



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

(11) BR 112012005379-5 B1



(22) Data do Depósito: 09/09/2010

(45) Data de Concessão: 06/03/2019

(54) Título: SISTEMAS E PROCESSOS PARA PIRÓLISE CATALÍTICA DE BIOMASSA E MATERIAIS HIDROCARBONÍFEROS PARA PRODUÇÃO DE AROMÁTICOS COM RECICLAGEM DE OLEFINA OPCIONAL E CATALISADORES TENDO TAMANHO DE PARTÍCULA SELECIONADO PARA PIRÓLISE CATALÍTICA.

(51) Int.Cl.: C10G 11/18; C10B 53/00; C10G 11/02; C07C 4/06; B01J 20/18; (...).

(30) Prioridade Unionista: 09/09/2009 US 61/241,018.

(73) Titular(es): UNIVERSITY OF MASSACHUSETTS; ANELLOTECH, INC.

(72) Inventor(es): ANNE MAE GAFFNEY; JUNGHO JAE; YU-TING CHENG; GEORGE W. HUBER.

(86) Pedido PCT: PCT US2010002472 de 09/09/2010

(87) Publicação PCT: WO 2011/031320 de 17/03/2011

(85) Data do Início da Fase Nacional: 09/03/2012

(57) Resumo: SISTEMAS E PROCESSOS PARA PIRÓLISE CATALÍTICA DE BIOMASSA E MATERIAIS HIDROCARBONÍFEROS PARA PRODUÇÃO DE AROMÁTICOS COM RECICLAGEM DE OLEFINA OPCIONAL E CATALISADORES TENDO TAMANHO DE PARTÍCULA SELECIONADO PARA PIRÓLISE CATALÍTICA Esta invenção se refere a composições e métodos para o produto de hidrocarboneto fluido, e mais especificamente, a composições e métodos para o produto de hidrocarboneto fluido através de pirólise catalítica. Algumas modalidades referem aos métodos para a produção de produtos específicos aromáticos (por exemplo, benzeno, tolueno, naftaleno, xileno, etc.) por meio de pirólise catalítica. Alguns desses métodos podem envolver a utilização de uma composição compreendendo uma mistura de um material hidrocarbonáceo sólido e um componente de catalisador heterogêneo pirolítico. Em algumas modalidades, um composto de olefina pode ser co-alimentado ao reator e/ou separado a partir de uma corrente de produto e reciclado para o reator para melhorar o rendimento e/ou a seletividade de certos produtos. Os métodos aqui descritos podem também envolver a utilização de catalisadores especializados. Por exemplo, em alguns casos, os catalisadores de zeólito podem ser usados. Em alguns casos, os catalisadores são caracterizados por tamanhos de partículas em certas faixas identificadas que podem levar ao melhoramento do rendimento e/ou a seletividade (...).

**SISTEMAS E PROCESSOS PARA PIRÓLISE CATALÍTICA DE BIOMASSA E
MATERIAIS HIDROCARBONÍFEROS PARA PRODUÇÃO DE AROMÁTICOS COM
RECICLAGEM DE OLEFINA OPCIONAL E CATALISADORES TENDO
TAMANHO DE PARTÍCULA SELECIONADO PARA PIRÓLISE CATALÍTICA**

5

PEDIDOS RELACIONADOS

Este pedido reivindica a prioridade sob 35 U.S.C. §119 (e) para o Pedido Provisório de Patente nº 61/241,018, depositado 9 de setembro de 2009, e intitulado "Sistemas e Processos para Pirólise Catalítica da Biomassa e Materiais Hidrocarboníferos para Produção de Compostos Aromáticos com Reciclagem de Olefina Opcional e Catalisadores tendo Tamanho de Partícula Seleccionada para Pirólise Catalítica", o qual é aqui incorporado por referência na sua totalidade para todos os fins.

15

DECLARAÇÃO SOBRE PESQUISA FEDERAL OU DESENVOLVIMENTO

PATROCINADO

O Governo dos EUA tem uma licença liquidada nesta invenção e o direito em circunstâncias limitadas para exigir que o proprietário da patente conceda licença a outros interessados em termos razoáveis, tal como previsto pelos termos Grant No. CBET-0747996 concedidos pela National Science Foundation.

CAMPO DA INVENÇÃO

Esta invenção refere-se às composições e métodos para a produção de produtos bioquímicos, tais como biocombustível, compostos aromáticos e olefina, e mais especificamente, para composições e métodos para a produção bioquímica através da pirólise catalítica.

FUNDAMENTO

30

Com seu baixo custo e grande disponibilidade, biomassa lignocelulósica tem sido objeto de estudo a nível mundial como uma matéria-prima para biocombustíveis líquidos renováveis. Um impulso, em particular, é que os

combustíveis derivados da biomassa têm zero de emissões líquidas de CO₂ se produzidos sem o uso de combustíveis fósseis. No entanto, atualmente, a biomassa lignocelulósica não é comumente usada como uma fonte de combustível líquido porque processos típicos de conversão de corrente não são considerados ser economicamente viáveis. Várias rotas estão sendo examinadas para converter a biomassa sólida para um combustível líquido. A baixas temperaturas (por exemplo, 200-260°C) alcanos de variação do diesel podem ser produzido por um processamento de fase aquosa de multiplas etapas (APP) de soluções aquosas de carboidratos envolvendo desidratação, condensação aldólica e desidratação/hidrogenação (G.W. Huber, J.A. Dumesic, Catalysis Today 2006, 111, 119-132.). No entanto, a APP requer que a biomassa lignocelulósica sólida primeiramente seja convertida em carboidratos aquosos. Em temperaturas mais elevadas (~800°C) biomassa sólida pode ser reformada para produzir gás de síntese através de oxidação parcial sobre catalisadores em um reator de leito empacotado auto térmico. (P.J. Dauenhauer, J.D. Dreyer, N.J. Degenstein, L.D. Schnudt, Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 5864-5867.). O gás de síntese produzido a partir da reação pode ser alimentado a um processo secundário para fazer combustíveis e produtos químicos. Para certas aplicações, um processo ideal para a conversão de biomassa sólida pode envolver a produção de um combustível líquido que encaixe-se dentro da infra-estrutura existente a partir da biomassa sólida em uma única etapa, em tempos de residência de curta duração. Infelizmente, nem APP nem o processo de síntese de gás atenda tais critérios.

Outra abordagem para a produção de biocombustível é pirólise rápida, a qual pode envolver, por exemplo, aquecer rapidamente biomassa (por exemplo, ~500°C/seg) a

temperaturas intermediárias (por exemplo, ~400-500°C) seguido por resfriamento rápido (por exemplo, tempos de residência 1-2 s). (Veja, A.V. Bridgwater, Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook Volume 2, CPL Press, Newbury, UK, 2002.) Pirólise rápida convencional frequentemente produz uma mistura do produto líquido termicamente instável chamado bio-óleos, uma mistura líquida combustível ácida de mais de 300 compostos que degrada com o tempo. No entanto, os bio-óleos não são compatíveis com os combustíveis líquidos de transporte existentes, como gasolina e diesel, e os rendimentos são baixos.

Por conseguinte, permanece uma busca em curso na técnica para uma rota econômica eficiente para a produção de biocombustíveis úteis e compostos relacionados a partir da biomassa sólida.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Esta invenção refere-se, geralmente, às composições e métodos para a produção de produtos bioquímicos, tais como biocombustível, compostos aromáticos e as olefinas. O objeto da presente invenção envolve, em alguns casos, os produtos inter-relacionados, soluções alternativas para um problema particular, e/ou uma pluralidade de diferentes utilizações de um ou mais sistemas e/ou artigos.

Em um aspecto, um método para produzir um ou mais produtos de hidrocarbonetos fluidos a partir de um material de hidrocarbónaceo é fornecido. O método pode compreender alimentar um material hidrocarbonáceo a um reator, e pirolizar dentro do reator pelo menos uma porção do material hidrocarbonáceo sob condições de reação suficientes para produzir um ou mais produtos de pirólise. Em algumas modalidades, o método pode compreender cataliticamente reagir dentro do reator pelo menos uma

porção de um ou mais produtos de pirólise sob condições reacionais suficientes para produzir um ou mais produtos de hidrocarbonetos fluidos compreendendo olefinas e aromáticas, separar pelo menos uma porção das olefinas nos
5 produtos de hidrocarboneto fluido para produzir uma corrente de reciclagem compreendendo pelo menos as olefinas separadas, e uma corrente de produto, e alimentar pelo menos uma porção da corrente de reciclagem ao reator.

Em algumas modalidades, o método pode compreender
10 alimentar um material hidrocarbonáceo sólido a um reator, pirolizar dentro do reator pelo menos uma porção do material sólido hidrocarbonáceo sob condições de reação suficientes para produzir um ou mais produtos de pirólise, e cataliticamente reagir pelo menos uma porção de um ou
15 mais produtos de pirólise, em condições reacionais suficientes para produzir um ou mais produtos de hidrocarbonetos fluidos compreendendo olefinas e aromáticos. Em alguns casos, o método pode ainda compreender a separação pelo menos uma porção das olefinas
20 em um ou mais produtos de hidrocarboneto fluido para produzir uma corrente de reciclagem compreendendo pelo menos as olefinas separadas e uma corrente de produto, e alimentar pelo menos uma porção da corrente de reciclagem para o reator.

25 Em alguns casos, o método pode compreender fornecer um material hidrocarbonáceo e um ou mais catalisadores compreendendo uma pluralidade de partículas tendo dimensões máximas de secção transversal de menos que cerca de 1 micron, e pirolizar pelo menos uma porção do
30 material hidrocarbonáceo sob condições de reação suficientes para produzir um ou mais produtos de pirólise. Em alguns casos, o método pode ainda compreender cataliticamente reagir pelo menos uma porção dos produtos

de pirólise com os catalisadores para produzir um ou mais produtos de hidrocarbonetos.

O método pode compreender, em algumas modalidades, fornecer um material hidrocarbonáceo e um catalisador zeólito compreendendo gálio, pirolizar pelo menos uma porção do material hidrocarbonáceo sob condições de reação suficientes para produzir um ou mais produtos de pirólise, e cataliticamente reagir pelo menos uma porção dos produtos de pirólise com os catalisadores para produzir um ou mais produtos de hidrocarbonetos.

Outras vantagens e características novas da presente invenção serão evidentes a partir da seguinte descrição detalhada das várias modalidades não limitativas da invenção quando consideradas em conjunto com as figuras anexas. Nos casos em que o presente relatório e um documento incorporado por referência incluem a divulgação conflitante e/ou inconsistente, o presente relatório deve prevalecer. Se dois ou mais documentos incorporados por referência incluem a divulgação conflitante e/ou inconsistente com respeito ao outro, então o documento com a data posterior eficaz deve prevalecer.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

Modalidades não-limitativas da presente invenção serão descritas por meio de exemplo, com referência às figuras anexas, as quais são esquemáticas e não estão destinadas a ser lançada à escala. Nas figuras, cada componente idêntico ou quase idêntico ilustrado é tipicamente representado por um único numeral. Para propósito de clareza, nem todo o componente está marcado em cada figura, nem é todo componente de cada modalidade da invenção mostrado onde ilustração não é necessária para permitir uma pessoa versada na técnica compreender a invenção. Nas figuras:

FIG. 1 é um diagrama esquemático de um processo de pirólise catalítico, de acordo com um conjunto de modalidades;

Figs. 2A-2B são gráficos de (A) rendimento de carbono para várias matérias-primas derivadas de biomassa (aromáticos: linhas horizontais, CO₂ : branco, CO : linhas diagonais, coque: preta, e não identificado: cinza) e (B) seletividade aromática para alimentações de benzeno (Ben.), tolueno (Tol.), etil-benzeno e xilenos (E-Ben., Xil.), metil-etil-benzeno e trimetil-benzeno (m, e-Ben., tmBen.), indanos (Ind.), e naftalenos (Naf.) de acordo com um conjunto de modalidades;

FIG. 3 é um gráfico de rendimento de carbono de CO (■), aromáticos (▲), CO₂ (Δ), e coque (●) como uma função da taxa de aquecimento nominal para uma pirólise catalítica de glicose com ZSM5, de acordo com um conjunto das modalidades;

Figs. 4A-4B são gráficos de (A) rendimento de carbono de CO (■), aromáticos (▲), CO₂ (Δ), espécies parcialmente desoxigenadas (□), e coque (●) como uma função de catalisador para razão de massa de glicose e (B) uma distribuição de espécies parcialmente desoxigenadas de hidroxiacetilaldeído (H.A.), ácido acético (A.A.), furano (Fur.), furfural (Furf), metil furano (M-Fur), 4-metil-furfural (4-M-Furf) e furano-2-metanol (fur-2-MeOH), de acordo com um conjunto de modalidades;

FIG. 5 é um gráfico de rendimentos de carbono após realizar uma pirólise catalítica de glicose com vários catalisadores (aromáticos: linhas horizontais, CO₂ : branco, CO : linhas diagonais, espécies parcialmente desoxigenadas: cinza e coque : preto) de acordo com um conjunto de modalidades;

Figs. 6A-6B são gráficos de (A) rendimento de carbono para várias razões molares de sílica para alumina no catalisador e (B) seletividade aromática para alimentações de benzeno (Ben.), tolueno (Tol.), etilbenzeno e xilenos (E-Ben., Xil.), metil-etil-benzeno e trimetil-benzeno (m, e-Ben., tmBen.), indanos (Ind.), e naftalenos (Naf.) para várias razões molares de sílica a alumina no catalisador de acordo com um conjunto de modalidades;

10 FIG. 7 é um diagrama esquemático de um processo de pirólise catalítico com dois reatores, de acordo com um conjunto de modalidades;

As Figs. 8A-8B são gráficos de (A) rendimento de carbono para material de matéria-prima de vários hidrocarbonetos e (B) seletividade aromática para alimentações de benzeno (Ben.), tolueno (Tol.), etilbenzeno e xilenos (E-Ben., Xil.), metil-etil-benzeno e trimetil-benzeno (m, e-Ben., tmBen) e indanos (Ind.), e naftalenos (Naf.) para vários materiais de matéria-prima de hidrocarbonetos, de acordo com um conjunto de modalidades;

FIG. 9 inclui um gráfico de rendimento de aromáticos e a quantidade de energia por unidade de massa como uma função do rendimento teórico, de acordo com um conjunto de modalidades;

25 FIG. 10 é um gráfico de rendimento de carbono de CO (■), aromáticos (▲), CO₂ (Δ), e de coque (●) como uma função da temperatura do reator para uma pirólise catalítica de glicose com ZSM5, de acordo com um conjunto de modalidades;

30 FIG. 11 é um gráfico de rendimento de carbono de CO (■), aromáticos (▲), e CO₂ (Δ) como uma função de sílica para razão molar de alumina para uma pirólise

catalítica de glicose com ZSM-5, de acordo com um conjunto de modalidades;

FIG. 12 é um gráfico traçando os rendimentos de carbono de olefinas e aromáticos como uma função da
5 velocidade de espaço para um conjunto de modalidades;

FIG. 13 é um gráfico ilustrando os rendimentos de carbono de vários compostos de acordo com um conjunto de modalidades;

FIG. 14 é um diagrama esquemático de um conjunto
10 de modalidades em que um reator de leito fluidizado é utilizado;

FIG. 15 é um gráfico traçando o rendimento do produto de aromáticos e olefinas para um conjunto de modalidades;

15 Figs. 16A-16B incluem gráficos de olefina e rendimento e seletividade aromática, respectivamente, como uma função da velocidade espacial, de acordo com um conjunto modalidades;

Fig. 17 inclui uma tabela exemplar de tamanhos de
20 poros ajustados de raios Norman de catalisadores de zeólito, de acordo com um conjunto de modalidades;

FIG. 18 inclui um gráfico de rendimento de carbono de vários produtos de reação para várias operações experimentais, de acordo com um conjunto de modalidades;

25 FIG. 19 inclui um diagrama esquemático exemplar de uma configuração do sistema do reator;

Figs. 20A-20B incluem gráficos de rendimento de carbono para vários produtos de reação e as composições de
30 alimentação de reação, de acordo com um conjunto de modalidades;

Figs. 21A-21B incluem gráficos de (A) rendimento de carbono e (B) seletividade aromática para vários

produtos de reação e as composições de alimentação de reação, de acordo com um conjunto de modalidades;

Figs. 22A-22F incluem imagens SEM exemplares de catalisadores;

5 Figs. 23A-23B incluem gráficos de (A) rendimento de carbono e (B) seletividade aromática para vários produtos de reação como uma função do tamanho das partículas, de acordo com um conjunto de modalidades;

10 Figs. 24A-24D incluem imagens SEM exemplares de catalisadores;

FIG. 25 inclui um gráfico de rendimento de carbono de vários produtos de reação para diversos catalisadores, de acordo com um conjunto de modalidades;

15 Figs. 26A-26C incluem padrões de difração de raios X pó (PXRD) para vários catalisadores ZSM-5, de acordo com um conjunto de modalidades;

FIG. 27 inclui uma ilustração esquemática exemplar de um processo de pirólise catalítica, de acordo com um conjunto de modalidades, e

20 FIG. 28 inclui, de acordo com algumas modalidades, um gráfico exemplar de rendimento aromático como uma função da razão de reciclagem.

DESCRIÇÃO DETALHADA

25 O relatório descreve composições e métodos da invenção para a produção de produtos bioquímicos, tais como biocombustível, compostos aromáticos e olefinas e, mais especificamente, composições e métodos para a produção de produtos bioquímicos através de pirólise catalítica. Algumas modalidades referem aos métodos para a produção de
30 produtos de hidrocarbonetos fluidos (por exemplo, um líquido, um fluido supercrítico, e/ou um gás), tais como compostos aromáticos (por exemplo, benzeno, tolueno, naftaleno, xileno, etc.) e as olefinas (por exemplo, eteno,

propeno, buteno, etc.) através de processos de pirólise catalítica (por exemplo, de pirólise catalítica rápida). Em certas modalidades, os produtos de hidrocarboneto ou uma porção destes são líquidos à temperatura ambiente e pressão padrão (SATP - por exemplo, 25°C e 100 KPa de pressão absoluta). Alguns desses métodos podem envolver o uso de uma composição compreendendo uma mistura de um material de hidrocarbonáceo, por exemplo, um material de hidrocarbonáceo líquido, gasoso e/ou sólido, e um componente de catalisador heterogêneo pirolítico. Em algumas modalidades, o material hidrocarbonáceo pode ser alimentado por um reator, sob pirólise catalítica, e uma porção da corrente de produto pode ser reciclada para a corrente de alimentação compreendendo o material de hidrocarbonáceo. Em uma modalidade particular, uma porção das olefinas na corrente do produto é seletivamente reciclada para a corrente de alimentação. Tais modalidades podem ser úteis, por exemplo, em aumentar a quantidade de compostos aromáticos presentes na corrente de produto, em relação à quantidade de compostos aromáticos que estariam presentes na corrente do produto na ausência de reciclagem (por exemplo, a reciclagem de olefina), mas sob condições essencialmente idênticas.

Em algumas modalidades, a mistura pode ser pirolisada a temperaturas elevadas (por exemplo, entre 500°C e 1000°C). A pirólise pode ser conduzida por uma quantidade de tempo, pelo menos parcialmente suficiente para a produção discreta de produtos de hidrocarbonetos fluidos identificáveis. Algumas modalidades envolvem o aquecimento da mistura de catalisador e material hidrocarbonáceo em taxas de aquecimento relativamente elevadas (por exemplo, de cerca de 400°C por segundo e cerca de 1000°C por segundo). Os métodos aqui descritos

podem também envolver o uso de catalisadores especializados. Por exemplo, em alguns casos, os catalisadores zeólitos são utilizados; opcionalmente, os catalisadores utilizados aqui podem ter elevadas razões
5 molaes de sílica para alumina. O catalisador pode, em alguns casos, ser formado de, ou compreender partículas relativamente pequenas, as quais podem ser aglomeradas. Em alguns casos, a composição alimentada ao reator de pirólise tem um catalisador relativamente elevada para razão de
10 massa de material hidrocarbonáceo (por exemplo, de cerca de 5:1 a cerca de 20:1).

Algumas modalidades podem ser direcionadas a um método de estágio único para a pirólise de biomassa. Tal método pode compreender fornecer ou usar um aparelho de
15 pirólise de estágio único. Um aparelho de pirólise de estágio único é um em que pirólise e reações subsequentes catalíticas são realizadas em um vaso único. Em algumas modalidades, o aparelho de pirólise de estágio único compreende um reator de leito fluidizado. Aparelhos de
20 múltiplos estágios também podem ser usados para a produção de produtos de hidrocarbonetos fluidos, como descritos em mais detalhe abaixo.

Como usado aqui, os termos "pirólise" e "pirolizar" são dados aos seus significados convencionais
25 na técnica e são usados para se referirem à transformação de um composto, por exemplo, material hidrocarbonáceo, em uma ou mais outras substâncias, por exemplo, compostos orgânicos voláteis, gases e coque, por aquecer sozinho sem oxidação, a qual pode ocorrer com ou sem o uso de um
30 catalisador. "Pirólise catalítica" refere-se à pirólise realizada na presença de um catalisador, e pode envolver etapas, tais como descritas em maiores detalhes abaixo. Exemplos de processos de pirólise catalítica são descritos,

por exemplo, em Huber, G.W. et al, "Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering," *Chem. Rev.* 106, (2006), pp 4044-4098, o qual é aqui incorporado por referência em sua totalidade.

5 Como usado aqui, o termo "biomassa" é dado ao seu significado convencional na técnica e é utilizado para se referir a qualquer fonte orgânica de energia ou produtos químicos que são renováveis. Seus componentes principais podem ser (1) árvores (madeira) e qualquer outra vegetação;
10 (2) produtos agrícolas e resíduos (milho, frutas ensilagem de lixo, etc.); (3) algas e outras plantas marinhas; (4) ~~resíduos metabólicos (estrupe, esgoto); e (5) resíduos~~
celulósicos urbanos. Exemplos de materiais de biomassa são descritos, por exemplo, em Huber, G.W. et al, "Synthesis of
15 Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering," *Chem. Rev.* 106, (2006), pp 4044-4098.

Os inventores descobriram dentro do contexto da presente invenção que para algumas reações, algumas alterações nas condições e combinações da reação de tais
20 alterações podem produzir produtos favoráveis e/ou rendimentos, rendimentos mais baixos de formação de coque e/ou formação do produto mais controlado (por exemplo, maior produção de compostos aromáticos e/ou olefinas relativas a outros combustíveis) que não pode ser obtidos,
25 de outro modo, mas para as mudanças nas condições de reação. Por exemplo, a incorporação de uma corrente de reciclagem compreendendo olefinas pode produzir uma quantidade relativamente elevada de compostos aromáticos e/ou quantidade baixa de coque na corrente de produto, em
30 relação a uma quantidade de compostos aromáticos e/ou coque que seria produzido na ausência da corrente de reciclagem. Como outro exemplo, o uso de temperaturas elevadas (por exemplo, no reator e/ou separador sólido) pode produzir

produtos favoráveis a e/ou rendimentos a partir de reações que podem não ocorrer a temperaturas inferiores. Os inventores também descobriram dentro do contexto da invenção que pode ser vantajoso, em alguns casos, aquecer a

5 corrente de alimentação (por exemplo, um material hidrocarbonáceo gasoso ou líquido, um material hidrocarbonáceo sólido, uma mistura de um material hidrocarbonáceo sólido e um catalisador sólido, etc.), a uma taxa relativamente rápida à medida que entra no reator.

