente US 2013/0060070A1 de Huber et al. que são aqui incorporados por referência. As condições para CFP de biomassa podem incluir uma ou qualquer combinação das seguintes características (que não se destinam a limitar os aspectos mais amplos da invenção): um catalisador zeolítico, um catalisador de ZSM-5; um catalisador zeolítico compreendendo um ou mais dos seguintes metais: titânio, vanádio, cromo, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, gálio, platina, paládio, prata, fósforo, sódio, potássio, magnésio, cálcio, tungstênio, zircônio, cério, lantânio e suas combinações; um leito fluidizado, um leito de circulação ou um reator de elevação; uma temperatura de funcionamento no intervalo de 300° a 1000°C; e/ou uma razão de massa sólida de catalisador para biomassa entre 0,1 e 40.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[034] A Figura 1 ilustra um processo para a conversão de biomassa em compostos aromáticos.

[035] A Figura 2 apresenta um esquema de um sistema de recuperação e de extinção para a recuperação de BTX a partir de CFP biomassa.

[036] A Figura 3 apresenta um esquema de uma separação de BTX e processo de purificação.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[037] A Figura 1 mostra um processo exemplificativo para a conversão de

biomassa em compostos aromáticos (BTX) e outros componentes (C9+). A biomassa é introduzida e preparada na etapa 10 por lascamento, secagem, moagem, ou por outros processos, ou alguma combinação destes. A biomassa preparada é introduzida juntamente com um gás de reciclagem ou de fluido de transporte para dentro do reator de CFP. O reator de CFP é um reator catalítico de leito fluidizado que é fluidizado por uma porção de gás de reciclagem ou outro fluido. Os produtos do reator de CFP são separados de alguns dos catalisadores, minerais ou carvão que são transportados juntamente com a corrente de fluido em um ou mais ciclones. O catalisador dos ciclones e outro catalisador removido do reator são regenerados em um sistema de regeneração de catalisador 50 no qual o coque e o carvão são queimados e devolvidos ao reator, ou simplesmente devolvidos ao reator. O produto fluido bruto é enviado para um sistema de recuperação de produto 30 onde os produtos líquidos benzeno, tolueno, xilenos, naftalenos, oxigenados e outros produtos úteis são extinguidos para reduzir a temperatura, recuperados e separados dos gases não condensáveis, isto é, CO, CO₂, CH₄, H₂, e olefinas leves e parafinas, e os finos de água, carvão, coque, cinzas e catalisador. Uma porção dos gases é purgada, e uma porção é opcionalmente reciclada para utilização no reator de CFP. A mistura em bruto de BTX e outros produtos é separada em várias frações na etapa de separação 40 produzindo uma corrente de água que pode ser reciclada ou encaminhada para um sistema de tratamento de água ou de outra forma utilizada, uma fração pesada que contém C9+, oxigenados e outros materiais, e várias frações de benzeno, tolueno e xilenos. Uma porção da corrente BTX bruta que foi separada dos aromáticos C9+ pode ser purificada por hidrotratamento para remover compostos contendo S, N e O e saturar olefinas e dienos. A fração C9+ bruta pode ser igualmente purificada por hidrotratamento para remover compostos contendo S, N e O e saturar olefinas e dienos.

[038] A Figura 2 apresenta um esquema de um sistema de extinção e de recuperação para a produção de produtos de benzeno, tolueno, xilenos, oxigenados e C9+ a partir de um processo de CFP de biomassa. Na Figura 2, o reator de CFP 100 produz uma corrente de produto, a uma temperatura elevada que é resfriada no permutador de calor 110 e enviada para um sistema de extinção 120 para reduzir a

temperatura. Antes do permutador de calor 110, o efluente do produto em bruto é transmitido através de, pelo menos, um ciclone (ver Figura 1, 20) que remove a maior parte dos sólidos na mistura. Em uma opção, um depurador Venturi é colocado a montante do sistema de resfriamento para remover particulados adicionais incluindo carvão, coque, catalisador e cinza. O sistema de extinção 120 contata uma corrente de água com a corrente de produto gasoso. Esta água de extinção pode compreender água de produto de reação produzida por pirólise e conversão catalítica de biomassa. As correntes de produto a partir do sistema de extinção 120 incluem: uma corrente condensada que compreende água e compostos orgânicos compreendendo aromáticos C₉+, oxigenados e outros compostos e sólidos e uma corrente de produto gás/vapor que compreende benzeno, tolueno, xilenos, CO, CO₂, CH₄, N₂, H₂, olefinas C₂-C₄ e parafinas, e outros compostos. A corrente de produto gás/vapor do sistema de extinção 120 é passada para um compressor 130 e um permutador de calor 131. O permutador de calor 131 resfria a corrente e condensa os produtos de hidrocarbonetos recuperáveis. Este resfriamento e condensação podem ser opcionalmente realizados por permutadores resfriados por ar, resfriados por água ou resfriados por água fresca, ou alguma combinação destes. A corrente de produto comprimido e arrefecido é passada para um separador de três fases 140. A corrente gasosa de 140 (Corrente 14) é enviada para o absorvedor 150 na qual os gases são depurados com uma corrente misturada de líquido de absorção contendo xilenos obtida a partir da separação de BTX ou outra corrente líquida recuperada do processo, para recuperar BTX dos gases. O produto líquido de 150 (Corrente 15) é opcionalmente combinado com a fase líquida de 140 (Corrente 20) e a corrente de produto combinada pode ser enviada para uma unidade de separação de BTX 200 descrita com mais detalhes na Figura 3. Alternativamente, as correntes de líquido de 140 e 150 podem ser enviadas separadamente para a unidade de destilação 210 na Figura 3. A corrente de gás do absorvedor 150 que compreende os componentes mais leves e os gases fixos (CO, CO₂, H₂, CH₄, N₂, olefinas C₂-C₄ e alcanos, etc.) é em parte enviada ao reator para fluidizar o catalisador e proporcionar uma fonte de olefinas reativas que podem reagir na presença de biomassa para produzir produto aromático adicional. Qualquer gás em excesso da fluidização do reator e requisitos

de reação de olefinas podem ser utilizados para outras necessidades de processamento, queimados ou purgados. A corrente aquosa do separador de fase 140 é enviada para a corrente de purga de água. A água e os componentes de elevado ponto de ebulição do sistema de extinção 120 são enviados para um separador aquoso/orgânico 170. A fase orgânica de 170 que compreende aromáticos C9+ (Corrente 19) é bombeada pela bomba 172 e enviada para armazenamento ou uma porção pode ser utilizada no processo. A fase aquosa (Corrente 17) de 170 é bombeada na bomba 171 e uma porção da corrente é passada através do resfriador de ar opcional 180, do permutador de calor 181 e reciclada para o sistema de resfriamento rápido. Os filtros (não ilustrados) podem ser colocados depois do separador 170 ou em outras localizações no esquema de fluxo para remover os finos de particulados, carvão e catalisador das correntes orgânicas e de água. O restante da água é removido do sistema e enviado para o tratamento de água.

[039] Os depuradores Venturi são conhecidos na técnica e, tipicamente, um depurador Venturi consiste em três seções: uma seção convergente, uma seção de garganta e uma seção divergente. A corrente de admissão de gás entra na seção convergente e, à medida que a área diminui, a velocidade do gás aumenta. O líquido é introduzido ou na garganta ou na entrada da seção convergente. O gás de admissão, forçado a se mover a velocidades extremamente elevadas na seção de garganta pequena, corta o líquido de suas paredes, produzindo um número enorme de gotículas muito pequenas. A remoção de partículas e gases ocorre na seção de garganta à medida que a corrente de gás de admissão se mistura com a névoa de minúsculas gotículas de líquido. A corrente de admissão em seguida, sai através da seção divergente, onde é forçado a abrandar. O líquido e os particulados são recolhidos abaixo do Venturi e os vapores saem para o lado. Como um exemplo não limitativo, sistemas de Venturi, estão descritos em US 5.279.646, que é aqui incorporado por referência.

