



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

**(11) BR 112014002376-0 B1**



**(22) Data do Depósito: 26/07/2012**

**(45) Data de Concessão: 02/06/2020**

---

**(54) Título:** MÉTODO PARA PROCESSAR BIOMASSA EM COMBUSTÍVEIS À BASE DE HIDROCARBONETO E MÉTODO PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE A PARTIR DE PRODUTOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA

**(51) Int.Cl.:** C02F 1/20; C02F 1/72; C10G 1/06; C10K 1/00; C01C 1/247; (...).

**(30) Prioridade Unionista:** 02/08/2011 US 13/196,645.

**(73) Titular(es):** GAS TECHNOLOGY INSTITUTE.

**(72) Inventor(es):** TERRY L. MARKER; LARRY G. FELIX; MARTIN B. LINCK; MICHAEL J. ROBERTS.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2012048345 de 26/07/2012

**(87) Publicação PCT:** WO 2013/019558 de 07/02/2013

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 30/01/2014

**(57) Resumo:** RESUMO REMOÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO COMO SULFATO DE AMÔNIO DE VAPORES DE PRODUTO DE HIDROPIRÓLISE Trata-se de um sistema e método para processar biomassa em combustíveis de hidrocarboneto que inclui processar uma biomassa em um reator de hidropirólise resultando em combustíveis de hidrocarboneto e um fluxo de vapor de processo e resfriar o fluxo de vapor de processo até uma temperatura de condensação resultando em um fluxo aquoso. O fluxo aquoso é enviado para um reator catalítico onde ele é oxidado para obter um fluxo de produto contendo amônia e sulfato de amônio. Um fluxo de vapor de produto resfriado resultante inclui vapores de processo não condensáveis compreendendo H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, amônia e sulfeto de hidrogênio.

“MÉTODO PARA PROCESSAR BIOMASSA EM COMBUSTÍVEIS À BASE DE HIDROCARBONETO E MÉTODO PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE A PARTIR DE PRODUTOS DE CONVERSÃO DE BIOMASSA”

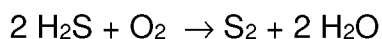
Campo da Invenção

[001]Esta invenção refere-se a um processo que remove sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) de vapores de produto saindo de um reator de hidropirólise via reação com amônia (NH<sub>3</sub>) para formar sulfeto de amônio. Em adição, o processo converte sulfeto de hidrogênio em sulfato de amônio.

Fundamentos da Invenção

[002]O processo da presente invenção refere-se à remoção de H<sub>2</sub>S dos vapores efluentes que saem de um reator de hidropirólise. Os reatores de hidropirólise são conhecidos na técnica.

[003]Comercialmente, H<sub>2</sub>S é geralmente removido de correntes de vapor via o processo Claus, em uma planta de Claus. No processo de Claus, H<sub>2</sub>S é oxidado para formar dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e então o dióxido de enxofre é reagido com mais H<sub>2</sub>S para produzir água (H<sub>2</sub>O) e enxofre elementar. A reação é:



[004]Esse processo é bem conhecido, e foi amplamente aplicado no refinamento e reforma de produtos de petróleo. Entretanto, o processo é completo, e envolve frequentemente múltiplas etapas reacionais. Ademais, o processo pode ser mais eficazmente aplicado a correntes contendo 25% ou mais de H<sub>2</sub>S, em uma base molecular. Se as correntes contendo amônia, bem como H<sub>2</sub>S, são processadas em uma planta de Claus, a amônia é oxidada junto com o H<sub>2</sub>S. Isso não é desejável, porque a amônia é um produto reacional potencialmente valioso do processo de hidropirólise.

[005]Uma porção significativa da corrente de vapor de produto a partir do reator de hidropirólise compreende vapor d'água e hidrocarbonetos com pontos de

ebulição abaixo de 21,1° C (70 graus Fahrenheit), em pressão atmosférica. O vapor de produto a partir do reator de hidropirólise precisa ser resfriado até temperatura ambiente de modo que os hidrocarbonetos líquidos sejam recuperados como uma corrente de produto separada. Quando a corrente de vapor de produto é resfriada, o vapor d'água na corrente de vapor de produto se condensa para formar água líquida, e uma fração significativa de qualquer H<sub>2</sub>S e qualquer NH<sub>3</sub> na corrente de vapor de produto transforma-se em solução na água líquida. A solução aquosa resultante então contém compostos de amônia e sulfeto.

[006]Os processos pelos quais os compostos de sulfeto solúveis em água podem ser cataliticamente reagidos com oxigênio para formar compostos de sulfato estáveis são descritos por Marinangeli e outros, Patente US. No. 5.207.927 Gillespie, Patente US. No. 5.470.486. A abordagem usada por Marinangeli e outros, envolve passar uma corrente aquosa contendo tanto composto de sulfeto quanto oxigênio sobre um catalisador de oxidação apropriado, sob condições onde o pH da solução é 9 a 12, e uma razão de oxigênio para enxofre maior do que aproximadamente 5 é mantida. A abordagem usada por Gillespie exige um pH maior do que 12 e que uma razão de oxigênio para enxofre maior do que aproximadamente 4 seja mantida. Ambas as abordagens preferem ftalocinanas de metal com Gillespie preferindo o uso de suportes de carbono. Uma corrente de produto que é substancialmente isenta de compostos de sulfeto é assim obtido, uma vez que todos os compostos de sulfeto foram convertidos em compostos de sulfato.

#### Sumário da Invenção

[007]No reator de hidropirólise do processo da presente invenção, uma matéria-prima de biomassa é convertida em uma corrente contendo o seguinte:

Hidrocarbonetos condensáveis desoxigenados (com propriedades correspondentes às da gasolina, diesel e querosene)

Vapores de hidrocarboneto não condensáveis (tal como metano, etano,

propano e butano)

Outros vapores não condensáveis ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , e hidrogênio)

Água e espécies que são solúveis em água líquida, tal como amônia ( $\text{NH}_3$ ), e sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ).

[008]O  $\text{NH}_3$  está presente na corrente de produto da hidropirólise devido à presença de nitrogênio na matéria-prima de biomassa. O nitrogênio e o enxofre na matéria-prima reagem com hidrogênio no reator de hidropirólise para formar  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$ , respectivamente.

[009]É um objetivo desta invenção fornecer um método pelo qual o sulfeto de hidrogênio pode ser removido de uma corrente de vapor de produto, produzido pela hidropirólise de biomassa. Experimentos de hidropirólise, no decorrer dos quais a biomassa foi desoxigenada e convertida em produtos incluindo hidrocarbonetos, mostraram que a corrente de vapor deixando o hidropirólizador contém vapor d'água,  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$ , em proporções que tornam esse produto exclusivamente adequado a um processo no qual o  $\text{H}_2\text{S}$  é combinado com o  $\text{NH}_3$  em uma solução aquosa, e então oxidado para formar sulfato de amônio. Esses experimentos são originais, e as concentrações de nitrogênio e enxofre na corrente de vapor são inesperadas e surpreendentes. Os experimentos são descritos em detalhes nos exemplos apresentados abaixo.