10 Além disso, os inventores verificaram que fornecer uma alimentação com uma razão de massa elevada de catalisador ao material hidrocarbonáceo pode produzir rendimentos

desejáveis de produtos aromáticos e/ou olefinas. Por exemplo, sem desejar estarem limitados pela teoria, os

15 inventores atualmente acreditam que as taxas de aquecimento elevadas e razões elevadas de massa de alimentação para catalisadores podem facilitar a introdução de compostos orgânicos voláteis, formados a partir da pirólise da alimentação de hidrocarbonáceo, dentro do catalisador antes

20 deles se decomporem termicamente, assim conduzindo aos rendimentos elevados de compostos aromáticos e/ou olefinas. Velocidades espaciais normalizadas em massa relativamente baixa também têm mostrado produzir rendimentos desejáveis de compostos aromáticos e/ou olefinas. Além disso, os

25 inventores descobriram que os tempos de residência relativamente longos de material de hidrocarbonáceo em componentes de alta temperatura do sistema (por exemplo, o reator e/ou o separador de sólidos) podem permitir que o tempo adequado para as reações químicas adicionais forme

30 produtos desejáveis.

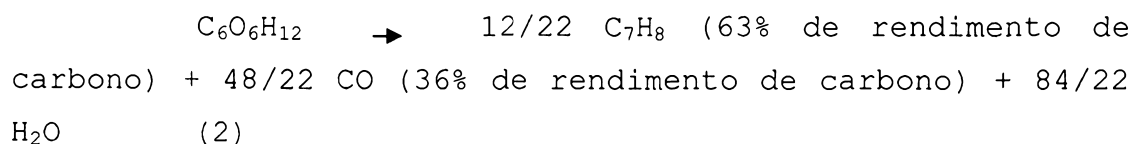
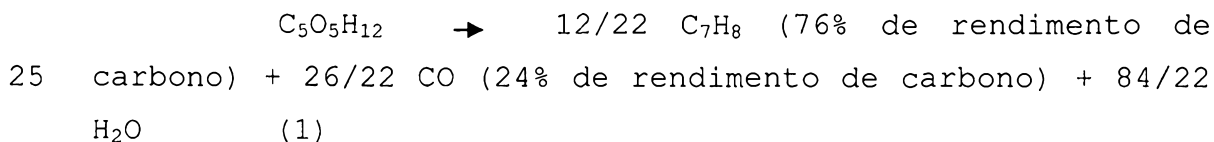
Os inventores também descobriram dentro do contexto da presente invenção que o uso de catalisadores com propriedades específicas pode ser útil na formação de

uma quantidade relativamente grande de produtos aromáticos e/ou olefinas. Por exemplo, em alguns casos, o uso de catalisadores compreendendo partículas de tamanhos relativamente pequenos pode resultar na produção de uma
5 quantidade relativamente elevada de compostos aromáticos e/ou uma quantidade relativamente baixa de coque. Como outro exemplo, em certas modalidades, ZSM-5, em combinação com certas condições de reação, foi verificado produzir, preferencialmente, compostos aromáticos e/ou olefinas. Além
10 disso, verificaram que certos catalisadores, os quais incluem sítios de ácidos Bronstead e/ou estruturas de poros bem ordenadas, produzem seletivamente compostos aromáticos e/ou olefinas em alguns casos. Tamanho de poro do catalisador pode também ser utilizado, em alguns casos,
15 para afetar as quantidades e tipos de compostos de produto produzido.

As modalidades aqui descritas também envolvem projetos de processos químicos usados para realizar pirólise catalítica. Em alguns casos, os processos podem
20 envolver o uso de um ou mais reatores de leito fluidizado (por exemplo, um reator de leito fluidizado circulante, reator de leito fluidizado turbulento, reator de leito fluidizado borbulhante, etc.) Os projetos de processo aqui descritos podem, opcionalmente, envolver manuseio
25 especializado do material alimentado a um ou mais reatores. Por exemplo, em algumas modalidades, o material de alimentação pode ser seco, resfriado, e ou triturado, antes de fornecer o material para um reator. Outros aspectos da invenção referem-se às composições de produtos produzidas
30 usando os projetos de processo aqui descritos.

Sem estar ligado a um modelo particular de ação ou ordem de etapas do processo de conversão global térmico/catalítico, acredita-se que a pirólise catalítica é

para envolver pelo menos pirólise térmica parcial do material hidrocarbonáceo (por exemplo, biomassa sólida, tal como a celulose) para produzir um ou mais produtos de pirólise (por exemplo, compostos orgânicos voláteis, gases, coque sólido, etc.) e reação catalítica de pelo menos uma porção de um ou mais produtos de pirólise usando um catalisador sob condições suficientes de reação para produzir produtos fluidos hidrocarboníferos. A reação catalítica pode envolver orgânicos voláteis entrando em um catalisador (por exemplo, um catalisador de zeólito), onde eles são convertidos em, por exemplo, hidrocarbonetos, tais como compostos aromáticos e olefinas, além de monóxido de carbono, dióxido de carbono, água, e coque. Dentro ou em contato com o catalisador, as espécies derivadas de biomassa podem ser submetidas a uma série de desidratação, descarbonilação, descarboxilação, isomerização, oligomerização, e as reações de desidrogenação que levam aos produtos aromáticos, olefinas, CO, CO₂ e água. Um desafio na produção de aromático seletivo e/ou de olefina é minimizar a formação de coque. Por exemplo, as estequiometrias globais para conversão de xilitol e glicose para tolueno, CO, e H₂O estão apresentadas nas Equações 1 e 2, respectivamente.



30 Como mostrado nessas equações, oxigênio deve ser removido a partir das espécies derivadas de biomassa, tal como uma combinação de CO (ou CO₂), e H₂O quando aromáticos são produzidos. Os rendimentos teóricos máximos de tolueno

para xilitol e glicose são 76% e 63%, respectivamente. FIG. 9 inclui um gráfico de rendimento de aromáticos e da quantidade de energia por unidade de massa como uma função do rendimento teórico, de acordo com um conjunto de modalidades. Na FIG. 9, o eixo do "rendimento" corresponde aos galões de compostos aromáticos produzidos pelo processo por tonelada métrica de alimentação de biomassa para o processo. O eixo de "Energia" corresponde à quantidade de energia (calculada usando calores de combustão) nos produtos aromáticos por tonelada métrica de biomassa alimentada ao processo. A figura inclui uma curva mostrando a quantidade de produtos aromáticos produzidos divididos pela quantidade de produtos aromáticos calculados a partir da Equação 2, assumindo que a biomassa alimentada contém 75% em peso de carboidratos.

Outros desafios associados com a conversão de biomassa são a remoção de oxigênio e o enriquecimento do teor de hidrogênio do produto de hidrocarboneto. Um fator comumente referido como o hidrogênio eficaz para razão molar de carbono, H/C_{eff} , ilustra a química requerida para uma conversão eficiente de oxigenados derivados da biomassa.

$$\frac{H}{C_{eff}} = \frac{H - 2O}{C} \quad (3)$$

As razões molares H/C_{eff} de glicose, sorbitol e glicerol (todos os compostos derivados de biomassa) são 0, 1/3 e 2/3, respectivamente. Por comparação, a razão molar H/C_{eff} de alimentações derivadas do petróleo variam a partir de ligeiramente maior do que 2 (para alcanos líquidos) até 1 (para benzeno). Neste respeito, a biomassa pode ser vista como hidrogênio deficiente, em comparação com matérias-primas à base de petróleo.

Algumas dessas e outras questões de produção de combustível podem ser dirigidas utilizando os métodos e processos aqui descritos. Por exemplo, compostos aromáticos e/ou olefinas podem ser controladamente produzidos a partir de alimentações de material de hidrocarboneto controlando uma variedade de parâmetros do processo, incluindo, por exemplo: a seleção do catalisador (incluindo o tipo e as propriedades físicas (por exemplo, tamanho de poro, tamanho de partícula, existência e grau de aglomeração, forma da partícula/aglomerado etc.)), seleção do material de hidrocarboneto, as razões de reciclagem, composição da corrente de reciclagem, taxas de aquecimento, temperatura de reação, catalisador para razões de massa de hidrocarboníferos (por exemplo, na corrente de alimentação, no reator, etc.), razões molares de catalisador de sílica para alumina, velocidades espacial normalizadas de massa, os tempos de residência em componentes de processamento diferentes, entre outros. Em algumas modalidades, os parâmetros do processo podem ser selecionados de tal modo que as taxas de formação de coque são relativamente baixas.

Em um aspecto, os processos químicos para a reação do material hidrocarbonáceo são descritos. O processo pode envolver, em algumas modalidades, pirolizar dentro de um reator (por exemplo, um reator de leito fluidizado) pelo menos uma porção de um material hidrocarbonáceo sob condições de reação suficientes para produzir um ou mais produtos de pirólise. Além disso, o processo pode envolver cataliticamente reagir pelo menos uma porção de um ou mais produtos de pirólise usando um catalisador sob condições suficientes de reação para produzir um ou mais produtos fluidos de hidrocarbonetos. Em algumas modalidades, um ou mais produtos fluidos de hidrocarbonetos podem ser produzidos a partir de tais

produtos de pirólise por reações de desidratação, descarbonilação, descarboxilação, isomerização, oligomerização, e desidrogenação. Os processos de reação de pirólise e catalítico podem ocorrer, em alguns casos, num
5 único reator. Os processos químicos podem ser utilizados, em alguns casos, para a produção específica do produto fluido de hidrocarboneto (por exemplo, produtos aromáticos e/ou olefinas). Em alguns casos, uma porção das olefinas produzidas pelo processo químico pode ser reciclada em uma
10 corrente de alimentação através da qual o material de hidrocarbonáceo é alimentado ao reator (por exemplo, o reator de pirólise).

FIG. 1 inclui uma ilustração esquemática de um projeto exemplar de processo químico usado para realizar
15 pirólise catalítica, de acordo com um conjunto de modalidades. Em algumas modalidades, tal processo pode ser usado para realizar pirólise catalítica. Como mostrado na modalidade ilustrativa da FIG. 1, uma corrente de alimentação 10 inclui uma composição de alimentação
20 compreendendo material hidrocarbonáceo que será alimentado a um reator 20. O material hidrocarbonáceo pode compreender, geralmente, carbono e hidrogênio, no qual o carbono é o componente mais abundante em massa, bem como proporções menores de outros elementos, tais como oxigênio,
25 nitrogênio e enxofre. O material hidrocarbonáceo na composição de alimentação pode compreender um sólido, líquido, e/ou gás. Os exemplos específicos de materiais hidrocarboníferos são fornecidos abaixo.

Em algumas modalidades, a composição de
30 alimentação (por exemplo, em corrente de alimentação 10 da FIG. 1) compreende uma mistura de material hidrocarbonáceo e um catalisador. A mistura pode compreender, por exemplo, sólidos, líquidos e/ou gases. Em certas modalidades, a

mistura compreende uma composição de um catalisador sólido e um material hidrocarbonáceo sólido. Em outras modalidades, um catalisador pode ser fornecido separadamente a partir da composição de alimentação. Uma
5 variedade de catalisadores pode ser utilizada, como descrito em mais detalhe abaixo. Por exemplo, em alguns casos, os catalisadores zeólitos com razões molares variando de sílica para alumina e/ou variando de tamanhos de poro podem ser usados.

10 Um ou mais compostos de olefina podem ser alimentados com o material hidrocarbonáceo e/ou o catalisador, em algumas modalidades. As olefinas podem ser de qualquer fase adequada (por exemplo, sólido, líquido, ou gás). Exemplos de compostos de olefina adequados que podem
15 ser alimentados com o material hidrocarbonáceo incluem, mas não estão limitados ao eteno, propeno, buteno, etileno, buteno, penteno, hexano, e semelhantes. As olefinas e o material hidrocarbonáceo podem ser alimentados como parte da mesma corrente como o material hidrocarbonáceo e/ou
20 um catalisador, ou as olefinas podem ser alimentados separadamente a partir do material hidrocarbonáceo e/ou o catalisador. Em algumas modalidades, as olefinas podem ser originárias a partir de uma ou mais correntes de produto a partir do reator e/ou um processo a jusante, tal como um
25 processo de separação (isto é, as olefinas podem ser parte de uma corrente de reciclagem). Olefinas podem ser reagidas com o material hidrocarbonáceo em qualquer quantidade e proporção adequada. Uma razão desejada de material hidrocarbonáceo para olefinas pode ser alcançada de acordo
30 com a invenção, por exemplo, por ajustar as taxas de fluxo do material hidrocarbonáceo e as olefinas, ou por pré-misturar as quantidades apropriadas de materiais hidrocarbonáceo e olefinas. Em algumas modalidades, por

exemplo, quando materiais sólidos hidrocarbonáceo são utilizados, unidade 12 pode, opcionalmente, ser removida a partir da composição de alimentação antes de ser alimentado ao reator, por exemplo, por um secador opcional 14. Remoção
5 de umidade a partir da corrente de alimentação pode ser vantajosa por várias razões. Por exemplo, a umidade na corrente de alimentação pode requerer a entrada de energia adicional a fim de aquecer a alimentação a uma temperatura suficientemente alta para alcançar pirólise. Variações no
10 teor de umidade do alimento podem levar as dificuldades em controlar a temperatura do reator. Além disso, a remoção de umidade a partir da alimentação pode reduzir ou eliminar a necessidade de processar a água durante as etapas posteriores de processamento.

15 Em algumas modalidades, a composição de alimentação pode ser seca até que a composição de alimentação compreenda menos que cerca de 10%, menos que cerca de 5%, menos que cerca de 2%, ou menos que cerca de 1% de água em peso. Equipamento adequado capaz de remoção
20 de água a partir da composição de alimentação é conhecido por um perito versado na técnica. Como um exemplo, em um conjunto de modalidades, o secador compreende um forno aquecido a uma temperatura particular (por exemplo, pelo menos cerca de 80°C, pelo menos cerca de 100°C, pelo menos
25 cerca de 150°C, ou superior) através do qual a composição da alimentação é continuamente, semicontinualmente ou periodicamente passada. Em alguns casos, o secador pode compreender uma câmara de vácuo em que a composição da alimentação é processada como um lote. Outras modalidades
30 do secador podem combinar temperaturas elevadas com a operação de vácuo. O secador pode ser integralmente ligado ao reator ou pode ser fornecido como uma unidade separada a partir do reator.

Em alguns casos, o tamanho de partícula da composição de alimentação pode ser reduzido em um sistema 16 opcional de trituração, antes de passar a alimentação ao reator. Em algumas modalidades, o diâmetro médio da
5 composição de alimentação triturada saindo do sistema de trituração pode compreender não mais do que cerca de 50%, não mais do que cerca de 25%, não mais do que cerca de 10%, não mais do que cerca de 5%, não mais do que cerca 2% do diâmetro médio da composição de alimentação alimentado para
10 o sistema de moagem. O material de alimentação de partículas grandes pode ser mais facilmente transportável e menos confuso do que material de alimentação de partículas pequenas. Por outro lado, em alguns casos podem ser vantajosos alimentar pequenas partículas para o reator
15 (como discutido abaixo). O uso de um sistema de trituração permite o transporte de alimentação de partículas grandes entre a fonte e o processo, enquanto permitindo a alimentação de pequenas partículas para o reator.

Equipamento adequado capaz de triturar a
20 composição de alimentação é conhecido pelos peritos versados na técnica. Por exemplo, o sistema de trituração pode compreender um moinho industrial (por exemplo, moinho martelo, moinho de esferas, etc.), uma unidade com lâminas (por exemplo, picador, triturador, etc.), ou qualquer outro
25 tipo adequado de sistema de trituração. Em algumas modalidades, o sistema de trituração pode compreender um sistema de resfriamento (por exemplo, um sistema de refrigeração ativo, tal como um trocador de calor de fluido bombeado, um sistema de refrigeração passivo, tal como um
30 incluindo aletas, etc.), o qual pode ser usado para manter a composição de alimentação em temperaturas relativamente baixas (por exemplo, temperatura ambiente) antes de introduzir a composição de alimentação para o reator. O

sistema de moagem pode ser integralmente conectado ao reator ou pode ser fornecido como uma unidade separada do reator. Enquanto a etapa de trituração é mostrada seguindo a etapa de secagem na FIG. 1, a ordem dessas operações pode
5 ser invertida em algumas modalidades. Em ainda outras modalidades, as etapas de secagem e trituração podem ser alcançadas utilizando uma unidade integrada.

Em alguns casos, trituração e resfriamento do material hidrocarbonáceo podem ser alcançados utilizando
10 unidades separadas. Resfriamento do material hidrocarbonáceo pode ser desejável, por exemplo, para reduzir ou evitar a decomposição indesejável do material de alimentação antes de passá-lo pelo reator. Em um conjunto de modalidades, o material hidrocarbonáceo pode ser passado
15 para um sistema de trituração para produzir um material hidrocarbonáceo triturado. O material hidrocarbonáceo triturado pode, então, ser passado a partir do sistema de trituração para um sistema de resfriamento e resfriado. O material hidrocarbonáceo pode ser resfriado a uma
20 temperatura menor que cerca de 300°C, menor que cerca de 200°C, menor que cerca de 100°C, menor que cerca de 75°C, menor que cerca de 50°C, menor que cerca de 35°C, ou menor que cerca de 20°C antes de introduzir o material hidrocarbonáceo para o reator. Em modalidades que incluem o
25 uso de um sistema de resfriamento, o sistema de resfriamento inclui uma unidade ativa de resfriamento (por exemplo, um trocador de calor) capaz de diminuir a temperatura da biomassa. Em algumas modalidades, dois ou mais dos secadores, sistema de moagem, e sistema de
30 resfriamento podem ser combinados em uma única unidade. O sistema de resfriamento pode ser, em algumas modalidades, integrado diretamente com um ou mais reatores.

Como ilustrado na FIG. 1, a composição de alimentação pode ser transferida para o reator 20. O reator pode ser utilizado, em alguns casos, para realizar a pirólise catalítica de material hidrocarbonáceo. Na
5 modalidade ilustrativa da FIG. 1, o reator compreende qualquer reator adequado conhecido dos peritos na técnica. Por exemplo, em alguns casos, o reator pode compreender um reator tanque continuamente agitado (CSTR), um reator batelada, um reator semi-batelada, ou um reator catalítico
10 de leito fixo, entre outros. Em alguns casos, o reator compreende um reator de leito fluidizado, por exemplo, um reator de leito fluidizado circulante. Reatores de leito fluidizado podem, em alguns casos, fornecer mistura melhorada do catalisador e/ou do material hidrocarbonáceo
15 durante a pirólise e/ou as reações subsequentes, o que pode conduzir a um controle melhorado sobre os produtos de reação formados. O uso de reatores de leito fluidizado pode também conduzir a transferência de calor melhorada dentro do reator. Além disso, mistura melhorada em um reator de
20 leito fluidizado pode conduzir a uma redução da quantidade de coque aderida ao catalisador, resultando em desativação do catalisador reduzido em alguns casos.

Como usado aqui, o termo "reator de leito fluidizado" é dado ao seu significado convencional na
25 técnica e é utilizado para se referir aos reatores compreendendo um vaso que pode conter um material granular sólido (por exemplo, partículas de sílica, partículas de catalisador, etc.), no qual um fluido (por exemplo, um gás ou um líquido) é passado através do material sólido
30 granular em velocidades suficientemente altas para suspender o material sólido e fazer com que este se comporte como se fosse um fluido. Exemplos de reatores de leito fluidizado são descritos em *Kirk-Othmer Encyclopedia*

of Chemical Technology (online), vol. 11, Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, c2001-, pages 791-825, aqui incorporada por referência. O termo "reator de leito fluidizado circulante" é também dado ao seu sentido convencional na

5 técnica e é utilizado para se referir aos reatores de leito fluidizado, em que o material sólido granular é passado para fora do reator, circulado através de uma linha em comunicação de fluido com o reator, e reciclada de volta ao reator. Exemplos de leito fluidizado circulante são

10 descritos em *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (online), vol. 11, Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, c2001-, pages 791-825.

Reatores de leito fluidizado de bolha e reatores de leito fluidizado turbulento são também conhecidos dos

15 peritos na técnica. Em reatores de leito fluidizado de bolha, a corrente de fluido usada para fluidificar o material sólido granular é operada a uma taxa de fluxo suficientemente baixa de tal forma que as bolhas e as lacunas são observadas no interior do volume do leito

20 fluidizado durante a operação. Em reatores de leito fluidizado turbulentos, a taxa de fluxo da corrente de fluidificação é maior do que a utilizada em um reator de leito fluidizado de bolha, e, portanto, as bolhas e lacunas não são observadas no interior do volume do leito

25 fluidizado durante a operação. Exemplos reatores de leito fluidizado de bolha e turbulento são descritos em *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (online), vol. 11, Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, c2001-, pages 791-825, aqui incorporado por referência.

30 O(s) reator(es) pode(m) ter qualquer tamanho adequado para a realização dos processos aqui descritos. Por exemplo, o reator pode ter um volume entre 0,1-1 L, 1-50 L, 50-100 L, 100-250 L, 250-500 L, 500-1000 L, 1000-5000

L, 5000-10.000 L, ou 10.000-50.000 L. Em alguns casos, o reator tem um volume maior do que cerca de 1 L, ou em outros casos, superior a cerca de 10 L, 50 L, 100 L, 250 L, 500 L, 1000 L, ou 10.000 L. Volumes de reator maior que
5 50.000 L são também possíveis. O reator pode ser cilíndrico, esférico, ou qualquer outro formato adequado.

Os inventores descobriram que os rendimentos mais elevados de produção do produto desejado, os rendimentos mais baixos de formação de coque, e/ou formação do produto
10 mais controlado (por exemplo, maior produção de compostos aromáticos e/ou olefinas com relação a outros produtos) ~~podem ser alcançados quando combinações particulares de~~
~~condições de reações e componentes do sistema são implementados em métodos e sistemas aqui descritos. Por~~
15 exemplo, as condições de reações, tais como a temperatura do reator e/ou separador de sólidos, pressão do reator, a taxa de aquecimento da corrente de alimentação, catalisador para razão em massa do material hidrocarbonáceo, material hidrocarbonáceo para olefina (por exemplo, através de um
20 fluxo de reciclagem) razão de alimentação, a velocidades espaciais normalizadas de massa, tempo de residência do material hidrocarbonáceo no reator, tempo de residência dos produtos de reação no separador de sólidos, e/ou tipo de catalisador (bem como razão molar de sílica para alumina
25 para catalisadores zeólitos) podem ser controlados para alcançar resultados benéficos, tais como descritos abaixo.

Em algumas modalidades, as olefinas podem ser alimentadas (por exemplo, através de uma corrente de reciclagem), além do material hidrocarbonáceo, para um vaso
30 em que o material hidrocarbonáceo é para ser reagido (por exemplo, através de pirólise catalítica). Em alguns casos, a co-alimentação de olefinas com o material hidrocarbonáceo pode levar a um aumento na quantidade de compostos

aromáticos produzidos pela reação do material hidrocarbonáceo. Em algumas modalidades, a co-alimentação de olefinas para o reator pode resultar num aumento em compostos aromáticos no produto de reação de pelo menos
5 cerca de 5%, pelo menos cerca de 10%, ou pelo menos cerca de 20%, em relação a uma quantidade de compostos aromáticos que seria produzida na ausência da co-alimentação de olefina. Olefinas podem ser reagidas com o material hidrocarbonáceo em qualquer razão adequada. Em algumas
10 modalidades, a razão da massa de carbono dentro do material hidrocarbonáceo para a massa de carbono nas olefinas em uma mistura de material hidrocarbonáceo e olefinas, a qual deve ser reagida, está entre cerca de 2:1 e cerca de 20:1, entre cerca 3:1 e cerca de 10:1, ou entre cerca de 4:1 e cerca de
15 5:1.