[040] A Tabela 1 mostra uma distribuição típica das olefinas, dieno, enxofre, nitrogênio, oxigênio e componentes em várias correntes do processo. O teor e as quantidades de espécies que devem ser removidas para satisfazer as especificações

comerciais de benzeno, tolueno, xilenos, uma corrente BTX misturada ou uma corrente aromática pesada (C9+) são diferentes da mistura de impurezas que são removidas por hidrotratamento em processos convencionais.

Tabela 1. Concentrações típicas do componente (ppmw) em correntes de processo no processo de CFP (Ver Figura 2).

Componente	Fração de produto bruto de C5+ em	BTX misturado (Corrente 20)	Produto de C9+ (Corrente 19)
Olefinas C5-C7	3.746	6.883	85
Dienos C5-C9	2.201	2.550	0
Enxofre (como S)	85	95	19
Oxigênio (como O)	1.473	202	9.499
Nitrogênio (como N)	82	27	428

[041] A Tabela 2 apresenta a identidade das espécies contaminantes de enxofre identificadas na corrente de produto de um processo de CFP. Como a biomassa contém concentrações relativamente modestas de espécies de enxofre e a maioria dos processos de biomassa de melhoramento são destinadas a produção de combustíveis, não foram desenvolvidos processos para a remoção destas espécies. A mistura contém espécies que potencialmente não podem ser separadas dos produtos desejados, tais como benzeno, tolueno, xilenos, ou óleo combustível por meio de destilação. Assim, um processo para a sua remoção é necessário para produtos químicos comerciais de qualidade aceitável do produto.

Tabela 2. Concentrações típicas de espécies de enxofre (ppmw) em produto líquido rico em BTX a partir de CFP (Corrente 20).

Compostos de enxofre	Concentração, ppmw	Ponto de ebulição, C	Corrente de produto potencialmente contaminado
COS	0,3	-50	Gás combustível
Dimetil sulfeto	1,9	37	Gás combustível
Tiofeno	51,5	84	Benzeno
Dimetil dissulfeto	0,7	110	Tolueno
2-metil tiofeno	30,0	113	Tolueno
3-metil tiofeno	27,6	115	Tolueno
2-etil tiofeno	5,8	133	Xilenos
Tiofenol	4,4	169	Óleo combustível (C9+)
N-butil sulfeto	0,5	188	Óleo combustível (C9+)
Metil benzotiofeno	3,5	242	Óleo combustível (C9+)

[042] Na Tabela 3 é feita uma comparação entre as correntes BTX normalmente produzidas no CFP, na reformação de nafta e no craqueamento (pygas). As composições são surpreendentemente diferentes, uma vez que a mistura de CFP bruta contém uma fração maior de tolueno do que o reformado de nafta e a pygas. O produto bruto de CFP também tem teor de benzeno muito mais elevado do que o reformado de nafta, e teor de xilenos muito maior do que a pygas. O produto bruto de CFP contém menos C8 (etilbenzeno mais estireno), menos aromáticos C9 + e

menos compostos não aromáticos do que o reformado de nafta ou a pygas. A mistura de contaminantes que têm de ser removida para satisfazer as especificações químicas comerciais é bastante diferente para o BTX bruto a partir de um processo de CFP, que apresenta diferentes desafios no hidrotreamento da corrente. Considerando que uma corrente de reformado de nafta contém predominantemente olefinas e dienos como contaminantes que são removidos por adsorção sobre tratadores de argila ou por hidrogenação seletiva, o produto de CFP contém olefinas e dienos, mas, adicionalmente, enxofre, nitrogênio, oxigênio e espécies de hidrocarbonetos que têm de ser removidas. Considerando que a pygas contém quantidades significativas de enxofre e compostos de nitrogênio e níveis muito elevados de dieno em comparação com BTX bruto de CFP, o fluxo de processo CFP contém espécies oxigenadas que são essencialmente ausentes de pygas. Assim, o problema de purificação para uma corrente BTX bruta a partir de um processo de CFP é um problema diferente e mais complexo do que para o reformado de nafta ou para a pygas.

Tabela 3. Comparação das principais espécies e espécies de impurezas na corrente BTX produzida em um processo CFP (corrente 20) com correntes BTX de processos convencionais.

Componente	Fonte de BTX		
	CFP	Reformado de nafta	Pygas
Benzeno, % em peso	32	3	30-50
Tolueno, % em peso	47	13	15-20
Xileno, % em peso	16	18	4-8
Etil benzeno, % em peso	< 1	5	2-3
Estireno, % em peso	< 1	0	3-10

Aromáticos pesados, C9+, % em peso	< 1	16	3-13
Não aromáticos, % em peso	1-2	45	10-20
Olefinas, % em peso	< 1	< 1	3-6
Espécies de organo- enxofre, ppmw	10 - 100	< 1	300-900
Enxofre mercaptano, ppmw	< 2	< 1	50
Organo-nitrogenados, ppmw	50-500	< 1	5
Organo-oxigenados, ppmw	200-4.000	< 1	Não avaliado
Dienos, ppmw	1.000-3.000	<5.000	> 30.000
Número de bromo	4-12	< 1	20-70

[043] A Figura 3 resume o esquema de purificação e de separação preliminar para a purificação e separação de benzeno e tolueno (BT) a partir de xilenos (X). A corrente BTX misturada (Corrente 20) do sistema de recuperação na Figura 2 é combinada com a corrente de líquidos a partir do absorvedor 150 na Figura 2, opcionalmente comprimida a uma pressão elevada, aquecida com produto quente misturado de xilenos no permutador de calor 202, ou de outra forma aquecida para formar a Corrente 29, e, em seguida, alimentada para hidrotreatador 260. Uma corrente de gás contendo hidrogênio é também alimentada para o hidrotreatador 260. Compostos de enxofre e nitrogênio são hidrogenados para produzir H₂S, COS, e NH₃, alguns dos quais saem do hidrotreatador como corrente 30. Oxigenados podem ser hidrogenados no hidrotreatador 260 para formar água. Olefinas e dienos na corrente 29 são também são hidrogenados no hidrotreatador 260. Em uma modalidade, o hidrotreatamento é realizado em duas fases. O produto líquido do hidrotreatador 260 é alimentado ao separador de vapor-líquido 270. A corrente de gás 32 do separador vapor-líquido pode ser enviada para outros processos, ou

opcionalmente depurada em um depurador de amina (não ilustrado) para remover H₂S, NH₃ e outros compostos e depois comprimida (não ilustrada) e reciclada para o hidrotreatador 260. A corrente de produto líquido 31 do separador vapor-líquido 260 é opcionalmente resfriada por permuta de calor ou outro método, a pressão é ajustada e depois a corrente despressurizada resfriada é alimentada à coluna de destilação 210.