[010]De modo a executar a hidropirólise no reator de hidropirólise associado com a presente invenção, alguma parte da corrente de produto da hidropirólise a partir do reator pode ser enviada a um reformador de vapor, e ali reagida com vapor para produzir hidrogênio. Geralmente, será desejável enviar algum ou todo o vapor de hidrocarboneto não condensável, tal como metano, etano, butano, etc., para o reformador. O hidrogênio assim obtido pode então ser introduzido novamente no reator de hidropirólise, de modo que a hidropirólise possa continuar a ser executada. A necessidade por uma fonte de hidrogênio, externa ao processo de hidropirólise

associada com a presente invenção, pode assim ser reduzida ou eliminada. Nota-se que  $\text{H}_2\text{S}$  estará presente na corrente de vapor de produto a partir do processo de hidropirólise sempre que enxofre está presente na matéria-prima, e a presença do  $\text{H}_2\text{S}$  cria vários problemas.

[011]O  $\text{H}_2\text{S}$  na corrente de vapor de produto é altamente tóxico aos humanos. Em adição, o  $\text{H}_2\text{S}$  pode envenenar os catalisadores envolvidos na reforma a vapor de vapores de produto a partir do reator de hidropirólise. Ademais, o  $\text{H}_2\text{S}$  pode ser reagido com  $\text{NH}_3$  para produzir sulfeto de amônio  $((\text{NH}_4)_2\text{S})$ , e então oxidado para produzir sulfato de amônio  $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ , um produto com valor comercial considerável como um fertilizante.

[012]A presente invenção descreve um processo que permite que  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{NH}_3$  contidos no vapor de produto a partir da hidropirólise de biomassa sejam capturados em uma corrente aquosa. Os experimentos de hidropirólise de biomassa demonstraram que o processo de hidropirólise associado com a presente invenção produz uma corrente de produto que contém vapor d'água,  $\text{H}_2\text{S}$ , e  $\text{NH}_3$  em quantidades particulares que tornam possível obter as condições exigidas para remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  via a conversão em  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Substancialmente, todo o  $\text{H}_2\text{S}$  capturado na corrente aquosa é reagido com  $\text{NH}_3$  para formar  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Em adição, um excesso de  $\text{NH}_3$  não reagido é fornecido e dissolvido na corrente aquosa, de modo a aumentar o pH da corrente aquosa para aproximadamente 12 ou mais ou menos, como exigido para a subsequente conversão de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  em  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . A corrente pode então ser reagida com oxigênio em uma zona de conversão térmica não catalítica para substancialmente converter o  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  dissolvido em  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  e tiosulfato. A corrente pode ser ainda contatada com oxigênio e um catalisador de oxidação de acordo com o método descrito por Gillespie, Patente US. No. 5.470.486 ou, alternativamente, a corrente aquosa de chegada pode ser reagida com oxigênio, na presença de um catalisador apropriado, de acordo com o método descrito na

Patente US. No. 5.207.927 (Marinangeli e outros). Empregando-se qualquer tecnologia, dentro das faixas de pH, razão molar de oxigênio para enxofre, pressão, temperatura, e velocidades espaciais horárias líquidas usadas nessas patentes, uma corrente aquosa contendo  $\text{NH}_3$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  é assim obtida, e esses compostos podem então ser recuperados e vendidos como fertilizante. Uma variedade de métodos para obter sulfato de amônio a partir de uma corrente aquosa contendo sulfito de amônio e amônia dissolvida está atualmente em uso e os exemplos citados acima servem para ilustrar que as tecnologias estabelecidas existem para efetuar essa conversão.

[013]Esses compostos derivados de amônia que podem ser recuperados e vendidos como fertilizante podem ser misturados com carvão produzido por esse processo e peletizados para produzir um produto para fertilizar e modificar solos. Igualmente, esses compostos derivados de amônia produzidos por esse processo que podem ser recuperados e vendidos como fertilizante podem também ser misturados com carvão e outros nutrientes e minerais do solo essenciais e peletizados para produzir um produto para fertilizar e modificar solos. Deveria estar óbvio para um versado na técnica que esses compostos derivados de amônia que incorporam carvão e outros nutrientes do solo essenciais e minerais podem ser preparados em formulações de liberação ao longo do tempo para evitar aplicações repetitivas em um ambiente agrícola.

[014]Uma corrente de vapor de produto, a partir do qual substancialmente todo o  $\text{H}_2\text{S}$  foi removido, é também obtido. Essa corrente de vapor pode então ser manipulada de várias formas, incluindo o uso como um combustível para elevar a corrente ou direcioná-lo para um reformador a vapor.

#### Breve Descrição dos Desenhos

[015]Esses e outros objetivos e características desta invenção serão entendidos melhor a partir da seguinte descrição detalhada tomada em conjunto

com os desenhos, nos quais:

[016]A FIG. 1 mostra um fluxograma de processo de acordo com uma modalidade preferencial desta invenção, na qual o  $\text{H}_2\text{S}$  é capturado em uma corrente aquosa primária contendo  $\text{NH}_3$ , e oxidado em um reator para formar  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

[017]A FIG. 2 mostra um fluxograma de processo de acordo com uma modalidade preferencial desta invenção, no qual o  $\text{H}_2\text{S}$  que ainda resta na corrente de produto de vapor resfriado é capturado em um leito sorvente.

[018]A FIG. 3 mostra um fluxograma de processo de acordo com uma modalidade preferencial desta invenção, na qual o  $\text{H}_2\text{S}$  restante na corrente de produto de vapor resfriado é capturado e enviado para o reator de oxidação junto com a corrente aquosa primária, promovendo conversão mais completa de  $\text{H}_2\text{S}$  em  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

[019]A FIG. 4 mostra um fluxograma de processo de acordo com uma modalidade preferencial desta invenção, no qual a corrente de produto aquosa tratada, contendo água,  $\text{NH}_3$ , e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , é tratada em um extrator de gás ácido.

[020]A FIG. 5 mostra um fluxograma de processo de acordo com uma modalidade preferencial desta invenção, na qual um extrator de água ácida remove  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$  da corrente aquosa primária antes da introdução da corrente aquosa no reator de oxidação.

[021]A FIG. 6 mostra um fluxograma de processo de acordo com uma modalidade preferencial desta invenção, que incorpora tanto uma unidade de remoção de  $\text{H}_2\text{S}$ , associada com a corrente de produto de vapor resfriada, e um extrator de água ácida a montante do reator de oxidação.