O(s) reator(es) pode(m) ser operado(s) a qualquer temperatura adequada. Em alguns casos, pode ser desejável operar o reator a temperaturas relativamente elevadas. Por exemplo, o reator pode ser operado a temperaturas de pelo
20 menos cerca de 300°C, pelo menos cerca de 400°C, pelo menos cerca de 500°C, pelo menos cerca de 600°C, pelo menos cerca de 700°C, pelo menos cerca de 800°C, pelo menos cerca de 900°C, ou pelo menos cerca de 1000°C. Em algumas modalidades, o reator pode ser operado a temperaturas entre
25 cerca de 500°C e cerca de 1000°C, entre cerca de 525°C e cerca de 800°C, entre cerca de 550°C e cerca de 700°C, ou entre cerca de 575°C e cerca de 650°C. Em outras modalidades, o reator pode ser operado entre cerca de 500°C e cerca de 600°C. Não desejando estar limitado por qualquer
30 teoria, as temperaturas operacionais relativamente elevadas podem afetar a cinética das reações, de tal maneira que os produtos de reação desejados são formados e/ou a formação do produto indesejado é inibida ou reduzida. FIG. 10 inclui

um gráfico do rendimento de carbono de vários produtos como uma função da temperatura do reator para a pirólise catalítica de glicose com catalisador de ZSM-5, em uma modalidade particular. Note que na modalidade exemplar da FIG. 10, o rendimento de compostos aromáticos (indicada pelos triângulos sólidos) aumenta com um aumento da temperatura a partir de 400°C a 800°C. Além disso, a quantidade relativa de coque produzido diminui à medida que a temperatura é aumentada a partir de 400°C a 800°C. Em outras modalidades, no entanto, as temperaturas mais baixas podem ser utilizadas.

O(s) reator(es) pode(m) também ser operado(s) a uma pressão adequada. Em algumas modalidades, o reator pode ser operado a pressões entre cerca de 1-4 atm. Em algumas modalidades, o reator pode ser operado a uma pressão de pelo menos cerca de 1 atm, pelo menos cerca de 2 atm, pelo menos cerca de 3 atm, ou pelo menos cerca de 4 atm.

Os inventores descobriram que, em certas modalidades, é vantajoso aquecer a corrente de alimentação (por exemplo, um material hidrocarbonáceo gasoso, um material hidrocarbonáceo sólido, uma mistura de um material hidrocarbonáceo sólido e de quaisquer olefinas suplementares e/ou um catalisador sólido, etc.), em uma taxa relativamente rápida à medida que entra no reator. Taxas de aquecimento elevadas podem ser vantajosas por um número de razões. Por exemplo, as taxas de aquecimento elevadas podem aumentar a taxa de transferência de massa dos reagentes a partir da biomassa sólida volumosa aos sítios reagentes catalíticos. Isto pode, por exemplo, facilitar a introdução de compostos orgânicos voláteis formados durante a pirólise do material hidrocarbonáceo dentro do catalisador antes de decompor termicamente completamente o material hidrocarbonáceo em produtos,

geralmente, indesejáveis (por exemplo, o coque). Além disso, as taxas de aquecimento elevadas podem reduzir a quantidade de tempo que os reagentes são expostos a temperaturas intermédias (isto é, temperaturas entre a temperatura da alimentação e a temperatura da reação desejada). A exposição prolongada dos reagentes a temperaturas intermediárias podem levar à formação de produtos indesejáveis através de decomposição indesejável e/ou caminhos de reação. Exemplos de taxas de aquecimento apropriadas para aquecer a corrente de alimentação ao entrar no reator pela corrente de alimentação incluem, por exemplo, maior que cerca de 50°C/s, maior que cerca de 100°C/s, maior que cerca de 200°C/s, maior que cerca de 300°C/s, maior que cerca de 400°C/s, maior que cerca de 500°C/s, maior que cerca de 600°C/s, maior que cerca de 700°C/s, maior que cerca de 800°C/s, maior que cerca de 900°C/s, maior que cerca de 1000°C/s, ou maior. Em algumas modalidades, a corrente de alimentação pode ser aquecida a uma taxa de aquecimento de entre cerca de 500°C/s, e cerca de 1000°C/s. Em algumas modalidades, a taxa de aquecimento para aquecer a corrente de alimentação ao entrar no reator pode estar compreendida entre cerca de 50°C/s, e cerca de 1000°C/s, ou entre cerca de 50°C/s e cerca de 400°C/s.

Em algumas modalidades, a velocidade espacial normalizada de massa do material hidrocarbonáceo pode ser selecionada para produzir seletivamente uma matriz desejada de produtos fluidos de hidrocarbonetos. Como usado aqui, o termo "velocidade espacial normalizada de massa" é definida como a taxa de fluxo de massa do material hidrocarbonáceo para dentro do reator (por exemplo, tal como medido em g/h) dividida pela massa de catalisador no reator (por exemplo, como medido em g) e tem unidades de tempo inverso. A velocidade espacial normalizada em massa do material

hidrocarbonáceo em um reator pode ser calculada utilizando métodos diferentes dependendo do tipo de reator sendo usado. Por exemplo, sistemas empregando reatores de batelada ou semi-batelada, o material hidrocarbonáceo não
5 tem uma velocidade espacial normalizada de massa. Para sistemas em que catalisador é alimentado e/ou extraídos a partir do reator durante a reação (por exemplo, reatores circulantes de leito fluidizado), a velocidade espacial normalizada de massa pode ser determinada por calcular a
10 quantidade média de catalisador dentro do volume do reator ao longo de um período de operação (por exemplo, operação de estado estacionário).

Qualquer velocidade espacial normalizada adequada de massa pode ser utilizada nas modalidades aqui descritas.
15 Em alguns casos, uma velocidade espacial normalizada de massa menor que cerca de 10 horas⁻¹, menor que cerca de 5 horas⁻¹, menor que cerca de 1 hora⁻¹, menor que cerca de 0,5 hora⁻¹, menor que cerca de 0,1 hora⁻¹, menor que cerca de 0,05 hora⁻¹, ou menor que cerca de 0,01 hora⁻¹ pode ser
20 empregada. Em algumas modalidades, uma velocidade espacial normalizada de massa de entre cerca de 0,01 hora⁻¹ e cerca de 10 horas⁻¹, entre cerca de 0,01 hora⁻¹ e cerca de 5 horas⁻¹, entre cerca de 0,01 hora⁻¹ e cerca de 0,1 hora⁻¹, entre cerca de 0,1 horas⁻¹ e cerca de 1 hora⁻¹, ou entre
25 cerca de 1 hora⁻¹ e cerca de 10 horas⁻¹ pode ser empregada. Pode também ser vantajoso, em algumas modalidades, empregar velocidades espaciais normalizadas de massa menor que cerca de 1 hora⁻¹, menor que cerca de 0,5 horas⁻¹, menor que cerca de 0,1 horas⁻¹, menor que cerca de 0,05 hora⁻¹, menor que
30 cerca de 0,01 hora⁻¹, entre cerca de 0,01 hora⁻¹ e 0,1 hora⁻¹, ou entre cerca de 0,1 hora⁻¹ e 1 hora⁻¹ usando um reator de leito fluidizado.

Algumas modalidades compreendem variar a velocidade espacial normalizada de massa do material hidrocarbonáceo para seletivamente produzir diferentes produtos fluidos de hidrocarbonetos. Por exemplo, em

5 algumas modalidades, variar a velocidade espacial normalizada de massa do material hidrocarbonáceo pode controlar as quantidades relativas de compostos aromáticos e de olefina no produto de reação. Por exemplo, velocidades espaciais normalizadas de massa relativamente baixas podem

10 ser usadas para produzir uma quantidade relativamente maior de aromáticos do que olefinas. Velocidades espaciais normalizadas de massa relativamente altas podem ser usadas para produzir uma quantidade relativamente maior de olefinas que aromáticos. Em algumas modalidades, o material

15 de hidrocarbonáceo sólido é fornecido em um reator de leito fluidizado a uma velocidade espacial normalizada de massa de entre cerca de $0,1 \text{ hora}^{-1}$ e cerca de 10 horas^{-1} para seletivamente produzir compostos de olefinas, ou entre cerca de $0,01 \text{ hora}^{-1}$ e cerca de $0,1 \text{ hora}^{-1}$ para

20 seletivamente produzir compostos aromáticos.

Em alguns casos, é benéfico controlar o tempo de residência do material hidrocarbonáceo (por exemplo, um material hidrocarbonáceo sólido) no reator e/ou sob um conjunto definido de condições de reação (isto é, condições

25 sob as quais o material hidrocarbonáceo pode submeter-se a pirólise em um sistema de reator fornecido). Em sistemas de fluxo contínuo, o tempo de residência do material hidrocarbonáceo no reator é definido como a quantidade de tempo que o material hidrocarbonáceo e quaisquer produtos

30 de reação formados deste (excluindo os produtos que se acumulam no reator tal como, por exemplo, o coque depositado no catalisador) gasto no reator. O tempo de residência do material hidrocarbonáceo em um reator pode

ser calculado usando métodos diferentes dependendo do tipo de reator sendo usado. Por exemplo, em modalidades em que o reator compreende um reator de leito empacotado em que apenas o material hidrocarbonáceo é continuamente alimentado (isto é, nenhum veículo ou de fluxo de fluidização é utilizado), o tempo de residência do material hidrocarbonáceo no reator como usado aqui pode ser determinado pelo volume do reator dividido pela taxa de fluxo volumétrica dos gases do produto saindo do reator.

10 Nos casos onde a reação ocorre em um reator que é fechado para o fluxo de massa durante a operação (por exemplo, um reator de batelada), o tempo de residência do material hidrocarbonáceo, em tal reator é definido como a quantidade de tempo que decorre entre o tempo em que a temperatura no

15 reator contendo o material hidrocarbonáceo alcança um nível suficiente para iniciar uma reação de pirólise (por exemplo, tipicamente cerca de 300°C a cerca de 1000°C para muitos materiais em estoque de alimentação hidrocarboníferos típicos) e o tempo em que o reator é

20 resfriado instantaneamente (por exemplo, resfriou-se a uma temperatura abaixo daquela suficiente para suportar mais pirólise - por exemplo, tipicamente de cerca de 300°C até cerca de 1000°C durante muitos materiais em estoque de alimentação hidrocarboníferos típicos).

25 Em alguns casos, por exemplo, para certos reatores de leito fluidizado, a(s) corrente(s) de alimentação do reator pode(m) incluir corrente(s) de alimentação compreendendo materiais auxiliares (isto é, materiais diferentes de hidrocarbonáceo e/ou olefinas). Por

30 exemplo, em certos casos onde leitos fluidizados são usados como reatores, a corrente de alimentação pode compreender fluido(s) de fluidização. Nos casos onde leitos fluidizados circulantes são utilizados, o fluido de fluidização e

catalisador pode tanto ser alimentado/reciclado ao reator. Em alguns casos, os materiais auxiliares podem compreender contaminantes arrastados no material hidrocarbonáceo. Em tais casos, o tempo de residência do material hidrocarbonáceo no reator pode ser determinado como o volume do reator dividido pela taxa de fluxo volumétrica do material hidrocarbonáceo e de gases dos produtos de reação saindo do reator como com a situação de leito empacotado descrito acima; no entanto, uma vez que a taxa de fluxo do material hidrocarbonáceo e os gases de produtos de reação saindo do reator pode não ser conveniente para determinar diretamente, a taxa de fluxo volumétrica do material hidrocarbonáceo e os gases de produtos de reação saindo do reator pode ser estimada por subtrair a taxa de fluxo volumétrica de alimentação dos materiais auxiliares (por exemplo, o fluido de fluidização, catalisador, contaminantes, etc.) no reator a partir da taxa total de fluxo volumétrico da corrente(s) de gás saindo do reator.

Em algumas modalidades, o tempo de residência de um material (por exemplo, um material hidrocarbonáceo ou qualquer outro material de alimentação adequado) no reator é de pelo menos cerca de 2 segundos, pelo menos cerca de 5 segundos, pelo menos cerca de 10 segundos, pelo menos cerca de 30 segundos, pelo menos cerca de 60 segundos, pelo menos cerca de 120 segundos, pelo menos cerca de 240 segundos, ou pelo menos cerca de 480 segundos. Em alguns casos, o tempo de residência de um material (por exemplo, um material hidrocarbonáceo ou de qualquer outro material de alimentação adequado) no reator é menor que cerca de 5 minutos, entre cerca de 1 minuto e cerca de 4 minutos, ou a partir de cerca de 2 segundos a cerca de 480 segundos. Estudos de "pirólise rápida" têm, em muitos casos, empregados sistemas com material de alimentação muito curto

(por exemplo, material hidrocarbonáceo) tempos de residência (por exemplo, menor que 2 segundos). Os inventores descobriram, no entanto, que em alguns casos, o uso de tempos de residência relativamente maiores permite
5 um tempo adequado para reações químicas adicionais para formar produtos desejáveis. Longos tempos de residência podem ser conseguidos por, por exemplo, aumentar o volume do reator e/ou reduzir a taxa de fluxo volumétrica dos materiais hidrocarboníferos. Deve ser entendido, no
10 entanto, que, em algumas modalidades aqui descritas, o tempo de residência do material de alimentação (por exemplo, material de hidrocarboneto) pode ser relativamente curto, por exemplo, menor que cerca de 2 segundos ou menor que cerca de 1 segundo.

15 Em certos casos onde reatores de leito fluidizado são utilizados, o material de alimentação (por exemplo, um material hidrocarbonáceo sólido) no reator pode ser fluidizado por fluidizar uma corrente de fluido através do reator. Na modalidade exemplar da FIG. 1, uma corrente de
20 fluido 44 é usada para fluir o material de alimentação no reator 20. O fluido pode ser fornecido para a corrente de fluido a partir de uma fonte de fluido 24 e/ou a partir das correntes de produto do reator através de um compressor 26 (o qual será descrito em mais detalhe abaixo). Como usado
25 aqui, o termo "fluido" significa um material, geralmente, em um estado líquido, supercrítico, ou gasoso. Fluidos, no entanto, também podem conter sólidos, tais como, por exemplo, em partículas suspensas ou coloidais. Em algumas modalidades, pode ser vantajoso controlar o tempo de
30 residência do fluido de fluidização no reator. O tempo de residência do fluido de fluidização é definido como o volume do reator dividido pela taxa de fluxo volumétrica do fluido de fluidização. Em alguns casos, o tempo de

residência do fluido de fluidização pode ser pelo menos cerca de 5 segundos, pelo menos cerca de 10 segundos, pelo menos cerca de 30 segundos, pelo menos cerca de 60 segundos, pelo menos cerca de 120 segundos, pelo menos
5 cerca de 240 segundos, ou pelo menos cerca de 480 segundos. Em alguns casos, o tempo de residência do fluido de fluidização pode ser de cerca de 2 segundos para cerca de 480 segundos, a partir de cerca de 5 segundos a cerca de 480 segundos, a partir de cerca de 10 segundos para cerca
10 de 480 segundos, a partir de cerca de 30 segundos para cerca de 480 segundos, a partir de cerca de 60 segundos a cerca de 480 segundos, a partir de cerca de 120 segundos a cerca de 480 segundos, ou a partir de cerca de 240 segundos a cerca de 480 segundos.

15 Fluidos de fluidização adequados que podem ser utilizados na presente invenção incluem, por exemplo, gases inertes (por exemplo, hélio, argônio, néon, etc.), hidrogênio, nitrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono, entre outros.

20 Como mostrado na modalidade ilustrativa da FIG. 1, os produtos (por exemplo, os produtos de hidrocarbonetos fluidos) formados durante a reação do material hidrocarbonáceo saem do reator através de uma corrente de produto 30. Além dos produtos de reação, a corrente de
25 produto pode, em alguns casos, compreender o material hidrocarbonáceo não reagido, o fluido de fluidização, e/ou catalisador. Em um conjunto de modalidades, o(s) produto(s) da reação desejado(s) (por exemplo, hidrocarbonetos líquidos aromáticos, hidrocarbonetos de olefina, produtos
30 gasosos, etc.), pode(m) ser recuperado(s) a partir de uma corrente de efluente do reator.

Em algumas modalidades, pelo menos uma porção das olefinas na corrente do produto de hidrocarboneto fluido 30

é separada do resto da corrente de produto para produzir uma corrente de reciclagem 100, compreendendo pelo menos uma porção das olefinas separadas, e corrente de produto 31A. A separação de olefinas a partir de produtos de hidrocarboneto líquido pode ser realizada por um reciclador de olefina 102. Enquanto o reciclador de olefina é mostrado como estando posicionado diretamente a jusante do reator 20 na FIG. 1, deve ser entendido que o reciclador de olefina pode ser posicionado em qualquer ponto a jusante do reator, e a separação de olefinas a partir de outros produtos de hidrocarbonetos fluidos pode potencialmente ser realizada em qualquer de uma de uma variedade de pontos depois que os produtos de hidrocarbonetos fluidos são produzidos. Além disso, enquanto a corrente de reciclagem 100 é ilustrada na FIG. 1 como sendo combinada com a corrente de alimentação 10 a montante do secador 14, deve ser entendido que a corrente de reciclagem 100 pode alternativamente ser combinada com a corrente de alimentação 10 a jusante do secador 14 e/ou triturador 16, alimentada diretamente ao reator 20, e/ou combinada com qualquer uma das correntes de catalisador (por exemplo, 34, 42, 44, 46, e/ou 47) descritas em mais detalhes abaixo.

Métodos adequados para separar olefinas a partir de outros produtos de hidrocarbonetos fluidos são conhecidos por aqueles versados na técnica. Por exemplo, olefinas podem ser separadas dos outros produtos de hidrocarbonetos fluidos por resfriar corrente de produto 30 a uma temperatura que se situa entre os pontos de ebulição das olefinas e os outros produtos de hidrocarbonetos fluidos.

Opcionalmente, o reciclador de olefina 102 pode compreender um separador de múltiplas fases. Por exemplo, o reciclador de olefina pode compreender um primeiro

separador que separa diretamente os produtos gasosos (incluindo olefinas) a partir de produtos líquidos (por exemplo, os produtos aromáticos com elevados ponto de ebulição, tais como benzeno, tolueno, xileno, etc.), e um
5 segundo separador que separa pelo menos uma porção das olefinas a partir de outros produtos gasosos (por exemplo, aromáticos gasosos, CO₂, CO, etc.) Os métodos e/ou condições usados para realizar a separação podem depender das quantidades relativas e dos tipos de compostos
10 presentes na corrente de produto de hidrocarboneto fluido, e um perito ordinário na técnica será capaz de selecionar um método e as condições adequadas para alcançar uma separação fornecidas a orientação aqui providenciada.

Em algumas modalidades, reator 104 opcional do
15 produto pode ser incorporado no processo. O reator do produto pode ser usado, por exemplo, para converter um ou mais dos produtos de hidrocarbonetos fluidos (por exemplo, olefinas, aromáticos, etc.) na corrente de produto 31A para um ou mais de outros produtos (saída como corrente 31B na
20 FIG. 1). Em alguns casos, o reator do produto pode conter um catalisador (por exemplo, um catalisador zeólito), que pode ser usado para realizar uma ou mais reações catalíticas. Por exemplo, em algumas modalidades, o reator do produto pode ser usado para oligomerizar (por exemplo,
25 através da utilização de um catalisador) um ou mais produtos de olefina para produzir um ou mais produtos aromáticos. Como outro exemplo, o reator do produto pode ser usado para realizar uma reação de carbonilação envolvendo compostos aromáticos (por exemplo, carbonilação
30 de etileno para acrileno através da adição de monóxido de carbono e água). Um perito ordinário na técnica é capaz de selecionar os tipos de reatores apropriados e/ou condições para a realização de tais reações. Enquanto reator de

produto opcional 104 é mostrado localizado diretamente a jusante do reciclador de olefina 102 na FIG. 1, deve ser entendido que o reciclador de olefina pode ser posicionado em qualquer ponto a jusante do reator (por exemplo, um reator 20 na FIG. 1), e a reação de olefinas, aromáticos, ou outros produtos de hidrocarboneto fluido podem potencialmente ser realizada em qualquer de uma variedade de pontos após os produtos de hidrocarbonetos fluidos serem produzidos.

10 Como mostrado na modalidade ilustrativa da FIG. 1, corrente de produto 31B (ou 31A) pode ser alimentada a um separador de sólidos opcionais 32. O separador de sólidos pode ser utilizado, em alguns casos, para separar os produtos da reação a partir do catalisador (por exemplo, 15 pelo menos um catalisador parcialmente desativado) presente na corrente de produto. Além disso, o separador de sólidos pode ser utilizado, em alguns casos, para remover o coque e/ou cinzas a partir do catalisador. Em algumas modalidades, o separador de sólidos pode compreender 20 corrente de purga opcional 33, a qual pode ser usada para purgar o coque, cinzas, e/ou catalisador a partir do separador de sólidos.

 O equipamento requerido para alcançar a separação de sólidos e/ou etapas de descoqueamento pode ser 25 prontamente projetado por um perito ordinário na técnica. Por exemplo, em um conjunto de modalidades, o separador de sólidos pode compreender um vaso que compreende um material de malha que define uma porção de retenção e uma porção de permeado do vaso. A malha pode servir para reter o 30 catalisador dentro da porção de retenção enquanto permite que o produto da reação para passar para a porção de permeado. O catalisador pode sair do separador de sólidos através de um escape na lateral de retenção da malha,

enquanto o produto de reação pode sair em um escape na lateral do permeado da malha. Outros exemplos de separadores de sólidos e/ou descoqueadores são descritos em mais detalhe em Kirk-Othmer *Encyclopedia of Chemical*
5 *Technology* (Online), Vol. 11, Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, c2001-, pages 700-734; e C. D. Cooper and F. C. Alley. *Air Pollution Control, A Design Approach*. Second Ed. Prospect Heights, Illinois: Waveland Press, Inc. cl 994, pages 127- 149, incorporados aqui por referência.

10 O separador de sólidos pode ser operado a qualquer temperatura adequada. Em algumas modalidades, o separador de sólidos pode ser operado a temperaturas elevadas. Os inventores descobriram que por certas reações, o uso de temperaturas elevadas no separador de sólidos pode
15 permitir para reforma adicional e/ou reação dos compostos a partir do reator. Isto pode permitir a formação aumentada de produtos desejáveis. Não desejando ser limitado por qualquer teoria, as temperaturas elevadas no separador de sólidos podem fornecer energia suficiente para conduzir
20 reações endotérmicas de reforma. O separador de sólidos pode ser operado a uma temperatura de, por exemplo, entre cerca de 25°C e cerca de 200°C, entre cerca de 200°C e cerca de 500°C, entre cerca 500°C e cerca de 600°C, ou entre cerca de 600°C e cerca de 800°C. Em alguns casos, o
25 separador de sólidos pode ser operado a temperaturas de pelo menos cerca de 500°C, pelo menos cerca de 600°C, pelo menos 700°C, pelo menos 800°C , ou maior.

Em alguns casos, pode ser benéfico para controlar o tempo de residência do catalisador no separador de
30 sólidos. O tempo de residência do catalisador no separador de sólidos é definido como o volume do separador de sólidos dividido pela taxa de fluxo volumétrica do catalisador através do separador de sólidos. Em alguns casos, os tempos

de residência relativamente longos do catalisador no separador de sólidos podem ser desejados, a fim de facilitar para remoção de quantidades suficientes de cinzas, coque, e/ou outros produtos indesejáveis a partir do catalisador. Além disso, os inventores descobriram que empregando tempos de residência relativamente longos do catalisador no separador de sólidos, os produtos de pirólise podem ser adicionalmente reagidos para produzir produtos desejáveis. Em algumas modalidades, o tempo de residência e a temperatura no separador de sólidos são juntos selecionados de tal modo que uma corrente de produto desejada é produzida. Em algumas modalidades, o tempo de residência do catalisador no separador de sólidos é pelo menos cerca de 1 segundo, pelo menos cerca de 5 segundos, pelo menos cerca de 10 segundos, pelo menos, cerca de 30 segundos, pelo menos cerca de 60 segundos, pelo menos cerca de 120 segundos, pelo menos cerca de 240 segundos, pelo menos cerca de 300 segundos, pelo menos cerca de 600 segundos, ou pelo menos cerca de 1200 segundos. Métodos para controlar o tempo de residência do catalisador no separador de sólidos são conhecidos por aqueles peritos na técnica. Por exemplo, em alguns casos, a parede interior do separador de sólidos pode compreender defletores que servem para restringir o fluxo de catalisador através do separador de sólidos e/ou aumentar o comprimento do percurso do fluxo do fluido no separador de sólidos. Adicionalmente ou alternativamente, o tempo de residência do catalisador no separador de sólidos pode ser controlado por controlar a taxa de fluxo do catalisador através do separador de sólidos (por exemplo, por controlar a taxa de fluxo do fluido de fluidização através do reator).