[044] A coluna de destilação 210 é aquecida por re-ebulição de uma corrente de decolagem com vapor de alta pressão, embora outros métodos, tais como a re-ebulição com uma fornalha a gás natural sejam considerados como estando dentro do âmbito desta invenção. A fração leve de produto que compreende uma mistura BT é passada para o condensador 212 e os líquidos condensados são recolhidos no coletor 230. Esta fração mais leve pode opcionalmente ser resfriada por ar, resfriada por água ou resfriada por água fresca, ou alguma combinação destes. Uma fração dos líquidos condensados é devolvida à coluna de destilação 210 através da bomba 240 e o restante da corrente BT é enviado para armazenamento para posterior purificação. Os vapores de sobrecarga da condensação de BT são queimados em uma caldeira de fornalha de CO para gerar vapor, ou opcionalmente enviados para uma turbina de gás para gerar eletricidade em um esquema de ciclo combinado, ou enviados para um oxidante térmico ou chama, ou podem ser utilizados no processo de CFP. A fase aquosa condensada que se recolhe no coletor 230 é enviada para tratamento de água. Uma porção da fração rica em xilenos é bombeada através de uma bomba 220 a partir da coluna de destilação 210 para aquecer a mistura de BTX bruto que entra, resfriada no permutador de calor 204 e enviada para o absorvedor 150 na Figura 2. O restante da fração rica em xilenos é enviado para armazenamento e posterior purificação. As extremidades inferiores da coluna de destilação 210 (corrente 25) são permutadas por calor para elevar o vapor (não ilustrado), opcionalmente resfriadas e bombeadas através da bomba 250 para armazenamento ou posterior melhoramento. As correntes 19 da Figura 2 e 25 da Figura 3 são opcionalmente combinadas e opcionalmente enviadas para um segundo hidrotreatador, ou cada uma pode ser hidrotreatada individualmente.

[045] O absorvedor 150 na Figura 2 pode ser um sistema de absorção

convencional conhecido dos versados na técnica. O absorvedor pode ser um absorvedor de leito empacotado. Um solvente preferido é um absorvedor de corrente de xileno misturada. Quando se utiliza uma corrente misturada de xilenos como fluido absorvente, o absorvedor é operado a uma temperatura de funcionamento relativamente baixa de -20 a 50°C, ou de -5 a 30°C, ou mais preferencialmente de 5°C a 10°C. O absorvedor é operado a uma pressão elevada a partir de 100 kPa a 2000 kPa, ou a partir de 200 kPa a 2000 kPa, ou mais preferivelmente de 500 kPa a 1500 kPa. A razão de alimentação de xilenos misturados líquidos para vapores para o absorvedor 150 pode variar de 0,001 a 2, ou 0,002 de 1, ou 0,005 a 0,5, ou mais preferencialmente de 0,01 a 0,1, ou menos do que 0,1, ou menos do que 0,05, ou menos do que 0,02 numa base molar, isto é, mols de xilenos misturados dividido por mols de vapor. A coluna de destilação 210 pode ser uma coluna de destilação convencional como é conhecida pelos versados na técnica, que contém pelo menos 5 ou pelo menos 10 ou pelo menos 20 ou pelo menos 30, ou pelo menos 50 placas ou fases teóricas de destilação. Em algumas modalidades, a coluna de destilação 210 pode ser colocada antes do hidrotreatador 260.

[046] O hidrotreatador 260 na Figura 3 pode ser qualquer projeto de reator que reúna efetivamente o líquido de BTX bruto com hidrogênio a uma temperatura e por um tempo suficiente para que as interações moleculares efetivas aumentem a saturação de hidrocarbonetos, reduzam a concentração dos compostos contendo enxofre e reduzam a concentração dos compostos de nitrogênio da corrente de alimentação. A hidrogenação pode ocorrer na fase gasosa ou em um reator de leito de multifases. As condições de reação empregadas para processamento dependerão em parte do design do reator particular selecionado e das concentrações das espécies individuais, mas temperaturas de reação de cerca de 20°C a cerca de 350°C e pressões de gás de cerca de 5 bar a cerca de 100 bar são normalmente preferidas. Vantajosamente, esta etapa de contato pode ser realizada a uma velocidade espacial horária de líquido superior a 0,1 h⁻¹.

[047] A razão volumétrica de gás para líquido (a razão "G:L") no hidrotreatador nas condições de funcionamento do reator pode variar de cerca de 0,1 a 20:1, mais tipicamente de 0,1 a cerca de 10:1. Os processos da presente invenção podem ser

realizados com sistemas com um ou mais recipientes de reator de hidrotratamento. Em algumas modalidades, os sistemas incluem dois ou mais recipientes de reator que estão ligados em série de tal modo que o efluente dos recipientes a montante compreende alimentação para os recipientes a jusante. Os recipientes de reação podem conter um ou mais leitos de catalisador contendo o catalisador. O recipiente de reator pode conter dois ou mais leitos de catalisador e ou os sistemas de reator podem incluir dois ou mais recipientes de reator. Geralmente, cada recipiente de reator compreenderá uma ou mais entradas, tal como para alimentação misturada de BTX ou efluente de recipientes de reator a montante e para o gás de tratamento contendo hidrogênio. Os recipientes compreenderão ainda uma ou mais saídas, tal como para o produto de BTX (efluente) e/ou gases de tratamento esgotados. Opcionalmente, as aberturas de injeção de gás podem ser espaçadas ao longo do comprimento do reator para controlar a temperatura e melhorar a mistura. Opcionalmente, podem ser colocados acessórios de redistribuição de líquidos entre os estágios do hidrotratador para melhorar a distribuição de líquido e a mistura gás-líquido.

[048] Os leitos de catalisador de hidrotratador podem ser operados de acordo com qualquer modo adequado incluindo configurações de fluxo ascendente, descendente ou horizontal. Além disso, os leitos de catalisador podem ser operados utilizando fluxo de gás/líquido de cocorrente ou contracorrente. Em fluxo de cocorrente, o gás e o líquido se deslocam no mesmo sentido, enquanto que no fluxo de contracorrente, o gás e o líquido se deslocam em sentidos opostos. Qualquer combinação de configuração de leito de catalisador e de regime de fluxo é adequada, incluindo, por exemplo, sistemas tendo múltiplos reatores operando independentemente sob diferentes configurações e regimes de fluxo.

[049] Em algumas modalidades da presente invenção, os processos incluem a capacidade de reciclar a porção que não reagiu dos gases de tratamento contendo hidrogênio de volta para os reatores de hidrotratamento, de modo que o hidrogênio que não reagiu possa ser utilizado de forma eficiente no processo de hidrotratamento. Por conseguinte, em algumas modalidades, os reatores possuem válvulas de entrada e saída que permitem que o gás seja reciclado. Em outras

modalidades, o gás de reciclagem é adicionado ao gás de tratamento que contém hidrogênio antes da injeção nos recipientes do reator. Tipicamente, a corrente de reciclagem é depurada para remover o NH₃, H₂S, COS, e outros componentes indesejáveis antes de ser readmitida no reator.

