



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

(21) **PI 0714366-4 A2**

(22) Data de Depósito: 13/07/2007
(43) Data da Publicação: 26/03/2013
(RPI 2203)



(51) *Int.Cl.:*
C01B 3/44
C10G 11/18

(54) **Título:** MÉTODO PARA PRODUZIR UMA MISTURA GASOSA

(30) **Prioridade Unionista:** 14/07/2006 EP 06117210.2

(73) **Titular(es):** Bioecon International Holding N.V.

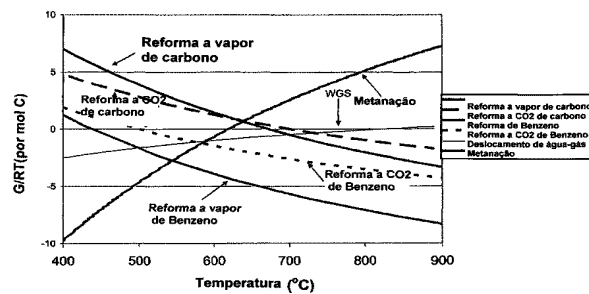
(72) **Inventor(es):** Avelino Corma Camos Avelino, George W. Huber, Paul O'Connor

(74) **Procurador(es):** Momsen, Leonardos & CIA.

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2007057257 de 13/07/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/006904de 17/01/2008

(57) **Resumo:** METODO PARA PRODUZIR UMA MISTURA GASOSA. Um método é descrito para produzir uma mistura de CO e H₂ (singás). O método compreende contatar as partículas contendo um depósito de coque com moléculas oxigenadas derivadas de biomassa. Em uma forma de realização preferida, as partículas são partículas de catalisador. O método pode ser realizado no regenerador de uma unidade de craqueamento catalítico fluido convencional (FCC).



“MÉTODO PARA PRODUZIR UMA MISTURA GASOSA”

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

1. Campo da Invenção

Esta invenção refere-se a processo para produção de singás
5 (hidrogênio, monóxido de carbono) por alimentação de biomassa e moléculas derivadas de biomassa (incluindo açúcares, amidos, celulose, hemicelulose, lignina, glicerol, e triglicerídeos) com água ou CO₂ no regenerador de uma unidade de craqueamento catalítico fluido (FCC).

A Comissão Européia fixou um objetivo de que por volta de
10 2010, 5.75 % dos combustíveis de transporte nos Estados Unidos seria de bio-combustíveis. A mistura de bio-combustíveis com combustíveis à base de petróleo irá reduzir a dependência de óleo bruto importado, reduzir as emissões de gases estufa, e melhorar a econômica agrícola.

2. Técnica Antecedente

15 Métodos para a conversão de biomassa sólida em líquidos por hidrólise de ácido, pirólise e liquefação são bem conhecidos (Klass 1998). Uma ampla faixa de produtos são produzidos a partir das reações acima incluindo : celulose, hemicelulose, lignina polissacarídeos, monossacarídeos (por exemplo glicose, xilose, galatose), furfural, polissacarídeos, e álcoois
20 derivados de lignina (coumarila, coniferila e álcoois sinapílicos). Bio-óleos, que são uma mistura de acima de 300 compostos diferentes, também podem ser produzidos por liquefação ou pirólise rápida (Elliott, Beckman et al. 1991).

O craqueamento catalítico fluido (FCC) é o processo o mais
25 amplamente usado para a conversão de petróleo bruto em gasolina e outros hidrocarbonetos. O processo FCC consiste de dois vasos acoplados juntos como mostrado na figura 1. No primeiro reator, um catalisador particulado quente é contatado com cargas de alimentação de hidrocarboneto em um reator de tubo suspensor para craquear a carga de alimentação, assim

produzindo produtos craqueados e catalisador coqueificado gasto. Após a reação de craqueamento ocorrer, o catalisador é grandemente desativado por coque. O catalisador coqueificado é separado dos produtos craqueados, extraído de óleo residual por uma série de anteparos em um reator de fluxo descendente por extração com vapor, e então regenerado por queima do coque a partir do catalisador coqueificado em um regenerador. O processo de regeneração ocorre a 650 - 760 °C, e uma pressão em torno de 3 atm para queimar o coque. O catalisador quente é então reciclado para o reator de tubo suspenso para craqueamento adicional.

10 Uma variedade de configurações de processo e catalisadores foram desenvolvidas para o processo de FCC. Catalisadores de FCC usualmente contêm misturas de um zeólito Y dentro de uma matriz de sílica-alumina embora outras composições são também conhecidas para aqueles versados na técnica. Usar processos de FCC para conversão de biomassa não
15 requer um investimento de capital significando como plantas de FCC estão já instaladas em refinarias de petróleo. Representaria portanto um avanço considerável no estado da técnica se métodos eficientes fossem desenvolvidos para usar o processo de FCC para converter moléculas derivadas de biomassa combustíveis e substâncias químicas.

20 Vários métodos foram relacionados para conversão de moléculas derivadas de biomassa em combustíveis líquidos usando catalisadores de zeólito. Chen e Koenig em Patente U.S 4933283 e Patente U.S 4549031 (Mobil) relacionam um processo para conversão de carboidratos derivados de biomassa, amidos e furfural em produtos de hidrocarboneto líquido, CO e coque passando correntes aquosas sobre catalisadores de zeólito
25 a 500°C (Chen, T. F. Degnan et al. 1986; Chen e Koenig 1990). Foi observado que 40-66 % do carbono converte para coque quando xilose, glicose, amido e sacarose são alimentados sobre um catalisador ZSM-5 a 500°C (Chen, T. F. Degnan et al. 1986). Outros produtos formados incluíram

hidrocarbonetos, CO e CO₂. Também relacionaram que misturar as correntes de carboidrato aquoso com metanol conduz a menores níveis de coque e maiores níveis de hidrocarbonetos.

5 Bio-óleos, produzidos por pirólise rápida ou liquefação da biomassa, são uma mistura de mais do que 300 compostos. Bio-óleos são termicamente instáveis, e precisam ser atualizados se se destinarem a serem usados como combustíveis. Bio-óleos, e componentes de bio-óleo, podem ser convertidos em combustíveis mais estáveis usando catalisadores de zeólito (Bridgwater 1994). Condições de reação usadas para o processo acima são
10 temperaturas de 350-500°C, pressão atmosférica e velocidades espaciais horárias de cerca de 2. Os produtos dessa reação incluem hidrocarbonetos (aromáticos, alifáticos), orgânicos solúveis em água, água, orgânicos solúveis em óleo, gases (CO₂, CO, alcanos leves), e coque. Durante esse processo um número de reações ocorre, incluindo desidratação, craqueamento,
15 polimerização, desoxigenação, e aromatização. Entretanto rendimentos de hidrocarboneto pobres e rendimentos elevados de coque geralmente ocorrem sob condições de reação, limitando a utilidade da atualização de zeólito.

Bakhshi e colaboradores estudaram atualização de zeólito de bio-óleos de pirólise rápida derivados de madeira e observaram que entre 30-
20 40 % em peso do bio-óleo formou coque ou carvão.(Sharma e Bakhshi 1993; Katikaneni, Adjaye et al. 1995; Adjaye, Katikaneni et al. 1996) O catalisador ZSM-5 produziu a quantidade mais elevada (34 % em peso de alimentação) de produtos orgânicos líquidos de qualquer catalisador testado. Os produtos no carbono orgânico foram na maioria das vezes aromáticos para ZSM-5, e
25 alifáticos para SiO₂-Al₂O₃. Produtos gasosos incluíram CO₂, CO, alcanos leves, e olefinas leves. Bio-óleos são termicamente instáveis e reações de craqueamento térmico ocorrem durante atualização de zeólito. Bakhshi e colaboradores também desenvolveram um processo de dois reatores, onde apenas reações térmicas ocorrem no primeiro reator vazio, e reações

catalíticas ocorrem no segundo reator que contém o catalisador. (Srinivas, Dalai et al. 2000) A vantagem do sistema de dois reatores é que melhora a vida do catalisador por reduzir a quantidade de coque depositado no catalisador.