O separador de sólidos pode ter qualquer tamanho adequado. Por exemplo, o separador de sólidos pode ter um

volume entre 0,1-1L, 1-50L, 50-100 L, 100-250 L, 250-500 L, 500-1000 L, 1000-5000 L, 5000-10,000L, ou 10,000-50,000 L. Em alguns casos, o separador de sólidos tem um volume maior do que cerca de 1 L, ou em outros casos, maior que cerca de 10 L, 50 L, 100 L, 250 L, 500 L, 1000 L, ou 10,000 L. Volumes separador de sólidos maiores que 50,000 L são também possíveis. O separador de sólidos pode ser cilíndrico, esférico, ou qualquer outra forma e pode ser circulante ou não-circulantes. Em algumas modalidades, o separador de sólidos pode compreender um vaso ou outra operação da unidade semelhante ao utilizado para um ou mais do(s) reator(es) utilizado(s) no processo. O fluxo do catalisador no separador de sólidos pode compreender qualquer geometria adequada. Por exemplo, o caminho de fluxo pode ser substancialmente reto. Em alguns casos, o separador de sólidos pode compreender um canal de fluxo com uma serpentina, sinuoso, helicoidal, ou qualquer outra forma adequada. A razão entre o comprimento do caminho de fluxo do separador de sólidos (ou, em certas modalidades, o comprimento do caminho do catalisador através do separador de sólidos) com o diâmetro médio do canal de separador de sólidos pode compreender qualquer proporção adequada. Em alguns casos, a razão pode ser pelo menos 2:1, pelo menos 5:1, pelo menos 10:1, pelo menos 50:1, pelo menos 100:1, ou maior.

Os parâmetros acima delineados podem ser usados em qualquer combinação adequada para produzir produtos de reação desejáveis (por exemplo, compostos aromáticos e/ou olefina) e/ou rendimentos favoráveis ou componentes particulares. Por exemplo, o uso de tempos de residência longos pode ser combinado com o uso de um reator de leito fluidizado circulante ou turbulento para processar material hidrocarbonáceo sólido. Em algumas modalidades, as

temperaturas relativamente elevadas (por exemplo, pelo menos 500°C) e tempos longos de residência (por exemplo, pelo menos, cerca de 1 segundo, pelo menos cerca de 5 segundos, pelo menos cerca de 10 segundos, pelo menos cerca de 30 segundos, pelo menos cerca de 60 segundos, pelo menos cerca de 120 segundos, pelo menos cerca de 240 segundos, pelo menos cerca de 300 segundos, pelo menos cerca de 600 segundos, ou pelo menos cerca de 1200 segundos, etc.) podem ser utilizados no separador de sólidos após pirolizar um material hidrocarbonáceo sólido no reator. Em outras modalidades, velocidades espaciais normalizadas de massa relativamente baixas (por exemplo, menor que cerca de 0,1 hora⁻¹, menor que cerca de 0,05 hora⁻¹, menor que cerca de 0,01 hora⁻¹, etc.) podem ser utilizadas para produzir uma quantidade relativamente maior de aromáticos do que olefinas em um reator de leito fluidizado, por exemplo, pelo menos cerca de 6% dos aromáticos ou mais. Velocidades espaciais normalizadas de massa relativamente altas (por exemplo, pelo menos cerca de 0,1 hora⁻¹, pelo menos cerca de 0,5 horas⁻¹) podem ser usadas para produzir uma quantidade relativamente maior de olefinas que aromáticos em um reator de leito fluidizado, por exemplo, pelo menos cerca de 3% em peso, pelo menos cerca de 6% em peso, pelo menos cerca de 10% em peso, pelo menos cerca de 15% em peso, ou pelo menos cerca de 20% em peso de olefinas). Em outro conjunto de modalidades, um material sólido hidrocarbonáceo e um catalisador zeólito compreendendo uma grande razão molar de sílica para alumina (por exemplo, pelo menos cerca de 30) podem ser aquecidos em um reator a uma taxa elevada (por exemplo, maior que cerca de 500°C/s). Em alguns casos, um catalisador e um material hidrocarbonáceo sólido podem ser alimentados a um reator em uma razão em massa de pelo menos cerca de 0,5:1 e aquecidos

a uma temperatura de, por exemplo, entre 500°C e 1000°C. Em alguns casos, um catalisador e um material hidrocarbonáceo sólido pode ser alimentado a um reator numa razão em massa de pelo menos cerca 0,5:1 de tal forma que a mistura tem um
5 tempo de residência relativamente longo (por exemplo, pelo menos cerca de 5 segundos). Em ainda outro conjunto de modalidades, um tempo de residência do fluido de fluidização relativamente elevado (por exemplo, pelo menos cerca de 5 segundos) e uma temperatura do reator
10 relativamente elevada (por exemplo, entre cerca de 500°C e cerca de 1000°C) podem ser usados.

Como mencionado anteriormente, o separador de sólidos pode não ser requerido em todas as modalidades. Por exemplo, para situações nas quais os reatores catalíticos
15 de leito fixo são empregados, o catalisador pode ser retido dentro do reator, e os produtos da reação podem sair do reator substancialmente livre de catalisador, negando assim a necessidade de separar a etapa de separação.

No conjunto de modalidades ilustradas na FIG. 1, catalisador separado pode sair do separador de sólidos
20 através da corrente 34. Em alguns casos, o catalisador saindo do separador pode ser pelo menos parcialmente desativado. O catalisador separado pode ser alimentado, em algumas modalidades, para um regenerador 36, em que
25 qualquer catalisador que era pelo menos parcialmente desativado pode ser reativado. Em algumas modalidades, o regenerador pode compreender corrente de purga 37 opcional, a qual pode ser usada para purgar o coque, cinzas, e/ou catalisador a partir do regenerador. Métodos para a
30 ativação do catalisador são bem conhecidos dos peritos na técnica, por exemplo, como descrito em *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (Online), Vol. 5,

Hoboken, N.J. : Wiley-Interscience, c2001-, pages 255-322 aqui incorporado por referência.

Em um conjunto de modalidades, um agente oxidante é alimentado ao regenerador através de uma corrente 38, por exemplo, como mostrado na FIG. 1. O agente oxidante pode originar-se a partir de qualquer fonte, incluindo, por exemplo, um tanque de oxigênio, ar atmosférico, vapor, entre outros. No regenerador, o catalisador é reativado por reagir o catalisador com o agente oxidante. Em alguns casos, o catalisador desativado pode compreender o carbono residual e/ou coque, o qual pode ser removido através da reação com o agente oxidante no regenerador. O regenerador na FIG. 1 compreende uma corrente de ventilação 40, a qual pode incluir produtos de regeneração de reação, o agente oxidante residual, etc.

O regenerador pode ser de qualquer tamanho adequado mencionado acima em conexão com o reator ou o separador de sólidos. Além disso, o regenerador pode ser operado em temperaturas elevadas, em alguns casos (por exemplo, pelo menos cerca de 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800° C ou maior). O tempo de residência do catalisador no regenerador pode também ser controlado utilizando métodos conhecidos por aqueles peritos na técnica, incluindo aqueles descritos acima. Em alguns casos, a taxa de fluxo de massa do catalisador através do regenerador será acoplada à(s) taxa(s) de fluxo no reator e/ou separador de sólidos a fim de preservar o balanço de massa no sistema.

Como mostrado na modalidade ilustrativa da FIG. 1, o catalisador regenerado pode sair do regenerador através da corrente 42. O catalisador regenerado pode ser reciclado de volta para o reator através da corrente de reciclagem 47. Em alguns casos, o catalisador pode ser

perdido a partir do sistema durante a operação. Em alguns desses e outros casos, catalisador de "constituição" adicional pode ser adicionado ao sistema através de uma corrente de constituição 46. Como mostrado ilustrativamente na FIG. 1, o catalisador regenerado e de constituição podem ser alimentados ao reator com o fluido de fluidização através de corrente de reciclagem 47, embora, em outras modalidades, o catalisador e fluido de fluidização podem ser alimentados ao reator através de correntes separadas.

Referindo-se novamente aos sólidos de separação na FIG. 1, os produtos da reação (por exemplo, os produtos de hidrocarbonetos fluidos) saem do separador de sólidos através da corrente 48. Em alguns casos, uma fração da corrente 48 pode ser purgada através da corrente de purga 60. Os conteúdos da corrente de purga podem ser alimentados a um combustor ou um reator de deslocamento de água-gás, por exemplo, para recuperar energia que de outra forma seriam perdida a partir do sistema. Em alguns casos, os produtos de reação na corrente 48 podem ser alimentados a um condensador opcional 50. O condensador pode compreender um trocador de calor, o qual condensa pelo menos uma porção do produto da reação a partir de um estado gasoso para um líquido. O condensador pode ser usado para separar os produtos de reação em frações gasosas, líquidas e sólidas. A operação de condensadores é bem conhecida dos peritos na técnica. Exemplos de condensadores estão descritos em maiores detalhes no *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, Section 11 : "Heat Transfer Equipment." 8th ed. New York : McGraw-Hill, c2008, incorporado aqui por referência.

O condensador pode também, em algumas modalidades, fazer uso da mudança de pressão para condensar porções da corrente de produto. Na FIG. 1, a corrente 54

pode compreender a fração líquida dos produtos da reação (por exemplo, água, compostos aromáticos, compostos de olefinas, etc.), e corrente 74 pode compreender a fração gasosa dos produtos da reação (por exemplo, CO, CO₂, H₂, etc.). Em algumas modalidades, a fração gasosa pode ser alimentada a um sistema de recuperação de vapores 70. O sistema de recuperação de vapor pode ser usado, por exemplo, para recuperar quaisquer vapores desejáveis dentro da corrente 74 e transportá-los através da corrente 72. Além disso, a corrente 76 pode ser usada para transportar CO, CO₂, e/ou outros gases não recuperáveis a partir do sistema de recuperação de vapores. Deve ser notado que, em algumas modalidades, o sistema de recuperação opcional de vapor pode ser colocado em outros locais. Por exemplo, em algumas modalidades, um sistema de recuperação de vapor pode ser posicionado a jusante da corrente de purga 54. Um perito na técnica pode selecionar uma colocação adequada para um sistema de recuperação de vapor.

Outros produtos (por exemplo, gás em excesso) podem ser transportados para o compressor opcional 26 através de corrente 56, onde podem ser comprimidos e utilizados como gás de fluidização no reator (corrente 22) e/ou onde podem auxiliar o transporte do material hidrocarbonáceo para o reator (correntes 58). Em alguns casos, a fração de líquido pode ser ainda processada, por exemplo, para separar a fase aquosa a partir da fase orgânica, para separar os compostos individuais, etc.

Deve ser entendido que, enquanto o conjunto de modalidades descritas pela FIG. 1 inclui um reator, separador de sólidos, regenerador, condensador, etc., nem todas as modalidades irão envolver a utilização destes elementos. Por exemplo, em algumas modalidades, a corrente de alimentação pode ser alimentada a um reator de leito

fixo catalítico, reagida, e os produtos da reação podem ser recolhidos diretamente a partir do reator e resfriados sem a utilização de um condensador dedicado. Em alguns casos, enquanto um secador, sistema de trituração, separador de sólidos, regenerador, condensador e/ou compressor pode ser usado como parte do processo, um ou mais destes elementos podem compreender unidades separadas não conectadas de forma fluída e/ou integralmente ao reator. Em outras modalidades, um ou mais do secador, sistema de trituração, separador de sólidos, regenerador, condensador e/ou compressor podem estar ausentes. Em algumas modalidades, ~~o(s) produto(s) da reação desejado(s) (por exemplo, hidrocarbonetos aromáticos líquidos, hidrocarbonetos de olefina, produtos gasosos, etc.)~~ podem ser recuperados, em qualquer ponto no processo de produção (por exemplo, após a passagem através do reator, após separação, após condensação, etc.).

Em algumas modalidades, um processo da invenção pode envolver a utilização de mais de um reator. Por exemplo, reatores múltiplos podem ser conectados em comunicação fluída uns com os outros, por exemplo, para operar em série e/ou em paralelo, conforme mostrado na modalidade exemplar da FIG. 7. Em algumas modalidades, o processo pode compreender fornecer um material hidrocarbonáceo em um primeiro reator e pirolizar, dentro do primeiro reator, pelo menos uma porção do material hidrocarbonáceo sob condições de reação suficientes para produzir um ou mais produtos de pirólise. Em algumas modalidades, um catalisador pode ser fornecido ao primeiro reator, e pelo menos uma porção de um ou mais produtos de pirólise no primeiro reator são cataliticamente reagidos utilizando o catalisador sob condições de reação suficientes para produzir um ou mais produtos de

hidrocarbonetos fluidos. O processo pode ainda compreender cataliticamente reagir pelo menos uma porção de um ou mais produtos de pirólise em um segundo reator utilizando um catalisador sob condições de reação suficientes para
5 produzir um ou mais produtos de hidrocarbonetos fluidos. Em alguns casos, após reagir cataliticamente pelo menos uma porção de um ou mais produtos de pirólise no segundo reator, o processo pode compreender ainda uma etapa de reagir dentro do segundo reator pelo menos uma porção de um
10 ou mais produtos de hidrocarbonetos fluidos a partir do primeiro reator para produzir um ou mais outros produtos de hidrocarbonetos.

Na FIG. 7, o produto da reação do reator 20 é transportado para um segundo reator 20'. Os peritos na
15 técnica estão familiarizados com o uso de sistemas de reatores múltiplos para a pirólise de material orgânico para produzir produtos orgânicos, e tais sistemas são conhecidos na técnica. Enquanto FIG. 7 ilustra um conjunto de modalidades, em que os reatores estão em comunicação
20 fluída um com o outro, em alguns casos, os dois reatores não pode estar em comunicação fluída. Por exemplo, um primeiro reator pode ser usado para produzir um produto da primeira reação que pode ser transportado para um local separado para a reação em um segundo reator. Em alguns
25 casos, uma composição compreendendo o material hidrocarbonáceo (com ou sem um catalisador) pode ser aquecida em um primeiro reator, e pelo menos uma porção do material hidrocarbonáceo pode ser pirolizada para produzir um produto de pirólise (e opcionalmente pelo menos um
30 catalisador parcialmente desativado). O primeiro produto de pirólise pode estar na forma de um líquido e/ou um gás. A composição compreendendo o primeiro produto de pirólise pode então ser aquecida em um segundo reator, o qual pode

ou não pode estar em comunicação fluída com o primeiro reator. Após a etapa de aquecimento no segundo reator, um segundo produto de pirólise a partir do segundo reator pode ser coletado. O segundo produto de pirólise pode estar na

5 forma de um líquido e/ou um gás. Em alguns casos, a composição compreendendo material hidrocarbonáceo que é alimentado no primeiro reator pode compreender, por exemplo, uma mistura de um material hidrocarbonáceo sólido e de um catalisador sólido. O primeiro produto produzido

10 por pirólise a partir do primeiro reator pode ser diferente na sua composição química, a quantidade, estado (por exemplo, um fluido vs. um gás) do que o segundo produto de pirólise. Por exemplo, o primeiro produto de pirólise pode substancialmente incluir um líquido, enquanto o segundo

15 produto de pirólise pode substancialmente incluir um gás. Em outro exemplo, o primeiro produto de pirólise inclui um produto fluido (por exemplo, um bio-óleo, açúcar), e o segundo produto de pirólise compreende uma quantidade relativamente maior de aromáticos do que o primeiro produto

20 de pirólise. Em alguns casos, o primeiro produto de pirólise inclui um produto fluido (por exemplo, incluindo compostos aromáticos), e o segundo produto de pirólise compreende uma quantidade relativamente maior de olefinas do que o primeiro produto de pirólise. Em ainda outro

25 exemplo, o primeiro produto de pirólise inclui um produto fluido (por exemplo, um bio-óleo, açúcar), e o segundo produto de pirólise compreende uma quantidade relativamente maior de compostos aromáticos oxigenados do que o primeiro produto de pirólise.

30 Um ou mais dos reatores em uma configuração do reator múltiplo pode compreender um reator de leito fluidizado (por exemplo, um reator de leito fluidizado circulante, um reator de leito fluidizado turbulento, etc.)

ou, em outros casos, qualquer outro tipo de reator (por exemplo, quaisquer dos reatores mencionados acima). Por exemplo, em um conjunto de modalidades, o primeiro reator compreende um reator de leito fluidizado circulante ou um reator de leito fluidizado turbulento, e o segundo reator compreende um reator de leito fluidizado circulante ou um reator de leito fluidizado turbulento em comunicação fluida com o primeiro reator. Além disso, a configuração do reator múltiplo pode incluir qualquer uma das etapas adicionais de processamento e/ou equipamento aqui mencionado (por exemplo, um separador de sólidos, um regenerador, um condensador, etc.) Os reatores e/ou equipamento de processamento adicional podem ser operados utilizando qualquer um dos parâmetros de processamento (por exemplo, temperaturas, tempos de residência, etc.) aqui mencionados.

Material hidrocarbonáceo útil no contexto da presente invenção pode compreender, por exemplo, um componente tal como xilitol, glicose (por exemplo, α -D-glicose, β -D-glicose), celobiose, celulose, hemicelulose, lignina, bagaço de cana de açúcar, glicose, madeira, e palha de milho juntamente com produtos de pirólise destes e as combinações de tais componentes e/ou seus produtos de pirólise. Outros exemplos de materiais hidrocarboníferos incluem, por exemplo, resíduos de plástico, plásticos reciclados, resíduos sólidos municipais e agrícolas, resíduos de alimentos, resíduos de origem animal, carboidratos, materiais lignocelulósicos (por exemplo, lascas ou aglomerados de madeira, biomassa lignocelulósica, etc.), ou suas combinações, entre outros. As Figs. 8A e 8B incluem gráficos de distribuição do produto para várias alimentações de hidrocarbonáceo incluindo bagaço de cana, glicose, madeira e palha de milho. Nas modalidades ilustradas nas Fig. 8A, todas as matérias-primas para o

ensaio produzidas com rendimentos aromáticos relativamente elevados (por exemplo, maiores que 20% de rendimentos carbono (equivalente aos rendimentos em peso maior que cerca de 8%)). Rendimentos de carbono maior que 40%
5 (equivalente a rendimentos em peso maior que cerca de 18,5%) foram produzidos usando uma alimentação de glicose no conjunto de modalidades. FIG. 8B inclui um gráfico de seletividade aromático para vários materiais hidrocarbonáceo como matéria-prima. As espécies aromáticas
10 incluídas na FIG. 8B são benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos, metil-etil-benzeno e trimetil-benzeno, indanos, e naftalenos.

Como aqui demonstrado, a escolha dos materiais hidrocarboníferos e do catalisador pode ser usada para
15 variar a composição resultante do produto de hidrocarboneto fluido. Por exemplo, uma ampla faixa de materiais hidrocarboníferos (por exemplo, sem limitação, glucose, celulose, celobiose, xilitol, etc.) pode ser utilizada para a produção de naftalenos. Em outro exemplo, certos
20 materiais hidrocarboníferos (por exemplo, celulose) podem ser usados para a produção seletiva de tolueno. Alternativamente, sem limitação, onde um material hidrocarbonáceo compreende glicose, ajuste de uma razão de massa do catalisador para glicose da composição de
25 alimentação pode ser usado para variar a produção de compostos oxigenados identificáveis (por exemplo, compostos aromáticos oxigenados). O catalisador para razão em massa de glicose na composição de alimentação pode ser ajustado por aumentar ou diminuir a quantidade de catalisador
30 alimentado para o reator em relação à quantidade de glicose alimentada ao reator. Alguns desses e outros compostos podem ser isolados como produtos químicos especiais para reação adicional ou incorporados em processamento de

biocombustível subsequente. Em certas outras modalidades, um material hidrocarbonáceo pode compreender um produto de pirólise de lignina tal como, por exemplo, benzil fenil éter. Pirólise compostos desse e de outros podem ser
5 utilizados para produzir uma faixa de compostos aromáticos para utilização como aditivos de combustível ou dos produtos químicos de base. Independentemente de materiais hidrocarboníferos iniciais ou produtos de pirólise resultantes, os processos aqui descritos podem,
10 opcionalmente, incluir hidrogenação de vários compostos insaturados ou aromáticos para produzir produtos de hidrogenação que podem ser usados como biocombustíveis, ou incorporados na produção de biocombustível.

Como descrito acima, o material hidrocarbonáceo
15 na composição de alimentação pode compreender um sólido, líquido e/ou gás. Nos casos em que o material hidrocarbonáceo inclui sólido, os sólidos podem ser de qualquer tamanho apropriado. Em alguns casos, pode ser vantajoso utilizar os sólidos hidrocarboníferos com
20 tamanhos de partículas relativamente pequenos. Pequenas partículas de sólidos podem, em alguns casos, reagir mais rapidamente do que os sólidos maiores devido à sua área superficial relativamente maior para as taxas de volume em comparação com os sólidos maiores. Além disso, os tamanhos
25 de partículas pequenos podem permitir a transferência de calor mais eficiente dentro de cada partícula e/ou no interior do volume do reator. Isto pode prevenir ou reduzir a formação de produtos de reação indesejados. Além disso, tamanhos de partículas pequenas podem prever contato
30 sólido-gás e sólido-sólido aumentado, levando ao aquecimento e transferência de massa melhorada. Em algumas modalidades, o tamanho médio do material hidrocarbonáceo sólido é menor que cerca de 5 mm, menor que cerca de 2 mm,

menor que cerca de 1 mm, menor que cerca de 500 microns, menor que cerca de 60 mesh (250 microns), menor que cerca de 100 mesh (149 microns), menor que cerca de 140 mesh (105 microns), menor que cerca de 170 mesh (88 microns), menor
5 que cerca de 200 mesh (74 microns), menor que cerca de 270 mesh (53 microns) ou menor que cerca de 400 mesh (37 microns) ou menor.

Em alguns casos, pode ser desejável empregar material de alimentação com um tamanho médio de partícula
10 acima de um valor mínimo a fim de reduzir a pressão necessária para passar o material hidrocarbonáceo de alimentação através do reator. Por exemplo, em alguns casos, pode ser desejável utilizar material hidrocarbonáceo sólido com um tamanho médio de partícula de pelo menos
15 cerca de 400 mesh (37 microns), pelo menos cerca de 270 mesh (53 microns), pelo menos cerca de 200 mesh (74 microns), pelo menos cerca de 170 mesh (88 microns), pelo menos cerca de 140 mesh (105 microns), pelo menos cerca de 100 mesh (149 microns), pelo menos cerca de 60 mesh (250
20 microns), pelo menos cerca de 500 microns, pelo menos cerca de 1 mm, pelo menos cerca de 2 mm, pelo menos cerca de 5 mm, ou maior.

Componentes úteis do catalisador no contexto da presente invenção podem ser selecionados a partir de
25 qualquer catalisador conhecido na técnica, ou como seria compreendido pelos peritos na técnica cientes da presente invenção. Funcionalmente, os catalisadores podem estar limitados apenas pela capacidade de qualquer material tal para promover e/ou realizar desidratação, desidrogenação,
30 isomerização, transferência de hidrogênio, aromatização, descarbonilação, descarboxilação, condensação aldólica e/ou qualquer outra reação ou processo associado com ou relacionado com a pirólise de um material de

hidrocarboneto. Componentes do catalisador podem ser considerados ácido, neutro ou básico, tal como seria compreendido pelos peritos na técnica.