[050] Os catalisadores de hidrotratamento adequados para utilização no hidrotratador são os catalisadores de hidrotratamento convencionais conhecidos e incluem aqueles que são compostos de pelo menos um metal do Grupo VIII (de preferência ferro, cobalto e níquel, mais preferencialmente cobalto e/ou níquel) e pelo menos um metal do Grupo VI, preferencialmente molibdênio e tungstênio) sobre um material de suporte de elevada área superficial, de preferência alumina ou sílica ou uma mistura de alumina e sílica. Outros catalisadores de hidrotratamento adequados incluem catalisadores zeolíticos, bem como catalisadores de metais nobres em que o metal nobre é selecionado entre ródio, rutênio, irídio, paládio e platina. Está dentro do escopo dos processos do presente documento que mais do que um tipo de catalisador de hidrotratamento é usado no mesmo recipiente de reação. O metal do Grupo VIII está tipicamente presente em uma quantidade que varia de cerca de 0,5 a cerca de 20 por cento em peso, de preferência de cerca de 0,5 a cerca de 10 por cento em peso. O metal do Grupo VI estará tipicamente presente numa quantidade que varia de cerca de 1 até cerca de 25 por cento em peso, e de preferência de cerca de 1 a cerca de 12 por cento em peso. Embora o acima descrito descreva alguns catalisadores exemplificativos para o hidrotratamento, podem também ser utilizados outros catalisadores de hidrotratamento e/ou de hidrodessulfurização dependendo da matéria-prima específica e da qualidade do efluente desejada. As condições de catalisadores e de hidrotratamento podem ser selecionadas para atingir menos do que 5%, ou menos do que 2%, ou menos do que 1% de hidrogenação das ligações carbono-carbono aromáticas em aromáticos na alimentação para o hidrotratamento. O sistema de extinção aqui descrito tem uma variedade de vantagens na recuperação de produtos a partir de um processo de CFP. A extinção resfria os vapores do produto e condensa a água do produto de reação juntamente com aromáticos pesados e compostos oxigenados. A temperatura de entrada do produto inteiro no sistema de resfriamento rápido pode variar de 200 a 620 C, ou de 400 a

550 C, ou, de preferência de 425 a 500 C. A razão de água para alimentação de gás pode variar de 0,1:1 a 100:1, em peso, ou de 0,5: 1 a 20:1, em peso, ou desde 1:1 a 10:1 em peso, ou de 2: 1 a 5:1 em peso. A extinção com água remove a grande maioria dos hidrocarbonetos C9+ pesados, oxigenados, tais como fenol e cresol, permitindo mais processamento de vapor a jusante por resfriamento que não é possível de outro modo devido ao ponto de fusão elevado de alguns componentes do material de C9+, por exemplo, naftaleno, m.p. 80°C. Em algumas modalidades da presente invenção, a temperatura da corrente de vapor de sobrecarga 12 a partir do sistema de extinção 120 na Figura 2 é de 10°C a 200°C, ou a partir de 20°C a 150°C, ou a partir de 30°C a 100°C, ou a partir de 40°C a 80°C, ou a partir de 50°C a 70°C. A pressão superior da corrente de vapor a partir do sistema de extinção rápida pode variar desde 100 kPa a 2000 kPa, ou a partir de 150 kPa a 1500 kPa, ou a partir de 200 kPa a 1000 kPa, ou a partir de 300 kPa a 700 kPa. O vapor de sobrecarga da extinção contém a maior parte dos compostos aromáticos. Este vapor pode, em seguida, ser processado adicionalmente para recuperar BTX e outros compostos aromáticos.

[051] A extinção também pode funcionar como uma lavagem com água que remove material particulado como finos de carvão, coque, cinzas e catalisador que se carregam ao longo dos ciclones reatores. Estas partículas podem acumular-se na fase líquida e podem ser removidas do sistema por meio de filtração ou de outras etapas de processo a jusante conhecidas dos versados na técnica. Os sólidos recolhidos podem, opcionalmente, ser devolvidos para a etapa de regeneração do catalisador, ou podem ser recolhidos para separação e recuperação dos componentes valiosos. A remoção de particulados finos no sistema de extinção de água protege outro equipamento a jusante dos danos, particularmente o compressor de recirculação. Outra vantagem é que a água necessária para a extinção pode ser gerada no processo quando está funcionando em estado estacionário tornando o processo independente de fontes de água diferentes da água necessária para a inicialização.

[052] Uma modalidade preferida da presente invenção emprega uma corrente de xilenos misturada na recuperação do produto. Outra modalidade preferida utiliza

um fluido absorvente (solvente), que é um fluxo já presente no processo, tais como misturas de xilenos, naftalenos, C9+, ou alguma combinação destes, requerendo assim que nenhum novo solvente seja introduzido no processo. Em uma outra modalidade, a corrente comprimida e resfriada que sai do permutador de calor 131 entra diretamente no absorvedor 150 sem a utilização de um separador 140 de separação trifásica separado. Neste caso, o absorvedor 150 funciona para separar as 3 fases, bem como absorver compostos aromáticos a partir da fase de vapor para a fase líquida orgânica. Uma corrente da coluna de BTX, tal como o corte de fluxo lateral de xileno misturado pode servir para a finalidade de gerar o solvente, ou pode ser recuperada a partir do separador C9+/água e, por conseguinte, não há necessidade de um sistema de extração/recuperação de solvente. A utilização de um fluxo que já está presente no processo e no esquema de recuperação proporciona vantagens econômicas significativas e torna o processo independente do fornecimento de solvente, além de na inicialização.

[053] Opcionalmente, pode ser utilizado um solvente diferente da corrente de xilenos mostrada nas Figuras 2 e 3 para recuperar os produtos de BTX a partir dos vapores do produto extinguido. Outros solventes potenciais incluem misturas de compostos de hidrocarbonetos tais como a corrente 19, 22 ou 25, ou suas frações, qualquer solvente derivado do processo que tem um ponto de ebulição mais elevado do que o benzeno e tolueno e dissolve os aromáticos, ou fluxos de hidrocarbonetos pesados usados em plantas de gás não saturadas convencionais. Solventes de planta de gás incluem hidrocarbonetos que destilam no intervalo de destilação, e pode incluir fluxos de biodiesel.

[054] O processo de CFP pode ser conduzida a uma temperatura de 400°C ou mais, e a corrente de produto a partir de 100 na Figura 1 está, tipicamente, a uma temperatura de 300-650°C, ou 400-575°C, ou 500-550°C, e a uma pressão de 100 kPa a 1500 kPa, ou 200 kPa a 1000 kPa, ou 300 kPa a 700 kPa, ou pelo menos 200 kPa, ou, pelo menos, 300 kPa ou, pelo menos, 400 kPa. (As pressões são expressas como pressões absolutas.) A corrente de produto bruto de 100 compreende aromáticos, olefinas, oxigenados, parafinas, H₂, CH₄, CO, CO₂, água, carvão, cinza, coque, finos de catalisador, e uma série de outros compostos. Em uma base livre de

água e de sólidos, a corrente de produto bruto pode compreender 20 a 60%, ou 25 a 55% ou 30 a 50%, ou pelo menos 20%, ou pelo menos 25%, ou pelo menos 30% de CO, calculado em uma base de % em massa. Em uma base livre de água e de sólidos, a corrente de produto bruto pode compreender 10 a 50%, ou 15 a 40%, ou de 20 a 35%, ou, pelo menos, 5%, ou, pelo menos, 10%, ou pelo menos 15%, ou, pelo menos, 20% de CO₂, calculado em uma base de % em massa. Em uma base livre de água e de sólidos, a corrente de produto bruto pode compreender de 0,1 a 2,0, ou 0,2 a 1,5, ou de 0,3 para 0,75%, ou, pelo menos, 0,1%, ou, pelo menos, 0,2%, ou, pelo menos, 0,3%, ou menos do que 10%, ou menos do que 5%, ou menos do que 1% de H₂, calculado em uma base de % em massa. Em uma base livre de água e de sólidos, a corrente de produto bruto pode compreender 2 a 15, ou 3 a 10, ou de 4 a 8%, ou menos do que 15%, ou menos do que 10%, ou menos do que 8% de CH₄, calculado em uma base de % em massa. Em uma base livre de água e de sólidos, a corrente de produto bruto pode compreender 2 a 40, ou 3 a 35 ou 4 a 30%, ou menos do que 40%, ou menos do que 35%, ou menos do que 30%, ou menos de 20% de BTX, calculado em uma base de % em massa. Em uma base livre de água e de sólidos, a corrente de produto bruto pode compreender 0,1 a 10%, ou 0,2 a 5%, ou 0,3 a 3%, ou menos do que 5%, ou menos de 3%, ou menos do que 2% de oxigenados, calculado em uma base de % em massa. Em uma base livre de água e de sólidos, a corrente de produto bruto pode compreender 1 a 15%, ou 2 a 10%, ou 3 a 6% em C₂-C₄, ou, pelo menos, 1%, ou, pelo menos, 2%, ou pelo menos 3% de olefinas, calculado em uma base de % em massa. Em uma base livre de água e de sólidos, a corrente de produto bruto pode compreender uma mistura de vapor, onde a soma de CO e CO₂ é de 30 a 90, ou entre 40 e 85, ou de 50 a 80%, calculado em uma base de % em massa.