#### Descrição Detalhada da Invenção

[022]As FIGs. 1 a 6 mostram várias modalidades preferenciais da presente invenção. A FIG. 1 mostra um fluxograma de processo, ilustrando a modalidade mais simples do processo da presente invenção, na qual  $\text{H}_2\text{S}$  é capturado em uma

corrente aquosa primária contendo  $\text{NH}_3$ , e oxidado em um reator para formar  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . As correntes de produto nesta modalidade incluem uma corrente de vapor resfriada compreendendo principalmente vapores de processo, e contendo algum  $\text{H}_2\text{S}$ , uma corrente líquida compreendendo principalmente hidrocarbonetos condensados, um segunda corrente de vapor compreendendo principalmente nitrogênio e oxigênio, e uma corrente aquosa tratada compreendendo principalmente água,  $\text{NH}_3$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

[023]A FIG. 1 mostra a primeira e mais elementar modalidade do processo da presente invenção. Biomassa 11 e hidrogênio 12 são introduzidos em um hidropirolisador 110, que produz um produto carbonáceo sólido 113 (chamado de carvão) e uma corrente de vapor de produto 114. O produto sólido 113 compreende principalmente resíduo carbonáceo, restante após a hidropirólise da matéria-prima de biomassa 111. A corrente de vapor de produto 114 deixa o hidropirolisador 110 (que pode compreender um único reator, ou múltiplos reatores em série) em uma temperatura que é característica de tais processos hidropirolíticos, em um mínimo, alta o bastante de modo que todos os constituintes são mantidos em um estado gasoso. Entretanto, como é característico de tais processos de conversão hidropirolítica, a temperatura pode também ser significativamente mais alta do que esse mínimo. A corrente de vapor de produto 114 compreende principalmente:

1. Hidrocarbonetos condensáveis desoxigenados (com propriedades correspondentes às da gasolina, diesel e querosene)
2. Vapores de hidrocarboneto não condensáveis (tal como metano, etano, propano e butano)
3. Outros vapores não condensáveis ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , e  $\text{H}_2$ )
4. Água e espécies que são solúveis em água líquida, tal como amônia ( $\text{NH}_3$ ), e sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ).

[024]A corrente de vapor é passada através de um condensador 120, ou



outro dispositivo, ou outro conjunto de dispositivos, onde a temperatura da corrente de vapor é reduzida para um ponto em que substancialmente todos os hidrocarbonetos condensáveis podem ser recuperados como uma corrente líquida. Nesse ponto, três fases se desenvolvem: Uma fase de vapor resfriado, uma fase de hidrocarboneto, e uma fase aquosa. A corrente de produto resfriada, contendo todas as três fases, é enviada para um separador 130, onde as três fases podem ser divididas em três correntes separadas.

[025]A corrente de produto de hidrocarboneto condensável 132 é preferencialmente recuperada nesse ponto. O  $\text{H}_2\text{S}$  que estava inicialmente na corrente de vapor de produto quente 114 é agora dividido, com algum saindo do separador na corrente de vapor resfriada 131, e algum na corrente aquosa primária 133. Um traço de  $\text{H}_2\text{S}$  pode também estar presente na corrente de hidrocarboneto líquida 132, mas a solubilidade da molécula de  $\text{H}_2\text{S}$  polar na corrente de hidrocarboneto líquida é mínima.

[026]A corrente de produto de vapor resfriada 131 deixando o separador compreende principalmente  $\text{H}_2$ , hidrocarbonetos não condensáveis,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2\text{S}$ .

[027]A corrente aquosa primária 133 deixando o separador compreende principalmente água,  $\text{NH}_3$ , e sulfeto de amônio  $((\text{NH}_4)_2\text{S})$ . O  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  nessa corrente é produzido quando o  $\text{H}_2\text{S}$  a partir da corrente de vapor entra na corrente aquosa e reage com  $\text{NH}_3$ , que está também em solução na corrente aquosa. É um objetivo desta invenção controlar o processo da invenção de tal maneira que o pH da corrente aquosa primária 133 seja aproximadamente 12, significando que a concentração de  $\text{NH}_3$  (como  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) na corrente é grande o bastante para produzir um solução fortemente básica. Isso é útil, em parte, para ajudar a estabilizar o  $\text{H}_2\text{S}$  e aumentar sua solubilidade na corrente aquosa. É também uma condição preferencial para a operação do reator de oxidação 140, onde o  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  é oxidado para produzir  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

[028]A corrente aquosa primária 133 a partir do separador 130 é então introduzida em um reator de oxidação 140, também chamado de um reator catalítico aqui. Uma corrente de ar 141 é também introduzida no reator de oxidação, em uma quantidade suficiente para fornecer aproximadamente 5 moles de oxigênio para cada mol de enxofre. Após a reação em uma temperatura e pressão apropriadas, na presença de um catalisador apropriado, e por um tempo de permanência suficiente, o  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  na corrente aquosa primária 133 é substancialmente completamente oxidado.

[029]De acordo com essa primeira modalidade do processo da presente invenção, uma corrente de produto aquosa tratada 142 é preferencialmente obtida a partir do reator de oxidação, incluindo  $\text{NH}_3$ , água líquida, e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Em adição, uma corrente de produto de gás do reator 143 é obtida a partir do reator de oxidação, consistindo principalmente de nitrogênio e oxigênio não utilizado, e contendo traços de  $\text{NH}_3$  e vapor d'água. Nota-se que, nesta primeira modalidade, uma concentração significativa de  $\text{H}_2\text{S}$  está ainda presente na corrente de vapor de produto resfriada 131 saindo da unidade separadora 130.

[030]A FIG. 2 é um fluxograma de processo, que ilustra uma modalidade do processo da presente invenção, no qual o  $\text{H}_2\text{S}$  que ainda resta na corrente de produto de vapor resfriada é capturado em um leito sorvente. Nesse caso, a remoção do  $\text{H}_2\text{S}$  restante na corrente de vapor de produto resfriada está substancialmente completa.

[031]A FIG. 2 ilustra uma segunda modalidade do processo da presente invenção. Nessa segunda modalidade, uma unidade de remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  250 foi adicionada, à jusante do separador 230. A corrente de produto de vapor resfriada primária 231 passa através da unidade de remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  250 (que pode compreender um leito sorvente, líquido de lavagem, ou outro aparelho similar). O  $\text{H}_2\text{S}$  na corrente de produto de vapor resfriada primária 231 é substancialmente

completamente removido da corrente de produto de vapor resfriada primária 231, e uma corrente de produto de vapor resfriada secundária 251 compreendendo principalmente  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , e vapores de hidrocarboneto não condensáveis é obtido. Nesta modalidade, o  $H_2S$  não é recuperado, e seria, por exemplo, descartado quando a unidade de remoção de  $H_2S$  250 é regenerada com resíduo contendo  $H_2S$  sendo apropriadamente descartado.

[032]A FIG. 3 ilustra uma terceira modalidade do processo da presente invenção. Nessa terceira modalidade, uma unidade de remoção de  $H_2S$  350 foi adicionada, à jusante do separador 330, como na segunda modalidade, descrita acima. A corrente de produto de vapor resfriada primária 331 passa através da unidade de remoção de  $H_2S$  350 (que pode compreender um leito sorvente reutilizável, purificador de amina, ou algum aparelho similar). O  $H_2S$  na corrente de produto de vapor resfriada primária 331 é substancialmente completamente removido, e uma corrente de produto de vapor resfriada secundária 351 compreendendo  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , e vapores de hidrocarboneto não condensáveis é obtida. Entretanto, nessa terceira modalidade, o  $H_2S$  é recuperado a partir da unidade de remoção de  $H_2S$  350, em uma corrente 352 compreendendo principalmente  $H_2S$  gasoso, e é enviado para o reator de oxidação 340, junto com a corrente aquosa primária 333. No reator de oxidação, a corrente de  $H_2S$  gasosa 352 é colocado em contato com a corrente aquosa primária 333 e um catalisador apropriado, e forma  $(NH_4)_2S$ , que é então oxidado para formar  $(NH_4)_2SO_4$ . Dessa forma, uma corrente de vapor de produto resfriada secundária 351, contendo somente quantidades traço de  $H_2S$ , e compreendendo principalmente  $H_2$ , hidrocarbonetos não condensáveis,  $CO_2$ , e  $CO$ , é obtido. Em adição, a conversão total de  $H_2S$  é aumentada, e é maior do que na primeira modalidade do processo da presente invenção, descrita acima.

