



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

(21) PI 0717116-1 A2

(62) Data de Depósito do Pedido Original:
PI0621691 - 19/12/2006

(22) Data de Depósito: 25/09/2007

(43) Data da Publicação: 15/10/2013
(RPI 2232)



(51) Int.Cl.:
C07C 1/00
C07C 4/00

(54) Título: PROCESSO PARA TRATAR DE LIGNINA
OU RESÍDUO CELULÓSICO

(30) Prioridade Unionista: 26/09/2006 US 11/535274

(73) Titular(es): UOP LLC

(72) Inventor(es): John A. Petri, Terry L. Marker

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & Cia

(86) Pedido Internacional: PCT US2007079392 de
25/09/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/039756de
03/04/2008

(57) Resumo: MÉTODO E APARELHO PARA TRANSMITIR DADOS. Uma implementação fornece um transmissor que separa porções sequenciais de dados em um primeiro conjunto de dados por intervalos de tempo permitindo um modo de economia de energia (1005). O transmissor transmite as porções sequenciais de dados separadas por respectivos intervalos de tempo tendo comprimentos configurados para permitir um receptor entrar e sair de um modo de economia de energia entre as porções de dados de recepção sequencialmente transmitidas do primeiro conjunto de dados (1010). O transmissor separa as porções sequenciais de dados em um segundo conjunto por intervalos de tempo que não são de comprimento suficiente para permitir um receptor entrar e sair de um modo de economia de energia durante os intervalos de tempo (1015). O segundo conjunto de dados é depois transmitido (1020).

“PROCESSO PARA TRATAR DE LIGNINA OU RESÍDUO CELULÓSICO”

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

As fontes de energia renováveis são de importância crescente.

5 Elas são um meio de reduzir a dependência do óleo importado e fornecem um substituto para os combustíveis fósseis. Igualmente, os recursos renováveis podem levar em conta constituintes químicos básicos a serem usados em outras indústrias, tais como os monômeros químicos para a produção de plásticos. A biomassa é um recurso renovável que pode prover algumas das
10 necessidades quanto a fontes de produtos químicos e combustíveis.

A biomassa inclui, sem limitar, partes das plantas, frutas, vegetais, resíduos do processamento das plantas, lascas de madeira, palhas, grãos, gramíneas, milho, palha de milho, ervas daninhas, plantas aquáticas, feno, papel, produtos de papel, papel reciclado e produtos de papel reciclado,
15 e qualquer material biológico contendo celulose ou material de origem biológica. A economia depende da capacidade de produzir grandes quantidades de biomassa em terra marginal ou em um ambiente aquático em que existam poucos ou nenhum de outros usos econômicos de competição significativa dessa terra ou ambiente aquático. Além disso, a economia pode
20 também depender da disposição da biomassa que deve normalmente ser colocada em um aterro sanitário, por esse meio criando alguma economia de compensação.

O desenvolvimento, a coleta e o processamento da biomassa em um ambiente aquático fornece um espaço em que existe abundância de luz
25 solar e de nutrientes enquanto não prejudica utilizações alternativas mais produtivas. Além disso, a biomassa contribui para a remoção do dióxido de carbono da atmosfera conforme se desenvolva a biomassa. O uso da biomassa pode ser um processo para reciclar o carbono atmosférico, ao mesmo tempo em que produz combustíveis e precursores químicos. A biomassa, quando

aquecida em um ambiente com baixo teor ou nenhum oxigênio, gera um produto líquido conhecido como óleo de pirólise.

É difícil e não econômico usar o óleo de pirólise diretamente. Deve ser útil extrair combustíveis sem ter de decompor por pirólise a biomassa através de novos e melhorados processos e produzir combustíveis que funcionem com motores que são presentemente distribuídos ao redor do mundo sem requerer a melhora daqueles motores.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A invenção fornece um processo para produzir produtos de alta produção relacionados à nafta e ao diesel, a partir da biomassa. A biomassa é misturada com um fluido para formar uma pasta fluida. A pasta fluida é colocada em contato com um catalisador sob uma atmosfera rica em hidrogênio em condições de reação por meio das quais venha a gerar uma corrente de mistura de reação. A corrente de mistura de reação compreende líquidos de hidrocarboneto na faixa de ebulição da nafta e na faixa de ebulição do diesel. A reação é realizada em condições de hidrocraqueamento brando e hidrotratamento branco, em que a temperatura do reator é de 300 °C e 450 °C, e sob pressão de 3,4 MPa (500 psig) a 14 MPa (2000 psig).