[055] A água de extinção entra no sistema de extinção 120, a uma temperatura entre -5 e 100°C, ou 20 a 60°C, ou 30 a 55°C, ou de 35 a 50°C. O permutador de calor 110 resfria tipicamente a corrente de produto bruto a uma temperatura de 250 a 600°C, ou 350 a 550°C, ou 400 a 500°C. A corrente de produto resfriada, comprimida e extinta do permutador de calor 131 na Figura 1 pode ser separada no separador de fases 140, mantida a uma temperatura de -30 a 60°C, ou -15 a 40°C,

ou de -5 a 30°C, ou 0 a 10°C, e à pressão de 100-8000 kPa, ou de 500 a 4000 kPa, ou de 600 a 2000 kPa. A fase de vapor do fluido orgânico do separador 140 é contactada com uma corrente de xilenos (ou outro solvente) no absorvedor 150, a uma temperatura de -30 a 60°C, ou -15 a 40°C, ou de -5 a 30°C, ou 0 a 10°C, e à pressão a partir de 100 e 7000 kPa, ou de 300-4000 kPa, ou 400-1000 kPa.

[056] A corrente BTX bruta é aquecida por permuta de calor contra uma de xilenos misturada em 202 na Figura 3, quando a corrente BTX entra a uma temperatura de -10 a 150°C, ou 0 a 50°C, ou 2 a 20°C e a corrente de xilenos misturada entra a uma temperatura de 50 a 300°C, ou 100 a 225°C, ou 150 a 200°C, para ser passada para a etapa de destilação 210.

[057] A corrente BTX bruta 29 na Figura 3 pode compreender de 5 a 85%, ou de 10 a 70%, ou de 20 a 55%, ou de 25 a 40% de benzeno, de 10 a 95%, ou de 20 a 80%, ou a partir de 30 a 65%, ou de 35 a 55% de tolueno, de 2 a 40%, ou de 5 a 30%, ou de 10 a 25% de xilenos, com etil benzeno, estireno, e outros compostos aromáticos, cada um menos de 5%, ou menos de 3%, ou menos do que 1%, e compostos não aromáticos inferiores a 10%, ou menos do que 5%, ou menos do que 3% em peso. A corrente BTX bruta 29 pode compreender espécies contendo enxofre de pelo menos 1 ppm em peso (partes por milhão em peso), ou pelo menos 10 ppmw, ou pelo menos 50 ppmw. A corrente BTX bruta 29 pode compreender espécies de mercaptano enxofre inferiores a 20, ou inferiores a 10, ou inferiores a 5, ou inferiores a 2 ppmw. A corrente BTX bruta 29 pode compreender espécies de enxofre de tiofeno (tiofeno e tiofenos substituídos) de pelo menos 100, ou pelo menos 50, ou pelo menos 20, ou pelo menos 10, ou pelo menos 2 ppm em peso. A corrente BTX bruta 29 pode compreender pelo menos 5, ou pelo menos 10, ou pelo menos 25 ppm em peso de espécies orgânicas contendo nitrogênio. A corrente BTX bruta 29 pode compreender pelo menos 10, e, pelo menos, 50 e, pelo menos, 100 ppm em peso de oxigenados. A corrente BTX bruta 29 pode compreender pelo menos 50, ou pelo menos 500, ou pelo menos 1000 ppmw dienos, e pode ter um índice de bromo de pelo menos um, ou pelo menos dois, ou pelo menos três.

[058] A corrente BTX bruta 29 na Figura 3 pode compreender de 5 a 85%, ou de 10 a 70%, ou de 20 a 55%, ou de 25 a 40% de benzeno, de 10 a 95%, ou de 20

a 80%, ou a partir de 30 a 65%, ou de 35 a 55% de tolueno, de 2 a 40%, ou de 5 a 30%, ou de 10 a 25% de xilenos, com etil benzeno, estireno, e outros compostos aromáticos, cada um menos de 5%, ou menos de 3%, ou menos do que 1%, e compostos não aromáticos inferiores a 10%, ou menos do que 5%, ou menos do que 3% em peso. A corrente BTX hidrotratada 31 pode compreender espécies contendo enxofre de menos de 50 ppm em peso (parte por milhão em peso), ou menos de 10 ppm em peso, ou menos de 1 ppm em peso. A corrente BTX hidrotratada 31 pode compreender espécies de mercaptano enxofre inferiores a 20, ou inferiores a 10, ou inferiores a 5, ou inferiores a 1 ppmw. A corrente BTX hidrotratada 31 pode compreender espécies de enxofre de tiofeno de menos do que 100, ou menos do que 50, ou menos do que 20, ou menos do que 10, ou menos do que 5, ou menos do que 1 ppm em peso. A corrente BTX bruta 31 pode compreender menos do que 25, ou menos do que 10, ou menos do que 1 ppm em peso de espécies orgânicas contendo nitrogênio. A corrente BTX hidrotratada 31 pode compreender menos do que 100, menos do que 50, ou menos do que 10, ou menos do que 1 ppm em peso de oxigenados. A corrente BTX hidrotratada 31 pode compreender menos do que 1000, ou menos de 500, ou menos do que 100 ppm em peso de dienos, e pode ter um índice de bromo menor que 100, ou menor do que 50, ou menor do que 25. A corrente BTX hidrotratada 31 pode compreender espécies fenólicas de menos do que 1, ou menos do que 0,1, ou menos do que 0,01, ou menos do que 0,001 por cento em peso.

[059] A destilação da corrente rica em BTX em 210 pode ser realizada por métodos convencionais, utilizando equipamentos de destilação convencionais, tais como bandeja, campânulas, colunas de enchimento ou semelhantes. A destilação pode ser realizada a pressões subatmosféricas ou a pressões atmosféricas ou a pressões mais elevadas. Normalmente, esta destilação será realizada a pressões de 1 a 1000 kPa, ou de 10 a 500 kPa, sendo preferidas as pressões de 100 a 400 kPa.

[060] A corrente rica em benzeno e tolueno (coletivamente BT) 27 que é uma corrente de produto do processo. A corrente 27 pode compreender pelo menos 80%, pelo menos 85%, pelo menos 90%, pelo menos 92%, ou de 80 a 99%, ou de 85 a 97%, ou de 90 a 95% BT em peso. A corrente 27 pode compreender pelo menos

25%, ou pelo menos 30%, ou pelo menos 35%, ou de 25 a 70%, ou de 30 a 60%, ou de 35 a 50% de benzeno em peso. A corrente 27 pode compreender pelo menos 30%, ou pelo menos 35%, ou pelo menos 40%, ou de 30 a 80%, ou de 35 a 70%, ou de 40 a 60% de tolueno em peso. A corrente 27 compreende menos de 2%, ou menos de 1%, ou menos de 0,5% de oxigenados em peso, ou menos de 0,1% de oxigenados.