[033]A FIG. 4 ilustra uma quarta modalidade do processo da presente

invenção. Amônia ( $\text{NH}_3$ ) é um produto potencialmente valioso, e é separado da corrente aquosa tratada primária 442 deixando o reator de oxidação 440 em um extrator de água ácida 460 nessa quarta modalidade do processo da presente invenção. Essa abordagem permite que uma corrente gasosa 461 compreendendo principalmente  $\text{NH}_3$  a ser recuperada, enquanto a água e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  são recuperados separadamente a partir do extrator de água ácida em uma corrente aquosa tratada secundária 462.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  é altamente solúvel em água, e a solução aquosa de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  tem potencial valor como um fertilizante agrícola. Se desejado, essa solução pode ser concentrada por aquecimento adicional da corrente aquosa tratada secundária 462, que poderia expulsar alguma ou toda a água na corrente.

[034]A FIG. 5 ilustra uma quinta modalidade do processo da presente invenção. Essa modalidade caracteriza um extrator de água ácida 560 a montante do reator de oxidação 540, que aceita a corrente aquosa primária 533 a partir do separador. Água,  $\text{NH}_3$ , e  $\text{H}_2\text{S}$ , e qualquer  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  formados pela reação de  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$ , são removidos no extrator de água ácida 560, e deixam o extrator de água ácida como uma corrente gasosa 562. Uma corrente de água líquida purificada 561 é assim produzida. Essa corrente de água purificada 561 está então disponível como uma corrente de produto. Se desejado, uma parte dessa corrente de água purificada 561 pode ser colocado novamente em contato com a corrente gasosa 562 de  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$  a partir do extrator de água ácida. Nesse caso,  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$  voltam para solução nessa parte da corrente de água líquida 561, formando  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , e essa solução é então introduzida no reator de oxidação 540, para conversão em  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Entretanto, preferencialmente a corrente de água purificada não é colocada novamente em contato com a corrente gasosa 562 e preferencialmente, a corrente 562 é resfriado à medida que necessário de modo que a água na corrente é condensada e o  $\text{NH}_3$  e o  $\text{H}_2\text{S}$  nessa corrente voltam para solução formando  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , e essa solução é então introduzida no reator de oxidação 540, para conversão em

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Essa abordagem torna uma corrente de água purificada 561 disponível, e cria uma corrente tratada concentrada 542 de água,  $\text{NH}_3$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  na saída do reator de oxidação 540.

[035]A FIG. 6 ilustra uma sexta modalidade do processo da presente invenção. Essa modalidade caracteriza um extrator de água ácida 660 a montante do reator de oxidação 640, que aceita a corrente aquosa primária 633 a partir do separador 630. Ela também caracteriza uma unidade de remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  650 à jusante do separador 630, como na terceira modalidade descrita acima. A corrente de produto de vapor resfriada primária 631 passa através da unidade de remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  650 (que pode compreender um leito sorvente, purificador de amina, ou algum aparelho similar). O  $\text{H}_2\text{S}$  na corrente de produto de vapor resfriada primária 631 é substancialmente completamente removido e uma corrente de vapor de produto resfriada secundária 651 compreendendo principalmente  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e vapores de hidrocarboneto não condensáveis é obtida. Como na terceira modalidade, o  $\text{H}_2\text{S}$  é recuperado, em uma corrente 652 compreendendo principalmente  $\text{H}_2\text{S}$ , e é enviado para o reator de oxidação 640.

[036]Como descrito aqui acima na descrição da quinta modalidade,  $\text{NH}_3$  dissolvido e  $\text{H}_2\text{S}$ , e qualquer  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  formado pela reação de  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$ , é expulso da corrente aquosa primária 633 no extrator de água ácida 660. Água,  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$ , e qualquer  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  formado pela reação de  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$ , são removidos no extrator de água ácida 660, e deixam o extrator de água ácida como uma corrente gasosa 662. Uma corrente de água purificada 661 é assim produzida. Essa corrente de água purificada 661 está então disponível como uma corrente de produto. Se desejado, uma parte desse corrente de água purificada 661 pode ser colocada novamente em contato com a corrente gasosa 662 de  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$  a partir do extrator de água ácida. Nesse caso,  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$  voltam para solução nessa parte da corrente de água líquida 661, formando  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , e essa solução é então introduzida no reator de oxidação

640, para conversão em  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Entretanto, preferencialmente a corrente de vapor purificada não é colocada novamente em contato com a corrente gasosa 662 e preferencialmente, a corrente 662 é resfriada à medida que necessário de modo que a água na corrente é condensada e o  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$  nessa corrente voltam para solução formando  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , e essa solução é então introduzida no reator de oxidação 640, para conversão em  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Essa abordagem torna uma corrente de água purificada 661 disponível, e cria uma corrente tratada concentrada 642 de água,  $\text{NH}_3$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  na saída do reator de oxidação 540. A corrente 652 de  $\text{H}_2\text{S}$  recuperada a partir da unidade de remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  é também introduzida no reator de oxidação.

[037]Essa sexta modalidade do processo da presente invenção torna uma corrente de água purificada 661 disponível, e cria uma corrente tratada concentrada 642 de água,  $\text{NH}_3$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  na saída do reator de oxidação 640. Ela também fornece uma corrente secundária de produto de vapor resfriado 651 que pode conter concentrações menores de  $\text{H}_2\text{S}$ , e promove alta conversão total de  $\text{H}_2\text{S}$  em um produto  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

[038]O carvão produzido a partir da hidropirólise de biomassa (biomassa à base de terra e água, resíduos de processos utilizando esses materiais), bem como plásticos derivados de biomassa ou petróleo revelou-se um material carbonáceo essencialmente inerte, isento de contaminantes de hidrocarboneto que são tóxicos a humanos ou plantas. É uma intenção desta invenção combinar o carvão produzido a partir da hidropirólise de biomassa ou plástico com o sulfato de amônio recuperado a partir desse processo para produzir um produto de fertilizante agrícola, como um material em pó, granulado ou peletizado que pode tanto melhorar a qualidade do solo para uso como um substrato agrícola quanto fornecer um componente fertilizante para a substância de biomassa lignocelulósica.

### Exemplos

[039]Uma amostra de madeira com propriedades representativas da maior

parte das espécies de madeira foi submetida à hidropirólise. A composição elementar da madeira é apresentada na Tabela A abaixo. A composição é apresentada tanto uma base geral (que inclui umidade e cinzas na matéria-prima) e em uma base isenta de umidade e cinzas (MAF). Como se pode ver na Tabela A, quantidades pequenas, mas significativas de nitrogênio e enxofre estavam presentes na madeira.