As partículas de catalisador aqui descritas podem
5 compreender sólidos policristalinos (por exemplo, as partículas policristalinas) em alguns casos. As partículas de catalisador podem também compreender um único cristal, em algumas modalidades. Em certos casos, as partículas podem ser objetos físicos separados e distintos que são
10 autônomos. Em outros casos, as partículas podem, pelo menos em certos pontos em sua preparação e/ou uso, compreender um aglomerado de uma pluralidade de partículas individuais em contato íntimo uma com a outras.

Um catalisador utilizado em modalidades aqui
15 descritas (por exemplo, na corrente de alimentação, no reator, etc.) pode ser de qualquer tamanho apropriado. Em alguns casos, pode ser vantajoso utilizar catalisadores compreendendo partículas relativamente pequenas de catalisador, as quais podem, como foi mencionado
20 anteriormente, em certas modalidades, estar na forma de objetos maiores de catalisador que pode ser compreendido por uma pluralidade de partículas aglomeradas de catalisador. Em algumas modalidades, por exemplo, o uso de pequenas partículas de catalisador pode aumentar a extensão
25 em que o material hidrocarbonáceo pode contatar os sítios da superfície do catalisador devido ao, por exemplo, a área de superfície externa catalítica aumentada e distâncias de difusão diminuídas através do catalisador. Em alguns casos, o tamanho do catalisador e/ou tamanho da partícula do
30 catalisador pode ser escolhido com base pelo menos em parte, por exemplo, o tipo de fluxo de fluido desejado e do tempo de vida do catalisador.

Em algumas modalidades, o diâmetro médio (como medido por análise de peneira convencional) de objetos de catalisador, os quais podem, em certos casos cada um compreenderem uma única partícula de catalisador ou, em
5 outros casos, compreenderem um aglomerado de uma pluralidade de partículas, pode ser menor que cerca de 5 mm, menor que cerca de 2 mm, menor que cerca de 1 mm, menor que cerca de 500 microns, menor que cerca de 60 mesh (250 microns), menor que cerca de 100 mesh (149 microns), menor
10 que cerca de 140 mesh (105 microns), menor que cerca de 170 mesh (88 microns), menor que cerca de 200 mesh (74 microns), menor que cerca de 270 mesh (53 microns), ou menor que cerca de 400 mesh (37 microns), ou menor.

Em algumas modalidades, os objetos de catalisador
15 podem ser ou serem formados de partículas tendo uma dimensão transversal máxima menor que cerca de 5 microns, menor que cerca de 1 micron, menor que cerca de 500 nm, menor que cerca de 100 nm, entre cerca de 100 nm e cerca de 5 microns, entre cerca de 500 nm e cerca de 5 microns,
20 entre cerca de 100 nm e cerca de 1 micron, ou entre cerca de 500 nm e cerca de 1 micron. Como observado anteriormente, em certos casos, as partículas de catalisador tendo as dimensões dentro das faixas observadas imediatamente acima podem ser aglomeradas para formar
25 objetos discretos de catalisador com dimensões dentro das faixas observadas no parágrafo anterior. Como usado aqui, a "dimensão da secção transversal máxima" de uma partícula refere-se a maior dimensão entre dois limites de uma partícula. Um perito ordinário na técnica seria capaz de
30 medir a dimensão de secção transversal de uma partícula, por exemplo, por analisar uma micrografia de varredura de elétron (SEM) de uma preparação de catalisador. Em modalidades compreendendo partículas aglomeradas, as

partículas devem ser consideradas separadamente na determinação das dimensões de secção transversal máximas. Em tal caso, a medição seria realizada através do estabelecimento de limites imaginários entre cada uma das

5 partículas aglomeradas, e medindo a dimensão da secção transversal máxima do hipotético, partículas individualizadas que resultam a partir do estabelecimento de tais limites. Em algumas modalidades, um número relativamente grande das partículas dentro de um

10 catalisador tem, no máximo, dimensões de secção transversal que se encontram dentro de uma determinada faixa. Por exemplo, em algumas modalidades, pelo menos cerca de 50%, pelo menos cerca de 75%, pelo menos cerca de 90%, pelo menos cerca de 95%, ou pelo menos cerca de 99% das

15 partículas dentro de um catalisador possuem dimensões máximas de secção transversal menor que cerca de 5 microns, menor que cerca de 1 micron, menor que cerca de 500 nm, menor que cerca de 100 nm, entre cerca de 100 nm e cerca de 5 microns, entre cerca de 500 nm e cerca de 5 microns,

20 entre cerca de 100 nm e cerca de 1 micron , ou entre cerca de 500 nm e cerca de 1 micron.

Uma percentagem relativamente grande do volume do catalisador pode ser ocupada por partículas com dimensões máximas de secção transversal dentro de uma faixa

25 específica, em alguns casos. Por exemplo, em algumas modalidades, pelo menos cerca de 50%, pelo menos cerca de 75%, pelo menos cerca de 90%, pelo menos cerca de 95%, ou pelo menos, cerca de 99% da soma de todos os volumes de catalisador utilizados é ocupada por partículas possuindo

30 dimensões máximas de secção transversal menor que cerca de 5 microns, menor que cerca de 1 micron, menor que cerca de 500 nm, menor que cerca de 100 nm, entre cerca de 100 nm e cerca de 5 microns, entre cerca de 500 nm e cerca de 5

mícrons , entre cerca de 100 nm e cerca de 1 micron, ou entre cerca de 500 nm e cerca de 1 micron.

Em algumas modalidades, as partículas dentro de um catalisador podem ser substancialmente do mesmo tamanho.

- 5 Por exemplo, o catalisador pode compreender as partículas com uma distribuição de dimensões, tais que o desvio padrão das dimensões máximas de secção transversal das partículas não é maior que cerca de 50%, não é maior que cerca de 25%, não é maior que cerca de 10%, não é maior que cerca de 5%,
 10 não é maior que cerca de 2%, ou não é maior que cerca de 1% das dimensões médias máximas de secção transversal das partículas. Desvio padrão (sigma caso inferior) é dado o seu significado normal na técnica, e pode ser calculada como:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (D_i - D_{avg})^2}{n-1}}$$

15

- em que D_i é a dimensão da secção transversal máxima de partícula i , D_{avg} é a média das dimensões máximas de secção transversal de todas as partículas, e n é o número de partículas dentro do catalisador. As comparações percentuais entre o desvio padrão e as dimensões médias máximas de secção transversal das partículas acima
 20 descritas podem ser obtidas dividindo o desvio padrão pela média e multiplicando por 100%.

- Utilizando os catalisadores incluindo partículas
 25 dentro de uma distribuição de tamanho escolhido acima indicado pode levar a um aumento no rendimento e/ou seletividade de compostos aromáticos produzidos pela reação do material hidrocarbonáceo. Por exemplo, em alguns casos, usando catalisadores contendo partículas com uma faixa de
 30 tamanho desejado (por exemplo, qualquer uma das

distribuições de tamanho acima descritas) pode resultar em um aumento na quantidade de compostos aromáticos no produto de reação de pelo menos cerca de 5%, pelo menos cerca de 10%, ou pelo menos cerca de 20%, em relação a uma
5 quantidade de compostos aromáticos que seria produzida usando catalisadores contendo partículas com uma distribuição de tamanho fora da faixa desejada (por exemplo, com uma grande percentagem de partículas maiores que 1 micron, maiores que 5 microns, etc.)

10 Alternativamente, sozinho ou em conjunção com as considerações acima mencionadas, os catalisadores podem ser selecionados de acordo com tamanho de poro (por exemplo, os tamanhos dos poros e mesoporosos tipicamente associados com zeólitos), por exemplo, tamanhos de poro médios menores que
15 cerca de 100 Angstroms, menores que cerca de 50 Angstroms, menores que cerca de 20 Angstroms, menores que cerca de 10 Angstroms, menores que cerca de 5 Angstroms, ou menor. Em algumas modalidades, os catalisadores com tamanhos de poros médios de cerca de 5 Angstroms a cerca de 100 Angstroms
20 podem ser utilizados. Em algumas modalidades, os catalisadores com tamanhos de poros médios entre cerca de 5,5 Angstroms e cerca de 6,5 Angstroms, ou entre cerca de 5,9 Angstroms e cerca de 6,3 Angstroms podem ser utilizados. Em alguns casos, os catalisadores com tamanhos
25 de poros médios entre cerca de 7 Angstroms e cerca de 8 Angstroms, ou entre cerca de 7,2 Angstroms e cerca de 7,8 Angstroms podem ser utilizados.

Como usado aqui, o termo "tamanho de poro" é usado para se referir ao menor diâmetro da secção
30 transversal de um poro. O menor diâmetro da secção transversal de um poro pode corresponder a menor dimensão da secção transversal (por exemplo, um diâmetro de secção transversal), conforme medido perpendicularmente ao

comprimento do poro. Em algumas modalidades, um catalisador com um "tamanho médio de poros" ou "distribuição de tamanho de poro" de X refere-se a um catalisador, em que a média dos menores diâmetros de secção transversal dos poros dentro do catalisador é de cerca de X. Deve ser entendido que "tamanho de poro" ou "menor diâmetro da secção transversal" de um poro, tal como aqui utilizado refere-se aos tamanhos de poro ajustados de raios Norman bem conhecidos dos peritos na técnica. Determinação dos tamanhos de poro ajustados de raios Norman é descrito, por exemplo, em Cook, M.; Conner, W. C, "How big are the pores of zeolites?" ~~Proceedings of the International Zeolite Conference, 12th, Baltimore, July 5-10, 1998; (1999), 1 , pp 409-414,~~o qual é aqui incorporado por referência na sua totalidade. Uma lista de tamanhos de poro ajustados de raios Norman exemplares são mostrados, por exemplo, na Fig. 17. Como um cálculo específico exemplar, os raios atômicos para poros ZSM-5 são cerca de 5,5-5,6 Angstroms, medidos por difração de raios x. A fim de ajustar para os efeitos de repulsão entre os átomos de oxigênio no catalisador, Cook e Conner mostraram que o raio Norman ajustado é de 0,7 Angstroms maior que o raio atômico (cerca de 6,2-6,3 Angstroms).

Um perito ordinário na técnica irá compreender como determinar o tamanho de poro (por exemplo, tamanho de poro mínimo, média de tamanhos de poro mínimo) em um catalisador. Por exemplo, difração de raios X (XRD) pode ser usada para determinar as coordenadas atômicas. Técnicas de XRD para a determinação do tamanho dos poros são descritas, por exemplo, em Pecharsky, V.K. et al, "Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials," Springer Science+Business Media, Inc., New York, 2005, aqui incorporado por

referência na sua totalidade. Outras técnicas que podem ser úteis na determinação de tamanhos de poros (por exemplo, tamanhos de poro de zeólito) incluem, por exemplo, picnometria de hélio ou técnicas de adsorção de argônio de baixa pressão. Essas e outras técnicas são descritas em Magee, J.S. et al, "Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology," Elsevier Publishing Company, July 1st, 1993, pp. 185-195, que é aqui incorporado por referência na sua totalidade. Tamanhos de poros de catalisadores mesoporosos podem ser determinados utilizando, por exemplo, técnicas de adsorção gasosa, como descritas em Gregg, S. J. et al, "Adsorption, Surface Area and Porosity," 2nd Ed., Academic Press Inc., New York, 1982 and Rouquerol, F. et al, "Adsorption by powders and porous materials. Principles, Methodology and Applications," Academic Press Inc., New York, 1998, ambos aqui incorporados por referência na sua totalidade. A menos que indicado em contrário, tamanhos de poro aqui referidos são aqueles determinados por difração de raios X corrigidos como descrito acima para refletir seus tamanhos de poros ajustados de raio Norman.

Em algumas modalidades, um método de rastreamento é utilizado para selecionar catalisadores com tamanhos de poros apropriados para a conversão de moléculas específicas de produtos de pirólise. O método de rastreamento pode compreender determinar o tamanho das moléculas de produtos de pirólise desejadas para ser cataliticamente reagidas (por exemplo, os diâmetros cinéticos de molécula das moléculas de produtos de pirólise). Um perito ordinário na técnica pode calcular, por exemplo, o diâmetro cinético de uma dada molécula. O tipo de catalisador pode, então, ser escolhido de tal modo que os poros do catalisador (por exemplo, raios Norman mínimos ajustados) sejam suficientemente grandes para permitir que as moléculas de

produtos de pirólise possam difundir dentro e/ou reagir com o catalisador. Em algumas modalidades, os catalisadores são escolhidos de tal modo que os seus tamanhos de poros são suficientemente pequenos para evitar a entrada e/ou reação de produtos de pirólise, cuja reação seria indesejável.

Sem limitação, alguns desses e outros catalisadores podem ser selecionados a partir de zeólitos de ocorrência natural, zeólitos sintéticos e suas combinações. Em certas modalidades, o catalisador pode ser um catalisador zeólito do tipo Mordenite Framework Inverted - Estrutura Invertida de Modernita (MFI), tal como um catalisador de zeólito ZSM-5, como seria compreendido pelos peritos na técnica. Opcionalmente, tal catalisador pode compreender sítios acídicos. Outros tipos de catalisadores de zeólito incluem ferrierita, zeólito Y, zeólito beta, modernita, MCM-22, ZSM-23, ZSM-57, SUZ-4, EU-1, ZSM-11, (S)AlPO-31, SSZ- 23, entre outros. Em outras modalidades, catalisadores do tipo não zeólitos podem ser usados. Por exemplo, WO_x/ZrO_2 , fosfatos de alumínio, etc.

Em algumas modalidades, o catalisador pode compreender um metal e/ou um óxido de metal. Metais adequados e/ou óxidos incluem, por exemplo, níquel, platina, vanádio, paládio, manganês, cobalto, zinco, cobre, cromo, gálio, e/ou qualquer dos seus óxidos, entre outros. O metal e/ou óxido de metal pode ser impregnado no catalisador (por exemplo, nos interstícios da estrutura cristalina do catalisador), em algumas modalidades. O óxido de metal e/ou metal pode ser incorporado a estrutura látice do catalisador. Por exemplo, o metal e/ou óxido de metal podem ser incluídos durante a preparação do catalisador, e o metal e/ou óxido de metal pode ocupar um sítio látice do catalisador resultante (por exemplo, um catalisador de zeólito). Como outro exemplo, o metal e/ou de óxido

metálico podem reagir ou de outro modo interagir com um zeólito de modo que o metal e/ou de óxido de metal desloque um átomo no interior da estrutura látice do zeólito.

Em certas modalidades, catalisador de zeólito do tipo Mordenite Framework Inverted - Estrutura Invertida de Modernita (MFI) compreendendo gálio pode ser usado. Por exemplo, um catalisador zeólito do tipo galoaluminosilicato MFI (GaAlMFI) pode ser usado. Um perito ordinário na técnica seria familiarizado com zeólitos GaAlMFI, o qual pode ser pensado como zeólitos de aluminosilicato de MFI em que alguns dos átomos de Al foram substituídos com átomos de Ga. Em alguns casos, o catalisador de zeólito pode ser na forma de hidrogênio (por exemplo, H-GaAlMFI). O catalisador galoaluminosilicato MFI pode ser um catalisador zeólito ZSM-5 em que alguns dos átomos de alumínio foram substituídos por átomos de gálio, em algumas modalidades.

Em alguns casos, a proporção de mols de Si no catalisador zeólito galoaluminosilicato para a soma dos mols de Ga e Al (isto é, a razão molar expressa como Si:(Ga + Al)) no catalisador zeólito de galoaluminosilicato pode ser pelo menos cerca de 15:1, pelo menos cerca de 20:1, pelo menos cerca de 25:1, pelo menos cerca de 35:1, pelo menos cerca de 50:1, pelo menos cerca de 75:1, ou maior. Em algumas modalidades, pode ser vantajoso empregar um catalisador com um razão de mols de Si no zeólito para a soma de mols de Ga e Al de entre cerca de 15:1 e cerca de 100:1, de cerca de 15:1 para cerca de 75:1, entre cerca de 25:1 e cerca de 80:1, ou entre cerca de 50:1 e cerca de 75:1. Em alguns casos, a razão de mols de Si no catalisador zeólito de galoaluminosilicato para os mols de Ga no catalisador zeólito de galoaluminosilicato pode ser pelo menos cerca de 30:1, pelo menos cerca de 60:1, pelo menos cerca de 120:1, pelo menos cerca de 200:1, entre cerca de

30:1 e cerca de 300:1, entre cerca de 30:1 e cerca de 200:1, entre cerca de 30:1 e cerca de 120:1, ou entre cerca de 30:1 e cerca de 75:1. A razão de mols de Si no catalisador zeólito de galoaluminosilicato para mols de Al em catalisador zeólito de galoaluminosilicato pode ser de pelo menos cerca de 10:1, pelo menos cerca de 20:1, pelo menos cerca de 30:1, pelo menos cerca de 40:1, pelo menos cerca de 50:1, pelo menos cerca de 75:1, entre cerca de 10:1 e cerca de 100:1, entre cerca de 10:1 e cerca de 75:1, entre cerca de 10:1 e cerca de 50:1, entre cerca de 10:1 e cerca de 40:1, ou entre cerca de 10:1 e cerca de 30:1.

Além disso, em alguns casos, as propriedades dos catalisadores (por exemplo, a estrutura dos poros, tipo e/ou o número de sítios ácidos, etc.) podem ser escolhidas para seletivamente produzir um produto desejado.

Pode ser desejável, em algumas modalidades, para empregar um ou mais catalisadores para estabelecer uma distribuição bimodal de tamanhos de poro. Em alguns casos, um único catalisador com uma distribuição bimodal de tamanhos de poro pode ser utilizado (por exemplo, um único catalisador que contém predominantemente poros de 5,9-6,3 Angstrom e poros 7-8 Angstrom). Em outros casos, uma mistura de dois ou mais catalisadores pode ser empregada para estabelecer a distribuição bimodal (por exemplo, uma mistura de dois catalisadores, cada tipo de catalisador incluindo uma faixa distinta de dos tamanhos dos poros médios). Em algumas modalidades, um dos um ou mais catalisadores compreende um catalisador de zeólito e outro dos um ou mais catalisadores compreende um catalisador não zeólito (por exemplo, um catalisador mesoporoso, um catalisador de óxido de metal, etc.).

Por exemplo, em algumas modalidades, pelo menos cerca de 70%, pelo menos cerca de 80%, pelo menos cerca de

90%, pelo menos cerca de 95%, pelo menos cerca de 98%, ou pelo menos cerca de 99% dos poros de um ou mais catalisadores (por exemplo, um catalisador zeólito, um catalisador mesoporoso, etc.) têm menores diâmetros de

5 secções transversais que se encontram dentro de uma primeira distribuição de tamanho ou uma segunda distribuição de tamanho. Em alguns casos, pelo menos cerca de 2%, pelo menos cerca de 5%, ou, pelo menos cerca de 10%

10 dos poros de um ou mais catalisadores têm menores diâmetros de secções transversais que se encontram dentro da primeira distribuição de tamanho, e pelo menos cerca de 2 %, pelo menos cerca de 5% ou pelo menos cerca de 10% dos poros de

um ou mais catalisadores têm menores diâmetros de secções transversais que se encontram dentro da segunda

15 distribuição de tamanho. Em alguns casos, as primeira e segunda distribuições de tamanho são seleccionadas a partir de faixas fornecidas acima. Em certas modalidades, as primeira e segunda distribuições de tamanho são diferentes umas das outras, e não se sobrepõem. Um exemplo de uma

20 faixa sem sobreposição é 5,9-6,3 Angstroms e 6,9-8,0 Angstroms, e um exemplo de uma faixa de sobreposição é 5,9-6,3 Angstroms e 6,1 -6,5 Angstroms. As primeira e segunda distribuições de tamanho podem ser seleccionadas de tal modo que as faixas não são imediatamente adjacentes umas as

25 outras, um exemplo sendo os tamanhos dos poros de 5,9-6,3 Angstroms e 6,9-8,0 Angstroms. Um exemplo de uma faixa que é imediatamente adjacente uma a outra é tamanhos de poros de 5,9-6,3 Angstroms e 6,3-6,7 Angstroms.

Como um exemplo específico, em algumas

30 modalidades, um ou mais catalisadores é usado para fornecer uma distribuição de tamanho de poros bimodal para a produção simultânea de compostos aromáticos e olefinas. Isto é, uma distribuição de tamanho de poro pode

vantajosamente produzir uma quantidade relativamente elevada de compostos aromáticos, e a outra distribuição de tamanho de poro pode vantajosamente produzir uma quantidade relativamente elevada de compostos de olefinas. Em algumas

5 modalidades, pelo menos cerca de 70%, pelo menos cerca de 80%, pelo menos cerca de 90%, pelo menos cerca de 95%, pelo menos cerca de 98%, ou pelo menos cerca de 99% dos poros de um ou mais catalisadores têm menores diâmetros de secções transversais entre cerca de 5,9 Angstroms e cerca de 6,3

10 Angstroms, ou entre cerca de 7 Angstroms e cerca de 8 Angstroms. Além disso, pelo menos cerca de 2%, pelo menos cerca de 5%, ou pelo menos cerca de 10% dos poros de um ou mais catalisadores têm menores diâmetros de secções transversais entre cerca de 5,9 Angstroms e cerca de 6,3

15 Angstroms, e pelo menos cerca de 2 %, pelo menos cerca de 5%, ou, pelo menos, cerca de 10% dos poros de um ou mais catalisadores têm menores diâmetros de secções transversais entre cerca de 7 Angstroms e cerca de 8 Angstroms.

Em algumas modalidades, pelo menos cerca de 70%,

20 pelo menos cerca de 80%, pelo menos cerca de 90%, pelo menos cerca de 95%, pelo menos cerca de 98%, ou pelo menos cerca de 99% dos poros de um ou mais catalisadores têm menores diâmetros de secções transversais entre cerca de 5,9 Angstroms e cerca de 6,3 Angstroms, ou entre cerca de 7

25 Angstroms e cerca de 200 Angstroms. Além disso, pelo menos cerca de 2%, pelo menos cerca de 5%, ou pelo menos cerca de 10% dos poros de um ou mais catalisadores têm menores diâmetros de secções transversais entre cerca 5,9 Angstroms e cerca de 6,3 Angstroms; e pelo menos cerca de

30 2%, pelo menos cerca de 5%, ou pelo menos cerca de 10% dos poros de um ou mais catalisadores têm menores diâmetros de secções transversais entre cerca de 7 Angstroms e cerca de 200 Angstroms.

Em algumas modalidades, pelo menos cerca de 70%, pelo menos cerca de 80%, pelo menos cerca de 90%, pelo menos cerca de 95%, pelo menos cerca de 98%, ou pelo menos cerca de 99% dos poros de um ou mais catalisadores têm
5 menores diâmetros de secções transversais que se encontram dentro de uma primeira distribuição e uma segunda distribuição, em que a primeira distribuição está entre cerca de 5,9 Angstroms e cerca de 6,3 Angstroms e a segunda distribuição é diferente e não se sobrepõe com a primeira
10 distribuição. Em algumas modalidades, a segunda distribuição de tamanho de poro pode estar compreendida entre cerca de 7 Angstroms e cerca de 200 Angstroms, entre cerca de 7 Angstroms e cerca de 100 Angstroms, entre cerca de 7 Angstroms e cerca de 50 Angstroms, ou entre cerca de
15 100 Angstroms e cerca de 200 Angstroms. Em algumas modalidades, o segundo catalisador pode ser mesoporoso (por exemplo, ter uma distribuição de tamanho de poro de entre cerca de 2 nm e cerca de 50 nm).