5 A transformação de compostos de bio-óleo modelos, incluindo álcoois, fenóis, aldeídos, cetonas, ácidos, e misturas, foi estudada sobre catalisadores HZSM-5. (Gayubo, Aguayo et al. 2004; Gayubo, Aguayo et al. 2004; Gayubo, Aguayo et al. 2005) Alcóois foram convertidos em olefinas a temperaturas por volta de 200°C, então para olefinas mais pesadas a 250°C, 10 seguido por parafinas e uma pequena proporção de aromáticos a 350°C. (Gayubo, Aguayo et al. 2004) Fenol tem uma baixa reatividade em HZSM-5 e apenas produz pequenas quantidades de propileno e butanos. 2-metoxifenol também tem uma baixa reatividade a hidrocarbonetos e decompõe-se termicamente gerando coque. Acetaldeído teve uma baixa reatividade nos 15 catalisadores ZSM-5, e também sofre decomposição térmica conduzindo a problemas de coqueamento (Gayubo, Aguayo et al. 2004). Acetona, que é menos reativa que álcoois, converte em olefinas C5+ a temperaturas acima de 350°C. Essas olefinas são então convertidas em parafinas C5+, aromáticos e alcanóis leves. Ácido acético é primeiro convertido em acetona, e que então 20 reage como acima. Produtos da atualização de zeólito de ácido acético e acetona concedem consideravelmente mais coque que produtos de cargas de alimentação de álcool. A maioria de moléculas derivadas de biomassa produz grandes quantidades de coque quando passadas sobre catalisadores de zeólito acídicos. Portando representaria um avanço considerável no estado da técnica 25 se métodos eficientes para conversão de coque derivado de biomassa em produtos de melhor qualidade fossem desenvolvidos.

Quando cargas de alimentação de petróleo contêm níveis de carbono de Conradson maior que 6,0 % em peso, modificações especiais são requeridas no regenerador de FCC. Nos anos 1980, Hettinger et al. de

Ashland Oil publicaram duas patentes em um processo de FCC para conversão de cargas de alimentação de petróleo com níveis elevados de carbono de Conradson (maior que 6,0 % em peso) (Hettinger, Kovach et al. 1984; Hettinger, Kovach et al. 1984; Hettinger 1999). Estas cargas de alimentação conduzem a níveis elevados de carbono e a temperatura no regenerador elevaria-se para acima de 850°C se níveis elevados de carbono estivessem presentes no catalisador de FCC. Se a temperatura no regenerador é acima de 850°C uma perda rápida de atividade catalítica e seletividade ocorre devido a perda de estrutura de zeólito. Para superar esses problemas, foi proposto reformar algum do coque com CO₂ no regenerador de catalisador. O CO₂ reagiu com o coque para formar CO e H₂O. Foi previsto que esse processo poderia ser usado para também reduzir as grandes quantidades de CO₂ emitidas durante o processo de FCC (Hettinger 1999). Foi proposto um sistema regenerador de dois estágios, onde CO₂ seria usado em um primeiro estágio para remover a maior parte do hidrogênio no coque, e algum carbono, e com possivelmente um segundo regenerador que liberaria calor bastante para a reação de craqueamento. O CO₂ da segunda etapa seria reciclado para o primeiro estágio. Hettinger et al. reivindicaram que esse processo pode ser usado para reciclar alimentações com valores de carbono de Conradson até 20 % em peso.

Na patente, os inventores declararam que reforma de CO₂ poderia ser feita em temperaturas de 715- 800°C. A reação de reforma de CO₂ é endotérmica, que diminui a temperatura no regenerador. Na patente, foi reivindicado que a habilidade de reforma de CO₂ do catalisador pode ser melhorada por adição, em uma faixa de 0,5-5 % em peso, dos seguintes metais, óxidos ou sais: Li, Na, K, Sr, V, Ta, Mo, Re, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Cu, Ag, Au, Sn e Bi. Para testar a habilidade de aditivos diferentes para reforma de CO₂, os inventores adicionaram os metais acima a um nível de 1 % em peso para um catalisador de zeólito. Os inventores então

coquearam o catalisador para um nível de 1,1 % em peso, passaram CO₂ sobre o catalisador coqueado a 746°C por 20 min e mediram os níveis de coque. Então agruparam os metais de acordo com atividade elevada (45-60 % de conversão de coque), atividade intermediária (30-35% de conversão de coque) e atividade baixa (10-25 % de conversão de coque). Os catalisadores com atividade elevada incluíram: Li ~ Na > Re ~ Fe ~ Co ~ Ni ~ Ru ~ Rh ~ Pd ~ Os ~ Ir ~ Pt > Cu ~ Ag ~ Au ~ Sr. Os catalisadores com atividade intermediária incluíram: V > Sn ~ Bi ~ Mo. Os catalisadores de metal com a atividade mais baixa incluíram: Ti ~ Zr ~ Hf ~ Cr ~ W ~ Série Actínídeo > K ~ Rb ~ Cs ~ Mg ~ Ca ~ Ba ~ Sc ~ Y ~ La ~ Mn ~ Zn ~ Cd ~ Hg ~ B ~ Ga ~ In ~ Série Lantanídeo > As ~ Sb ~ Se ~ Te. Catalisadores de FCC de equilíbrio, em que metais foram depositados durante o processo de FCC, foram também testados e tiveram uma atividade elevada na reforma de CO₂.

Reforma a vapor foi também relatada como um método de regenerar catalisadores de FCC coqueados. A primeira menção na literatura de patente para reforma a vapor de coque no reator d FCC para produzir singás aparece em 1950 como Patente U.S 2.518.775 cedida para Phillips Petroleum (Guyer 1950). A seção experimental desta patente contém dois experimentos onde um catalisador de FCC coqueado foi regenerado a 650°C com ar ou com uma mistura de vapor/oxigênio. A saída de gás do catalisador regenerado com ar conteve primariamente N₂, CO₂, CO e O₂. A saída de gás do catalisador regenerado com a mistura vapor-oxigênio conteve 38 % de CO₂, 30 % de CO, e 33 % de H₂ (% em volume). Esta patente então recomenda que o singás seja usado para produzir alcanos por síntese de Fischer-Tropsch. Os autores recomendaram que a regeneração de catalisador seja feita na maior temperatura permissível sem causar desativação permanente do catalisador. Recomendaram uma faixa de temperatura de 540-980°C e um gás de regeneração de 10-80 % em volume de oxigênio e 90-20 % em volume de vapor. Este é um vapor para razão de oxigênio entre

9:1 a 1:4.

Nos anos 1980 várias outras patentes apareceram na literatura para reforma a vapor de carbono em um regenerador catalítico de FCC. Ralph W. Bradshaw de Phillips Petroleum patenteou um processo para produzir
5 singás em um regenerador de FCC adicionando vapor a uma corrente de ar ou oxigênio que foi alimentada em um regenerador de FCC (Bradshaw 1980). Este singás foi então enviado a um reator de alteração água-gás para gerar hidrogênio para ser usado para hidrocraqueamento e outras operações de processo. Não foram apresentados resultados experimentais nesta patente.

10 Outra patente, cedida para Exxon, foi relatada por Grenoble e Weissman no início dos anos 80 (Grenoble e Weissman 1981). Os inventores testaram catalisadores consistindo de óxidos de tungstênio ou nióbio combinados com tântalo, háfnio, cromo, titânio e zircônio suportados em Al_2O_3 . Testaram a atividade catalítica de FCC em um reator de leito fixado, e
15 reivindicam duas formas diferentes de regeneração catalítica: (1) combustão parcial para produzir um gás de BTU baixo rico em CO e (2) adição de vapor para produzir um gás rico em H_2 . A patente não conteve nenhum experimento com respeito à produção de singás do coque. O objetivo dessa patente foi reformar as cargas de alimentação que contiveram grandes quantidades de
20 carbono de Conradson, que conduz níveis de coque elevados na superfície do catalisador. A abordagem dos inventores foi para desenvolver materiais novos que mantiveram suas estruturas sob tratamentos de vapor de temperatura elevada. Nessa patente, foi reivindicado o desenvolvimento de novos catalisadores de FCC que foram estáveis a temperaturas até 760-1500°C, onde
25 catalisadores de FCC tradicionais sofreram devido à desativação irreversível.