[040]O rendimento de produtos de hidropirólise, obtidos na corrente de vapor deixando o hidropirolisador experimental, é dado na Tabela B. Nem todo o nitrogênio e o enxofre inicialmente presente na madeira é por fim encontrado na corrente de vapor a partir do hidropirolisador. Algum do enxofre e algum do nitrogênio são quimicamente ligados na corrente de produto sólido (compreendendo carvão e cinzas) a partir do hidropirolisador. Entretanto, o experimento demonstrou que o rendimento de  $\text{NH}_3$  na corrente de vapor de produto primário constituiu 0,18% da massa da matéria-prima, em uma base MAF. O rendimento de  $\text{H}_2\text{S}$  constituiu 0,05% da massa da matéria-prima, em uma base MAF. Nota-se que as massas totais na Tabela B adicionam até 104,83%. Isso é devido ao fato de que uma dada quantidade de madeira isenta de umidade e cinzas reage com hidrogênio no processo de hidropirólise, e os produtos resultantes têm uma maior massa total do que a madeira que foi reagida.

[041]Como um exemplo, assume-se que um quilograma de madeira isenta de umidade e cinzas é submetido à hidropirólise. Nesse caso, a corrente de vapor contém 1,8 gramas de  $\text{NH}_3$  e 0,5 gramas de  $\text{H}_2\text{S}$ . Devido as massas molares diferentes de  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$ , isso é igual a 0,106 moles de  $\text{NH}_3$  e 0,014 moles de  $\text{H}_2\text{S}$ . A razão molar de  $\text{NH}_3$  para  $\text{H}_2\text{S}$  é então 7,4 para 1. De modo a formar  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  em uma solução aquosa, dois moles de  $\text{NH}_3$  são exigidos para cada mol de  $\text{H}_2\text{S}$ . As quantidades relativas de  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$  na corrente de vapor deixando o reator de hidropirólise são mais do que adequadas para reagir todo o  $\text{H}_2\text{S}$  na corrente com

$\text{NH}_3$ , e produzir uma solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .

[042]Ademais, a interação com hidrogênio no processo de hidropirólise converte uma fração significativa do oxigênio na madeira seca isenta de cinzas em vapor d'água na corrente de vapor deixando o processo de hidropirólise. Mesmo se a matéria-prima estiver completamente seca, há ainda uma formação significativa de água durante a hidropirólise da matéria-prima de madeira, e a quantidade de água produzida é suficiente para substancialmente e completamente dissolver todo o  $\text{NH}_3$  e o  $\text{H}_2\text{S}$  presente na corrente de vapor de produto da hidropirólise.

[043]Enquanto todo ou quase todo o  $\text{NH}_3$  deixando o reator de hidropirólise por fim volta para solução na corrente aquosa primária, a solubilidade de  $\text{H}_2\text{S}$  em soluções aquosas depende de uma variedade de fatores, tal como temperatura, pressão e pH da solução. O  $\text{NH}_3$  em solução na corrente aquosa primária tornará a solução alcalina, e isso aumentará significativamente a solubilidade de  $\text{H}_2\text{S}$  na solução aquosa alcalina.  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{NH}_3$  reagem espontaneamente em solução aquosa para formar  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , apesar do sulfeto poder estar presente em uma forma dissociada. Entretanto, nem todo o  $\text{H}_2\text{S}$  na corrente de vapor de produto é provável de entrar na corrente aquosa primária quando os vapores de processo são resfriados. Uma corrente de vapor resfriada, contendo uma concentração significativa de  $\text{H}_2\text{S}$ , é ainda provável de resultar na prática. As várias modalidades do processo da presente invenção, descritas acima, fornecem meios pelos quais essa concentração restante de  $\text{H}_2\text{S}$  pode ser removida da corrente de vapor resfriado, e, por fim, reagida com  $\text{NH}_3$  e oxigênio para formar  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

[044]Na prática real, a matéria-prima de biomassa conduzida para o hidropirolisador também conterà alguma umidade, de modo que a quantidade real de vapor d'água na corrente de vapor aquecida a partir do hidropirolisador conterà significativamente mais água do que seria o caso se a matéria-prima fosse muito seca. Esse fenômeno ajuda na remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  da corrente de vapor resfriada, uma



vez que as concentrações de  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$  na corrente aquosa primária serão ainda menores do que seriam se a matéria-prima fosse completamente seca, significando que mais  $\text{H}_2\text{S}$  pode ser extraído da corrente de vapor resfriada no condensador e separador das modalidades do processo da presente invenção, descritas aqui acima. A solubilidade de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  em água é muito alta, e as soluções de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  contendo até 52% em massa de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  parecem estar comercialmente disponíveis.

Madeira	Composição Inicial	Composição Inicial, Base MAF
% C (MF)	47,6	50,2
% H (MF)	5,7	6,0
% O (MF)	41,2	43,5
% N (MF)	0,2	0,2
% S (MF)	0,1	0,1
% cinzas (MF)	1,1	
% umidade	4,3	

Tabela A. Composição de matéria-prima de madeira

Rendimento do produto de vapor quente da hidropirólise de madeira (base MAF):	% em peso
Gasolina	16
Diesel	10
Carvão	13
Água	36
CO	8,4
CO <sub>2</sub>	8,4
C1-C3	12,8
H <sub>2</sub> S	0,05
NH <sub>3</sub>	0,18

Tabela B. Rendimento de produtos de vapor quente a partir da hidropirólise

de madeira, em uma base isenta de umidade e de cinzas (MAF)

[045]Nem toda biomassa é equivalente, e uma segunda matéria-prima, que difere significativamente da madeira em termos de propriedades mecânicas, ciclo de crescimento, e composição, foi também testada. Essa matéria-prima foi palha de milho. A palha de milho inclui resíduos de caules e cascas de milho, deixados após as partes nutrientes da planta terem sido colhidas. A amostra examinada foi típica da maior parte dos tipos de palha de milho gerados durante a colheita do milho. A composição da amostra de palha de milho é apresentada tanto em uma base geral (que inclui umidade e cinzas na matéria-prima) e em uma base isenta de umidade e cinzas (MAF) na Tabela C. Como se pode ver na Tabela C, quantidades pequenas, mas significativas de nitrogênio e enxofre estavam presentes na palha de milho, como foi o caso com a matéria-prima de madeira. Como se pode ver a partir da Tabela, a amostra de palha de milho continha muito mais cinzas e umidade do que a amostra de madeira.

[046]Como com a matéria-prima de madeira, a razão entre sulfeto de hidrogênio e amônia no vapor de produto quente deixando o processo de hidropirólise da palha de milho é muito importante. A composição de vapor de produto da hidropirólise de palha de milho revelou-se muito similar com a da madeira, em uma base MAF. Os valores relevantes são mostrados na Tabela D. Uma diferença significativa entre as Tabelas B e D refere-se às concentrações de  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$  no vapor de produto. A razão molar de  $\text{NH}_3$  para  $\text{H}_2\text{S}$  no vapor de produto, no caso de palha de milho, é 15,2. Novamente, há  $\text{NH}_3$  mais do que suficiente presente para reagir com o  $\text{H}_2\text{S}$  na corrente de vapor de produto e formar sulfeto de amônio. Como com o caso com madeira, há água mais do que suficiente formada, durante a hidropirólise da palha de milho, para dissolver completamente qualquer sulfeto de amônio, e carregá-lo em solução através do processo da presente invenção. Nota-se que as massas totais na Tabela D adicionam até 106%.

