



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

(11) BR 122015017656-5 B1



(22) Data do Depósito: 26/07/2012

(45) Data de Concessão: 17/11/2020

(54) Título: PROCESSO DE HIDROPIRÓLISE PARA OBTENÇÃO DE UM PRODUTO DE NH3 OU UM PRODUTO DE AMÔNIA

(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: 23/07/2015

(62) Pedido Original do Dividido: BR112014002376-0 - 26/07/2012

(57) 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 H₂, CH₄, CO, CO₂, amônia e sulfeto de hidrogênio.

“PROCESSO DE HIDROPIRÓLISE PARA OBTENÇÃO DE UM PRODUTO DE NH₃ OU UM PRODUTO DE AMÔNIA”

(Pedido dividido do BR 11 2014 002376-0, depositado em 26/07/2012)

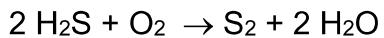
Campo da Invenção

[001]Esta invenção refere-se a um processo que remove sulfeto de hidrogênio (H₂S) de produtos vapor saindo de um reator de hidropirólise via reação com amônia (NH₃) 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 H₂S dos vapores efluentes que saem de um reator de hidropirólise. Os reatores de hidropirólise são conhecidos na técnica.

[003]Comercialmente, H₂S é geralmente removido de fluxos de vapor via o processo Claus, em uma planta de Claus. No processo de Claus, H₂S é oxidado para formar dióxido de enxofre (SO₂) e então o dióxido de enxofre é reagido com mais H₂S para produzir água (H₂O) 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 fluxos contendo 25% ou mais de H₂S, em uma base molecular. Se os fluxos contendo amônia, bem como H₂S, são processados em uma planta de Claus, a amônia é oxidada junto com o H₂S. Isso não é desejável, porque a amônia é um produto reacional potencialmente valioso do processo de hidropirólise.

[005]Uma porção significativa do fluxo de produto vapor 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 produto vapor a partir do reator de hidropirólise precisa ser resfriado até temperatura ambiente de modo que os hidrocarbonetos líquidos sejam recuperados como um fluxo de produto separado. Quando o fluxo de produto vapor é resfriado, o vapor d'água no fluxo de produto vapor se condensa para formar água líquida, e uma fração significativa de qualquer H₂S e qualquer NH₃ no fluxo de produto vapor 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 um fluxo aquoso 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 ftalocinaninas de metal com Gillespie preferindo o uso de suportes de carbono. Um fluxo de produto que é substancialmente isento 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 um fluxo contendo o seguinte:

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

[009]Vapores de hidrocarboneto não condensáveis (tal como metano, etano,

propano e butano)

Outros vapores não condensáveis (CO₂, CO, e hidrogênio)

[010]Água e espécies que são solúveis em água líquida, tal como amônia (NH₃), e sulfeto de hidrogênio (H₂S).

[011]O NH₃ está presente no fluxo 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 NH₃ e H₂S, respectivamente.

[012]É um objetivo desta invenção fornecer um método pelo qual o sulfeto de hidrogênio pode ser removido de um fluxo de produto vapor, produzido pela hidropirólise de biomassa. Experimentos de hidropirólise, no decorrer dos quais a biomassa foi desoxigenada e convertida em produtos incluindo hidrocarbonetos, mostraram que o fluxo de vapor deixando o hidropiroliador contém vapor d'água, NH₃ e H₂S, em proporções que tornam esse produto exclusivamente adequado a um processo no qual o H₂S é combinado com o NH₃ em uma solução aquosa, e então oxidado para formar sulfato de amônio. Esses experimentos são originais, e as concentrações de nitrogênio e enxofre no fluxo de vapor são inesperadas e surpreendentes. Os experimentos são descritos em detalhes nos exemplos apresentados abaixo.

[013]De modo a executar a hidropirólise no reator de hidropirólise associado com a presente invenção, alguma parte do fluxo de produto da hidropirólise a partir do reator pode ser enviada a um reformador a 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 H₂S estará presente no fluxo de produto vapor a partir do processo de hidropirólise sempre que enxofre está presente na matéria-prima, e a presença do H₂S cria vários problemas.

[014]O H₂S no fluxo de produto vapor é altamente tóxico aos humanos. Em adição, o H₂S pode envenenar os catalisadores envolvidos na reforma a vapor de produtos vapor a partir do reator de hidropirólise. Ademais, o H₂S pode ser reagido com NH₃ para produzir sulfeto de amônio ((NH₄)₂S), e então oxidado para produzir sulfato de amônio ((NH₄)₂SO₄), um produto com valor comercial considerável como um fertilizante.

[015]A presente invenção descreve um processo que permite que H₂S e NH₃ contidos no produto vapor a partir da hidropirólise de biomassa sejam capturados em um fluxo aquoso. Os experimentos de hidropirólise de biomassa demonstraram que o processo de hidropirólise associado com a presente invenção produz um fluxo de produto que contém vapor d'água, H₂S, e NH₃ em quantidades particulares que tornam possível obter as condições exigidas para remoção de H₂S via a conversão em (NH₄)₂SO₄. Substancialmente, todo o H₂S capturado no fluxo aquoso é reagido com NH₃ para formar (NH₄)₂S. Em adição, um excesso de NH₃ não reagido é fornecido e dissolvido no fluxo aquoso, de modo a aumentar o pH do fluxo aquoso para aproximadamente 12 ou mais ou menos, como exigido para a subsequente conversão de (NH₄)₂S em (NH₄)₂SO₄. O fluxo pode então ser reagido com oxigênio em uma zona de conversão térmica não catalítica para substancialmente converter o (NH₄)₂S dissolvido em (NH₄)₂SO₄ e tiossulfato. O fluxo pode ser ainda contatado com oxigênio e um catalisador de oxidação de acordo com o método descrito por Gillespie, Patente US. No. 5.470.486 ou, alternativamente, o fluxo aquoso de chegada pode ser reagido 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, um fluxo aquoso contendo NH_3 e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ é assim obtido, e esses compostos podem então ser recuperados e vendidos como fertilizante. Uma variedade de métodos para obter sulfato de amônio a partir de um fluxo aquoso 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.