Outra patente mais recente escrita em 1994 por Hsing e Mudra de Texaco discutiu formas para converter o carbono em um catalisador de FCC para uma mistura gasosa de CO_2 , CO, CH_4 , e H_2 por reforma a vapor (Hsing e Mudra 1994). São relacionadas condições de reação de temperaturas

de 540-650°C, vapor para razões molares de carbono de 0,5-20 e tempos de reação de 0,5 a 30 minutos. Relacionam que 10-40 % do carbono pode ser removido por esses tratamentos de vapor. O carbono restante é removido do catalisador por um 2º tratamento de regeneração com ar. E um vapor de planta piloto catalítico de fluido foi injetado no extrator de vapor na ausência de oxigênio a temperaturas de 590-650°C. A descolagem do gás conteve grandes quantidades de H₂ (32-50 vol%), CO₂ (10-19 %) bem como CO, CH₄ e H₂S. Remoção de parte do carbono no extrator de vapor reduziu a temperatura no regenerador.

Embora vários processos foram sugeridos para converter depósitos de coque em catalisadores de FCC em composições tipo singás, nenhuma tentativa foi relacionada para prover uma fonte de carbono externa para processo de regeneração de FCC. Em particular, a técnica anterior não conteve sugestão que uma fonte de carbono rica em oxigênio, tal como derivada de biomassa, pode ser usada para este fim.

BREVE SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Esta invenção refere-se a um processo para produção de uma mistura gasosa de CO e H₂ compreendendo a etapa de contatar partículas contendo depósitos de coque com oxigenados derivados de biomassa. Os oxigenados derivados de biomassa incluem : celulose, hemicelulose, lignina, polissacarídeos, monossacarídeos (por exemplo glicose, xilose, galatose), furfural, polissacarídeos, álcoois derivados de lignina (coumarila, coniferila e álcoois sinapílicos), e moléculas derivadas das moléculas acima listadas. As misturas destes compostos, como os encontrados em bio-óleos derivados de pirólise ou liquefação, são também incluídos na definição de oxigenados derivados de biomassa.

As partículas são preferivelmente partículas de catalisador.

O método pode ser realizado em um reator de craqueamento catalítico fluido (FCC) tradicional.

Os catalisadores no reator de FCC e regenerador podem incluir catalisadores de FCC tradicionais consistindo de zeólito e misturas de zeólito ou catalisadores modificados de FCC. Estes catalisadores modificados incluem catalisadores de FCC tradicionais onde metais ou óxidos de metal na
5 faixa de 0,01 a 10 % em peso são adicionados.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

Os aspectos e vantagens da invenção serão notados quando da referência aos seguintes desenhos em que:

Figura 1 é um fluxograma de um processo FCC típico. Uma
10 unidade FCC típica compreende um reator de tubo suspensor 1, um extrator 2, e um regenerador 3. Uma carga de alimentação de hidrogênio, como gasóleo de vácuo (VGO) é introduzida em 4. Os produtos de hidrocarboneto craqueados deixam o extrator em 5. O catalisador gasto deixa o tubo suspensor 1 em 6, e é reciclado de volta ao reator em 7. Ar é introduzido no
15 regenerador em 8; CO₂ e nitrogênio deixam o regenerador em 9.

A figura 2 representa a termodinâmica para reações envolvendo reforma a vapor e CO₂ de compostos derivados de biomassa.

Figura 3 mostra uma reação programada em temperatura de He com 2 % em peso catalisador Ni/FCCL impregnado com solução de glicose
20 aquosa.

Figura 4 mostra uma reação programada em temperatura de He saturado com água com catalisadores de FCC impregnados com solução de glicose aquosa. O gráfico A é um catalisador comercial com vapor FCC (FCCL). O gráfico B é um catalisador de Ni/FCCL a 2 % em peso.

Figura 5 mostra uma reação programada em temperatura de He saturado com água com solução de glicose aquosa impregnada em um catalisador de reforma a vapor de Ni comercial (Haldor Topsoe R-67-7H).
25

Figura 6 mostra uma reação programada em temperatura de He saturado com água com uma mistura física de glicose e 2 % em peso Ni/FCCL

(mistura física é 21 % em peso de glicose e 79 % em peso de catalisador.).

DESCRIÇÃO DAS FORMAS DE REALIZAÇÃO ILUSTRATIVAS

A presente invenção é um método para produção de singás (H₂, CO) por alimentação de oxigenados derivados de biomassa com água ou CO₂ em um reator contendo partículas tendo um depósito de coque.

As partículas podem ser partículas inertes, como partículas de areia e semelhantes. Em uma forma de realização preferida, as partículas tem atividade catalítica, por exemplo partículas de alumina, sílica, sílica-alumina, argila, hidrotalcita, ou zeólito. Em uma outra forma de realização preferida, as partículas são partículas de catalisador como usado em um processo de craqueamento catalítico fluido (FCC) de uma refinaria de petróleo.

Os oxigenados derivados de biomassa incluem: celulose, hemicelulose, lignina, polissacarídeos, monossacarídeos (por exemplo glicose, xilose, galactose), furfural, polissacarídeos, álcoois derivados de lignina (coumarila, coniferila e álcoois sinapílicos), e moléculas derivadas das moléculas acima listadas. As misturas destes compostos, como os encontrados em bio-óleos derivados de pirólise rápida ou liquefação, são também incluídos na definição de oxigenados derivados de biomassa.

Em uma forma de realização o método compreende uma seqüência de reação em duas etapas. Em uma primeira etapa, a biomassa, ou um derivado de biomassa primária como bio-óleo, é submetida a um craqueamento catalítico brando. O termo "craqueamento catalítico brando" refere-se ao uso de um catalisador tendo uma atividade de craqueamento relativamente modesta como comparado com os catalisadores de craqueamento tradicionais e são usados em refinarias de petróleo. Os materiais catalíticos apropriados incluem argila, ou um óxido refratário, como sílica, alumina, sílica-alumina, zirconia, e outros. Os zeólitos são também apropriados, desde que eles contenham menos sítios ácidos de modo significativo do que os zeólitos tipicamente usados em reatores de

craqueamento catalítico fluido tradicional ("FCC"). Em geral, zeólitos tendo um SAR de mais do que 10 são preferidos para uso nesta primeira etapa da seqüência de reação. Mais preferidos são zeólitos tendo um SAR de mais do que 15. É particularmente preferido ZSM-5, que tem um SAR de mais do que 20. Pode ser vantajoso adequar a atividade catalítica das partículas de catalisador por misturação ou incorporação de 0,01 a 10 % em peso de um metal ou composto de metal, como descrito em maiores detalhes abaixo no contexto do uso de catalisadores modificados de FCC.

Em uma forma de realização o metal é selecionado dentre o grupo consistindo de níquel, paládio, platina, rutênio, ródio, irídio, cobalto, ferro, ósmio, e misturas dos mesmos. Em uma forma de realização alternada, o metal é selecionado dentre o grupo consistindo de Li, Na, K, Sr, V, Ta, Mo, Re, Fe, Co, Ni, Sn, e Bi e misturas dos mesmos. São preferidos os metais selecionados dentre o grupo consistindo de metais do Grupo HB, metais do Grupo VIIb, e misturas dos mesmos.

O metal pode ser adicionado ao catalisador antes de uma etapa de contatar as partículas de catalisador contendo depósitos de coque com as moléculas oxigenadas derivadas de biomassa, ou ele pode ser adicionado durante esta etapa.