Isso ocorre devido ao fato de que uma dada quantidade de palha de milho, isenta de umidade e cinzas, reage com hidrogênio no processo de hidropirólise, e os produtos resultantes têm uma massa total maior do que a matéria-prima que foi reagida.

Palha de milho	Composição Inicial	Composição Inicial, base MAF
% C (MF)	38,0	50,7
% H (MF)	4,8	6,4
% O (MF)	31,2	41,6
% N (MF)	0,9	1,2
% S (MF)	0,1	0,2
% cinzas (MF)	8,3	
% umidade	20,0	

Tabela C. Composição de amostra de palha de milho típica

Rendimento do produto de vapor quente da hidropirólise de palha de milho (base MAF):	% em peso
Gasolina	15
Diesel	9
Carvão	15
Água	36
CO	8,4
CO <sub>2</sub>	8,4
C1-C3	13,8
H <sub>2</sub> S	0,12
NH <sub>3</sub>	0,92

Tabela D. Composição de vapor efluente, hidropirólise de palha de milho típica, em base MAF

[047] Enquanto na especificação anterior, esta invenção foi descrita em relação a certas modalidades preferenciais dessa, e muitos detalhes foram

apresentados com propósito de ilustração, está claro para os versados na técnica que a invenção está suscetível a modalidades adicionais e que certos detalhes descritos aqui podem ser variados consideravelmente sem abandonar os princípios básicos da invenção.

### REIVINDICAÇÕES

1. Método para processar biomassa em combustíveis à base de hidrocarboneto **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

processar uma biomassa em um reator de hidropirólise resultando em uma corrente de vapor de processo compreendendo hidrocarboneto e carvão;

resfriar a corrente de vapor de processo para uma temperatura de condensação resultando em uma corrente aquosa compreendendo amônia e sulfeto de amônio, uma corrente de hidrocarboneto líquido e uma corrente de vapor de produto resfriado compreendendo  $H_2$ , hidrocarbonetos não condensáveis,  $CO$ ,  $CO_2$  e sulfeto de hidrogênio;

enviar a corrente aquosa para um reator catalítico;

injetar ar no reator catalítico para obter uma corrente de produto aquosa contendo amônia e sulfato de amônio.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende:

manter a corrente aquosa compreendendo sulfeto de amônio a um pH de aproximadamente 9 a 12 ao dito reator catalítico, no qual o dito ar é injetado a uma razão maior que 5 átomos de oxigênio para cada átomo de enxofre na corrente aquosa.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende:

remover sulfeto de hidrogênio da corrente de vapor de produto resfriado.

4. Método, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende:

enviar o sulfeto de hidrogênio, removido da corrente de vapor de produto resfriado, ao reator catalítico, junto com a corrente aquosa compreendendo amônia e sulfeto de amônio, para reagir com a amônia presente na corrente aquosa e para

formar sulfeto de amônio adicional para conversão para sulfato de amônio no reator catalítico, resultando, assim, em uma alta conversão total de sulfeto de hidrogênio em sulfato de amônio.

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende:

tratar a corrente de produto aquosa que deixa o reator catalítico com um extrator de água ácida, resultando em uma corrente gasosa compreendendo principalmente amônia e uma corrente aquosa compreendendo principalmente água e sulfato de amônio.

6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende:

remover o sulfeto de hidrogênio da corrente de vapor de produto resfriado, resultante em uma corrente de vapor de produto resfriado secundária, contendo de pouco a nenhum sulfeto de hidrogênio.

7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende:

combinar o dito carvão do reator de hidropirólise com sulfato de amônio recuperado a partir da dita corrente de produto aquosa.

8. Método, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende:

peletizar o dito carvão, combinado com o dito sulfato de amônio, para criar um nutriente densificado que também é um modificador de solo.

9. Método, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito nutriente densificado compreende adicionalmente fertilizantes agrícolas.

10. Método para remoção de enxofre a partir de produtos de conversão de biomassa **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

processar a biomassa em um reator de hidropirólise, resultando em carvão e

uma corrente de vapor de processo aquecida contendo hidrogênio, vapor de água, vapores de hidrocarboneto condensáveis, vapores de hidrocarboneto não condensáveis, monóxido de carbono e dióxido de carbono;

resfriar a corrente de vapor de processo aquecida para separar: uma corrente de hidrocarboneto líquida, uma corrente aquosa contendo água, amônia e sulfeto de amônio, e uma corrente de vapor de produto resfriado compreendendo  $H_2$ , hidrocarbonetos não condensáveis,  $CO$ ,  $CO_2$  e sulfeto de amônio;

o método ainda compreendendo:

tratar a corrente aquosa com um extrator de água ácida, resultando em uma corrente de água líquida purificada e uma solução compreendendo sulfeto de amônio;

envia a solução compreendendo sulfeto de amônio a um reator catalítico, oxidando, assim, o sulfeto de amônio sobre um catalisador para sulfato de amônio;

obter uma corrente de produto aquoso compreendendo sulfato de amônio;

evaporar água em excesso da corrente de produto aquosa contendo sulfato de amônio, resultando em vapor e um concentrado de sulfato de amônio;

resfriar o concentrado de sulfato de amônio para precipitar o sulfato de amônio como sulfato de amônio cristalizado; e

filtrar o sulfato de amônio cristalizado.

11. Método, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende a etapa de:

extrair amônia da corrente de produto aquosa compreendendo sulfato de amônio para criar uma corrente purificada separada de amônia gasosa.

12. Método, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende a etapa de:

introduzir a corrente de produto aquosa compreendendo sulfato de amônio em uma caldeira, resultando no dito concentrado de sulfato de amônio e no dito

vapor.

13. Método, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende:

recombinar uma porção da corrente de água líquida purificada com a solução compreendendo sulfeto de amônio antes da oxidação no reator catalítico.

14. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 a 13, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende a etapa de:

enviar o vapor da etapa de evaporação através de um leito de guarda para remover traços de  $H_2S$  do vapor.

15. Método, de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADO** pelo fato de que adicionalmente compreende a etapa de:

enviar o vapor que passa do leito de guarda para um reformador de vapor.

16. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 a 15, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador é ftalocinana de cobalto monossulfonada.