Outros objetos, vantagens e aplicações da presente invenção se tornarão evidentes àqueles habilitados na técnica após uma descrição detalhada da invenção.

BREVE DESCRIÇÃO DO DESENHO

A Figura é esquemática do processo para a presente invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Em geral, o tratamento da biomassa para fins de energia compreende aquecer, ou esfriar, a biomassa para gerar um gás, ou líquido, p que é subsequentemente tratado para ser utilizável como um combustível. O aquecimento, ou pirólise, da biomassa gera um produto de pirólise que pode ser subsequentemente processado. O aquecimento se dá em uma atmosfera

com pouco ou nenhum oxigênio para impedir a combustão, e a finalidade desta pirólise é decompor as moléculas maiores. As condições sob as quais o óleo de pirólise é formado podem também favorecer as reações de condensação, formando aromáticos de múltiplos anéis e coque, bem como produzindo um produto com um alto teor de água. Os aromáticos de múltiplos anéis são difíceis de processar e o coque representa uma perda de produção de líquido. Outros métodos de processar as biomassas incluem a combustão parcial para produzir um gás frequentemente rico em dióxido de carbono e monóxido de carbono, para subsequente processamento.

A conversão direta da lignina em aromáticos e naftalenos em uma única etapa é um melhor processo, porque ele evita as reações de degradação térmica. As reações de degradação térmica pode levar a aromáticos de anéis condensados e polímeros, os quais são componentes indesejáveis para os combustíveis de gasolina ou diesel. Este processo craqueia diretamente a lignina nos resíduos celulósicos sem ter de sofrer pirólise primeiro e subsequente separação da lignina pirolítica dos outros produtos de pirólise.

Uma vantagem com o processo da invenção é não existir nenhuma necessidade de submeter à pirólise os resíduos celulósicos antes do processamento. Isto evita a construção de unidade de pirólise, e produzirá produtos quase exclusivamente nas faixas do ponto de ebulição da nafta, que são produtos preferidos com base na estrutura molecular dos resíduos celulósicos.

A invenção compreende misturar os resíduos celulósicos, ou a lignina, com um carreador fluido para formar uma pasta fluida. O fluido é usado para ajudar a manter em suspensão a lignina e facilitar o contato entre a lignina e o catalisador. É preferível que o fluido umedeça o catalisador e ajude a carregar a lignina, ou porções da lignina nos poros do catalisador e seja um bom carreador para o hidrogênio para a reação do processo. O processo, como

mostrado na Figura, tem a pasta fluida 10 passada para um reator 20 e pressurizada com um gás contendo hidrogênio 30. Preferivelmente, o gás contendo hidrogênio é uma corrente de hidrogênio gasoso. A mistura de reação inclui um catalisador, e produz fluidos na faixa de ebulição da nafta 5 úteis para misturar com gasolina, ou que serão ainda processados para aumentar o conteúdo de aromáticos dos fluidos da faixa de ebulição da nafta. O reator 20 pode ser um reator de leito em pasta fluida, um reator de leito fluido, ou qualquer reator que facilite o contato entre a lignina e o catalisador no reator. Os fluidos da faixa de ebulição da nafta são separados da mistura de 10 reação para produzir uma corrente do produto 40 e uma corrente de reciclo 50. A corrente do produto pode ser extraída como um vapor e condensada. A corrente do produto 40 compreende produtos na faixa da nafta a serem condensados, bem como CO, CO₂, água e um gás rico em hidrogênio. O gás rico em hidrogênio pode ser reciclado para o reator 20. A corrente de reciclo 15 50 pode ser tratada para remover contaminantes que se formem em uma unidade de tratamento 60 antes da reciclagem da corrente 50 para o reator 20.