Em algumas modalidades, a distribuição bimodal de
20 tamanhos de poro pode ser benéfica em reagir dois ou mais componentes de material hidrocarbonáceo na alimentação. Por exemplo, algumas modalidades compreendem proporcionar um material hidrocarbonáceo sólido compreendendo um primeiro componente e um segundo componente em um reator, em que os
25 primeiro e segundo componentes são diferentes. Exemplos de compostos que podem ser utilizados como primeiros ou segundos componentes incluem qualquer um dos materiais hidrocarbonáceo aqui descritos (por exemplo, bagaço de cana, glicose, madeira, palha de milho, celulose,
30 hemicelulose, lignina, ou quaisquer outros). Por exemplo, o primeiro componente pode compreender um de celulose, hemicelulose e lignina, e o segundo componente compreende um de celulose, hemicelulose e lignina. O método pode ainda

compreender fornecer primeiro e segundo catalisadores no reator. Em algumas modalidades, o primeiro catalisador pode ter uma primeira distribuição de tamanho de poro e segundo catalisador pode ter uma segunda distribuição de tamanho de poro, em que as primeira e segunda distribuições de tamanho de poros são diferentes e não se sobrepõem. A primeira distribuição de tamanho de poro pode estar, por exemplo, entre cerca de 5,9 Angstroms e cerca de 6,3 Angstroms. A segunda distribuição de tamanho de poro pode estar, por exemplo, entre cerca de 7 Angstroms e cerca de 200 Angstroms, entre cerca de 7 Angstroms e cerca de 100 angstroms, entre cerca de 7 Angstroms e cerca de 50 Angstroms, ou entre cerca de 100 Angstroms e cerca de 200 Angstroms. Em alguns casos, o segundo catalisador pode ser mesoporoso ou não-poroso.

O primeiro catalisador pode ser seletivo para cataliticamente reagir o primeiro componente ou um derivado desse para produzir um produto de hidrocarboneto fluido. Além disso, o segundo catalisador pode ser seletivo para cataliticamente reagir o segundo componente ou um derivado desse para produzir um produto de hidrocarboneto fluido. O método pode ainda compreender pirolizar dentro do reator pelo menos uma porção do material hidrocarbonáceo sob condições de reação suficientes para produzir um ou mais produtos de pirólise e cataliticamente reagir pelo menos uma porção dos produtos de pirólise com os primeiro e segundo catalisadores para produzir um ou mais produtos de hidrocarbonetos. Em alguns casos, pelo menos um catalisador parcialmente desativado pode também ser produzido.

Em certas modalidades, um método utilizado em combinação com modalidades aqui descrito inclui aumentar a razão em massa do catalisador para o material hidrocarbonáceo de uma composição para aumentar a produção

de compostos aromáticos identificáveis. Tal como aqui
ilustrado, representando, mas com uma distinção sobre
certos métodos de pirólise catalíticos anteriores, artigos
e métodos aqui descritos podem ser usados para produzir
5 compostos biocombustíveis aromáticos, discretos e
identificáveis selecionados a partir de, mas não limitado
ao benzeno, tolueno, propilbenzeno, etilbenzeno,
metilbenzeno metiletilbenzeno, trimetilbenzeno, xilenos,
indanos, naftaleno, metilnaftaleno, dimetilnaftaleno,
10 etilnaftaleno, hidrindeno, metilhidrindeno, e
dimetilhidrindeno e suas combinações.

Em algumas modalidades, a química da reação de um
catalisador pode ser afetada pela adição de um ou mais
compostos adicionais. Por exemplo, a adição de um metal
15 para um catalisador pode resultar em uma mudança na
formação seletiva de compostos específicos (por exemplo, a
adição de metal para catalisadores alumina-silicato pode
resultar na produção de mais CO). Além disso, quando o
fluido de fluidização compreende hidrogênio, a quantidade
20 de coque formado sobre o catalisador pode ser diminuída.

Em algumas modalidades, o catalisador pode
compreender tanto sílica quanto alumina (por exemplo, um
catalisador de zeólito). A sílica e alumina no catalisador
podem estar presentes em qualquer razão molar adequada. Em
25 algumas modalidades, pode ser vantajoso empregar
catalisadores com um maior número de mols de sílica em
relação ao número de mols de alumina (isto é, uma razão
molar de sílica para alumina alta). Os inventores
descobriram inesperadamente que as razões molares de sílica
30 para alumina alta, por exemplo, em combinação com
modalidades aqui descritas, podem resultar na formação de
uma quantidade relativamente grande de produto aromático.
Por exemplo, em alguns casos, a composição de alimentação

pode compreender uma razão molar de sílica para alumina de pelo menos cerca de 30:1, pelo menos cerca de 40:1, pelo menos cerca de 50:1, pelo menos cerca de 75:1, pelo menos, cerca 100:1, pelo menos cerca de 150:1, ou superior. Em
5 algumas modalidades, pode ser vantajoso empregar um catalisador com uma razão molar de sílica para alumina de entre cerca de 30:1 e cerca de 200:1, de cerca de 30:1 a cerca de 150:1, entre cerca de 50 1 e cerca de 160:1, ou entre cerca de 100:1 e cerca de 150:1.

10 Em algumas modalidades, o material hidrocarbonáceo e o catalisador podem estar presentes em qualquer razão adequada. Por exemplo, o material hidrocarbonáceo e o catalisador podem estar presentes em qualquer razão de massa apropriada nos casos em que a
15 composição da alimentação (por exemplo, através de uma ou mais correntes de alimentação compreendendo catalisador e o material hidrocarbonáceo ou através de correntes de alimentação separadas de catalisador e material hidrocarbonáceo), compreende catalisador e material
20 hidrocarbonáceo (por exemplo, reatores de leito fluidizado circulante). Como outro exemplo, nos casos em que o hidrocarboneto (por exemplo, um reator de batelada), o catalisador e o material hidrocarbonáceo podem estar presentes em qualquer razão de massa apropriada. Em algumas
25 modalidades que envolvem reatores de leito fluidizado circulantes, a razão de massa do catalisador para o material hidrocarbonáceo na corrente de alimentação - isto é, em uma composição compreendendo um catalisador sólido e um material hidrocarbonáceo sólido fornecido a um reator -
30 pode ser pelo menos cerca de 0,5:1 , pelo menos cerca de 1:1, pelo menos cerca de 2:1, pelo menos cerca de 5:1, pelo menos cerca de 10:1, pelo menos cerca de 15:1, pelo menos cerca de 20:1, ou maior. Em algumas modalidades envolvendo

reatores de leito fluidizado circulantes, a razão de massa do catalisador para o material hidrocarbonáceo na corrente de alimentação pode ser menor que cerca de 0,5:1, menor que cerca de 1:1, menor que cerca de 2:1, menor que cerca de 5:1, menor que cerca de 10:1, menor que cerca de 15:1, ou menor que cerca de 20:1; ou a partir de cerca de 0,5:1 a cerca de 20:1, de cerca de 1:1 a cerca de 20:1, ou a partir de cerca de 5:1 a cerca de 20:1. Empregando uma razão de massa do catalisador para o material hidrocarbonáceo relativamente alta pode facilitar a introdução dos compostos orgânicos voláteis, formados a partir da pirólise do material de alimentação, no catalisador antes da sua decomposição térmica para coque. Não desejando estar limitada por qualquer teoria, este efeito pode ser pelo menos parcialmente devido à presença de um excesso estequiométrico de sítios de catalisador dentro do reator.

Em outro aspecto, um produto de processo é descrito. Num conjunto de modalidades, um produto (por exemplo, um produto de pirólise) compreende uma composição de fluido compreendendo uma porção de um produto de reação de um material hidrocarbonáceo sólido. Tais produtos podem ser isolados para uso como produtos especialmente químicos (por exemplo, utilizados como combustível diretamente ou como aditivos para combustíveis de alta octanagem) ou, alternativamente, hidrogenados para uso como um biocombustível. Os produtos também podem ser tratados posteriormente para fazer outros compostos úteis.

Em algumas modalidades, os artigos e métodos aqui descritos estão configurados para produzir seletivamente os compostos aromáticos, por exemplo, numa fase única, ou alternativamente, um aparelho de pirólise de múltiplas fases. Um produto de hidrocarboneto fluido pode compreender, por exemplo, uma quantidade de compostos

aromáticos, compreendendo pelo menos cerca de 10% em peso, pelo menos cerca de 15% em peso, pelo menos cerca de 20% em peso, pelo menos cerca de 25% em peso, pelo menos cerca de 30% em peso, pelo menos cerca de 35% em peso, pelo menos cerca de 39% em peso, entre cerca de 10% em peso e cerca de 40% em peso, entre cerca de 10% em peso e cerca de 35% em peso, entre cerca de 15% em peso e cerca de 40% em peso, entre cerca de 15% em peso e cerca de 35% em peso, entre cerca de 20% em peso e cerca de 40% em peso, entre cerca de 20% em peso e cerca de 35% em peso, entre cerca de 25% em peso e cerca de 40% em peso, entre cerca de 25% em peso e cerca de 35% em peso, entre cerca de 30% em peso e cerca de 40% em peso, ou entre cerca de 30% em peso e cerca de 35% em peso do produto de reação total do material hidrocarbonáceo sólido. Em alguns casos, tais quantidades de compostos aromáticos têm um índice de octanagem maior do que ou igual a cerca de 90, por exemplo, pelo menos, 92, 95 ou 98. A quantidade de compostos aromáticos compreendendo uma percentagem em peso do produto de reação total do material de hidrocarbonáceo sólido é calculada como o peso dos compostos aromáticos presentes no produto de hidrocarboneto fluido, dividido pelo peso do material hidrocarbonáceo utilizado na formação dos produtos de pirólise. Tal como aqui utilizado, o termo "composto aromático" é usado para se referir a um composto hidrocarboneto compreendendo um ou mais grupos aromáticos, tais como, por exemplo, sistemas de anel aromático único (por exemplo, benzil, fenil, etc.) e sistemas de anel aromático policíclico fundido (por exemplo, naftil, 1,2,3,4-tetra-hidronaftil, etc.). Exemplos de compostos aromáticos incluem, mas não estão limitados ao benzeno, tolueno, indano, indeno, 2-etil tolueno, 3-etil tolueno, 4-etil tolueno, trimetil benzeno (por exemplo, 1,3,5-trimetil

benzeno, 1,2,4-trimetil benzeno, 1,2,3- trimetil benzeno, etc.), etilbenzeno, metilbenzeno, propilbenzeno, xilenos (por exemplo, p-xileno, m-xileno, o-xileno, etc.), naftaleno, metil-naftaleno (por exemplo, 1-metil-naftaleno, 5 antraceno, 9,10-dimetilantraceno, pireno, fenantreno, dimetil-naftaleno (por exemplo, 1,5-dimetilnaftaleno, 1,6-dimetilnaftaleno, 2,5-dimetilnaftaleno, etc.), etil-naftaleno, hidrindeno, metil-hidrindeno, e dimetil-hidrindeno. Compostos aromáticos de anel único e/ou anel 10 superior pode ser produzido em algumas modalidades. Os compostos aromáticos podem ter números de carbono a partir de, por exemplo, C₅-C₁₄, C₆-C₈, C₆-C₁₂, C₈-C₁₂, C₁₀-C₁₄.

Em algumas modalidades, os artigos e métodos aqui descritos estão configurados para seletivamente produzir 15 compostos de olefina, por exemplo, em um aparelho de pirólise de estágio único, ou alternativamente, de múltiplos estágios. Uma composição de fluido (por exemplo, produto de pirólise líquido e/ou gasoso) pode compreender, por exemplo, uma quantidade de compostos de olefinas que 20 inclui pelo menos cerca de 3% em peso, pelo menos cerca de 7% em peso, pelo menos cerca de 10% em peso, pelo menos cerca de 12,5% em peso, pelo menos cerca de 15% em peso, pelo menos cerca de 20% em peso ou mais do produto de reação total do material hidrocarbonáceo sólido. A 25 quantidade de compostos de olefinas que compreendem uma porcentagem em peso do produto de reação total do material hidrocarbonáceo sólido é calculada como o peso dos compostos de olefinas presente no produto hidrocarboneto fluido, dividido pelo peso do material de hidrocarboneto 30 utilizado na formação dos produtos de pirólise. Como usado aqui, os termos "olefinas" ou "composto de olefina" (conhecido como "alcenos") são dados ao seu significado comum na técnica, e são utilizados para se referir a

qualquer hidrocarboneto insaturado contendo um ou mais pares de átomos de carbono ligados por uma dupla ligação. Olefinas incluem tanto olefinas cíclica quanto acíclicas (alifáticas), em que a ligação dupla está localizada entre

5 átomos de carbono que formam parte de um grupamento de cadeia cíclica (anel fechado) ou de cadeia aberta, respectivamente. Além disso, as olefinas podem incluir qualquer número adequado de ligações duplas (por exemplo, mono-olefinas, diolefinas, triolefinas, etc.). Exemplos de

10 compostos de olefinas incluem, mas não estão limitados ao eteno, propeno, buteno, butadieno, e isopreno, entre outros. Os compostos de olefinas podem ter números de carbono a partir de, por exemplo, C₂-C₄, C₂-C₈, C₄-C₈, ou C₂-C₁₂.

15 As condições de processo podem ser escolhidas, em alguns casos, de tal modo que os compostos aromáticos e/ou olefinas são seletivamente produzidos, por exemplo, em um aparelho de pirólise de estágio único, ou alternativamente, de múltiplos estágios. Por exemplo, em algumas modalidades,

20 os compostos aromáticos e/ou olefinas podem ser seletivamente produzidos quando o reator é operado a uma temperatura de cerca de 600°C (ou superior, em alguns casos). Além disso, determinadas taxas de aquecimento (por exemplo, pelo menos cerca de 50°C/s, ou pelo menos cerca de

25 400°C/s), altas razões em massa de alimentação para catalisador (por exemplo, pelo menos cerca de 5:1), e/ou altas razões molares de sílica para alumina no catalisador (por exemplo, pelo menos cerca de 30:1) podem ser utilizados para facilitar a produção seletiva de compostos

30 aromáticos e/ou olefinas. Algumas dessas e outras condições de processo podem ser combinadas com um tipo de reator em particular, tal como um reator de leito fluidizado (por

exemplo, um reator de leito fluidizado circulante), para seletivamente produzir compostos aromáticos e/ou olefinas.

Além disso, em algumas modalidades, o catalisador pode ser escolhido para facilitar a produção seletiva de produtos aromáticos e/ou olefinas. Por exemplo, ZSM-5 pode, em alguns casos, preferencialmente produzir quantidades relativamente mais elevadas de compostos aromáticos e/ou olefinas. Em alguns casos, os catalisadores que incluem sítios de ácidos de Bronstead podem facilitar compostos aromáticos seletivos de produção. Além disso, os catalisadores com estruturas de poros bem ordenadas podem facilitar a produção seletiva de compostos aromáticos. Por exemplo, em algumas modalidades, os catalisadores com um diâmetro médio de poro entre cerca de 5,9 Angstroms e cerca de 6,3 Angstroms podem ser, particularmente, úteis na produção de compostos aromáticos. Além disso, os catalisadores com um diâmetro médio de poro entre cerca de 7 Angstroms e cerca de 8 Angstroms podem ser úteis na produção de olefinas. Em algumas modalidades, uma combinação de um ou mais dos parâmetros de processo acima pode ser empregada para facilitar a produção seletiva de compostos aromáticos e/ou olefinas. A razão de aromáticos para olefinas produzidas podem ser, por exemplo, entre cerca de 0,1:1 e cerca de 10:1, entre cerca de 0,2:1 e cerca de 5:1, entre cerca de 0,5:1 e cerca de 2:1, entre cerca de 0,1:1 e cerca de 0,5:1, entre cerca de 0,5:1 e cerca de 1:1, entre cerca de 1:1 e cerca de 5:1, ou entre cerca de 5:1 e cerca de 10:1.

Em algumas modalidades, a razão em massa de catalisador para material hidrocarbonáceo na alimentação é ajustada para produzir produtos desejáveis e/ou de rendimentos favoráveis. Em algumas modalidades, os compostos oxigenados podem ser produzidos, tais como, por

exemplo, ácido acético, ácido fórmico, hidroxiacetaldeído, furfural, 2-metil furano, furano, 4-metil furfural, furan-2-metanol, e levoglucosano, entre outros. Por exemplo, em alguns casos, aumentando a razão em

5 massa de catalisador para material hidrocarbonáceo pode resultar num aumento da produção de compostos oxigenados não-cíclicos de carbonil. Como um exemplo específico, quando o catalisador alimentar (por exemplo, glicose) razão em massa na alimentação é aumentada, mas mantida abaixo de

10 um razão de massa de cerca de 9, a quantidade relativa de produtos oxigenados não-cíclicos de carbonil (por exemplo, hidroxiacetaldeído, ácido acético, etc.) pode ser aumentada. Em alguns casos, diminuindo a razão em massa do catalisador para material hidrocarbonáceo pode resultar em

15 um aumento na produção de compostos oxigenados cíclicos. Por exemplo, em alguns casos, quando o catalisador para alimentar (por exemplo, glicose) razão em massa na alimentação é diminuída (por exemplo, a partir de cerca de 19 a cerca de 1), a quantidade de produtos relativa de

20 furano, furfural, metil-furano, e / ou 4-metil furfural é aumentada. Em ainda outras modalidades, quando o catalisador para alimentar (por exemplo, glicose) razão em massa na alimentação é diminuída (por exemplo, a partir de cerca de 19 a cerca de 2,3), a quantidade de produto de

25 furano-2-metanol pode ser aumentada; e quando o catalisador para alimentar (por exemplo, glicose) razão em massa na alimentação é diminuída ainda mais (por exemplo, a partir de cerca de 2,3 a cerca de 1,5), a quantidade do produto de furano-2-metanol pode ser diminuída. Como tal, a razão em

30 massa do catalisador para o material hidrocarbonáceo pode ser, por exemplo, pelo menos cerca de 0,5:1, pelo menos cerca de 1:1, pelo menos cerca de 2:1, pelo menos cerca de 5:1, pelo menos cerca de 10:1 , pelo menos cerca de 15:1,

pelo menos cerca de 20:1, ou maior, em algumas modalidades, ou menor que cerca de 0,5:1, menor que cerca de 1:1, menor que cerca de 2:1, menor que cerca de 5:1, menor que cerca de 10:1, menor que cerca de 15:1, ou menor que cerca de 20:1 em outras modalidades.

Em algumas modalidades, o produto de processo pode também compreender uma composição de biocombustível alto índice de octanagem que compreende um produto de pirólise de um material hidrocarbonáceo de biomassa. O produto de pirólise pode ser feito usando um aparelho de pirólise de estágio único ou, alternativamente, um aparelho de pirólise de múltiplos estágios. Em alguns casos, o material hidrocarbonáceo pode ser misturado com um catalisador (por exemplo, um catalisador de zeólito) durante a reação de pirólise. A composição pode incluir, por exemplo, compostos aromáticos discretos e identificáveis, um, mais de um ou cada um desses compostos caracterizados por um número de octanagem maior do que ou igual a cerca de 90, por exemplo, pelo menos, 92, 95, ou 98. Como distinguíveis ao longo de alguns piches viscosos e lamas da técnica anterior, tal composição de biocombustível pode ser caracterizada como solúvel em gasolinas derivadas do petróleo, combustíveis diesel e/ou combustíveis de aquecimento. Tais compostos podem incluir, mas não estão limitados ao benzeno, tolueno, etilbenzeno, metiletilbenzeno, trimetilbenzeno, xilenos, indanos, naftaleno, metilnaftaleno, dimetilnaftaleno, etilnaftaleno, hidrindeno, metilhidrindeno, e dimetilhidrindeno e suas combinações, a identidade e/ou quantidades relativas pode variar, dependendo da escolha da composição da biomassa, tipo de catalisador, e/ou qualquer um dos parâmetros do processo aqui descrito.

Em algumas modalidades, o produto pode compreender um processo de biocombustível não-ácido compatível com a gasolina já existente e as linhas de combustível diesel.

5 Além disso, os processos aqui descritos podem resultar na formação de coque inferior do que certos métodos existentes. Por exemplo, em algumas modalidades, um produto de pirólise pode ser formado com menor que cerca de 30% em peso, menor que cerca de 25% em peso, menor que 10 cerca de 20% em peso, menor que cerca de 15% em peso, ou menor que cerca de 10% em peso do produto de pirólise sendo coque. A quantidade de coque formado é medida como o peso de coque formado no sistema dividido pelo peso do material hidrocarbonáceo utilizado na formação do produto de 15 pirólise.

Os seguintes documentos são aqui incorporadas por referência em sua totalidade para todos os fins: Pedido de Patente Provisório US No. 61/068, 001, depositado em 4 de março de 2008, intitulado "Catalytic Fast Pyrolysis of 20 Solid Biomass and Related Biofuels and Aromatic Compounds", por Huber, et al.; Pedido de Patente Provisório US No. 61/098, 284, depositado em 19 de setembro de 2008, intitulado "Catalytic Pyrolysis of Solid Biomass and Related Biofuels and Aromatic Compounds", por Huber, et 25 al.; e Pedido de Patente Provisório US No. 12/397.303. depositado em 3 março 2009, intitulado "Catalytic Pyrolysis of Solid Biomass and Related Biofuels, Aromatic, and Olefin Compounds", por Huber, et al.

EXEMPLOS

30 Os seguintes exemplos não limitativos e os dados são destinados a ilustrar vários aspectos e características relativas dos métodos e/ou composições da presente invenção, incluindo a produção seletiva de vários compostos

aromáticos e/ou oxigenados (por exemplo, hidrocarbonetos oxigenados), como disponíveis através das metodologias pirolíticas aqui descritas, mas não exemplifica o escopo total da invenção. Em comparação com a técnica anterior, os métodos e composições da presente invenção proporcionam resultados e dados que são surpreendentes, inesperados, e contrários aos mesmos. Embora a utilidade da presente invenção seja ilustrada através do uso de vários materiais catalisadores e fontes de hidrocarbonáceo serão entendido pelos peritos na técnica que se resultados comparáveis forem obtidos com vários outros materiais catalisadores e/ou fontes de hidrocarbonáceo, como sendo compatíveis com o escopo da presente invenção.

EXEMPLO 1

Representante de várias modalidades, os experimentos de pirólise catalíticos descritos nos Exemplos 1-9 abaixo foram realizados em um reator de pirólise em batelada Pyroprobe 2000 (CDS Analytical Inc.) com o catalisador em pó e alimentação (tamanho < 140 mesh). A menos que especificado de outra forma, neste exemplo, as condições de reação para os experimentos foram: catalisador para alimentar razão em peso, 19; catalisador, ZSM5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$); taxa de aquecimento nominal, $1000^\circ \text{C s}^{-1}$; temperatura de reação, 600°C ; tempo de reação (tempo de residência de alimentação), 240 s. Figs 2A-2B mostram os rendimentos de carbono e de seletividade aromática, respectivamente, para a pirólise catalítica de xilitol, celobiose, glicose e celulose com HZSM-5 (isto é, ZSM-5 protonado). Os rendimentos aromáticos foram calculados como rendimentos de carbono. Rendimento de carbono foi calculado por dividir as mols de carbono no produto por mols de carbono na alimentação. A seletividade foi calculada como os mols de carbono em um dado produto dividido pelos mols

de carbono em todos os produtos (excluindo CO, CO₂, e coque (por exemplo, o coque sólido remanescente sobre o catalisador)). Como pode ser visto a partir da Fig. 2A, os produtos principais incluídos aromáticos, CO, CO₂ e coque.

5 Xilitol teve um rendimento mais elevado de aromáticos do que os outros produtos da alimentação. Xilitol também teve uma razão molar (2/5) H/C_{eff} maior do que os outros produtos da alimentação (0 para celulose, glicose e celobiose). O monóxido de carbono e o dióxido de carbono estavam,
10 geralmente, presentes como produtos quando aromáticos foram desejados. Os rendimentos aromáticos destas reações foram cerca de metade dos rendimentos teóricos dados pelas equações 1 e 2. Rendimento de coque foi de cerca de 30% para todos os catalisadores testados, e em um reator
15 industrial poderia ser queimado para fornecer aquecimento ao processo para a pirólise catalítica.