[016]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.

[017]Um fluxo de produto vapor, a partir do qual substancialmente todo o H_2S foi removido, é também obtido. Esse fluxo de vapor pode então ser manipulado de várias formas, incluindo o uso como um combustível para elevar o fluxo ou direcioná-lo para um reformador a vapor.

Breve Descrição dos Desenhos

[018]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:

[019]A FIG. 1 mostra um fluxograma de processo de acordo com uma modalidade preferencial desta invenção, na qual o H₂S é capturado em um fluxo aquoso primário contendo NH₃, e oxidado em um reator para formar (NH₄)₂SO₄.

[020]A FIG. 2 mostra um fluxograma de processo de acordo com uma modalidade preferencial desta invenção, no qual o H₂S que ainda resta no fluxo de produto vapor resfriado é capturado em um leito sorvente.

[021]A FIG. 3 mostra um fluxograma de processo de acordo com uma modalidade preferencial desta invenção, na qual o H₂S restante no fluxo de produto vapor resfriado é capturado e enviado para o reator de oxidação junto com o fluxo aquoso primário, promovendo conversão mais completa de H₂S em (NH₄)₂SO₄.

[022]A FIG. 4 mostra um fluxograma de processo de acordo com uma modalidade preferencial desta invenção, no qual o fluxo de produto aquoso tratado, contendo água, NH₃, e (NH₄)₂SO₄, é tratado em um extrator de gás ácido.

[023]A FIG. 5 mostra um fluxograma de processo de acordo com uma modalidade preferencial desta invenção, na qual um extrator de água ácida remove NH₃ e H₂S do fluxo aquoso primário antes da introdução do fluxo aquoso no reator de oxidação.

[024]A FIG. 6 mostra um fluxograma de processo de acordo com uma modalidade preferencial desta invenção, que incorpora tanto uma unidade de remoção de H₂S, associada com o fluxo de produto vapor resfriado, e um extrator de água ácida a montante do reator de oxidação.

Descrição Detalhada da Invenção

[025]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 H₂S é capturado em um fluxo aquoso primário contendo NH₃, e oxidado em um reator para formar (NH₄)₂SO₄. Os fluxos de produto nesta modalidade incluem um fluxo de vapor

resfriado compreendendo principalmente vapores de processo, e contendo algum H₂S, um fluxo líquido compreendendo principalmente hidrocarbonetos condensados, um segundo fluxo de vapor compreendendo principalmente nitrogênio e oxigênio, e um fluxo aquoso tratado compreendendo principalmente água, NH₃ e (NH₄)₂SO₄.

[026]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 um fluxo de produto vapor 114. O produto sólido 113 compreende principalmente resíduo carbonáceo, restante após a hidropirólise da matéria-prima de biomassa 111. O fluxo de produto vapor 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. O fluxo de produto vapor 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 (CO₂, CO, e H₂)
- 4.Água e espécies que são solúveis em água líquida, tal como amônia (NH₃), e sulfeto de hidrogênio (H₂S).

[027]O fluxo de vapor é passado através de um condensador 120, ou outro dispositivo, ou outro conjunto de dispositivos, onde a temperatura do fluxo de vapor é reduzida para um ponto em que substancialmente todos os hidrocarbonetos condensáveis podem ser recuperados como um fluxo líquido. Nesse ponto, três

fases se desenvolvem: Uma fase de vapor resfriado, uma fase de hidrocarboneto, e uma fase aquosa. O fluxo de produto resfriado, contendo todas as três fases, é enviado para um separador 130, onde as três fases podem ser divididas em três fluxos separados.

[028]O fluxo de produto de hidrocarboneto condensável 132 é preferencialmente recuperado nesse ponto. O H₂S que estava inicialmente no fluxo de produto vapor quente 114 é agora dividido, com algum saindo do separador no fluxo de vapor resfriado 131, e algum no fluxo aquoso primário 133. Um traço de H₂S pode também estar presente no fluxo de hidrocarboneto líquido 132, mas a solubilidade da molécula de H₂S polar no fluxo de hidrocarboneto líquido é mínima.

[029]O fluxo de produto vapor resfriado 131 deixando o separador compreende principalmente H₂, hidrocarbonetos não condensáveis, CO₂, CO e H₂S.

[030]O fluxo aquoso primário 133 deixando o separador compreende principalmente água, NH₃, e sulfeto de amônio ((NH₄)₂S). O (NH₄)₂S nesse fluxo é produzido quando o H₂S a partir do fluxo de vapor entra no fluxo aquoso e reage com NH₃, que está também em solução no fluxo aquoso. É um objetivo desta invenção controlar o processo da invenção de tal maneira que o pH do fluxo aquoso primário 133 seja aproximadamente 12, significando que a concentração de NH₃ (como NH₄OH) no fluxo é grande o bastante para produzir um solução fortemente básica. Isso é útil, em parte, para ajudar a estabilizar o H₂S e aumentar sua solubilidade no fluxo aquoso. É também uma condição preferencial para a operação do reator de oxidação 140, onde o (NH₄)₂S é oxidado para produzir (NH₄)₂SO₄.