A pasta fluida contendo a lignina é hidrotratada para descarboxilar e remover oxigênio na forma de água da lignina para craqueamento parcial das moléculas de lignina em moléculas menores 20 compreendendo um anel aromático ou nafteno. A descarboxilação minimiza o consumo de hidrogênio durante a ruptura das ligações mantendo as unidades aromáticas nas moléculas de lignina juntas. Isto também limita a quantidade de hidrogenação dos anéis aromáticos em naftenos. O hidrotratamento é operado em uma pressão parcial de hidrogênio de 3,4 MPa (500 psig) a 14 25 MPa (2000 psig) e, preferivelmente, é operado em uma pressão parcial de hidrogênio de 6,3 MPa (900 psig) a 10 MPa (1500 psig), e mais preferível de 6,3 MPa (900 psig) e 7,6 MPa (1100 psig). Isto é mais baixo do que as pressões de operação normais para hidrotratar nas aplicações da técnica anterior, as quais se situam na faixa de 14 MPa (2000 psia) a 21 MPa (3000

psia). As condições de operação para o reator 20 ainda incluem operar em uma temperatura entre 300°C e 450°C, e preferivelmente em uma temperatura entre 340°C e 400°C.

O reator inclui um catalisador que possui uma função de craqueamento. A base do catalisador é o catalisador de sílica zeolítica ou amorfa-alumina ou uma combinação de ambas com um metal depositado sobre o catalisador ou catalisadores. O catalisador inclui pelo menos um metal selecionado de níquel (Ni), cromo (Cr), molibdênio (Mo) e tungstênio (W), cobalto (Co), ródio (Rh), irídio (Ir), rutênio (Ru), rênio (Re), platina (Pt) e paládio (Pd). Em uma forma de realização, o catalisador inclui uma mistura dos metais Ni e Mo sobre o catalisador. O catalisador é preferivelmente um catalisador de poros grandes que fornece suficiente tamanho de poros para possibilitar moléculas maiores dentro dos poros para craqueamento em constituintes moleculares menores. O conteúdo de metal depositado sobre os catalisadores usados são depositados em quantidades que variam de 0,1 % em peso a 20 % em peso, com valores preferidos para os metais incluindo, sem limitar, níquel em uma faixa de 0,5 % em peso a 10 % em peso, tungstênio em uma faixa de 5 % em peso a 20 % em peso, e molibdênio em uma faixa de 5 % em peso a 20 % em peso. Os metais podem também ser depositados em combinações sobre os catalisadores, as combinações preferidas sendo de Ni com W, e de Ni com Mo.

Os zeólitos usados para os catalisadores incluem, porém sem limitar, o beta-zeólito, o Y-zeólito, os zeólitos do tipo MFI, mordenita, silicalita, SM3 e faujasita. Os catalisadores que são utilizáveis neste invenção incluem os catalisadores de hidrocraqueamento, os catalisadores de hidrotratamento, e misturas de catalisadores de hidrocraqueamento e hidrotratamento.

Um dos problemas com a pirólise da biomassa antes do hidrotratamento, ou com a separação para outro processamento, é a perda de

rendimento aumentada por causa da formação de coque. Como mostrado na Tabela 1, quando a biomassa é primeiro submetida à pirólise e depois processada, até 30 % da lignina é perdida para a formação de coque. Além disso, o processamento requer a operação em uma temperatura mais elevada.

5 TABELA 1 - PIRÓLISE VERSUS HIDROCRAQUEAMENTO

	Pirólise	Hidrocraqueamento
Temperatura, °C	480-510	400-455
Pressão, MPa	0,24	3,4-11
Atmosfera	Inerte	Rico em hidrogênio
Catalisador	Nenhum	NiMo
Perda de produção para o coque, %	30	Nenhuma

O hidrocraqueamento leva em conta um maior rendimento na conversão da biomassa em líquidos de hidrocarboneto.

EXEMPLOS

As experiências foram corridas para comparar o desempenho desta invenção em relação à conversão direta da celulose. Uma pasta fluida contendo talóleo ou óleo de pirólise hidrotratado, que atua como o óleo carreador, foi formada com lignina ou celulose. A pasta fluida foi colocada em contato com um catalisador de hidrocraqueamento/ hidrotratamento de NiMo sob uma atmosfera de hidrogênio em um reator de autoclave. O catalisador é um catalisador comercial que compreende um catalisador de sílica amorfa-alumina com Ni e Mo. A experiência foi corrida em uma temperatura de 400 °C, uma pressão de 11,3 MPa (1625 psi), e uma LHSV de 0,75. O processo tinha um rendimento de líquido de hidrocarboneto de 40 % a 50 % com 98 % do oxigênio removidos. O líquido resultante da faixa de ebulição da nafta tinha um conteúdo de oxigênio de 0,5 %. Isto é um alto rendimento do líquido de hidrocarboneto com um valor elevado tendo uma concentração significativa de líquidos da faixa de ebulição da nafta.