Deve notar-se que um perito ordinário na técnica será capaz de converter entre porcentagens em peso e rendimento de carbono. A quantidade de carbono em uma
20 alimentação de material hidrocarbonáceo pode ser determinada, por exemplo, através de análise química. Além disso, a porcentagem de carbono de cada um dos produtos da reação pode ser calculada usando as fórmulas moleculares. Por exemplo, 1 mol de benzeno (C₆H₆) contém cerca de 72
25 gramas de carbono e cerca de 6 gramas de hidrogênio, resultando em uma porcentagem em peso, de carbono de cerca de 92,3%. Do mesmo modo, metil-benzeno contém cerca de 91,5% em peso de carbono, e etil-benzeno e xileno contém cerca de 90,5% em peso de carbono, etc. Por dividir a massa
30 de carbono em uma corrente de produto em particular pela massa de carbono na alimentação, porcentagens de carbono podem ser determinadas a partir de porcentagens em peso.

Em um exemplo específico, o tolueno pode ser produzido a partir de uma alimentação de madeira. A análise química pode ser utilizada para determinar que a madeira que é alimentada para o sistema é de 44% de carbono em massa (isto é, 44% carbono na alimentação). O tolueno produzido é 91,25% de carbono em massa (isto é, 91,25% de carbono no produto). Para um rendimento de carbono (% C) de 5%, a porcentagem em peso pode ser calculada como:

$$\% \text{ em peso} = (5\% \text{ C}) * (44\%) / (91,25\%) = 2,41 \text{ por}$$

cento de rendimento em peso de tolueno

Para uma mistura de produtos (por exemplo, benzeno, tolueno, xileno e naftaleno), a soma dos rendimentos de produto individuais fornece o rendimento total.

Um perito ordinário na técnica será capaz de determinar a quantidade de carbono na corrente de alimentação de uma dada tecnologia comercial disponível. A composição de alimentação ou uma alimentação de material de hidrocarbonáceo, em termos de porcentagem de carbono e hidrogênio pode ser determinada, por exemplo, por análise de combustão. Na análise de combustão, uma amostra de alimentação é pesada e, subsequentemente, queimada no ar (por exemplo, excesso de ar) produzindo de produtos de combustão mensuráveis, tais como o dióxido de carbono e a água. O dióxido de carbono desenvolvido e água podem ser medidos, por exemplo, por aprisionamento e pesagem do gás ou por cromatografia gasosa. Neste exemplo, os mols de dióxido de carbono (CO_2), medida seria equivalente aos mols de carbono (C) na amostra de alimentação. Além disso, os mols de água (H_2O) medidos seriam iguais a 1/2 vezes aos mols de hidrogênio (H) na amostra de alimentação.

Quando o reator opera no estado estacionário, a massa saindo do reator é igual à massa alimentada ao

reator. Em alguns casos, no entanto, o estado estacionário pode não ser alcançado. Por exemplo, pode haver acúmulo de material (por exemplo, o coque) no interior do reator. A fim de realizar cálculos de balanço de massa, a quantidade
5 de material que se acumula no reator deve ser determinada. Isto pode ser conseguido, por exemplo, por pesagem dos teores do reator antes e depois da operação.

A distribuição aromática a partir da pirólise catalítica de vários compostos oxigenados derivados da
10 biomassa representativos é mostrada na FIG. 2B. Curiosamente, utilizando os métodos da presente invenção, as matérias-primas testadas produziram semelhantes distribuições de produtos aromáticos. O índice de octanagem do motor (MON) dos aromáticos foi estimado em 111. (Para
15 uma lista completa dos números de octano (RON e MON) e pontos de ebulição de todos os aromáticos quantificados, ver os exemplos a seguir.) Tais e outros produtos aromáticos podem ser utilizados como um combustível diretamente, como aditivos de combustível de elevada
20 octanagem, ou pode ser outro processo adicional para fazer diferentes compostos. No entanto, os naftalenos produzidos tinham propriedades de fluxo fracamente frio (isto é, baixa volatilidade) e atuais níveis limites regulamentos de gasolina a 25% em volume. Para aliviar estas preocupações,
25 naftalenos e outros compostos aromáticos podem ser hidrogenados para alcanos em um processo secundário, para aumentar a utilização como aditivos de combustível.

Como pode ser visto a partir da Fig. 3, o rendimento do produto para a pirólise catalítica de glicose
30 foi uma função da taxa de aquecimento. O rendimento máximo aromático e o menor rendimento de coque foram obtidos a uma taxa de aquecimento nominal de $1000^{\circ}\text{C s}^{-1}$. Quando a taxa de aquecimento foi reduzida em três ordens de grandeza 1°C s^{-1}

¹, o rendimento de compostos aromáticos diminuiu para metade, e o rendimento de coque aumentou de 35 para 40%. Assim, foi determinado que as altas taxas de aquecimento podem ser usadas para evitar reações indesejáveis de decomposição térmica e formação de coque.

Além disso, as taxas de aquecimento elevadas, razões de massa elevadas de catalisador para a biomassa podem ser utilizadas vantajosamente para a produção de aromáticos. As Figs. 4A-4B mostram a seletividade do produto para a pirólise catalítica de glicose como uma função do catalisador para a razão em massa de glicose. O rendimento de coque aumentou e o rendimento aromático diminuiu à medida que razão em massa do catalisador para glicose diminuiu. Os rendimentos de CO e CO₂ também diminuíram à medida que a razão em massa do catalisador para glicose diminuiu. Além disso, em razões em massa de catalisador para glicose mais baixa do que 19 compostos oxigenados termicamente estáveis foram formados. O rendimento destes compostos oxigenados diminuiu à medida que a razão em massa do catalisador para glicose aumentou. Os compostos oxigenados formados incluídos furano, 2-metil furano, furfural, 4-metilfurfural, furano-2-metanol, hidroxiacetilaldeído, e ácido acético, como mostrado na FIG. 4B. Na maior razão em massa do catalisador para glicose, os principais produtos oxigenados foram o hidroxiacetilaldeído e o ácido acético. No entanto, a seletividade para os furanos aumentou à medida que a razão em massa do catalisador para glicose diminuiu. Estes resultados indicaram que, em adição aos compostos aromáticos, pirólise catalítica pode ser sintonizada para formar compostos oxigenados, os quais poderiam ser usados como produtos químicos especiais ou precursores de combustível.

Seleção do catalisador adequado pode também ser usada para produzir seletivamente aromáticos.

FIG. 5 compara o rendimento de carbono a partir da pirólise catalítica de glicose ao longo de vários catalisadores diferentes. HZSM-5 teve o maior rendimento de aromático de qualquer catalisador testado. Quando nenhum catalisador foi utilizado, o produto primário observado foi o coque. Dois parâmetros catalíticos que parecem ter um efeito sobre a distribuição do produto foram estrutura de poro e o tipo de sítios ácidos. O papel de sítios ácidos sobre a atividade catalítica, utilizando ZSM-5 representativos, silicalito, e catalisadores amorfos $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, foi examinado. Ambos silicalito e ZSM-5 têm a mesma estrutura de poros, mas silicalito não contém sítios de ácidos de Bronstead. Sílica-alumina contém sítios de ácidos de Bronstead, mas não tem uma estrutura de poros bem ordenada. Silicalito produziu, principalmente, coque indicando que os sítios de ácidos de Bronstead podem ser úteis para a produção de aromáticos. Sílica-alumina também produz, principalmente, coque, indicando que a estrutura dos poros do zeólito pode ser utilizada para produzir aromáticos seletivamente. Também mostrado na FIG. 5 estão catalisadores β -zeólito e Y-zeólito, os quais ambos também produzem grandes quantidades de coque. Os resultados na FIG. 5 indicam que o(s) método(s) desta invenção pode(m) ser variado(s) por catalisador, do tipo de sítio ativo, e a forma dos poros.

Os experimentos foram conduzidos utilizando um modelo de pirolizador de piroamostra analítico 2000 - pyroprobe analytic pyroliser (CDS Analytical Inc.). A amostra foi um elemento resistivamente aquecido controlado por computador, o qual manteve um tubo de quartzo de extremidade aberta. As amostras em pó foram mantidas no

tubo com embalagem de lã de quartzo solta; durante a pirólise, vapores fluidos a partir das extremidades abertas do tubo de quartzo em uma grande cavidade (a interface de pirólise) com uma corrente de gás de veículo de hélio. A
5 corrente de gás de veículo foi encaminhada para um cromatógrafo a gás modelo 5890 interfaceado com um modelo de detector de massa seletivo Hewlett Packard 5972A. A interface de pirólise foi mantida a 100°C e a temperatura do injetor GC utilizado foi 275°C. Hélio foi utilizado como
10 gás de pirólise inerte, bem como gás de veículo para o sistema GCMS. Um programa de fluxo 0,5 ml min⁻¹ constante foi utilizada para a coluna capilar GC. O forno GC foi programado com o regime de temperatura seguinte: mantido em 50°C durante 1 min, aumentou para 200°C em 10°C min⁻¹,
15 mantido em 200° C durante 15 min.

EXEMPLO 2

Reagentes em pó foram preparados por misturar fisicamente a alimentação do carboidrato e o catalisador. Tanto a alimentação quanto o catalisador foram peneirados
20 para <140mesh antes da mistura. As misturas físicas de glicose testadas foram preparadas com uma razão de massa D-glicose (Fisher) para HZSM-5 (Si/Al = 30, WR Grace) de 19, 9, 4, 2,3, e 1,5. Xiliol (Fisher)/ZSM-5, celobiose (Acros)/ZSM-5, e celulose (Whatnam)/ZSM-5 com um
25 catalisador: razão em massa de alimentação de 19 foi também preparada. O HZSM-5 foi calcinado a 500°C em ar durante 5 horas antes da reação. As amostras com uma razão em massa do catalisador: glicose de 19 foram também preparadas com os seguintes catalisadores: silicalito, O-zeólito, Y-
30 zeólito, e mesoporoso SiO₂/Al₂O₃ (SiO₂/Al₂O₃ = 35). As condições de reação, o rendimento do produto, e as seletividades de produto para todas as operações de pirólise são resumidos na Tabela 1. Todas as operações

foram realizadas com uma temperatura de reação de 600°C. Os rendimentos são apresentados em termos de rendimento de carbono molar onde os mols de carbono no produto são divididos pelos mols de carbono no reagente. Os rendimentos aromáticos foram calculados dividindo os mols de carbono no(s) produto(s) aromático(s) por mol de carbono na alimentação.

Tabela 1. Resumo de Experimentos de Pirólise											
Ali- men- ta- ção	Cata- lisa- dor	Razão em Massa de Cata- lisa- dor para Ali- men- ta- ção	Taxa de Aque- ci- mento °C/s	Tempo de Rea- ção (s)	Ren- di- mento de Aro- máti- co (%)	Ren- di- mento de Oxi- gena- do (%)	Ren- di- mento de CO ₂ (%)	Ren- di- mento de CO (%)	Ren- di- mento de Coque (%)	Car- bono Total	Inde- sejá- veis (%)
Gli- cose	ZSM-5	19	1000	240	31,4	<1	12,6	15,3	33,2	92,5	7,5
Celo- bio- se	ZSM-5	19	1000	240	28,2	<1	10,4	13,0	30,0	81,6	18,4
Celu- lose	ZSM-5	19	1000	240	31,1	<1	8,6	15,2	28,6	83,5	16,5
Xili- tol	ZSM-5	19	1000	240	47,5	<1	7,2	12,8	37,5	105,0	0,0
Gli- cose	ZSM-5	19	1	240	14,9	<1	12,0	13,3	38,9	79,1	20,9
Gli- cose	ZSM-5	19	5	240	23,6	<1	8,5	10,5	35,6	78,2	21,8
Gli- cose	ZSM-5	19	50	240	29,4	<1	6,6	9,0	34,1	79,1	20,9
Gli- cose	ZSM-5	9	1000	240	27,2	2,8	11,0	13,6	32,3	86,9	13,1
Gli- cose	ZSM-5	4	1000	240	22,9	8,2	9,3	11,4	43,6	95,4	4,6
Gli- cose	ZSM-5	2,3	1000	240	16,5	13,6	7,3	8,7	41,7	87,8	12,2
Gli- cose	ZSM-5	1,5	1000	240	13,2	14,9	6,3	7,1	43,9	85,3	14,7
Gli-	Sili-	19	1000	240	6,5	12,3	5,6	6,1	69,4 ^{1a}	30,6	

cose	cali- to										
Gli- cose	SiO ₂ - Al ₂ O ₃	19	1000	240	0,6	1,5	4,5	4,3	89,1 ^[a]	10,9	
Gli- cose	B- Zeó- lita	19	1000	240	4,3	1,1	10,5	7,8	76,3 ^[a]	23,7	
Gli- cose	Y- Zeó- lita	19	1000	240	1,1	1,8	5,3	5,3	86,5 ^[a]	13,5	

[a] Rendimento de Coque foi estimado por balanço de massa

EXEMPLO 3

De acordo com resultados resumidos acima, xilitol e xilose podem ser convertidos em compostos estáveis termicamente por pirólise catalítica sem formação de coque significativa (ver Tabela 2). Adição de catalisador ao processo de pirólise diminui significativamente a formação de coque e aumenta a conversão para produtos termicamente estáveis. Cinco diferentes catalisadores foram testados para pirólise catalítica de xilitol incluindo: sílica alumina (SiO₂-Al₂O₃ Grace-Davison 3125), tungstato-zircônio (WO_x/ZrO₂ MEI X201251), sulfato-zircônio (SO_x/ZrO₂ MEI X20880), Pt-sílica-alumina (Pt/ SiO₂-Al₂O₃ preparado de acordo com Huber et al.) e ZSM-5 (razão molar de sílica para alumina de 35 WR Grace). A estrutura de catalisador muda muito a seletividade do produto, e elevados rendimentos (50%) de compostos aromáticos (que poderiam ser usados como aditivos de combustível de gasolina) podem ser produzidos com um catalisador ZSM-5. O sistema utilizado detecta produtos termicamente estáveis contra compostos termicamente instáveis, os quais se decompõem sob as condições de GC. Notavelmente, xilose produz furfural com uma maior seletividade (55%) do que quando o xilitol é a alimentação.

Tabela 2 traça os resultados para a pirólise catalítica de xilitol no sistema de piroamostra GCMS. As

condições de reação para esses experimentos foram como se segue:

Temperatura 600°C; Taxa de Elevação, 1000°C/s; Tempo de Reação, 60 s, Razão em peso de Xilitol para catalisador, 0,18; xilitol adicionado ao catalisador, como
5 uma mistura triturada fisicamente em mesh entre 60-120; gás inerte, a 1 atm de He, a menos que indicado de outra forma.

Tabela 2. Pirólise Catalítica de xilitol no sistema piroamostra-GCMS										
Catalisa- dor	Conversão (%p) ^[4]		Conversão %Carbono ^[5]	Seletividade de Carbono (%) ^[6]						
	Líqui- do + gás	Sóli- do		Fura- no	Metil Fura- no	Furfu- ral	Acetaldeído	CO ₂	CO	Arom. ^[7]
Nenhum ^[1]	65	35	1	10	2	20	41	8	18	<1
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	95	5	12	27	7	7	25	22	13	<1
SiO ₂ - Al ₂ O ₃ ^[2]			-	2	1	55	5	13	24	<1
Pt/SiO ₂ - Al ₂ O ₃	67	33	25	12	3	1	15	18	50	<1
Pt/SiO ₂ - Al ₂ O ₃ com H ₂ ^[3]	86	13	32	27	13	2	<1	14	45	<1
WO _x /ZrO ₂	99	1	13	30	13	12	19	16	10	<1
SO _x /ZrO ₂	92	8	11	30	12	7	7	34	9	<1
ZSM-5	67	33		<1	<1	<1	<1	11	19	70

[1] 1,08 mg de xilitol foram usados para esse experimento. Xilitol foi triturado para tamanho de malha de entre 60-120.

[2] Xilose foi alimentada para esse experimento.

[3] Esse experimento foi feito em uma atmosfera de hidrogênio para ver o efeito de hidrogênio.

[4] Conversão baseada em mudança em peso.

[5] Essa conversão apenas relata os compostos termicamente estáveis definidos como produtos que podem ser analisados com um sistema GTCMS atual.

[6] A seletividade é em uma base por carbono e apenas inclui compostos termicamente estáveis identificados como GTCMS.

[7] Os produtos aromáticos incluem: Benzeno, Tolueno, Etil Benzeno, Xilenos, Naftaleno, Metil-Naftaleno, Dimetil-Naftaleno, Etil-naftaleno, Hidrindeno, Metil-hidrindeno, e dimetil-hidrindeno.

EXEMPLO 4

Adição de metal para sílica-alumina deslocou a
10 seletividade em direção do CO, o que mostra que os metais podem influenciar a química da reação. Tais resultados

sugerem que por adição de diferentes quantidades de metal aos catalisadores, a taxa de hidrogênio produzindo reações e as reações de transferência de hidrogênio podem ser aumentadas. Hidropirólise catalítica (pirólise catalítica com hidrogênio ao invés de He) diminuiu a formação de coque sobre o catalisador, ilustrando ainda outra modalidade. Estes resultados preliminares positivos mostram que a pirólise catalítica pode produzir uma faixa de produtos, incluindo aromáticos, os quais podem ser utilizados como uma mistura de combustível de gasolina ou jato. Esta mistura aromática pode ser produzida a partir de uma variedade de matérias-primas sobre o catalisador ZSM-5 com seletividade do produto similar. (Ver, por exemplo, as Figuras 1A-1B).

15 **EXEMPLO 5**

Os compostos derivados de lignina e lignina também podem ser convertidos em compostos aromáticos de fluido por pirólise catalítica, em conformidade com a presente invenção (Tabelas 3 e 4). Pirólise de lignina organossolvente produz principalmente benzil fenil éter (BPE), etanol, metanol, CO e CO₂. Pirólise do catalisador aumenta a conversão para produtos termicamente estáveis por 3 a 10 vezes (em comparação com a pirólise sem catalisadores) com SiO₂-Al₂O₃ e ZSM-5, respectivamente. Lignina organossolvente é um produto de lignina a partir do processo de polpa de organossolvente, e resultados similares podem ser antecipados a partir de outros compostos sólidos compreendendo lignina. Esses experimentos mostram como catalisadores podem alterar significativamente os produtos e reatividade da alimentação de lignina derivada no processo de pirólise. Um dos principais produtos formados a partir de lignina de organossolvente é BPE, e a Tabela 3 mostra os resultados para a pirólise

catalítica de BPE: Benzeno, fenol, tolueno e outros compostos aromáticos. O processo de pirólise catalítica pode ser modificado para produzir benzeno, fenol, tolueno e outros compostos aromáticos diretamente a partir de correntes de lignina sólida. Benzeno e tolueno podem ser adicionados diretamente na gasolina, enquanto que o fenol é um produto químico valioso.

Tabela 3 traça os resultados a partir da pirólise catalítica de lignina de organossolventes (Aldrich) no sistema piroamostra GCMS. As condições de reação foram as seguintes: Temperatura, 600°C; Taxa de elevação, 1000°C/s; Tempo de reação, 60s; Razão em Peso de Lignina para Catalisador, 0,18; Lignina adicionada ao catalisador, como uma mistura triturada fisicamente para mesh entre 60-120; gás inerte, 1 atm de He.

Tabela 3. Pirólise Catalítica de lignina de organossolvente em sistema de Piroamostra-GCMS									
Catalisador	Conv. (%C) ^[1]	Seletividade (%) ^[3]							
		Etanol	Metanol	CO	CO ₂	Metil gualacol	Benzil fenil éter	Xil.. ^[2]	Hidróxi fenil
Nenhum	3,61	5,27	9,81	9,20	5,40	4,66	50,97	0,00	-
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	9,04	10,73	13,49	16,85	7,82	-	43,48	0,00	3,03
ZSM-5	37,41	0,21	0,36	9,06	2,42	-	72,91	6,06	6,19
[1] Conversão baseada em compostos termicamente estáveis apenas. [2] Xileno inclui meta- e para- xileno. [3] Outros produtos observados em baixa seletividade, mas não relatados aqui incluem difenilmetano, 1,2-difeniletano, guaiacol, ácido acético, furfuraldeído e tolueno									

Tabela 4 traça os resultados a partir da pirólise catalítica de benzil-fenil éter (BPE) no sistema Piroamostra GCMS. As condições de reação foram como se segue:

Temperatura, 600°C; Taxa de Elevação, 1000°C/s;
 Tempo de Reação, 60 s; Razão em peso de lignina para
 catalisador, 0,18; Lignina adicionada ao catalisador, como
 uma mistura triturada fisicamente de malha entre 60 - 120;
 5 gás inerte, 1 atm de He.

Tabela 3. Pirólise Catalítica de benzil-fenil éter (BPE) em sistema de Piroamostra-GCMS							
Catalisador	Conv. (%C) ^[1]	Seletividade (%) ^[3]					
		Benzeno	Fenol	Tolueno	Bifenil- metano ^[2]	1,2- Difenil etano	Metilfenol
Nenhum	14,33	4,16	80,02	8,91	0,00	4,72	0,00
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	63,57	37,88	36,19	10,60	4,85	6,08	3,77
ZSM-5	53,34	38,62	42,87	6,48	4,88	3,79	2,51

[1] Conversão baseada em compostos termicamente estáveis apenas.
 [2] Metil fenol inclui (2,3 e 4)-metilfenóis.
 [3] Outros produtos com baixa seletividade incluem álcool benzílico e benzaldeído.

EXEMPLO 6

De acordo com certas modalidades e por comparação com a técnica anterior, a biomassa foi pirolisado aos vapores condensáveis, os quais foram convertidos sobre o catalisador (*in situ*) na mesma temperatura na mesma câmara de reação. Um segundo estágio, tal como descrito nas Patentes US Nos. 7,241,323 e 5,504,259, foi eliminado do processo. O benefício de um processo de um estágio é duas vezes: menor energia é usada quando o produto fluido é condensado e aperfeiçoado mais tarde (toda a química acontece à mesma temperatura), e os vapores condensáveis não têm a chance para polimerizar ou de outra forma degradar durante a transferência para um segundo estágio aperfeiçoado.

EXEMPLO 7

Em geral, as composições de produtos de combustível fluido da técnica anterior não são especificadas. Enquanto, a literatura refere-se ao teor de oxigênio reduzido, ela não divulga componentes de

combustível molecular específicos. Ilustrando uma faixa de modalidades do tipo aqui descrito, um catalisador ZSM-5 em um reator de leito fixo produziu um fluido consistindo quase que inteiramente de compostos aromáticos. Oxigênio foi removido a partir da biomassa na forma de água, CO, e CO₂. Especificamente, os compostos aromáticos quantificados no combustível incluíram: benzeno, tolueno, xilenos, etil-benzeno, etil-metil-benzeno, trimetil-benzeno, indano, metil-indano, naftaleno, metil-naftaleno, e dimetil-naftaleno. Tal mistura de aromáticos poderia ser usada como um aditivo de alta octanagem do combustível. Todos os compostos aromáticos são acima de 100 de octanagem com a exceção de naftaleno (90 de octanagem). Ver Tabela 5, abaixo.

Tabela 5. Propriedades das espécies aromáticas quantificadas			
Composto	Ponto de ebulição (°C)	Número de octano da pesquisa (RON)	Número de octano do motor (MON)
Benzeno	84,35	98	90
Tolueno	112,29	124	112
Etil-Benzeno	135,17	124	107
o-Xileno	140,15	120	102
m-Xileno	140,15	145	124
p-Xileno	140,15	146	126
Etil-metil benzeno	163,03	126-155	112-138
Tri-metil benzeno	168,01	118-170	104-136
Indano	174,44	161	140
Naftaleno	199,91	não reportado	90
Metil-naftaleno	227,77	123-127	114-116
Fonte: Características de choque dos hidrocarbonetos puros (Projeto de pesquisa 45)			

Sociedade Americana de Testes Materiais (ASTM - American Society of Testing Materials), Publicação Técnica Especial Número 225.
Filadélfia, PA, 1958.