Durante este craqueamento brando, a biomassa ou derivado de biomassa primária é convertido em produtos líquidos e gasosos de um peso molecular menor do que o da alimentação. Ao mesmo tempo, carvão e coque são depositados sobre as partículas do catalisador.

Na segunda etapa, depósitos de coque e carvão sobre as partículas de catalisador são convertidos em singás por reação com oxigenados derivados de biomassa com água e/ou CO₂. Esta segunda etapa é realizada como descrito em maiores detalhes abaixo no contexto de regeneração de FCC.

Em uma forma de realização alternativa, o método é integrado

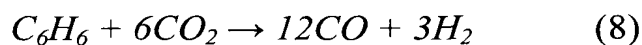
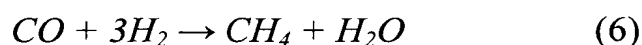
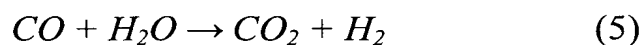
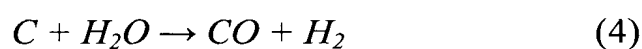
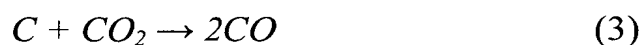
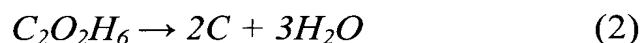
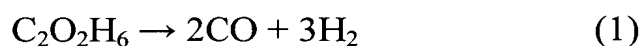
com craqueamento FCC tradicional de frações de mineral óleo. Como discutido acima, o processo de FCC tradicional compreende, como uma primeira etapa, a reação de craqueamento catalítico real, durante a qual coque é depositado sobre as partículas de catalisador de FCC. Após craqueamento, os produtos são extraídos das partículas de catalisador, o catalisador é regenerado por queima dos depósitos de coque. Nesta forma de realização particular da presente invenção, a etapa de regeneração de FCC tradicional é substituído com a etapa de formar um singás por contato das partes de catalisador de FCC contendo depósito de coque com os oxigenados derivados de biomassa e água e/ou CO₂.

Os catalisadores no reator de FCC e regenerador podem incluir catalisadores de FCC tradicionais consistindo de zeólito e misturas de zeólito ou catalisadores de FCC modificados. Estes catalisadores modificados incluem catalisadores de FCC tradicionais onde os metais ou óxidos de metal na faixa de 0,01 to 10 % em peso podem ser adicionados aos catalisadores de FCC tradicionais. O metal ou óxidos de metal podem ser adicionados antes e e/ou durante a reação na forma de óxidos, ou compostos organometálicos. Os elementos que podem ser adicionados aos catalisadores de FCC compreendem um metal ou óxido de metal selecionado dentre os metais de transição incluindo Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Ce, W, Re, Os, Ir, Pt, Au. Os metais do Grupo IB e metais do Grupo HB, óxidos de metal ou misturas destes compostos com metais de transição podem ser adicionados ao catalisador de FCC.

Além de, ou em vez de, adicionar os componentes de metal às partículas de catalisador, pode ser também desejável prover um aditivo para ajustar as relações de CO/CO₂ e H₂/CO da mistura gasosa sendo produzida. Os aditivos apropriados incluem partículas de catalisador de Ni suportadas.

Durante a adição da biomassa, com H₂O ou CO₂, a um regenerador de FCC, várias reações podem estar ocorrendo incluindo:

decomposição de biomassa em singás, formação de coque, reforma a vapor de coque vapor , reforma a CO₂ de coque, e deslocamento de água-água. Aqui, os requerentes usam etileno glicol para representar um oxigenado derivado de biomassa. O etileno pode decompor em singás (Equação 1) ou em carbono e água (Equação 2). A reforma de dióxido de carbono ou a reação de Boudouard envolve a reação de coque com CO₂ para formar CO como mostrado em Equação 3. A reforma a vapor do coque envolve a reação do coque com água para produzir CO e H₂ como mostrado em Equação 4. Duas outras reações que também podem estar envolvidas neste processo são a reação de deslocamento de água - gás (WGS) e metanação mostradas abaixo como Equações 5 e 6 respectivamente. O coque também pode conter algum hidrogênio. Os requerentes assim referem-se a benzeno (um modelo para coque hidrogenado) reforma a vapor e CO₂ como Equações 7 e 8 respectivamente.



A termodinâmica das Equações 1 e 2 são tais que ambas são termodinamicamente favoráveis em temperaturas de 200-900°C com uma energia livre de Gibbs padrão (G/RT) de menos do que -10 kJ/mol de carbono. Isto indica que singás e coque podem de fato ser produzidos a partir de etileno glicol (e também de glicose) nestas condições. A Figura 2 mostra a energia livre de Gibbs padrão para reforma a CO₂ de carbono (Equação 3), A reforma a H₂O de carbono (Equação 4), reação de deslocamento de água-gás

(Equação 5) e metanação (Equação 6). Porque o coque pode conter hidrogênio, os requerentes incluíram reforma a H_2O e CO_2 de benzeno (mostrado em Equações 7 e 8 respectivamente nesta figura. Todos os valores na Figura 3 são normalizados por mol de carbono. Como mostrado em Figura 3, a reforma a H_2O e CO_2 de carbono é termodinamicamente favorável em temperaturas acima de $700^\circ C$. Reforma de benzeno é termodinamicamente favorável a temperaturas acima de 450 e $500^\circ C$ para reforma a H_2O e CO_2 respectivamente. Todas as reações de reforma a CO_2 e H_2O são endotérmicas e o aumento da temperatura de reação aumenta a energia livre de Gibbs.

10 As reações de deslocamento de água-gás e metanação são exotérmicas e o aumento da temperatura de reação diminui a energia livre de Gibbs. A reação de deslocamento de água-gás é termodinamicamente favorável em temperaturas abaixo de $800^\circ C$. Se o objetivo for produção de hidrogênio, reatores de deslocamento de água-gás de temperatura menor
15 adicionais serão requeridos para converter CO em H_2 . A reação de metanação é termodinamicamente favorecida em temperaturas menores do que $600^\circ C$, assim os níveis de CH_4 serão menores em temperaturas acima de $700^\circ C$. Estes cálculos termodinâmicos mostram que é de fato possível produzir singás por alimentação da biomassa em regenerador de FCC na presença de H_2O .

20 As moléculas oxigenadas derivadas de biomassa podem ser contatadas com as partículas contendo depósitos de coque na forma, por exemplo, soluções aquosas ou na forma de partículas sólidas. SE as moléculas oxigenadas estão na forma de líquido (por exemplo, bio-óleo) elas podem ser contatadas com as partículas na forma de gotículas de líquido.

25 As moléculas oxigenadas podem ser derivadas da biomassa em um processo envolvendo uma pequena ou nenhuma conversão química ou em um processo envolvendo conversão química extensiva. No primeiro caso, as moléculas oxigenadas podem compreender celulose ou um derivado de celulose ; hemicelulose ou um derivado de hemicelulose; e/ou lignina ou um

produto derivado de lignina. A biomassa rica em óleo compreende moléculas oxigenadas na forma de triglicerídeos ou produtos derivados de triglicerídeos.

No último caso, as moléculas oxigenadas podem ser o produto de um processo como pirólise rápida ou liquefação, conversão térmica ou hidrotérmica, conversão catalítica, conversão enzimática, e outros. Os exemplos de tais moléculas incluem polissacarídeos, derivados de polissacarídeos, monossacarídeos (em particular glicose, xilose, frutose, galactose, e misturas dos mesmos), glicerol e ésteres de alquila de glicerol, e outros.

Em uma forma de realização específica, as moléculas oxigenadas compreendem produtos de desidratação de carboidratos, como furfural, 5-hidroximetilfurfural, ou ácido levulínico.

Dependendo da composição desejada de singás produzido no método da presente invenção, vapor e/ou CO₂ podem ser injetados durante a etapa de contatar as partículas de catalisador contendo depósitos de coque com as moléculas oxigenadas.