[031]O fluxo aquoso primário 133 a partir do separador 130 é então introduzido em um reator de oxidação 140, também chamado de um reator catalítico aqui. Um fluxo de ar 141 é também introduzido 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 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ no fluxo aquoso primário 133 é substancialmente completamente oxidado.

[032] De acordo com essa primeira modalidade do processo da presente invenção, um fluxo de produto aquoso tratado 142 é preferencialmente obtido a partir do reator de oxidação, incluindo NH_3 , água líquida, e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Em adição, um fluxo de produto de gás do reator 143 é obtido a partir do reator de oxidação, consistindo principalmente de nitrogênio e oxigênio não utilizado, e contendo traços de NH_3 e vapor d'água. Nota-se que, nesta primeira modalidade, uma concentração significativa de H_2S está ainda presente no fluxo de produto vapor resfriado 131 saindo da unidade separadora 130.

[033] A FIG. 2 é um fluxograma de processo, que ilustra uma modalidade do processo da presente invenção, no qual o H_2S que ainda resta no fluxo de produto vapor resfriado é capturado em um leito sorvente. Nesse caso, a remoção do H_2S restante no fluxo de produto vapor resfriado está substancialmente completa.

[034] A FIG. 2 ilustra uma segunda modalidade do processo da presente invenção. Nessa segunda modalidade, uma unidade de remoção de H_2S 250 foi adicionada, à jusante do separador 230. O fluxo de produto vapor resfriado primário 231 passa através da unidade de remoção de H_2S 250 (que pode compreender um leito sorvente, líquido de lavagem, ou outro aparelho similar). O H_2S no fluxo de produto vapor resfriado primário 231 é substancialmente completamente removido do fluxo de produto vapor resfriado primário 231, e um fluxo de produto vapor resfriado secundário 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.

[035] 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. O fluxo de produto vapor resfriado primário 331 passa através da unidade de remoção de H₂S 350 (que pode compreender um leito sorvente reutilizável, purificador de amina, ou algum aparelho similar). O H₂S no fluxo de produto vapor resfriado primário 331 é substancialmente completamente removido, e um fluxo de produto vapor resfriado secundário 351 compreendendo H₂, CO, CO₂, e vapores de hidrocarboneto não condensáveis é obtido. Entretanto, nessa terceira modalidade, o H₂S é recuperado a partir da unidade de remoção de H₂S 350, em um fluxo 352 compreendendo principalmente H₂S gasoso, e é enviado para o reator de oxidação 340, junto com o fluxo aquoso primário 333. No reator de oxidação, o fluxo de H₂S gasoso 352 é colocado em contato com o fluxo aquoso primário 333 e um catalisador apropriado, e forma (NH₄)₂S, que é então oxidado para formar (NH₄)₂SO₄. Dessa forma, um fluxo de produto vapor resfriado secundário 351, contendo somente quantidades traço de H₂S, e compreendendo principalmente H₂, hidrocarbonetos não condensáveis, CO₂, e CO, é obtido. Em adição, a conversão total de H₂S é aumentada, e é maior do que na primeira modalidade do processo da presente invenção, descrita acima.

[036]A FIG. 4 ilustra uma quarta modalidade do processo da presente invenção. Amônia (NH₃) é um produto potencialmente valioso, e é separado do fluxo aquoso tratado primário 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 um fluxo gasoso 461 compreendendo principalmente NH₃ a ser recuperado, enquanto a água e (NH₄)₂SO₄ são recuperados separadamente a partir do extrator de água ácida em um fluxo aquoso tratado secundário 462. (NH₄)₂SO₄ é altamente solúvel em água, e a solução aquosa de (NH₄)₂SO₄ tem potencial valor como um fertilizante agrícola. Se desejado, essa solução pode ser concentrada por aquecimento adicional do fluxo aquoso tratado secundário 462, que

poderia expulsar alguma ou toda a água no fluxo.

[037]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 o fluxo aquoso primário 533 a partir do separador. Água, NH₃, e H₂S, e qualquer (NH₄)₂S formados pela reação de NH₃ e H₂S, são removidos no extrator de água ácida 560, e deixam o extrator de água ácida como um fluxo gasoso 562. Um fluxo de água líquida purificada 561 é assim produzido. Esse fluxo de água purificada 561 está então disponível como um fluxo de produto. Se desejado, uma parte desse fluxo de água purificada 561 pode ser colocado novamente em contato com o fluxo gasoso 562 de NH₃ e H₂S a partir do extrator de água ácida. Nesse caso, NH₃ e H₂S voltam para solução nessa parte do fluxo de água líquida 561, formando (NH₄)₂S, e essa solução é então introduzida no reator de oxidação 540, para conversão em (NH₄)₂SO₄. Entretanto, preferencialmente o fluxo de água purificada não é colocado novamente em contato com o fluxo gasoso 562 e preferencialmente, o fluxo 562 é resfriado à medida que necessário de modo que a água no fluxo é condensada e o NH₃ e o H₂S nesse fluxo voltam para solução formando (NH₄)₂S, e essa solução é então introduzida no reator de oxidação 540, para conversão em (NH₄)₂SO₄. Essa abordagem torna um fluxo de água purificada 561 disponível, e cria um fluxo tratado concentrado 542 de água, NH₃ e (NH₄)₂SO₄ na saída do reator de oxidação 540.