Outros testes foram realizados com o uso de uma autoclave, sobre materiais celulósicos que não haviam sido tratados quanto à pirólise. Os testes foram realizados nas pressões de 10,4 MPa (1500 psig) e 11,5 MPa (1650 psig), e nas temperaturas de 350 °C a 400 °C. A relação do catalisador

para a alimentação foi de 1:3 e a LHSV foi de 0,75 a 1,5. A autoclave foi corrida de 2 a 4 horas para cada teste. Os testes usaram ou óleo de pirólise ou talóleo para formar uma pasta fluida com a lignina sólida.

Os resultados indicaram líquidos leves significativos na faixa de ebulição da nafta com uma baixa quantidade de materiais na faixa de ebulição do diesel. Os testes foram corridos com o uso de líquidos diferentes para fluidificar a lignina. Em um conjunto de corridas, o talóleo, também conhecido como colofônia líquida, foi usado em uma mistura de talóleo e lignina seca a 50:50. Os rendimentos são apresentados na Tabela 2. Dss corridas dos testes foi calculado que 21 % da lignina em uma base seca foram transformados em líquidos leves. Os líquidos leves são líquidos na faixa de ebulição da nafta.

**TABELA 2 - RENDIMENTOS DA LIGNINA NO
HIDROTRATAMENTO/HIDRO-CRAQUEAMENTO EM TALÓLEO**

Teste	Corrida 1	Corrida 2	Lignina úmida por diferença	Lignina seca por diferença
Alimentação	Lignina: talóleo 50:50	100 % de talóleo	Conversão da Lignina Calculada	Conversão da Lignina Calculada
Água, % de alimentação	34,5	5,4	63,6	5,4
Líquidos leves, %	11,22	12	10,44	21,5
Diesel	24,6	58,6		
Gás e HCs leves	29,68	24	26,0	73,1
CO e CO ₂ Calculados	n/a	15,2		
HC leve e perda calculada	n/a	5,8		
% de O em Produtos Líq.	0,48	0,5		
% de remoção O	n/a	96,1		

Outras experiências foram realizadas com o uso de um óleo diferente para colocar em contato a lignina com o catalisador. Em uma série de testes, a lignina seca foi colocada no reator em um óleo de pirólise levemente tratado, com a fração em peso da lignina como 40 % da alimentação. Os rendimentos são mostrados na Tabela 3. Com o uso do óleo de pirólise, 73 % da lignina em uma base seca foram transformados em líquidos leves. A remoção do oxigênio da lignina seca foi mais elevada do que 90 %, produzindo um produto de alta qualidade com conteúdo baixo de

oxigênio e conteúdo cíclico relativamente elevado, ou aromáticos e naftenos.

**TABELA 3 - RENDIMENTOS DA LIGNINA NO
HIDROTRATAMENTO/HIDRO-CRAQUEAMENTO NO ÓLEO DE
PIRÓLISE LEVEMENTE TRATADO**

Produtos	Corrida 1	Corrida 2	Corrida 3	Lignina úmida por diferença	Lignina seca por diferença
Alimentação	óleo de pirólise-lignina HT 60/40	óleo de pirólise-lignina HT 60/40	100 % de óleo de pirólise hidratada		
Temperatura	350	400	400		
Água % de alimentação	32,3	34	14	64	3
Líquidos leves, %	23,2	28,3	28,2	28,45	73
Diesel	20,8	11,3	25,8	0	
Gás e HCs leves	23,7	26,4	32	7,6	24
CO e CO ₂ Calculados	0	0	10,4		
HC leve e perda calculada	23,7	26,4	21,6		
% de O na nafta	2,8	2,1	0,87		
% de O no diesel	0,08	<0,03	n/a		
% de remoção de O	n/a	n/a	98		

5 Os rendimentos do CO₂ e do CO baseiam-se no equilíbrio do oxigênio atômico com base no conteúdo de oxigênio de alimentação e na quantidade de água coletada nos produtos. O consumo de hidrogênio é calculado com base na alimentação e no conteúdo de hidrogênio dos produtos.