[061] A corrente de produto 28 compreende uma corrente misturada de produto de xilenos. A corrente 28 pode compreender pelo menos 50%, ou pelo menos 60%, ou pelo menos 70%, ou de 50 a 95%, ou de 60 a 90%, ou de 70 a 85% de xilenos (p-, o-- e m-xilenos) em peso. A corrente de produto 28 pode compreender menos de 25%, ou menos de 20%, ou menos de 15% ou menos de 12%, ou de 1 a 25% ou de 3 a 20%, ou de 5 a 15% de benzeno mais tolueno em peso. A corrente de produto 28 pode compreender menos de 20%, ou menos de 15%, ou menos de 10%, ou de 0,1 a 20%, ou de 1 a 15%, ou de 5 a 10% de naftaleno em peso.

[062] A corrente BT misturada de sobrecarga é ainda separada a jusante em outra coluna de fracionamento (não ilustrada), ou o benzeno e o tolueno podem ser separados nesta coluna se a configuração o permitir, por exemplo, se for uma coluna de parede dividida. A coluna de separação BTX 210 funciona como um extrator de xileno, bem como um fracionador. Os xilenos misturados deixam o fundo da coluna para separação adicional em para-, meta- e orto-xileno. Os processos convencionais para separar os isômeros de xileno são conhecidos dos versados na técnica.

[063] A corrente de hidrocarboneto pesado que contém aromáticos C9+ e outros compostos pode ser utilizada como uma mistura de estoque de diesel, jato ou gasolina. Opcionalmente, a corrente de hidrocarboneto pesado que contém aromáticos C9+ e outros compostos pode ser hidrocraqueada para frações mais leves, separadas, e utilizadas como uma mistura de estoque de diesel, jato e gasolina.

[064] A Tabela 6 apresenta a composição típica de uma corrente BTX com hidrogênio produzido por CFP e purificada pelo processo inventivo. É surpreendente que as concentrações de enxofre, nitrogênio, e oxigênio contendo compostos podem ser reduzidas para níveis muito baixos em um processo de separação e purificação

do produto por CFP. É também surpreendente que as concentrações de benzeno, tolueno e xilenos podem ser mantidas a níveis muito elevados com os não aromáticos em níveis muito baixos em um processo de separação e purificação do produto por CFP, e que as concentrações de benzeno, tolueno e xilenos podem ser mantida a níveis muito altos, com o Índice de Bromo a um nível tão baixo em um processo de separação e purificação do produto por CFP.

Tabela 6. Composição da corrente BTX hidrotratada por CPF.

Composição, % em peso	Corrente BTX purificada a partir de CFP
Benzeno	32
Tolueno	47
Xilenos	16
Etil benzeno	< 1
Estireno	< 1
Aromáticos pesados, C9+	< 1
Não aromáticos	1-2
Composição, ppm em peso	
Compostos organo-enxofre, ppmw	< 1
Compostos de mercaptano enxofre, ppmw	< 1
Compostos organo-nitrogênio, ppmw	< 1
Compostos organo-oxigênio, ppmw	<1
Índice de bromo	20

Tabela 4. Concentrações de transmissão em % em peso e propriedades para a Figura 2.

Rótulo de corrente Figura 3	10	11	12	16	17	18	19	13	20	14	22	15	5
Pressão, kPa	441	401	371	371	371	391	371	1101	901	901	1001	850	801
Temperatura, C	578	475	56	115	115	40	115	164	5	5	5	6	8
H2	0,41	0,41	0,51	0,00	0,00	0,00	0,00	0,51	0,00	0,58	0,00	0,00	0,59
CO	36,16	36,16	45,10	0,07	0,07	0,07	0,03	45,10	1,15	51,50	0,00	1,01	51,96
CO2	25,44	25,44	31,63	0,44	0,44	0,44	0,39	31,63	5,78	35,49	0,00	4,94	35,53
CH4	4,98	4,98	6,20	0,01	0,01	0,01	0,02	6,20	0,49	7,06	0,00	0,48	7,10
Propano	0,08	0,08	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,06	0,11	0,00	0,05	0,10
Etileno	2,08	2,08	2,59	0,00	0,00	0,00	0,03	2,59	0,21	2,95	0,00	0,32	2,96
Propileno	0,99	0,99	1,24	0,00	0,00	0,00	0,02	1,24	0,55	1,36	0,00	0,53	1,33
Olefinas C4-C7	0,11	0,11	0,14	0,00	0,00	0,00	0,01	0,14	0,62	0,09	0,00	0,33	0,06
Parafinas C4-C7	0,12	0,12	0,15	0,01	0,01	0,01	0,02	0,15	0,62	0,09	0,37	0,57	0,08
Benzeno	2,51	2,51	3,13	0,01	0,00	0,00	0,65	3,13	27,13	0,48	0,00	7,13	0,00
Tolueno	3,74	3,74	4,63	0,01	0,00	0,00	2,13	4,63	44,51	0,22	10,96	11,45	0,07
p-Xileno	0,46	0,46	0,56	0,00	0,00	0,00	0,94	0,56	5,54	0,01	26,58	21,80	0,05
m-Xileno	0,69	0,69	0,84	0,01	0,00	0,00	1,45	0,84	8,30	0,01	38,74	31,84	0,07
o-Xileno	0,18	0,18	0,22	0,00	0,00	0,00	0,58	0,22	2,19	0,00	10,83	8,98	0,01
Etilbenzeno	0,07	0,07	0,09	0,00	0,00	0,00	0,13	0,09	0,87	0,00	4,20	3,46	0,01
Propilbenzeno	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,07	0,06	0,00

Cumeno	0,06	0,06	0,07	0,00	0,00	0,00	0,33	0,07	0,74	0,00	3,77	3,15	0,00
1,2,3-trimetilbenzeno	0,05	0,05	0,02	0,01	0,00	0,00	2,72	0,02	0,16	0,00	0,76	0,64	0,00
Estireno	0,05	0,05	0,06	0,00	0,00	0,00	0,20	0,06	0,58	0,00	2,87	2,39	0,00
Benzofurano	0,02	0,02	0,00	0,06	0,06	0,06	0,39	0,00	0,04	0,00	0,20	0,17	0,00
Anilina	0,01	0,01	0,00	0,03	0,03	0,03	0,24	0,00	0,02	0,00	0,08	0,06	0,00
Indol	0,01	0,01	0,00	0,03	0,03	0,03	0,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Indeno	0,02	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	1,67	0,00	0,01	0,00	0,06	0,05	0,00
Naftaleno	0,80	0,80	0,00	0,23	0,01	0,01	66,13	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00
2-Metilnaftaleno	0,40	0,40	0,01	1,15	1,10	1,10	15,23	0,01	0,07	0,00	0,02	0,02	0,00
Fenol	0,05	0,05	0,00	0,23	0,23	0,23	0,57	0,00	0,03	0,00	0,15	0,12	0,00
m-Cresol	0,17	0,17	0,01	0,53	0,51	0,51	5,20	0,01	0,10	0,00	0,33	0,28	0,00
Água	20,32	20,32	2,69	97,15	97,48	97,48	0,58	2,69	0,16	0,07	0,00	0,13	0,06
TOTAL	100,00	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabela 5. Concentrações de transmissão em % em peso e propriedades para a Figura 3.