[038]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 o fluxo aquoso primário 633 a partir do separador 630. Ela também caracteriza uma unidade de remoção de H₂S 650 à jusante do separador 630, como na terceira modalidade descrita acima. O fluxo de produto vapor resfriado primário 631 passa através da unidade de remoção de H₂S 650 (que pode compreender um leito sorvente, purificador de amina, ou algum

aparelho similar). O H₂S no fluxo de produto vapor resfriado primário 631 é substancialmente completamente removido e um fluxo de produto vapor resfriado secundário 651 compreendendo principalmente H₂, CO, CO₂ e vapores de hidrocarboneto não condensáveis é obtido. Como na terceira modalidade, o H₂S é recuperado, em um fluxo 652 compreendendo principalmente H₂S, e é enviado para o reator de oxidação 640.

[039]Como descrito aqui acima na descrição da quinta modalidade, NH₃ dissolvido e H₂S, e qualquer (NH₄)₂S formado pela reação de NH₃ e H₂S, é expulso do fluxo aquoso primário 633 no extrator de água ácida 660. Água, NH₃ e H₂S, e qualquer (NH₄)₂S formado pela reação de NH₃ e H₂S, são removidos no extrator de água ácida 660, e deixam o extrator de água ácida como um fluxo gasoso 662. Um fluxo de água purificada 661 é assim produzido. Esse fluxo de água purificada 661 está então disponível como um fluxo de produto. Se desejado, uma parte desse fluxo de água purificada 661 pode ser colocada novamente em contato com o fluxo gasoso 662 de NH₃ e H₂S a partir do extrator de água ácida. Nesse caso, NH₃ e H₂S voltam para solução nessa parte do fluxo de água líquida 661, formando (NH₄)₂S, e essa solução é então introduzida no reator de oxidação 640, para conversão em (NH₄)₂SO₄. Entretanto, preferencialmente o fluxo de vapor purificado não é colocado novamente em contato com o fluxo gasoso 662 e preferencialmente, o fluxo 662 é resfriado à medida que necessário de modo que a água no fluxo é condensada e o NH₃ e H₂S nesse fluxo voltam para solução formando (NH₄)₂S, e essa solução é então introduzida no reator de oxidação 640, para conversão em (NH₄)₂SO₄. Essa abordagem torna um fluxo de água purificada 661 disponível, e cria um fluxo tratado concentrado 642 de água, NH₃ e (NH₄)₂SO₄ na saída do reator de oxidação 540. O fluxo 652 de H₂S recuperado a partir da unidade de remoção de H₂S é também introduzido no reator de oxidação.

[040]Essa sexta modalidade do processo da presente invenção torna um

fluxo de água purificada 661 disponível, e cria um fluxo tratado concentrado 642 de água, NH₃ e (NH₄)₂SO₄ na saída do reator de oxidação 640. Ela também fornece um fluxo secundário de produto vapor resfriado 651 que pode conter concentrações menores de H₂S, e promove alta conversão total de H₂S em um produto (NH₄)₂SO₄.

[041]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

[042]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.

[043]O rendimento de produtos de hidropirólise, obtidos no fluxo de vapor deixando o hidropiroliador experimental, é dado na Tabela B. Nem todo o nitrogênio e o enxofre inicialmente presente na madeira é por fim encontrado no fluxo de vapor a partir do hidropiroliador. Algum do enxofre e algum do nitrogênio são quimicamente ligados no fluxo de produto sólido (compreendendo carvão e cinzas) a

partir do hidropirolisador. Entretanto, o experimento demonstrou que o rendimento de NH₃ no fluxo de produto vapor primário constituiu 0,18% da massa da matéria-prima, em uma base MAF. O rendimento de H₂S 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.

[044]Como um exemplo, assume-se que um quilograma de madeira isenta de umidade e cinzas é submetido à hidropirólise. Nesse caso, o fluxo de vapor contém 1,8 gramas de NH₃ e 0,5 gramas de H₂S. Devido as massas molares diferentes de NH₃ e H₂S, isso é igual a 0,106 moles de NH₃ e 0,014 moles de H₂S. A razão molar de NH₃ para H₂S é então 7,4 para 1. De modo a formar (NH₄)₂S em uma solução aquosa, dois moles de NH₃ são exigidos para cada mol de H₂S. As quantidades relativas de NH₃ e H₂S no fluxo de vapor deixando o reator de hidropirólise são mais do que adequadas para reagir todo o H₂S no fluxo com NH₃, e produzir uma solução de (NH₄)₂S.

[045]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 no fluxo 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 NH₃ e o H₂S presente no fluxo de produto vapor da hidropirólise.

[046]Enquanto todo ou quase todo o NH₃ deixando o reator de hidropirólise por fim volta para solução no fluxo aquoso primário, a solubilidade de H₂S em soluções aquosas depende de uma variedade de fatores, tal como temperatura,

pressão e pH da solução. O NH₃ em solução no fluxo aquoso primário tornará a solução alcalina, e isso aumentará significativamente a solubilidade de H₂S na solução aquosa alcalina. H₂S e NH₃ reagem espontaneamente em solução aquosa para formar (NH₄)₂S, apesar do sulfeto poder estar presente em uma forma dissociada. Entretanto, nem todo o H₂S no fluxo de produto vapor é provável de entrar no fluxo aquoso primário quando os vapores de processo são resfriados. Um fluxo de vapor resfriado, contendo uma concentração significativa de H₂S, 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 H₂S pode ser removida do fluxo de vapor resfriado, e, por fim, reagida com NH₃ e oxigênio para formar (NH₄)₂SO₄.