FIG. 1

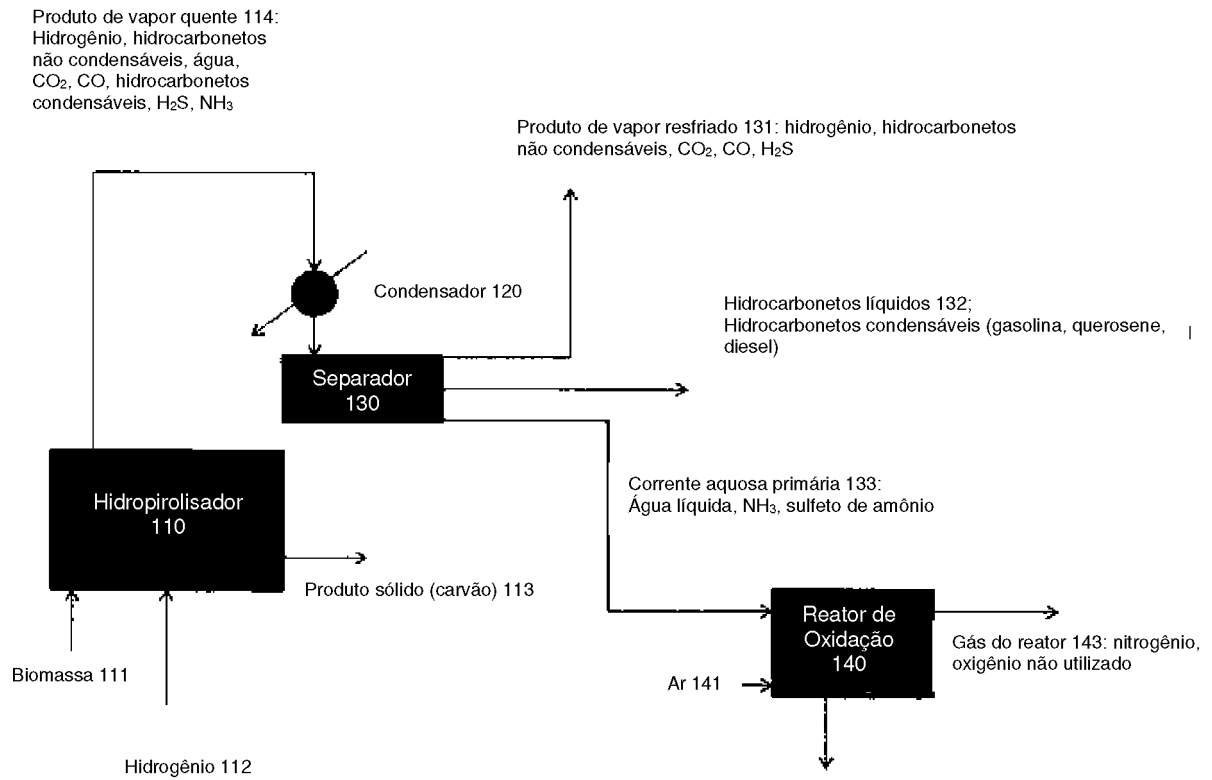


FIG. 2

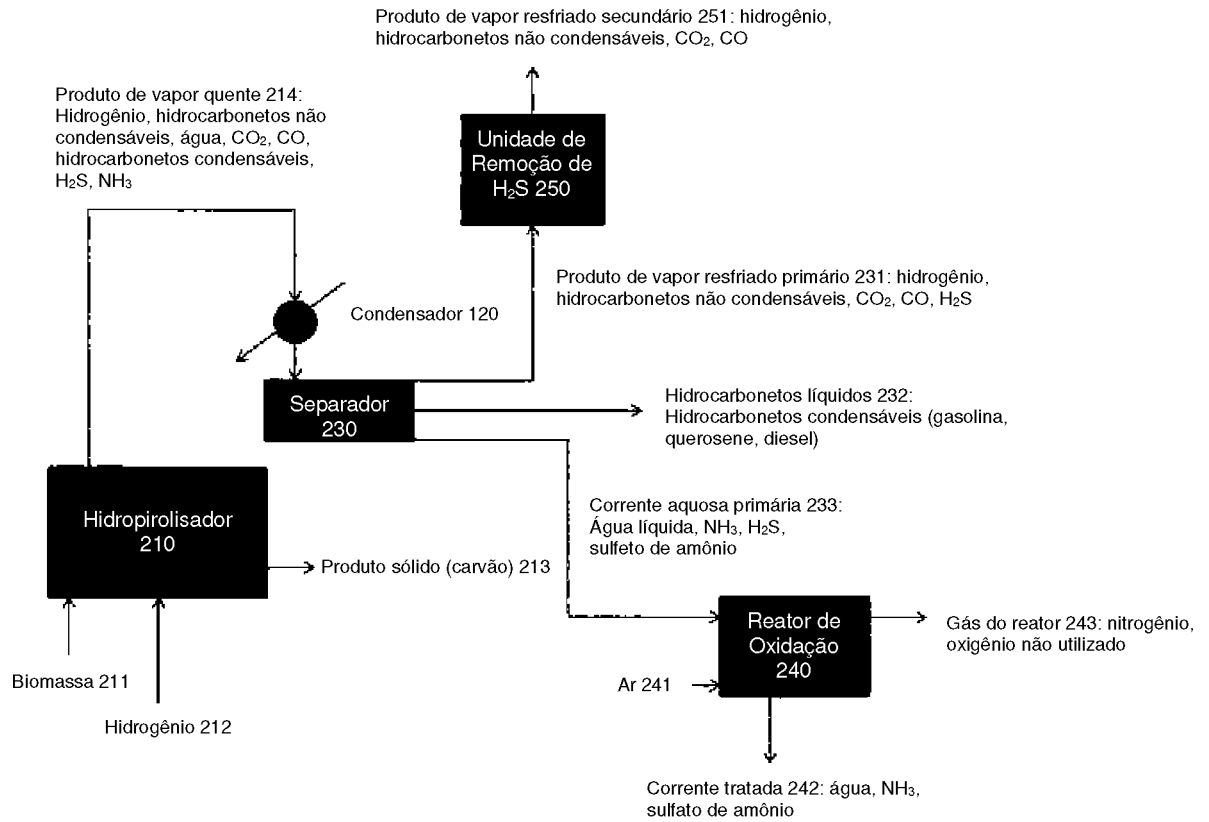


FIG. 3

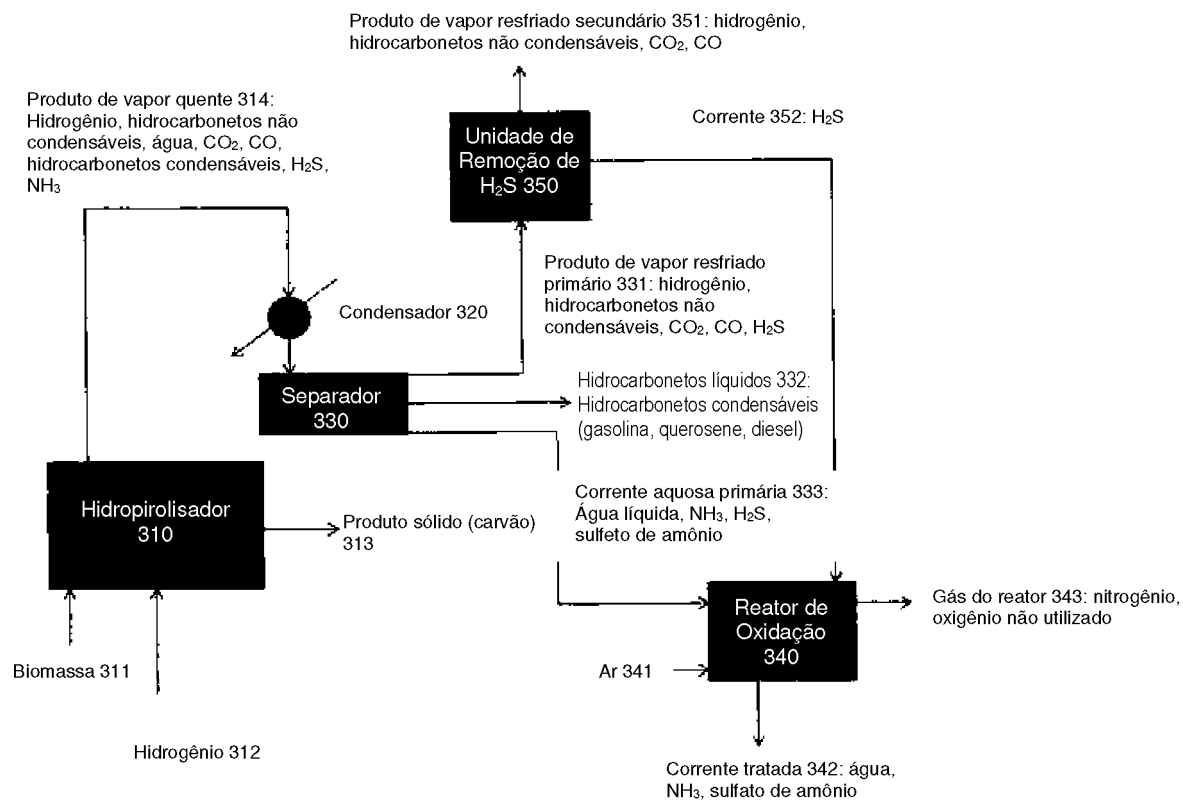