Rótulo de corrente na Figura 4	20	15	23	21	24	25	6	26	27	28	22
Pressão, kPa	901	850	201	306	315	420	201	201	201	1101	1101
Temperatura, C	5	6	5	135	183	242	5	5	5	60	60
H2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO	1,15	1,01	0,11	0,72	0,00	0,00	16,95	0,28	0,11	0,00	0,00
CO2	5,78	4,94	3,10	5,28	0,00	0,00	63,57	1,99	3,11	0,00	0,00
CH4	0,49	0,48	0,13	0,37	0,00	0,00	6,83	0,03	0,13	0,00	0,00
Propano	0,06	0,05	0,07	0,08	0,00	0,00	0,38	0,10	0,07	0,00	0,00
Etileno	0,21	0,32	0,06	0,19	0,00	0,00	3,63	0,00	0,06	0,00	0,00
Propileno	0,55	0,53	0,52	0,66	0,00	0,00	4,56	0,01	0,52	0,00	0,00
Olefinas C4-C7	0,62	0,33	0,96	0,94	0,00	0,00	0,44	0,21	0,96	0,00	0,00
Parafinas C4-C7	0,62	0,57	0,82	0,80	0,37	0,01	0,46	0,32	0,82	0,37	0,37
Benzeno	27,13	7,13	38,80	37,46	0,00	0,00	2,12	0,07	38,85	0,00	0,00
Tolueno	44,51	11,45	54,48	52,52	10,96	0,13	0,81	0,02	54,55	10,96	10,96
p-Xileno	5,54	21,80	0,11	0,11	26,58	4,93	0,00	0,00	0,12	26,58	26,58
m-Xileno	8,30	31,84	0,49	0,47	38,74	6,88	0,00	0,00	0,49	38,74	38,74
o-Xileno	2,19	8,98	0,02	0,02	10,83	3,53	0,00	0,00	0,02	10,83	10,83
Etilbenzeno	0,87	3,46	0,02	0,02	4,20	0,77	0,00	0,00	0,02	4,20	4,20
Propilbenzeno	0,01	0,06	0,00	0,00	0,07	0,11	0,00	0,00	0,00	0,07	0,07
Cumeno	0,74	3,15	0,00	0,00	3,77	1,86	0,00	0,00	0,00	3,77	3,77

1,2,3-trimetilbenzeno	0,16	0,64	0,00	0,00	0,76	6,55	0,00	0,00	0,00	0,76	0,76
Estireno	0,58	2,39	0,01	0,00	2,87	0,81	0,00	0,00	0,01	2,87	2,87
Benzofurano	0,04	0,17	0,00	0,00	0,20	0,85	0,00	0,00	0,00	0,20	0,20
Anilina	0,02	0,06	0,00	0,00	0,08	0,48	0,00	0,00	0,00	0,08	0,08
Indol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,51	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Indeno	0,01	0,05	0,00	0,00	0,06	1,27	0,00	0,00	0,00	0,06	0,06
Naftaleno	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	5,20	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
2-Metilnaftaleno	0,07	0,02	0,00	0,00	0,02	44,45	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02
Fenol	0,03	0,12	0,00	0,00	0,15	0,32	0,00	0,00	0,00	0,15	0,15
m-Cresol	0,10	0,28	0,00	0,00	0,33	21,35	0,00	0,00	0,00	0,33	0,33
Água 0	0,16	0,13	0,22	0,27	0,00	0,00	0,22	96,95	0,10	0,00	0,00
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

REIVINDICAÇÕES

1. Método para produzir produtos químicos aromáticos da corrente de produto de um processo de pirólise catalítica, caracterizado pelo fato de que compreende:

a pirólise de material de biomassa sólida no processo de pirólise catalítica para formar uma corrente de produto;

resfriar rapidamente a corrente de produto;

separar catalisador, minerais ou carvão da corrente de produto e formar uma corrente de produto resfriada e separada;

separar uma primeira fase líquida e uma primeira fase de vapor a partir da corrente de produto resfriada e separada;

condensar a primeira fase de vapor para produzir uma segunda fase líquida e uma segunda fase de vapor;

separar a segunda fase líquida e a segunda fase de vapor;

colocar em contato a segunda fase de vapor com um solvente de contato para produzir uma terceira fase líquida e uma terceira fase de vapor, em que o solvente em contato compreende uma corrente líquida recuperada a partir do processo de pirólise catalítica;

recuperar aromáticos da segunda fase líquida e da terceira fase líquida;

e

hidrotratar pelo menos uma porção dos aromáticos recuperados para produzir uma corrente aromática hidrotratada.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a etapa de resfriar rapidamente a corrente de produto compreende resfriar rapidamente a corrente de produto com água.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a alimentação de hidrogênio para o hidrotratador é separada do líquido efluente de reação e reciclada de volta ao reator.