[047]Na prática real, a matéria-prima de biomassa conduzida para o hidropiroliador também conterá alguma umidade, de modo que a quantidade real de vapor d'água no fluxo de vapor aquecido a partir do hidropiroliador conterá significativamente mais água do que seria o caso se a matéria-prima fosse muito seca. Esse fenômeno ajuda na remoção de H₂S do fluxo de vapor resfriado, uma vez que as concentrações de NH₃ e H₂S no fluxo aquoso primário serão ainda menores do que seriam se a matéria-prima fosse completamente seca, significando que mais H₂S pode ser extraído do fluxo de vapor resfriado no condensador e separador das modalidades do processo da presente invenção, descritas aqui acima. A solubilidade de (NH₄)₂S em água é muito alta, e as soluções de (NH₄)₂S contendo até 52% em massa de (NH₄)₂S 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 vapor quente da hidropirólise de madeira (base MAF):	% em peso
Gasolina	16
Diesel	10
Carvão	13
Água	36
CO	8,4
CO ₂	8,4
C1-C3	12,8
H ₂ S	0,05
NH ₃	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)

[048] 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.

[049] Como com a matéria-prima de madeira, a razão entre sulfeto de hidrogênio e amônia no produto vapor quente deixando o processo de hidropirólise da palha de milho é muito importante. A composição de produto vapor 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 NH₃ e H₂S no

produto vapor. A razão molar de NH₃ para H₂S no produto vapor, no caso de palha de milho, é 15,2. Novamente, há NH₃ mais do que suficiente presente para reagir com o H₂S no fluxo de produto vapor 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 vapor quente da hidropirólise de palha de milho (base MAF):	% em peso
Gasolina	15
Diesel	9
Carvão	15
Água	36
CO	8,4
CO ₂	8,4
C1-C3	13,8
H ₂ S	0,12
NH ₃	0,92

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

[050]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. Processo de hidropirólise **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

introduzir biomassa e hidrogênio em um hidropirolisador compreendendo um ou mais reatores;

desoxigenar suficientemente a biomassa para fornecer um produto vapor do hidropirolisador compreendendo, no estado gasoso, hidrocarbonetos condensáveis desoxigenados, gases não-condensáveis e água;

resfriar o produto vapor para condensar uma fase orgânica líquida e uma fase aquosa líquida compreendendo pelo menos uma espécie do produto vapor, incluindo amônia (NH_3), que é solubilizada na fase aquosa líquida; e

separar em fases a fase aquosa líquida da fase orgânica líquida e obter um produto de NH_3 em fase gasosa ou um produto de amônia aquosa da fase aquosa.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o hidropirolisador compreende múltiplos reatores em série.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que NH_3 e H_2S são primeira e segunda espécies da dita pelo menos uma espécie do produto vapor, em que o dito resfriamento do produto vapor condensa a fase aquosa líquida compreendendo uma quantidade de NH_3 inicial e uma quantidade de H_2S inicial, e em que o NH_3 solubilizado está presente na fase aquosa líquida como uma quantidade em excesso que permanece após a reação da dita quantidade de NH_3 inicial com a dita quantidade de H_2S inicial para formar $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ na fase aquosa líquida.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o produto de amônia aquosa é obtido seguindo a reação catalítica da fase aquosa com oxigênio para oxidar substancialmente o $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato

de que compreende ainda separar, das fases aquosa e orgânica condensadas, uma fase vapor resfriada que compreende os gases não condensáveis, incluindo hidrocarbonetos não condensáveis e H₂S.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende ainda tratar a fase vapor resfriada para remover substancialmente o H₂S.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o tratamento compreende colocar em contato a fase vapor resfriada com um leito de sorvente ou com um líquido de lavagem.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende ainda submeter pelo menos uma porção da fase vapor resfriada à reforma a vapor, a fim de produzir hidrogênio.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o processo compreende obter um produto de NH₃ em fase gasosa pela submissão da fase aquosa líquida, compreendendo a dita NH₃ solubilizada, à extração com água ácida.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que NH₃ e H₂S são primeira e segunda espécies da dita pelo menos uma espécie do produto vapor, em que o dito resfriamento do produto vapor condensa a fase aquosa líquida compreendendo uma quantidade de NH₃ inicial e uma quantidade de H₂S inicial, e em que o NH₃ solubilizado está presente na fase aquosa líquida como uma quantidade em excesso que permanece após a reação da dita quantidade de NH₃ inicial e a dita quantidade de H₂S inicial para formar (NH₄)₂S na fase aquosa líquida, e em que o produto de NH₃ em fase gasosa é obtido seguindo a reação da fase aquosa líquida com oxigênio para oxidar substancialmente o (NH₄)₂S a (NH₄)₂SO₄, seguida por submissão da fase aquosa líquida à extração com água ácida.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a reação da fase aquosa líquida com oxigênio é realizada cataliticamente.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o produto de amônia aquoso é obtido seguindo a reação da fase aquosa líquida com oxigênio para oxidar substancialmente o $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ a $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a biomassa contém umidade que contribui para a fase aquosa líquida.

14. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que os hidrocarbonetos condensáveis desoxigenados são substancialmente recuperados na fase orgânica líquida e compreendem hidrocarbonetos tendo propriedades correspondentes a gasolina, diesel e querosene.

15. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a biomassa contém compostos de nitrogênio (N) e composto de enxofre (S) que ao reagir com o dito hidrogênio que é introduzido no dito hidropirolisador, ambos formam NH_3 e H_2S que estão presentes no produto vapor, em que uma quantidade inicial de NH_3 que está presente é em excesso daquela necessária para reagir com uma quantidade inicial de H_2S que está presente, para formar $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito produto vapor compreende ambos NH_3 e H_2S como primeira e segunda espécies do dito pelo menos uma espécie do produto vapor e a fase aquosa líquida compreende mais água do que é suficiente para dissolver, na fase aquosa líquida, o $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ que é formado pela reação do NH_3 com o H_2S .

17. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a dissolução de NH_3 do produto vapor na fase aquosa forma o dito produto de amônia aquoso.

18. Processo, de acordo com a reivindicação 17, **CARACTERIZADO** pelo

fato de que o produto vapor compreende ambos NH₃ e H₂S e a fase aquosa compreende ainda (NH₄)₂S que resulta da dissolução, na fase aquosa, do dito NH₃ e do dito H₂S, após o dito resfriamento do produto vapor aquecido, seguido por reação de uma porção do dito NH₃ com o dito H₂S na fase aquosa.

19. Processo, de acordo com a reivindicação 17, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o hidropirolisador compreende múltiplos reatores em série.

20. Processo, de acordo com a reivindicação 17, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o produto de amônia é um produto de NH₃ de fase gasosa que é obtido por submissão da fase aquosa à extração com água ácida.

21. Processo, de acordo com a reivindicação 17, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende ainda:

separar, a partir das fases líquidas, uma fase vapor resfriada compreendendo hidrocarbonetos não condensáveis, e

reformar a vapor pelo menos uma porção dos hidrocarbonetos não condensáveis para produzir hidrogênio que é utilizado para o processamento da biomassa no hidropirolisador.

22. Processo, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o hidrogênio é produzido a partir de hidrocarbonetos não condensáveis.

23. Processo, de acordo com a reivindicação 22, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o hidropirolisador compreende múltiplos reatores em série.

24. Processo, de acordo com a reivindicação 22, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a etapa de tratamento compreende colocar em contato a fase vapor resfriada com um leito de sorvente ou com um líquido de lavagem.

25. Processo, de acordo com a reivindicação 22, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende ainda recircular pelo menos uma porção do hidrogênio reformado no hidropiralizador.

FIG. 1

Produto vapor quente 114:
Hidrogênio, hidrocarbonetos
não condensáveis, água,
 CO_2 , CO, hidrocarbonetos
condensáveis, H_2S , NH_3

Produto vapor resfriado 131: hidrogênio, hidrocarbonetos não
condensáveis, CO_2 , CO, H_2S