O método pode ser realizado em um reator tendo pelo menos duas regiões, uma primeira região e uma segunda região, com diferentes condições de reação em cada região. Com vantagem, a primeira região pode ter um nível de vapor elevado, um nível de CO₂ elevado e um baixo nível de oxigênio, e a segunda região pode ter um nível de vapor baixo, um nível de CO₂ baixo e um nível de oxigênio elevado. Os termos "elevado" e "baixo" neste contexto são termos relativos, comparando as condições na primeira região com as na segunda região.

Os seguintes exemplos são incluídos apenas para prover uma descrição mais completa da presente invenção. Assim, os seguintes exemplos servem para ilustrar a natureza da invenção, mas não limitar o escopo da invenção descrita e aqui reivindicada em qualquer modo.

Exemplo 1:

Um catalisador comercial de FCC (FCCI), contendo Y-zeólito em uma matriz de sílica-alumina sem teor de metal, foi desativado em laboratório durante 5 horas a 816°C sob uma atmosfera de vapor d'água - vapor. O FCCI tinha uma relação de sílica para alumina (SAR) de 13, e uma
5 área de superfície BET de 290 m²/g. A 2 % em peso catalisadores Ni/FCCI foram preparados por impregnação de umidade incipiente de uma solução aquosa de hidrato de nitrato de Ni sobre a superfície de FCCI. O procedimento de preparação envolveu as seguintes etapas : (1) dissolver hidrato de nitrato de Ni (Aldrich Chemicals) em uma solução aquosa, (2)
10 adicionar em gotas a solução de nitrato de Ni sobre FCCI, e (3) calcinar o material resultante a 500°C em ar durante 3 h.

Exemplo 2:

As experiências programadas em temperatura foram realizadas para verificar se singás poderia ser produzido a partir da biomassa em
15 catalisadores de FCC. Para estas experiências, soluções aquosas de glicose (30 % em peso de glicose) foram impregnadas sobre catalisadores com uma relação em peso de solução de 0,75 g a 1,00 g catalisador antes das experiências. 300 mg da mistura de glicose-catalisador foram então aquecidos em He fluído ou He saturado com H₂O em sistemas de dessorção
20 programados em temperatura Micrometrics AutoChem 2910. Os produtos foram analisados por espectroscopia de massa (Balzers Instrument Omnistar com detector Faraday e Channeltron) e os produtos principais observados foram H₂, CO, CO₂ e H₂O. Catalisadores e reagentes foram elevados em rampa em gás fluído de temperatura ambiente a 900°C a uma taxa de 10
25 °C/min e mantidos a 900 °C durante 30 minutos. Após a reação , o teor de carbono do catalisador restante foi analisado com um analisador elementar (EAI 108 CHNS-O Fisons Instruments). Três catalisadores foram testados incluindo FCCI (descrito no Exemplo 1), 2 % em peso Ni/FCCI (descrito no Exemplo 1), e catalisador de reforma a vapor de Ni comercial (Haldor

Topsoe, R-67-7H). Figura 3 mostra os resultados para as experiências programadas em temperatura quando somente He é usado como o gás e o catalisador é 2 % em peso Ni/FCCL. Um quantidade pequena de H₂, CO e CO₂ é produzida com este catalisador em temperaturas de 400-900 °C. Trinta e seis por cento do carbono foram removidos do catalisador como os produtos de fase gasosa durante esta experiência.

Figura 4 mostra as experiências programadas em temperatura quando o gás He é saturado com água para o catalisador FCCL e Ni/FCCL. Os picos grandes para H₂, e CO são observados em temperatura de 400-900°C. O consumo de água é também observado nesta faixa de temperatura incluindo metano e etileno. As quantidades pequenas de hidrocarbonetos são observadas neste processo. Os picos de H₂ e CO são significativamente maiores para o catalisador contendo Ni indicando que Ni, como por exemplo Ni depositado sobre o catalisador durante a operação do FCC, promove esta reação. O pico não é observado na figura 5 quando H₂O não é adicionado à alimentação. As experiências mostram que o singás pode ser produzido a partir de compostos derivados de biomassa (glicose) usando um catalisador padrão de FCC e um catalisador modificado de FCC.

Exemplo 3:

Figura 6 é uma experiência programada em temperatura de He saturado com água em um catalisador de reforma a vapor de Ni comercial (Haldor Topsoe, R-67-7H) impregnado com uma solução de glicose usando o método descrito no Exemplo 2. Para este catalisador, H₂ é produzido a uma temperatura acima de 300°C. Níveis baixos de CO são observados indicando que este catalisador tem uma maior atividade de deslocamento de água-gás. Um pico de H₂ a 600-900°C é também observado para este catalisador. Durante esta experiência, 99,5 % do carbono foram convertidos em produtos de fase de gás (principalmente CO e CO₂).

Exemplo 4:

As experiências programadas em temperatura foram feitas com uma mistura física de 21 % em peso glicose e 79 % em peso de 2 % em peso Ni/FCCI (descrito no Exemplo 1) com He saturado com água como mostrado em Figura 6. A programação de temperatura neste exemplo é igual que a relatada no Exemplo 2. Durante esta experiência, 81 % do carbono foram convertidos em produtos em fase de gás. Hidrogênio, CO e CO₂ foram os produtos em fase de gás principal nesta reação e água foi consumida.

Referências Citadas

Adjaye, J. D., S. P. R. Katikaneni, et al. (1996). "Catalytic conversion of a bio-fuel to hydrocarbons: effect of mixtures of HZSM-5 and silica-alumina catalysts on product distribution." *Fuel Processing Technology* 48: 115-143.

Bradshaw, R. W. (1980). *Combination Hydrocarbon Cracking, Hydrogen Production and Hydrocracking*. US Patent 4207167. USA, Phillips Petroleum Company.

Bridgwater, A. V. (1994). "Catalysis in thermal biomass conversion." *Appl. Catal. A* 116: 5-47.

[0058] Chen, N. Y. (1976). *Conversion of Carbohydrate Materials to Petroleum Type Hydrocarbons*. US Patent 3936353. USA, Mobil Oil Corporation.

Chen, N. Y. and L. R. Koenig (1990). *Process for Converting Cellulosic Materials to Hydrocarbon Products*. US Patent 4933283. USA, Mobil Oil Corporation.

Chen, N. Y., J. T. F. Degnan, et al. (1986). "Liquid fuel from carbohydrates." *Chemtech* 16: 506-11.

Corma, A., F. MeIo, et al. (1990). WO90/12317, Vinci Technologies.

Elliott, D. C, D. Beckman, et al. (1991). "Developments in Direct Thermochemical Liquefaction of Biomass: 1983-1990." *Energy and*

Fuels 5: 399-410.

Gayubo, A. G., A. T. Aguayo, et al. (2004). "Transformation of Oxygenate Components of Biomass Pyrolysis on a HZSM-5 Zeolite I. Alcohols and Phenols." *Ind. Eng. Chem. Res.* 43: 2610-2618.

5 Gayubo, A. G., A. T. Aguayo, et al. (2004). "Transformation of Oxygenate Components of Biomass Pyrolysis Oil on a HZSM-5 Zeolite. II. Aldehydes, Ketones, and Acids." *Ind. Eng. Chem. Res.* 43: 2619-2626.

Gayubo, A. G., A. T. Aguayo, et al. (2005). "Undesired components in the transformation of biomass pyrolysis oil into hydrocarbons on an HZSM-5 zeolite catalyst." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 80: 1244-1251.

10 Grenoble, D. C. and W. Weissman (1981). Catalytic Cracking Process with Simultaneous Production of a Low BTU Fuel Gas and Catalyst Regeneration. US Patent 4244811. USA, Exxon Research and Engineering Corporation.

15 Guyer, J. A. (1950). Combined Hydrocarbon Conversion-Hydrocarbon Synthesis Process. U.S. Patent 2518775. USA, Phillips Petroleum Company.

20 Hettinger, W. P. (1999). "Catalysis challenges in fluid catalytic cracking: a 49 year personal account of past and more recent contributions and some possible new and future directions for even further improvement." *Catalysis Today* 53: 367-384.