10 Não obstante a invenção tenha sido descrita com o que se considera presentemente as formas de realização preferidas, deve ficar entendido que a invenção não se limita às formas de realização apresentadas, mas intenta cobrir várias modificações e disposições equivalentes dentro do escopo das reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para tratar de lignina ou resíduo celulósico, caracterizado pelo fato de que compreende

5 misturar a lignina ou os resíduos celulósicos com um carreador líquido formando uma pasta fluida (10); e

colocar em contato a pasta fluida (10) sobre um catalisador pressurizado sob hidrogênio (30) nas condições de reação, por esse meio gerando uma corrente do produto (40) compreendendo principalmente líquidos na faixa de ebulição da nafta.

10 2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador compreende um catalisador de hidrotratamento ou um catalisador de hidrocraqueamento.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador compreende um catalisador de hidrotratamento e um catalisador de hidrocraqueamento.

4. Processo de acordo com as reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que o hidrogênio se acha em uma pressão parcial entre 3,4 MPa (500 psig) e 14 MPa (2000 psig).

20 5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o hidrogênio se acha em uma pressão parcial entre 6,2 MPa (900 psig) e 7,6 MPa (1100 psig).

6. Processo de acordo com as reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que as condições de reação incluem reagir a pasta fluida (10) sobre um catalisador em uma temperatura entre 300 °C a 450 °C.

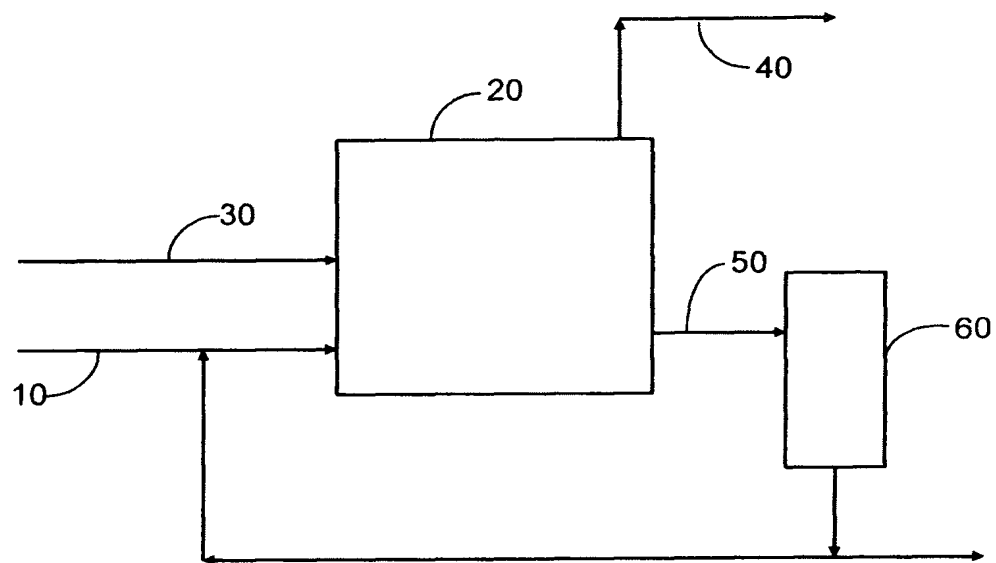
25 7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que as condições de reação incluem reagir em uma temperatura entre 350 °C a 400 °C.

8. Processo de acordo com as reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que a corrente do produto (40) é removida como

um vapor.

9. Processo de acordo com as reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que ainda compreende passar a corrente da mistura de reação em uma unidade de separação, por esse meio gerando uma corrente do produto (40) compreendendo compostos aromáticos e naftênicos, e uma corrente de reciclo (50) compreendendo óleo em pasta fluida.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que ainda compreende passar a corrente de reciclo (50) em uma unidade de tratamento (60), por esse meio gerando uma corrente de óleo de reciclo (50) e uma corrente de óleo excedente.



RESUMO**“PROCESSO PARA TRATAR DE LIGNINA OU RESÍDUO CELULÓSICO”**

5 É apresentado um processo para a conversão de biomassa em um combustível líquido. O processo inclui a produção de combustíveis que variam do ponto de ebulição do diesel e da nafta mediante hidrotratamento e hidrocraqueamento da lignina na biomassa em um hidrocraqueamento de uma etapa.