FIG. 4

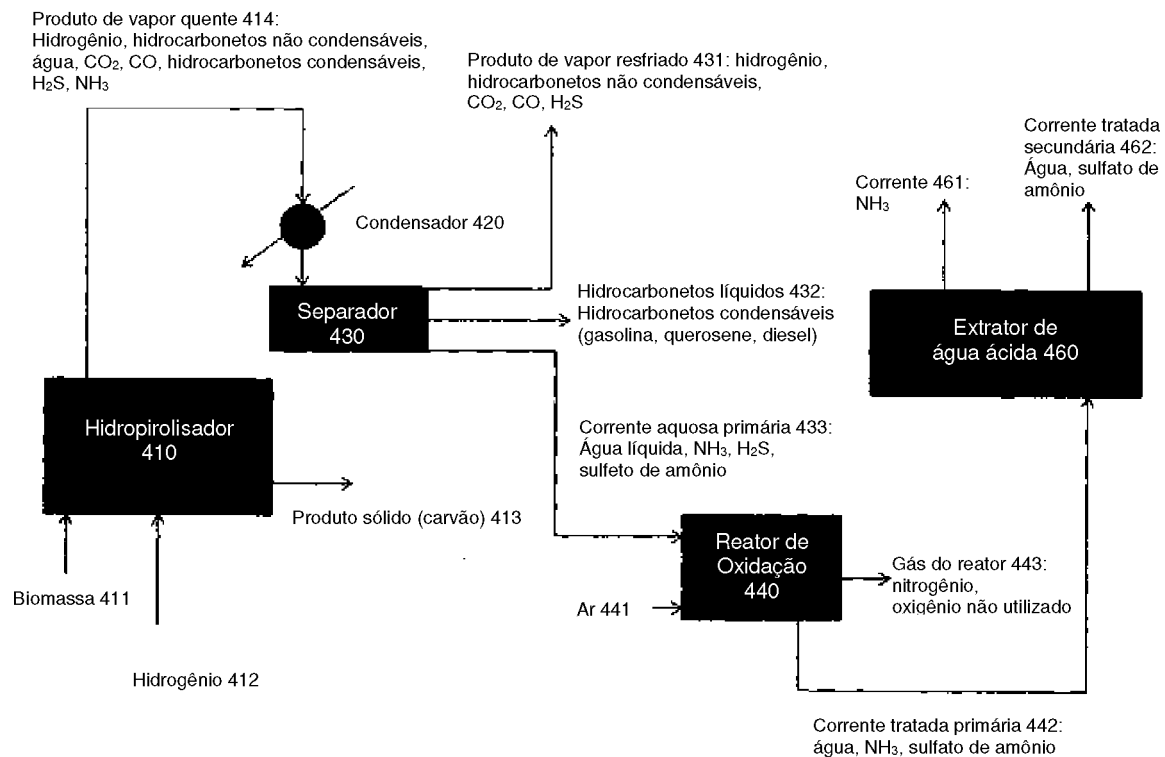


FIG. 5

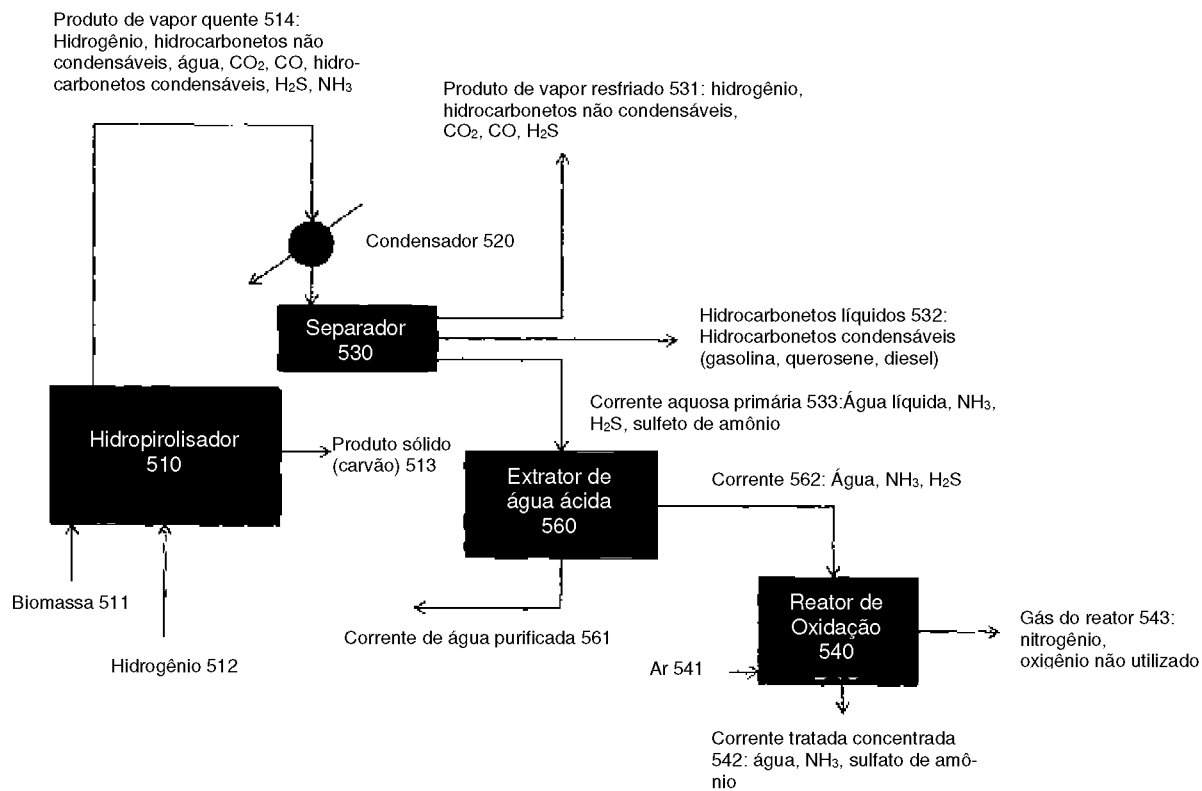


FIG. 6