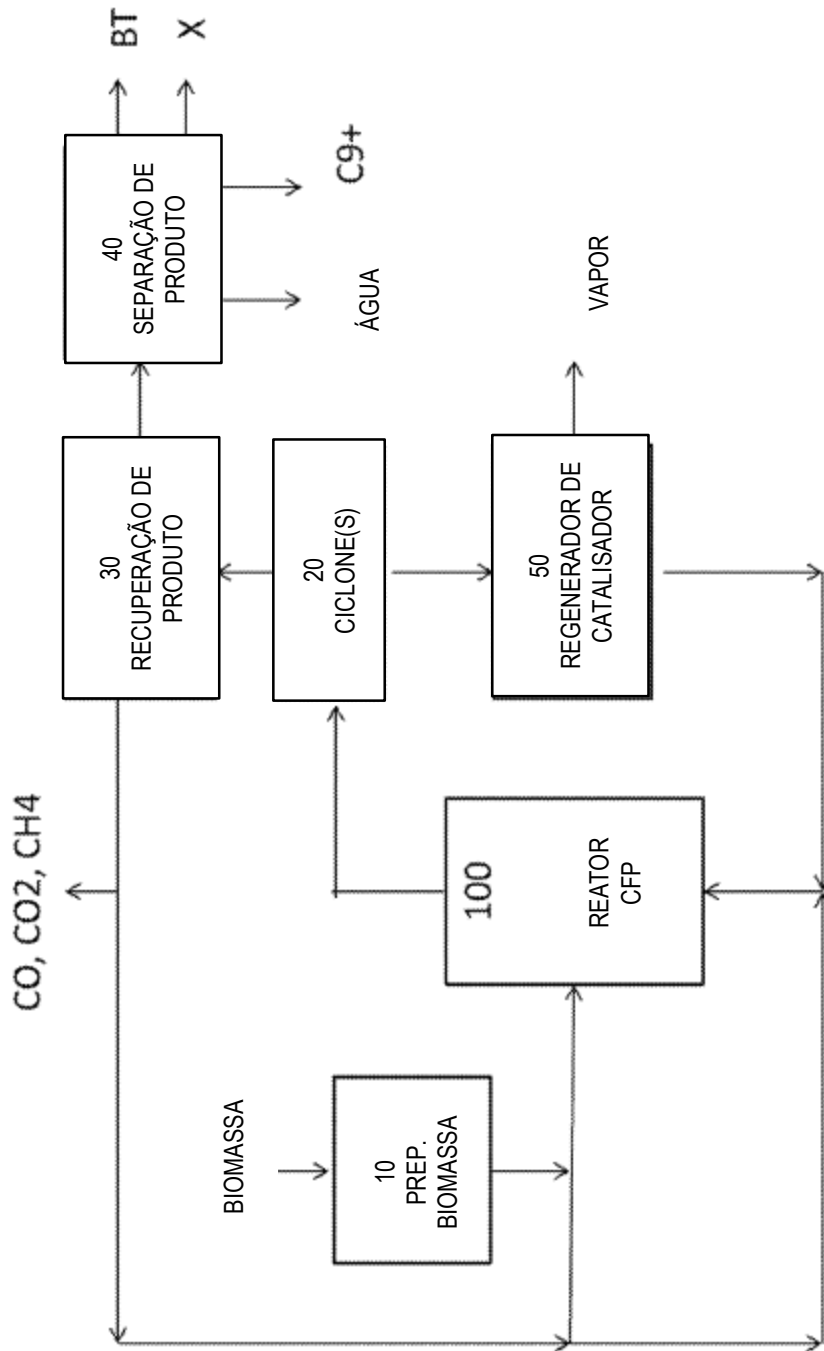


FIGURA 1

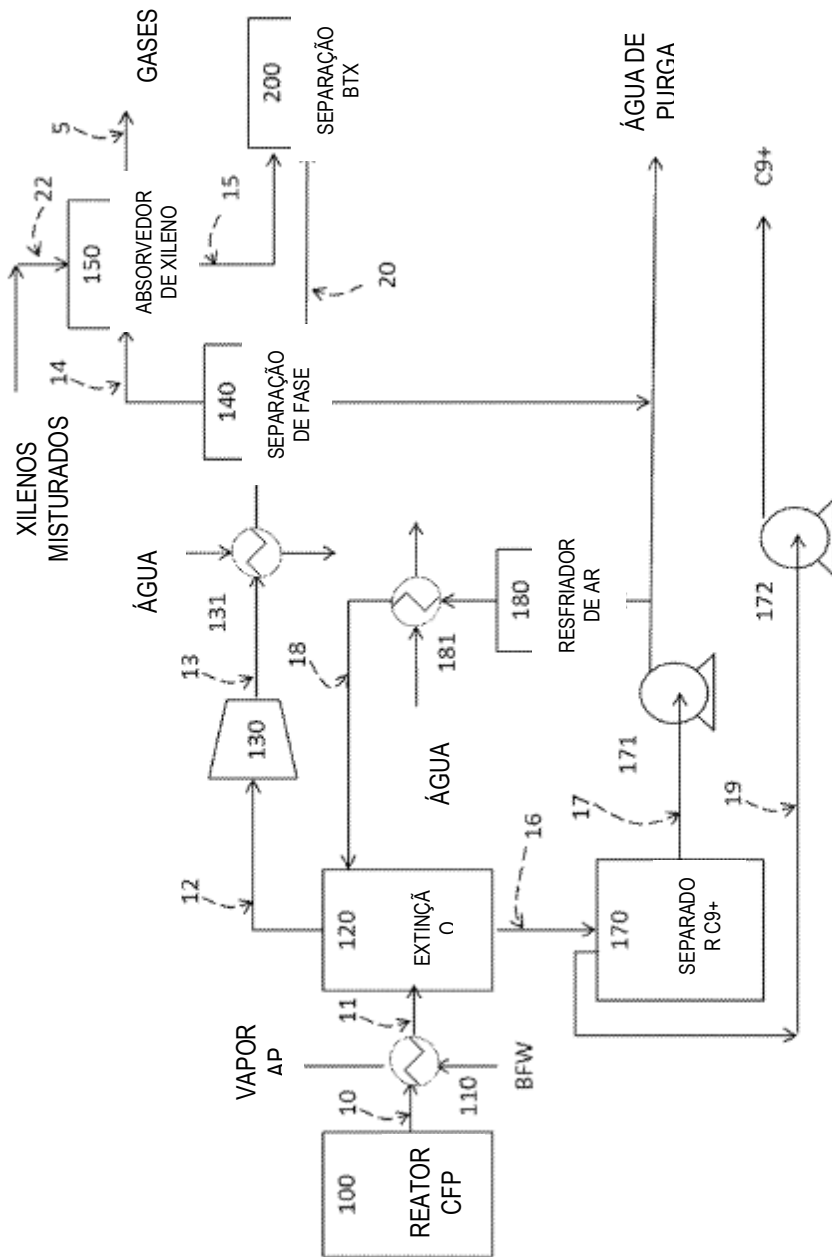


FIGURA 2

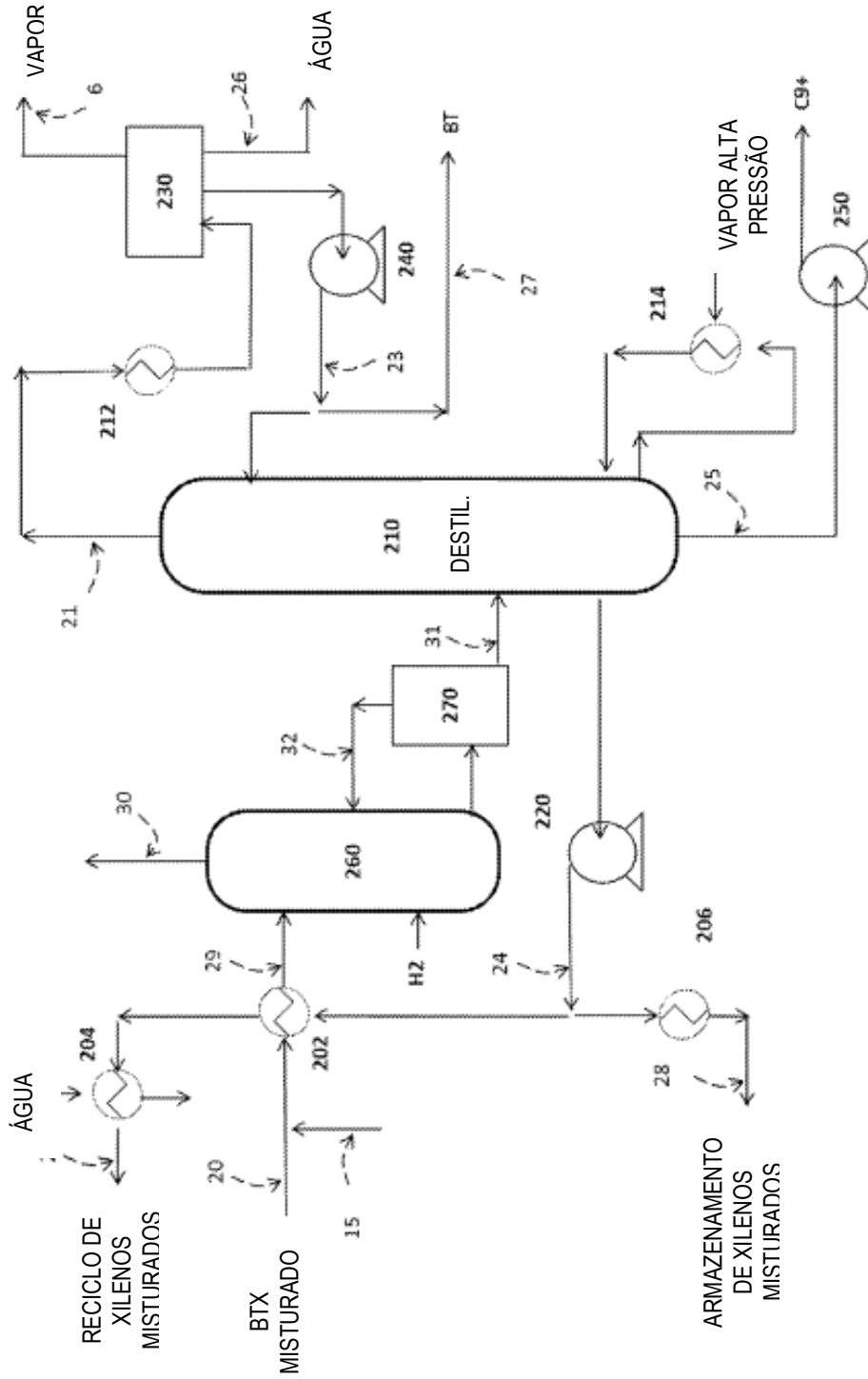


FIGURA 3