Hettinger, W. P., S. M. Kovach, et al. (1984). Endothermic Removal of Coke Deposited on Catalytic Materials during C arbo -Metallic Oil Conversion. US Patent 4450241. USA, Ashland Oil.

25 Hettinger, W. P., S. M. Kovach, et al. (1984). Endothermic Removal of Coke Deposited on Catalytic Materials during C arbo -Metallic Oil Conversion. US Patent 4425259. USA, Ashland Oil.

Hsing, H.-H. and J. Mudra (1994). Fluid Catalytic Cracking

Process Yielding Hydrogen. US Patent 5362380. USA, Texaco.

Katikaneni, S. P. R., J. D. Adjaye, et al. (1995). "Performance of Aluminophosphate Molecular Sieve Catalysts for the Production of Hydrocarbons from Wood-Derived and Vegetable Oils." *Energy and Fuels* 9: 1065-1078.

Klass, D. L. (1998). *Biomass for renewable energy, fuels and chemicals*. San Diego, Academic Press.

Sharma, R. K. and N. N. Bakhshi (1993). "Catalytic Upgrading of Pyrolysis Oil." *Energy and Fuels* 7: 306-314.

Srinivas, S. T., A. K. Dalai, et al. (2000). "Thermal and Catalytic Upgrading of a Biomass-Derived Oil in a Dual Reaction System." *Canadian Journal of Chemical Engineering* 78: 343-354.

REIVINDICAÇÕES

- 5 1. Método para produzir uma mistura gasosa compreendendo CO e H₂, caracterizado pelo fato de compreender a etapa de contatar partículas contendo depósitos de coque com moléculas oxigenadas derivadas de biomassa.
2. Método de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pelo fato de que as partículas contendo depósitos de coque são partículas de catalisador.
- 10 3. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2 caracterizado pelo fato de que a etapa de contatar partículas contendo depósitos de coque com moléculas oxigenadas derivadas de biomassa é precedida por uma etapa de contatar partículas com um derivado de biomassa primária, pelo que depósitos de coque são formados sobre as partículas de catalisador.
- 15 4. Método de acordo com a reivindicação 2 caracterizado pelo fato de que as partículas de catalisador contendo depósitos de coque são partículas de catalisador de FCC que foram usadas em uma etapa de craqueamento de uma seqüência de reação de FCC.
- 20 5. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes caracterizado pelo fato de que as moléculas oxigenadas derivadas de biomassa são contatadas com as partículas contendo depósitos de coque na forma de soluções aquosas.
- 25 6. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-4 caracterizado pelo fato de que as moléculas oxigenadas derivadas de biomassa são contatadas com as partículas contendo depósitos de coque na forma de partículas sólidas.
7. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes caracterizado pelo fato de que as moléculas oxigenadas derivadas de biomassa compreendem celulose ou um derivado de celulose.
8. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações

precedentes caracterizado pelo fato de que as moléculas oxigenadas derivadas de biomassa compreendem hemicelulose ou um derivado de hemicelulose.

5 9. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes caracterizado pelo fato de que as moléculas oxigenadas derivadas de biomassa compreendem lignina ou produto derivado de lignina.

6 10. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-6 caracterizado pelo fato de que as moléculas oxigenadas derivadas de biomassa compreendem um bio-óleo formado a partir da biomassa por pirólise rápida ou liquefação.

10 11. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes caracterizado pelo fato de que as moléculas oxigenadas derivadas de biomassa compreendem triglicerídeos ou produtos derivados de triglicerídeos.

15 12. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes caracterizado pelo fato de que as moléculas oxigenadas derivadas de biomassa compreendem polissacarídeos ou derivados de polissacarídeos.

13. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes caracterizado pelo fato de que as moléculas oxigenadas derivadas de biomassa compreendem monossacarídeos.

20 14. Método de acordo com a reivindicação 13 caracterizado pelo fato de que os monossacarídeos compreendem glicose, xilose, frutose galactose, ou uma mistura das mesmas.

25 15. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes caracterizado pelo fato de que as moléculas oxigenadas derivadas de biomassa compreendem glicerol ou alquil-ésteres de glicerol.

16. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes caracterizado pelo fato de que as moléculas oxigenadas derivadas de biomassa compreendem produtos de desidratação de carboidratos.

17. Método de acordo com a reivindicação 16 caracterizado

pelo fato de que os produtos de desidratação de carboidratos compreendem furfural, 5-hidroximetilfurfural ou ácido levulínico.

18. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes caracterizado pelo fato de que a etapa de contatar partículas de catalisador contendo depósitos de coque com moléculas oxigenadas derivadas de biomassa ainda compreende injeção de vapor.

19. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes caracterizado pelo fato de que a etapa de contatar partículas de catalisador contendo depósitos de coque com moléculas oxigenadas derivadas de biomassa ainda compreende injeção de CO₂.

20. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes caracterizado pelo fato de que a etapa de contatar partículas de catalisador contendo depósitos de coque com moléculas oxigenadas derivadas de biomassa é realizada em dois reatores separados em série, pelo que vapor e/ou CO₂ são injetados no primeiro reator, e ar é injetado no segundo reator.

21. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes caracterizado pelo fato de que as partículas de catalisador compreendem um óxido refratário ou um zeólito.

22. Método de acordo com a reivindicação 21 caracterizado pelo fato de que as partículas de catalisador ainda compreendem de 0,01 a 10 % em peso de um metal em sua forma metálica na forma de um óxido, um sal ou um composto organometálico.

23. Método de acordo com a reivindicação 22 caracterizado pelo fato de que o metal é selecionado dentre o grupo consistindo de níquel, paládio, platina, rutênio, ródio, irídio, cobalto, ferro, ósmio, e misturas dos mesmos.

24. Método de acordo com a reivindicação 22 caracterizado pelo fato de que o metal é selecionado dentre o grupo consistindo de Li, Na, K, Sr, V, Ta, Mo, Re, Fe, Co, Ni, Sn, e Bi e misturas dos mesmos.

25. Método de acordo com a reivindicação 22 caracterizado pelo fato de que o metal é selecionado dentre o grupo consistindo de metais do Grupo IIB, metais do Grupo VIIb, e misturas dos mesmos.

5 26. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 21 a 25 caracterizado pelo fato que o metal é adicionado ao catalisador antes de uma etapa de contatar as partículas de catalisador contendo depósitos de coque com moléculas oxigenadas derivadas de biomassa.

10 27. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 21 a 25 caracterizado pelo fato de que o metal é adicionado ao catalisador durante a etapa de contatar as partículas de catalisador contendo depósitos de coque com moléculas oxigenadas derivadas de biomassa.

15 28. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes caracterizado pelo fato de que a etapa de contatar as partículas de catalisador contendo depósitos de coque com moléculas oxigenadas derivadas de biomassa é realizada em um reator tendo uma primeira região tendo um nível de vapor elevado, um nível de CO₂ elevado e um baixo nível de oxigênio, e uma segunda região tendo um nível de vapor baixo, um nível de CO₂ baixo e um nível de oxigênio elevado, e pelo que as moléculas oxigenadas derivadas de biomassa são introduzidas na referida primeira
20 região.