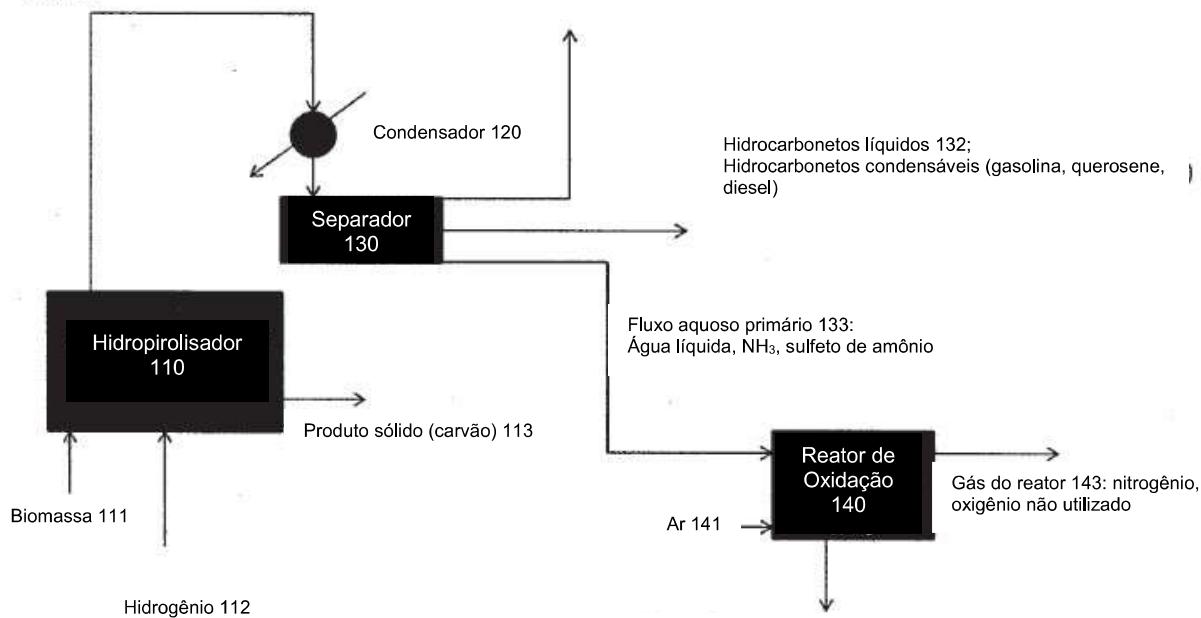


FIG. 2

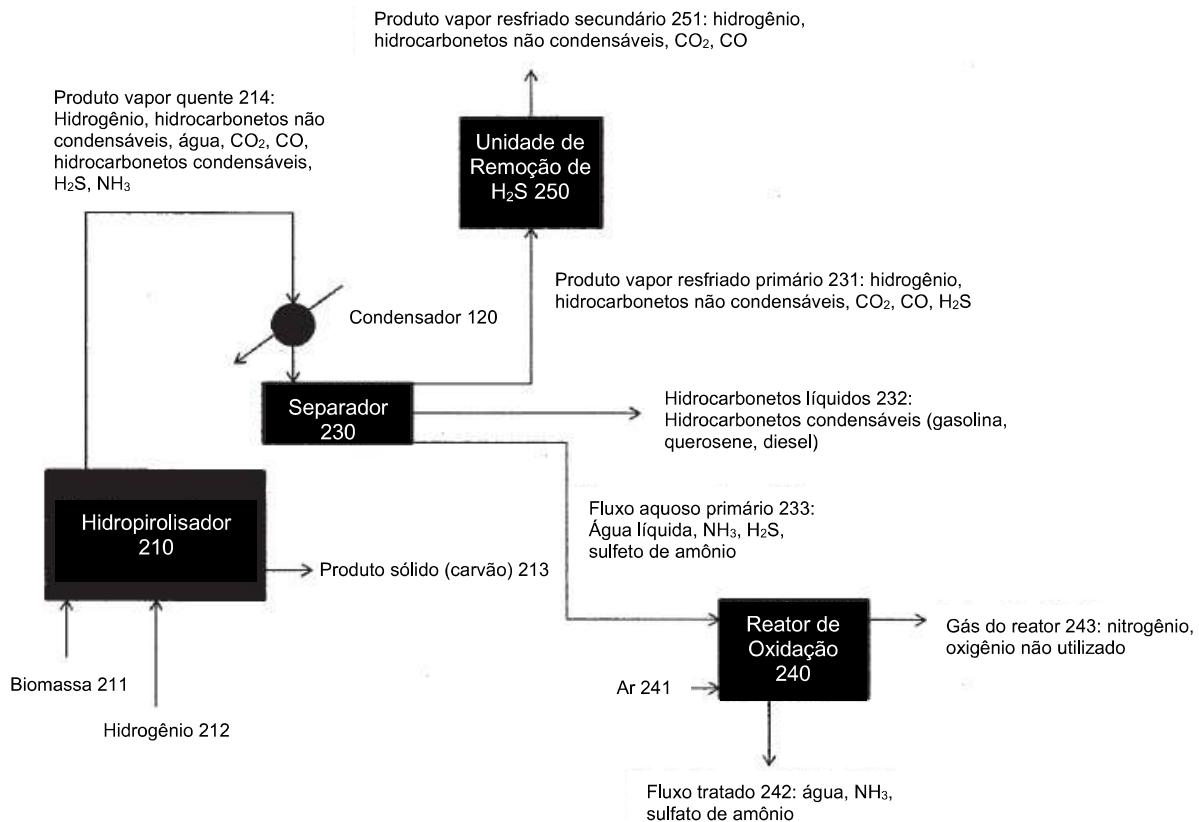


FIG. 3

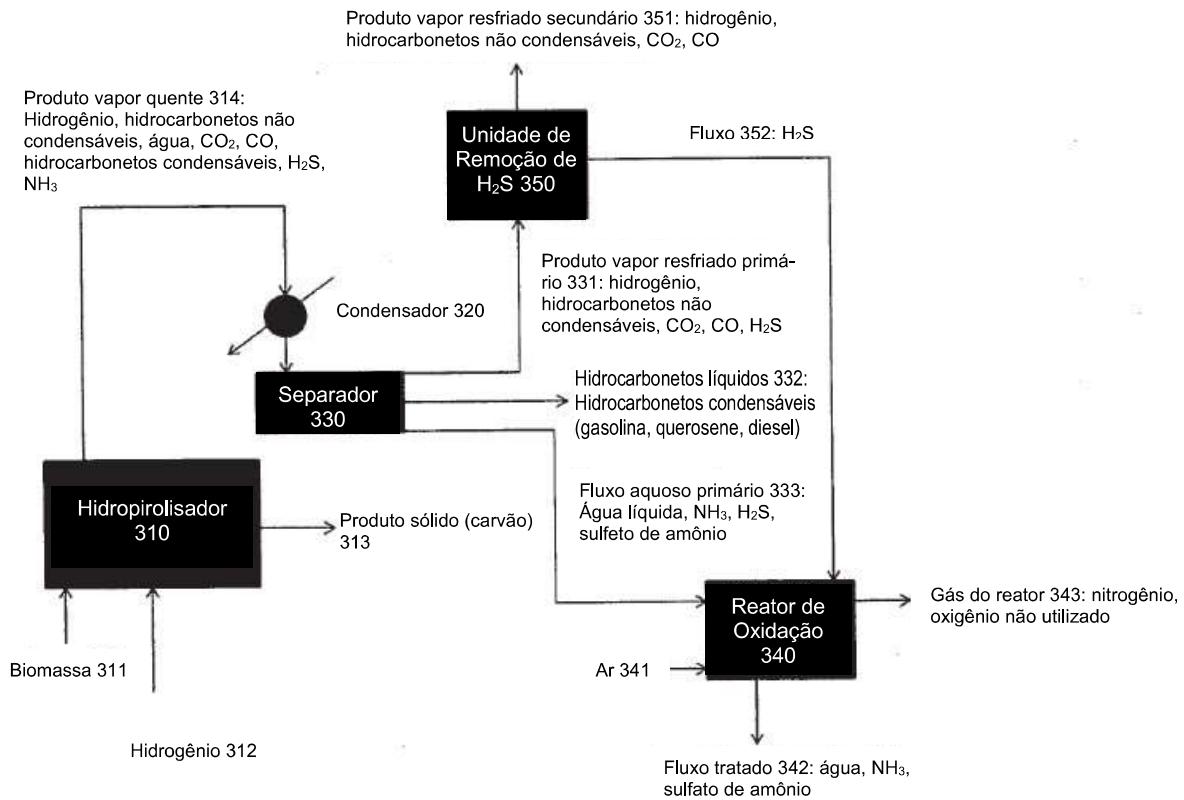


FIG. 4

Produto vapor quente 414:

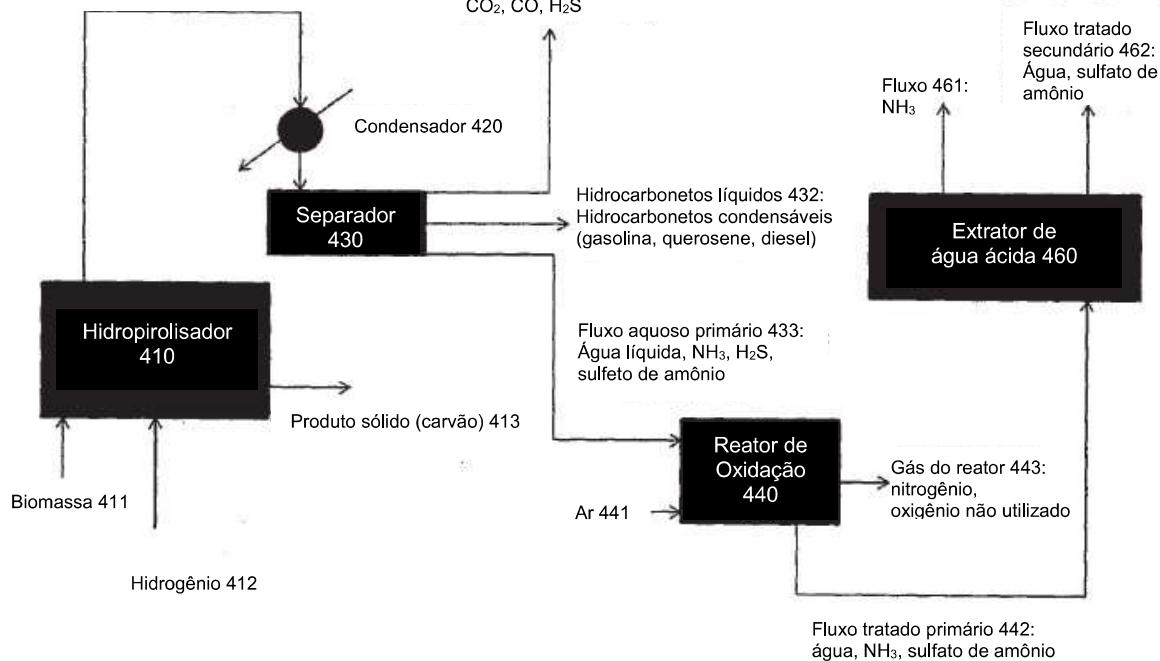
Hidrogênio, hidrocarbonetos não condensáveis, água, CO₂, CO, hidrocarbonetos condensáveis, H₂S, NH₃Produto vapor resfriado 431: hidrogênio, hidrocarbonetos não condensáveis, CO₂, CO, H₂S

FIG. 5

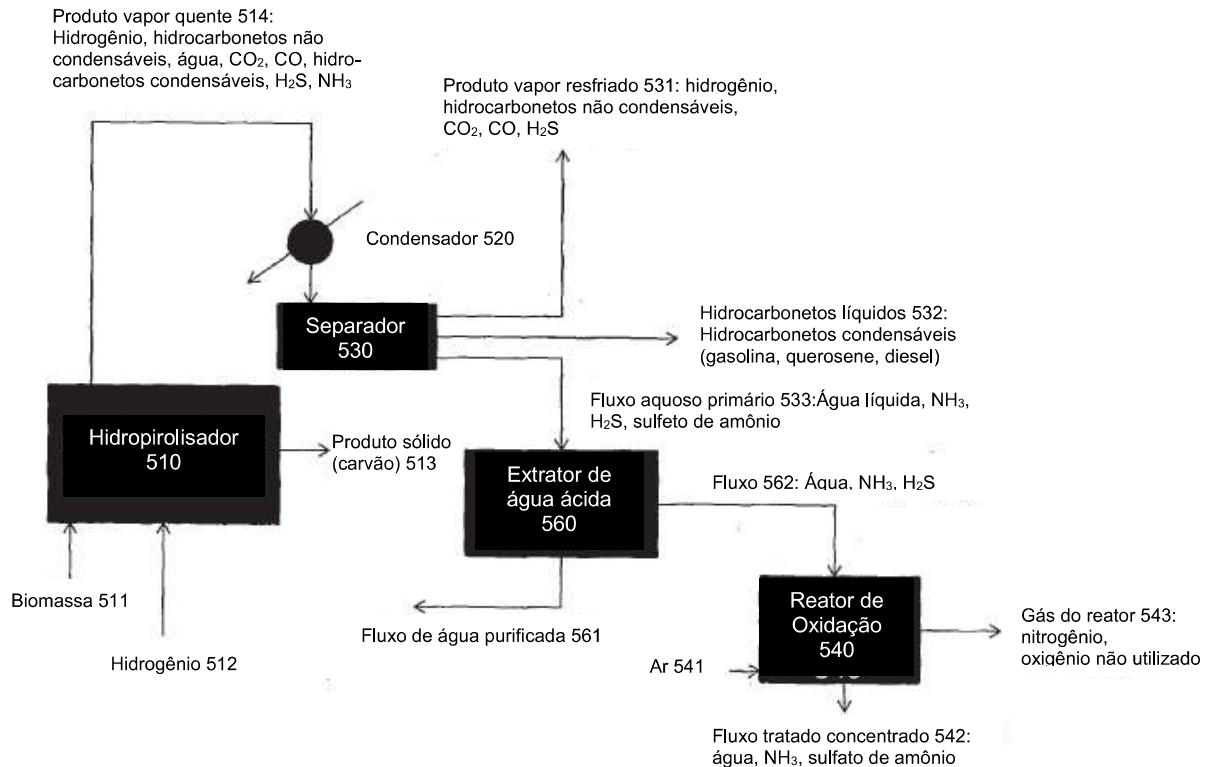


FIG. 6