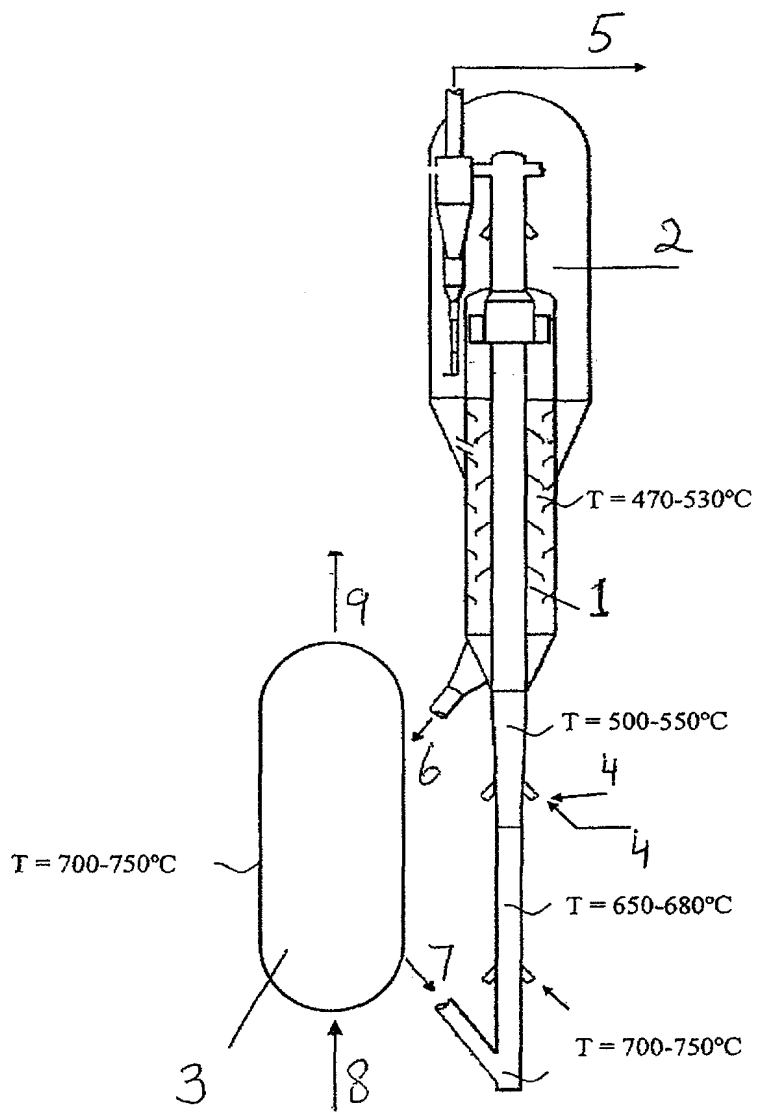


Fig. 1

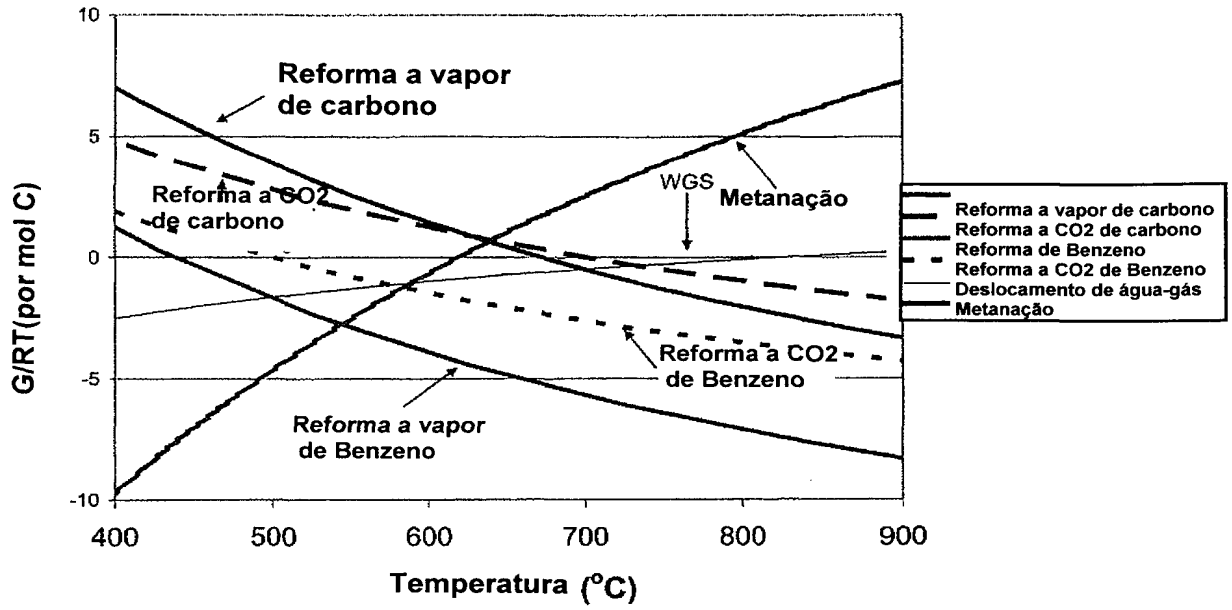


Fig. 2

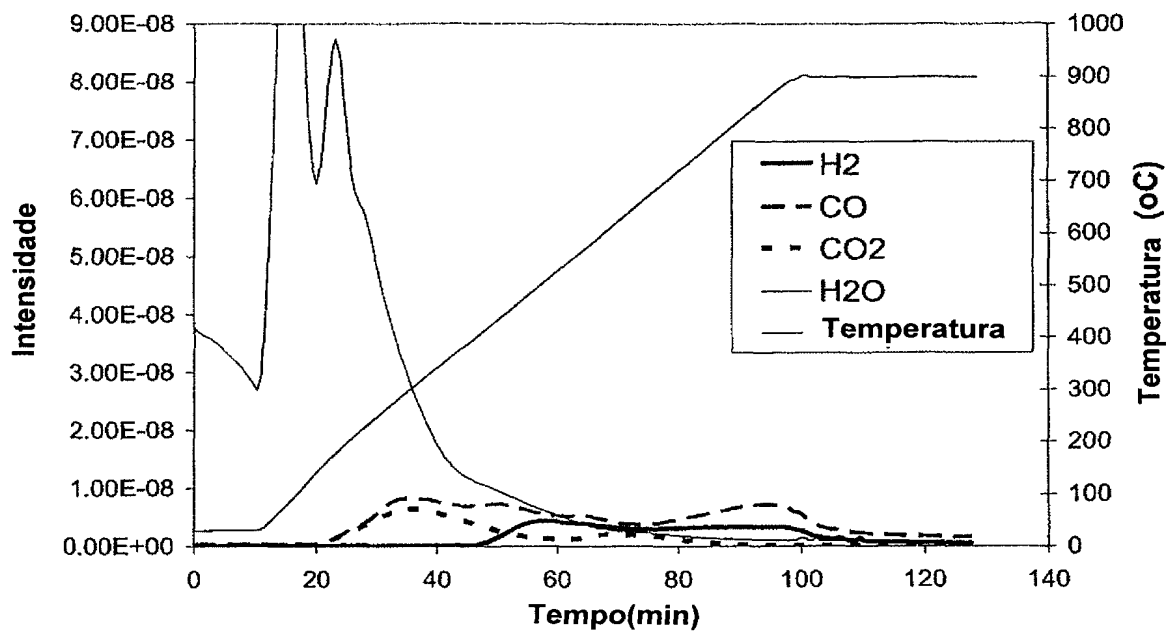


Fig. 3

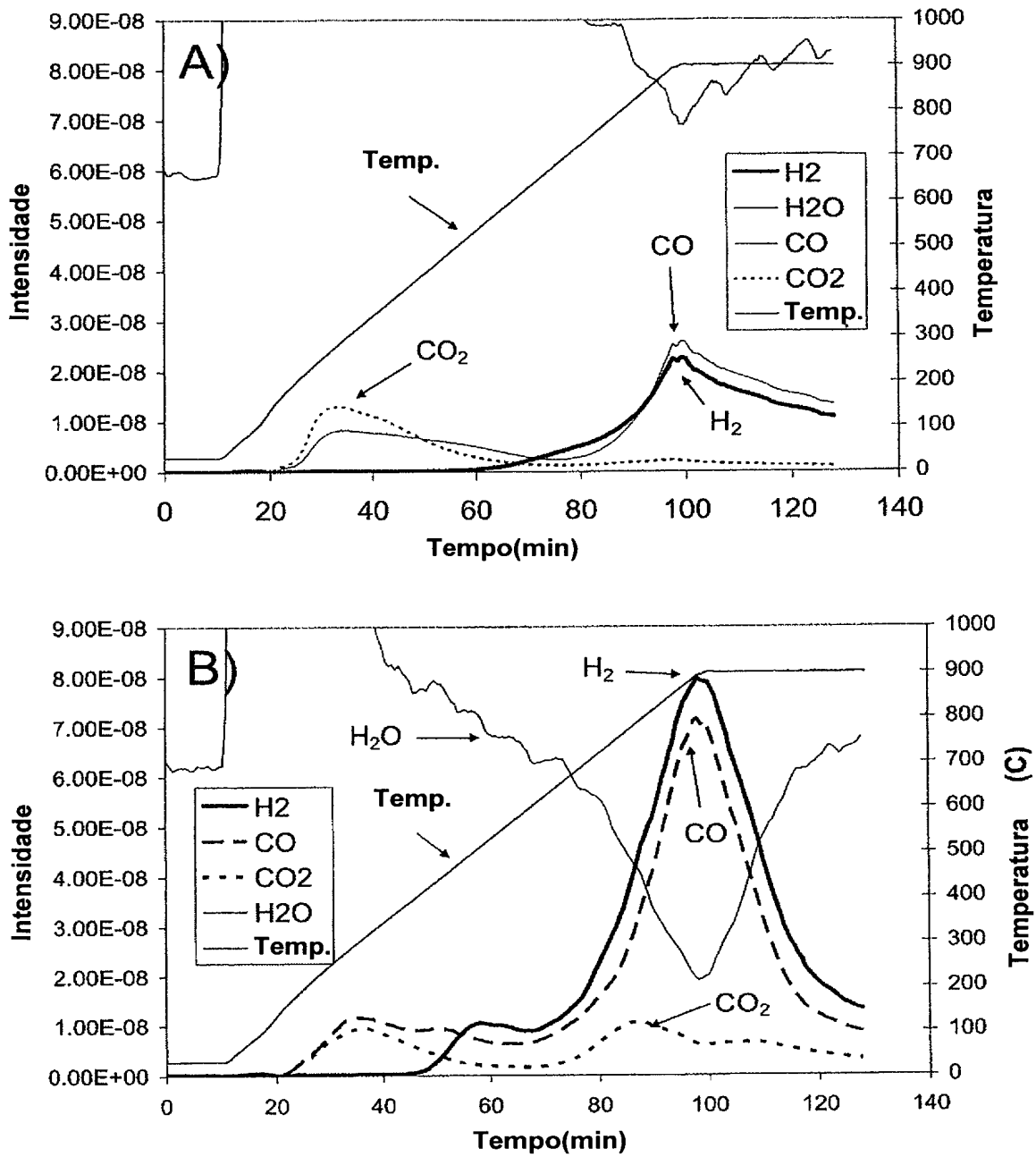


Fig. 4

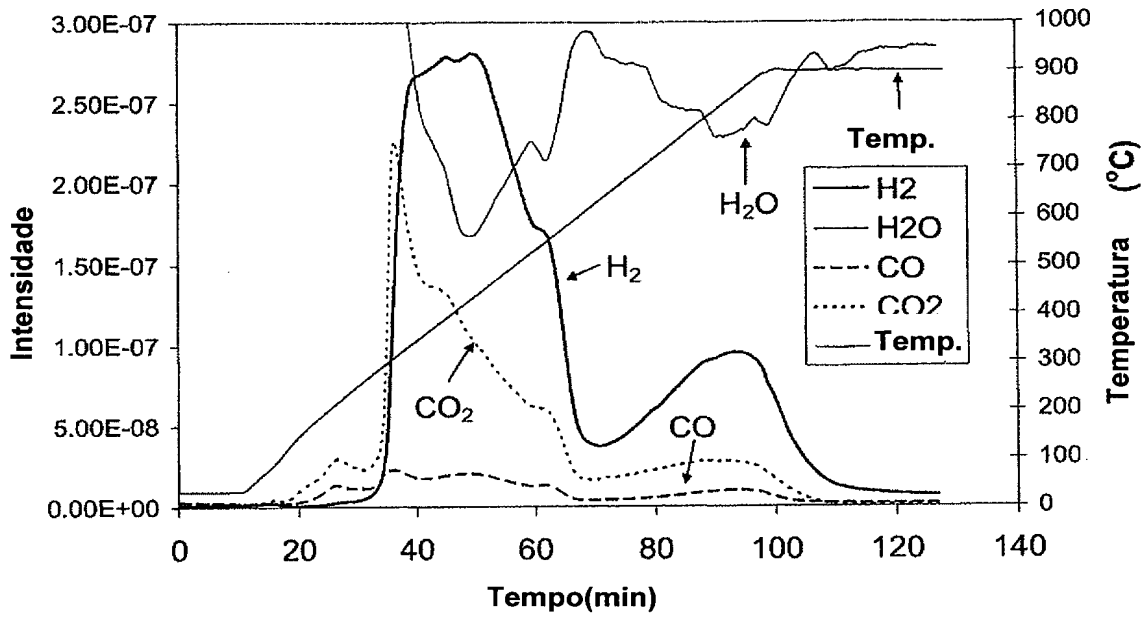


Fig. 5

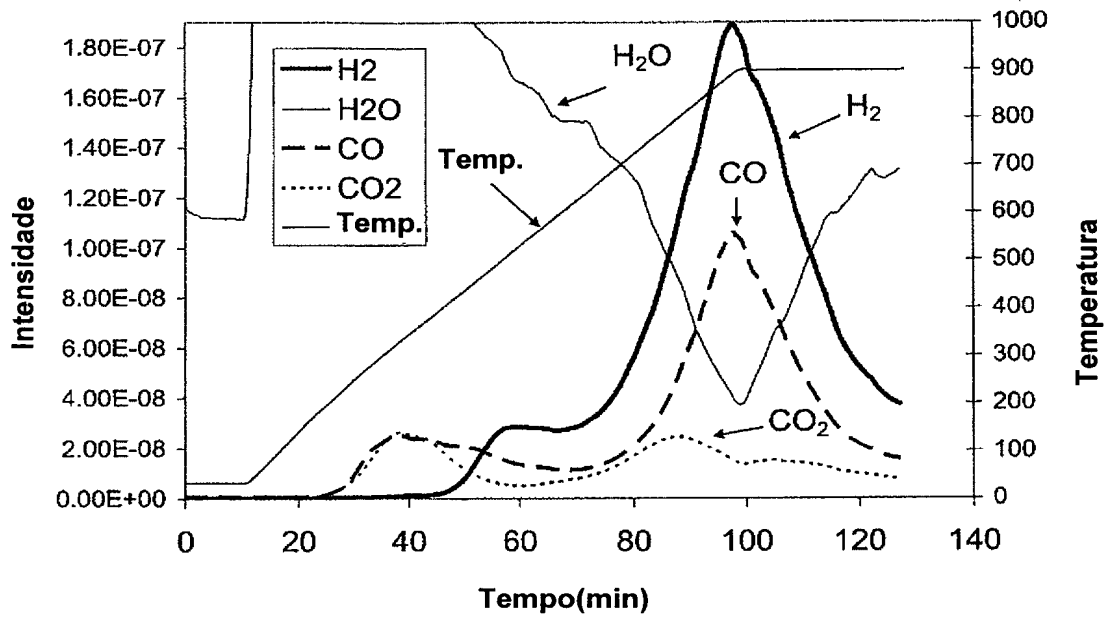


Fig. 6

RESUMO**“MÉTODO PARA PRODUZIR UMA MISTURA GASOSA”**

Um método é descrito para produzir uma mistura de CO e H₂ (singás). O método compreende contatar as partículas contendo um depósito de coque com moléculas oxigenadas derivadas de biomassa. Em uma forma de realização preferida, as partículas são partículas de catalisador. O método pode ser realizado no regenerador de uma unidade de craqueamento catalítico fluido convencional (FCC).