Como demonstrado acima, aditivos/combustível aromático de alta qualidade pode ser produzido diretamente a partir de matérias-primas de biomassa sólida por pirólise catalítica em um único reator catalítico em tempos de
5 residência de curta duração. Através de uma compreensão da química da reação, catalisador, e o projeto do aparelho/reator, pirólise catalítica pode ser utilizados para gerar eficientemente biocombustíveis fluidos a partir de uma faixa de fontes de biomassa lignocelulósica.

10 **EXEMPLO 8**

O efeito da variação da razão molar de sílica para alumina do catalisador também foi investigado. As condições para esses experimentos foram as seguintes: razão em massa do catalisador para alimentação, 19; catalisador,
15 ZSM5; taxa de aquecimento nominal, $1000^{\circ}\text{C s}^{-1}$; temperatura de reação, 600°C ; tempo de reação (tempo de residência de alimentação), 240 s. Glicose foi utilizado como alimentação de hidrocarbonáceo para esses experimentos. Figs. 6A-6B mostram a seletividade do produto para a pirólise
20 catalítica de glicose como uma função da razão molar de sílica para alumina. Como mostrado na FIG. 6A, o uso de catalisador com uma razão molar de sílica para alumina de 30 produzida com maior quantidade de produto aromático em comparação com o uso de catalisadores com razões molares de
25 sílica para alumina de 23, 55, ou 80. Como mostrado na FIG. 6B, o uso dos catalisadores com diferentes razões molares de sílica para alumina pode produzir rendimentos mais altos de compostos seletivos. Por exemplo, para produzir

rendimentos mais altos de naftalenos, uma razão molar de sílica para alumina de cerca de 30 ou 50 pode ser usada.

EXEMPLO 9

Este exemplo ilustra o efeito da impregnação de metal no catalisador em rendimentos de produto. Impregnação de poros ZSM-5 (razão molar de sílica para alumina de 30, Zeolyst) com metais deslocou a seletividade do produto na direção de CO e CO₂, mostrando que os metais podem influenciar a química da reação. Não desejando serem limitada por qualquer teoria, os metais podem aumentar descarbonilação e/ou as taxas de reação de descarboxilação. Os metais que se seguem foram testados: Cu, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga, e Pt. A Tabela 6 resume os resultados obtidos para a pirólise catalítica de glicose no metal incorporado ZSM-5 no sistema piroamostra GCMS. Dois métodos diferentes foram utilizados para a adição de metal de ZSM-5: impregnação úmida e de troca iônica. Catalisadores impregnados utilizando o método de troca iônica produziram rendimentos mais elevados de compostos aromáticos e rendimentos mais baixos de coque em comparação com catalisadores impregnados usando o método de impregnação úmida.

Tabela 6. Resumo da adição de metal em ZSM-5							
Catalisador	Carregamento de metal (%p)	Método de Preparação	Rendimento Aromático (%C)	Rendimento Oxigenado (%C)	Rendimento de CO ₂ (%C)	Rendimento de CO (%C)	Rendimento de Coque (%C)
Cu-ZSM-5	6,2 %p	Estado Sólido Troca Iônica	8,1	<1	24,1	33,6	31,4
Mn-ZSM-5	5 %p	Impregnação Úmida	11,9	<1	18,2	25,5	45,0
Mn-ZSM-5	5 %p	Troca Iônica	23,0	<1	5,8	22,5	34,1
Fe-ZSM-5	5 %p	Impregnação Úmida	20,9	<1	11,5	24,8	41,0
Co-ZSM-5	5 %p	Impregna-	12,7	<1	28,0	44,5	19,6

		ção Úmida					
Ni-ZSM-5	5 %p	Impregna- ção Úmida	7,2	<1	34,7	47,1	12,0
Zn-ZSM-5	5 %p	Impregna- ção Úmida	23,7	<1	14,7	23,7	37,9
Zn-ZSM-5	5 %p	Troca Iônica	32,9	<1	9,9	29,2	30,7
Ga-ZSM-5	5 %p	Impregna- ção Úmida	28,5	<1	6,0	22,2	48,0
Ga-ZSM-5	5 %p	Troca Iônica	33,3	<1	7,6	30,4	23,2
Pt-ZSM-5	5 %p	Impregna- ção Úmida	17,0	<1	15,6	35,1	25,2

Tamanhos de poro do catalisador também afetaram rendimento aromático. Tabela 7 inclui dados de rendimento de carbono a partir da pirólise catalítica de glicose ao longo de várias estruturas diferentes de zeólitas. Não

5 desejando ser limitado por qualquer teoria, pode ser desejável utilizar catalisadores de zeólito com tamanhos de poros grandes o bastante para permitir a difusão de moléculas intermediárias oxigenadas (por exemplo, metil furfural, a qual tem diâmetro cinético de 5,9 Angstroms) na

10 estrutura de zeólito. Também pode ser desejável utilizar catalisadores de zeólito com tamanhos de poros suficientemente pequenos para produzir seletivamente aromáticos (<6,3 Angstroms). Tabela 7 mostra que ZK-5 não produziu aromáticos, enquanto Y-zeólito produziu

15 principalmente coque. Catalisadores com tamanhos de poros mais próximos ao de ZSM-5 (5,6 Å) produziram o rendimento mais aromático.

Tabela 7. Resumo de Diferentes Estruturas em Pirólise Catalítica										
Zeóli-to	Có-dig o IZA	Estru- tura	Di- mensã o	do anel	Ta- manho de Poro	Rendi- - mento Aromá- -tico (%C)	Rendi- - mento Oxige- -nado (%C)	Rendi- - mento de CO ₂ (%C)	Rendi- - mento de CO (%C)	Rendi- - mento de Coque (%C)
Sapo-34	CHA	Romboe- dral	3	8	3,8X3, 8	0,3	8,6	9,5	21,7	68,8

ZK-5	KFI	cúbica	3	8,8	3,9X3,9	0,0	1,8	18,1	25,2	46,4
Ferrieri -ta	FER	Ortorômbico	2	10,8	4,2X5,4 3,5X4,8	0,0	3,4	8,8	27,7	34,6
ZSM-23	MTT	Ortorômbico	1	10	4,5X5,2	7,0	1,2	4,8	19,8	43,4
SSZ-20	TON	Ortorômbico	1	10	4,6X5,7	7,4	2,8	3,7	15,9	34,0
SSZ-41	VET	tetragonal	1	12	5,9X5,9	5,2	0,6	2,6	7,7	65,5
ZSM-12	MTW	Ortorômbico	1	12	5,9X6,0	2,5	2,8	2,5	8,2	79,4
SSZ-55	ATS	Ortorômbico	1	12	6,5X7,5	3,4	<1	5,6	21,4	83,7
B- Zeólito	BEA	Tetragonal	3	12,1 2	6,6X6,7 5,6X5,6	4,3	1,1	10,5	7,8	67,0
Y- Zeólito	FAU	cúbica	3	12,1 2	7,4X7,4	1,6	<1	7,6	25,3	85,0

A densidade e a força de sítios ácidos nos catalisadores também tiveram um efeito sobre a produção de aromáticos. FIG. 11 é um gráfico de rendimento de carbono a partir da pirólise de glicose utilizando catalisadores ZSM-5 com sílica diferentes razões molares para alumina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23, 30, 50 \text{ e } 80$, Zeolyst). ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$) produziu o rendimento máximo de aromáticos a 600°C com uma taxa de elevação 1000°C/s .

EXEMPLO 10

10 Biomassa ocorrendo naturalmente também foi utilizada como uma matéria-prima em alguns experimentos para produzir aromáticos de fluido por pirólise catalítica. Tabela 8 apresenta os resultados para a pirólise catalítica de biomassa ocorrendo naturalmente no sistema de

15 piroamostra-GCMS. A pirólise de madeira, cana de açúcar (Brasil e Hawaii) e palha de milho sob ZSM-5 ($\text{Si/Al} = 60$ WR Grace) produziu aromáticos, CO e CO_2 . Os rendimentos aromáticos produzidos usando estas matérias-primas foram

comparáveis aos rendimentos da glicose e celulose. Tais resultados sugerem que a pirólise catalítica pode ser usada com matérias-primas de biomassa ocorrendo naturalmente.

Tabela 8. Pirólise Catalítica de Biomassa ocorrendo naturalmente no sistema de Piroamostra-GCMS								
Alimen- tação	Catali- sador	Razão molar de catalisa- dor para alimenta- ção	Taxa de aqueci- mento (°C/s)	Temp o de rea- ção (s)	Rendimen- to Aromáti- co (%C)	Rendimen- to Oxigena- do (%C)	Rendimen- to de CO ₂ (%C)	Rendimen- to de CO (%C)
Madeira	ZSM-5	19	1000	240	26,4	<1	4,9	11,7
Cana de açúcar (São Paulo)	ZSM-5	19	1000	240	28,3	<1	8,0	12,2
Cana de açúcar (Leandro , Brasil)	ZSM-5	19	1000	240	29,9	<1	6,6	12,9
Cana de açúcar (Puunene , HI)	ZSM-5	19	1000	240	26,6	<1	5,6	11,9
Palha de Milho	ZSM-5	19	1000	240	21,4	<1	6,8	10,1

EXEMPLO 11

5 Este exemplo descreve o uso de um sistema reator de fluxo de leito fixo. Neste exemplo, um reator tubular de quartzo de 12,7 mm (0,5 polegadas) de diâmetro (aproximadamente 50,8mm (2 polegadas) de comprimento) foi usado. O reator foi carregado com 50 mg de catalisador de

10 ZSM-5 (ZEOLYST, CBV 3024E, SiO₂/Al₂O₃ = 30) para produzir um leito fixo, o qual foi suportado por lã de quartzo e os grânulos de quartzo. O reator de quartzo foi suportado em um forno de temperatura controlada (forno: Lindberg, 55035 A; controlador de temperatura: Omega, CN96211TR) a 600°C. A

15 temperatura do reator foi controlada por um termopar

inserido através de um tubo de quartzo interno para a superfície de topo do leito de empacotamento.

A matéria-prima para este exemplo foi furano (Sigma-Aldrich, 99%). Durante a operação, o hélio (pureza
5 ultra-elevada, Airgas) foi utilizado como um gás veículo, e a sua taxa de fluxo foi controlada por um controlador de fluxo de massa (controlador: Brooks, SLA5850S1 BAB1-C2A 1; caixa de controle: Brooks, 0154CFD2B31A). Matéria-prima líquida (furano) foi introduzida no gás veículo através de
10 uma bomba de seringa (KD Scientific, KDS 100) e foi rapidamente vaporizada. A alimentação vaporizada foi transportada para o reator. A temperatura do reator era de 600°C, sob uma atmosfera de He com uma pressão parcial de furano 0,76 KPa (5,7 torr).

15 Produtos fluíram a partir do reator para um condensador colocado em um banho de acetona em gelo seco. O condensador foi mantido a uma temperatura de cerca de -55° C e foi utilizado para condensar os produtos com pontos de ebulição relativamente elevados. Produtos de gás foram
20 coletados em sacos de amostragem de gás. Os produtos líquidos e gás foram analisados utilizando GC-FID (Shimadzu 2010).

A quantidade de carbono no catalisador foi determinada durante a regeneração do catalisador. Durante a
25 regeneração, CO foi convertido para CO₂ por um conversor de cobre. O CO₂ foi preso por ascarite (Sigma-Aldrich, 5-20 mesh). A quantidade de carbono no catalisador parcialmente desativado foi calculada medindo a mudança de peso da armadilha CO₂.

30 Como mostrado na FIG. 12, o rendimento de olefinas foi afetado pela velocidade espacial normalizada de massa (h^{-1}) do furano. A velocidade espacial normalizada em massa foi calculada como a taxa de fluxo de massa de

furano (g/h) dividida pela massa de catalisador (g). O rendimento de carbono foi calculado dividindo as mols do carbono em um produto pelos mols de carbono alimentados ao reator. Os tipos de olefinas produzidos incluíram eteno e propeno, e um traço de quantidade de buteno foi também detectado. Para uma velocidade espacial de $0,35 \text{ h}^{-1}$, não foram detectados olefinas. No entanto, a uma velocidade espacial de $2,79 \text{ h}^{-1}$, o rendimento de olefinas subiu para 15%. Ao contrário, o rendimento de compostos aromáticos, os quais eram o segundo produto mais abundante, diminuiu com o aumento da velocidade espacial (e como o tempo de residência diminuída).

FIG. 13 inclui um gráfico comparando os rendimentos de carbono de cada produto aromático e olefinas obtidas a partir da conversão furano no reator de fluxo de leito fixo e a piroamostra. As condições de reação para o reator de leito fixo foram: temperatura de reação, 600°C ; pressão parcial de furano, $0,76 \text{ KPa}$ ($5,7 \text{ torr}$); e velocidade espacial $0,89 \text{ h}^{-1}$. As condições de reação para a piroamosta foram: Temperatura de reação, 600°C ; razão em massa do catalisador para alimentação, 19; e tempo de reação, 4 min. Tanto os reatores de leito fixo quanto de piroamostra usaram catalisador ZSM-5. Na piroamostra, olefinas não foram produzidas em um grau substancial. Os experimentos da piroamostra, no entanto, resultaram em uma grande quantidade de naftaleno, e uma quantidade relativamente grande de compostos aromáticos. Os experimentos de reatores de leito fixo renderam quantidades ligeiramente mais elevadas de produtos valiosos (aromáticos mais olefinas). Rendimentos de benzeno e tolueno foram também mais elevados no reator de leito fixo do que em piroamostra. Etilbenzeno e trimetilbenzeno (os quais não são mostrados na FIG. 13) também foram detectados nos

experimentos de piroamostra, mas não em uma extensão apreciável nos experimentos de reator de fluxo

EXEMPLO 12

Neste exemplo, um leito fluidizado foi usado para
5 converter a biomassa sólida para hidrocarbonetos. FIG. 14
inclui um diagrama esquemático do sistema de leito
fluidizado. O reator de leito fluidizado foi construído
usando um diâmetro de 50,8mm (2 polegadas), tubo de aço
inoxidável 316. O tubo foi de 254mm (10 polegadas) de
10 comprimento. Uma placa de distribuição feita a partir de
uma malha de aço inoxidável 316 empilhada (300 mesh) foi
montada no interior do reator. A placa distribuidora serviu
para suportar o leito de catalisador. O reator foi
carregado com 90 gramas de catalisador de ZSM-5 (Grace).
15 Antes da operação, o catalisador foi calcinado no reator
durante 4 horas a 600 °C em 1200 mL min⁻¹ de ar fluindo.

O catalisador foi fluidizado durante a operação
do reator através de uma corrente de gás hélio controlado
por um controlador de fluxo de massa. A taxa de fluxo de
20 fluidização de gás foi de 1200 mL min⁻¹ na SATP. Matéria-
primas de biomassa sólida de madeira foram injetadas por
uma broca de aço inoxidável na lateral do reator a partir
de uma tremonha de alimentação selada. A taxa de
alimentação da madeira foi de 6 g h⁻¹, rendendo uma
25 velocidade espacial normalizada de massa de 0,07 h⁻¹. Para
manter um ambiente inerte no reator, a tremonha foi varrida
com hélio a uma taxa de 200 mL min⁻¹. Tanto o reator quanto
o gás de fluidização foram resistivamente aquecidos a
temperatura de reação de 600°C.

30 Durante a operação, os gases de produto saídos do
topo do reator e passados através de um ciclone, operados a
450°C, onde os sólidos arrastados foram removidos e
coletados. O vapor, então, passado através de um trem de

condensador. Os primeiros três condensadores foram operados a 0°C em um banho de gelo, e os seguintes três condensadores foram operados em -55°C em um banho de gelo seco / acetona. Os vapores não condensados saindo do trem
5 condensador foram coletados em um saco gás de amostragem tedlar para análise GC MS e GC/FID. Líquidos coletados nos condensadores foram quantitativamente removidos após a reação com etanol e analisados por GC / MS e GC / FID.

Os rendimentos aromáticos para a pirólise da
10 madeira com catalisador de ZSM-5 no sistema de reator de leito fluidizado são mostrados na FIG. 15. Os produtos quantificados na Fig. 15 incluem: benzeno (Ben.), tolueno (Tol.), xileno (Xil.), naftaleno (Naf.), eteno (Et.) e propeno (Pro.). O rendimento de naftaleno foi relativamente
15 baixo, e os produtos primários foram benzeno, tolueno e xileno. Em adição aos produtos aromáticos, olefinas tais como eteno e propeno foram produzidas durante a pirólise catalítica no reator de leito fluidizado.

A seletividade para olefinas e produtos
20 aromáticos foi ajustada por variação da velocidade espacial normalizada de massa da biomassa. Duas velocidades espaciais diferentes foram testadas no reator de leito fluidizado a uma temperatura do reator de 600°C. Cargas de 30 g e 90 g de catalisador foram utilizadas para as
25 operações de alta e baixa velocidade espacial de biomassa, respectivamente. Alimentação seco de madeira de pinho (80-120 mesh) foi alimentada em 30 g h⁻¹ e 6 g h⁻¹ para as operações de alta e baixa velocidade espacial de biomassa, respectivamente. A temperatura do gás de fluidização foi de
30 600°C, com uma taxa de fluxo de gás de fluidização de 12 mL min⁻¹ na SATP. A temperatura de ciclone foi de 450°C, e um catalisador ZSM-5 foi usado. Como visto nas Figs 16^a-16B, a reação é seletiva para a produção de olefina na velocidade

espacial elevada enquanto que a velocidade espacial baixa, produtos aromáticos são favorecidos. Os produtos de olefinas quantificados incluíram: eteno, propeno, butano, e de butadieno. Os produtos aromáticos quantificados
5 incluíram: benzeno, tolueno, xileno, etil-benzeno, estireno, e naftaleno.

EXEMPLO 13

Este exemplo descreve a utilização de um reator de leito fixo para testar os efeitos de olefinas de
10 alimentação sobre os tipos e quantidades de produtos formados durante a pirólise catalítica de um material de
~~alimentação hidrocarbonáceo. Um sistema de reator de fluxo~~
de leito fixo foi construído para conversão de biomassa. As taxas de fluxo dos gases de veículo (descritos abaixo)
15 foram controladas usando os controladores de fluxo de massa (controlador: Brooks, SLA5850S1BAB1-C2A 1; caixa de controle: Brooks, 0154CFD2B31A). Matéria-prima líquida foi introduzida no gás veículo utilizando uma bomba de seringa (KD Scientific, KDS 100) e foi vaporizada essencialmente
20 imediatamente. A matéria-prima de vapor foi então carregada para um reator de quartzo tubular. O reator de quartzo foi mantido em um forno de temperatura controle (forno: Lindberg, 55035A, controlador de temperatura: Omega, CN96211TR). O leito de catalisador fixo no reator foi
25 suportado por lã de quartzo e os grânulos de quartzo. A temperatura do reator foi monitorada usando um termopar inserido através de um tubo interno quartzo para a superfície de topo do leito empacotado. Produtos do reator foram passados através de um condensador colocado em um
30 banho de gelo-água para condensar produtos líquidos pesados. Produtos de gás foram coletados em sacos de amostragem de gases. Os produtos líquidos e gasosos foram analisados por cromatografia gasosa (GC) empregando um

detetor de ionização de chama (FID) usando instrumentos HP 7890 e Shimadzu 2014, respectivamente. Rendimento de coque foi determinado por análise termogravimétrica (TGA) (TA Instrument, SDT-Q600), assumindo que a perda de peso foi causada por remoção de carbono.

Várias experimentos foram conduzidos nos quais furano (Sigma-Aldrich, 99%) foi reagido sob atmosfera de He no reator de fluxo. ZSM-5 foi utilizado como o catalisador (ZEOLYST, CBV 3024E, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$). Eteno (conhecido como etileno) e propeno (conhecido como propileno) foram utilizados como fontes de olefinas, e foram incorporados no gás de alimentação, quando testado. As composições de gás de veículo seguintes foram testadas: 100% de hélio, 98% de hélio/2% de eteno, 99,8% hélio / 0,2% de eteno, 98% de hélio / 2% de propeno, e 99,8% hélio / 0,2% de propeno. Tabela 9 apresenta as condições de reação de cada teste experimental. Durante cada ensaio, a temperatura da reação foi mantida a 600°C, a velocidade espacial de furano (WHSV) foi de 10,5 h^{-1} , a pressão parcial de furano foi de 0,8 KPa (6 torr), e a taxa de fluxo de gás de veículo foi de 200 mL / min.

Tabela 9. Condições de Reação			
Teste	Matéria-prima	Gás de veículo, 200mL/min	Conversão de Furano (%)
1	Furano	He	43
2	Furano	2% de Eteno	46
3	Furano	0,2% de Eteno	49
4	Furano	2% de Propeno	49
5	Furano	0,2% de Propeno	62

FIG. 18 inclui um gráfico de rendimento em carbono (expresso como uma percentagem) para vários

produtos obtidos a partir da conversão catalítica de matérias-primas derivadas de biomassa no reator de fluxo de tubo de quartzo, utilizando catalisador de ZSM-5 e as condições de reação mostradas na Tabela 9. As seguintes abreviaturas são utilizadas na FIG. E1: Eene = Eteno, Pene = Propeno, Bene = Buteno, B = Benzeno, T = Tolueno, X = Xileno, C = coque. Como mostrado na FIG. 18, aromáticos e olefinas foram produzidos, e seus rendimentos de carbono foram afetados pela composição da matéria-prima. O rendimento de carbono foi definido como as mols de carbono no produto dividido pelos mols de carbono na alimentação de furano. Os rendimentos de carbono de eteno e propeno (nos casos em que as misturas foram utilizadas como o gás de veículo) não são mostrados na FIG. 18 por causa dos seus valores elevados. Conversão de furano é ilustrado na Tabela 9.

Produtos menores (contribuindo menos de 4% do rendimento de carbono) incluíram estireno, benzofurano, indeno e naftaleno. Com um aumento na concentração de propeno no gás de veículo, a reação foi mais seletivo para aromáticos e olefinas leves, especialmente para eteno, buteno, tolueno, e xileno. Referente às Operações 2 e 3, a inclusão de eteno no gás de veículo também levou a produção de olefinas leves e aromáticos aumentados, embora o efeito não foi tão significativo como observado quando propeno foi utilizado. Além disso, a co-alimentação de eteno e propeno aumentou a conversão de furano e diminuiu a quantidade de coque produzido. Devido à maior conversão furano, seletividade maior aromático, e menor rendimento de coque, é evidente que a incorporação de olefinas na corrente de alimentação (por exemplo, através de reciclagem) pode ser benéfica para aumentar o rendimento e seletividade de

certos produtos em processos envolvendo a conversão da biomassa.

EXEMPLO 14

Este exemplo descreve o uso de um reator de leito
5 fluidizado para testar os efeitos de olefinas de
alimentação sobre os tipos e quantidades de produtos
formados durante a pirólise catalítica de um material
hidrocarbonáceo de alimentação. A configuração do reator de
leito fluidizado é ilustrado na FIG. 19. O reator de leito
10 fluidizado compreendido em um tubo de aço inoxidável 316 de
50,8 mm (2 polegadas) de diâmetro e 254 mm (10 polegadas)
de altura. ~~Matéria-primas de biomassa sólidos foram~~
injetadas na lateral do reator a partir de uma tremonha de
biomassa selada usando uma broca de aço inoxidável. Para
15 manter um ambiente inerte no reator a tremonha foi varrida
com hélio a uma taxa de 200 mL min⁻¹. O leito de
catalisador foi suportado por uma placa distribuidora feita
a partir de malha de aço inoxidável 316 empilhada (300
mesh). Durante a reação, o catalisador foi fluidizado
20 através de uma corrente de gás de hélio controlada por um
controlador de fluxo de massa. Tanto o reator quanto a
corrente de gás de entrada foram resistivamente aquecidos
até à temperatura de reação.

Durante a operação, os gases de produto saídos do
25 topo do reator e passados através de um ciclone, onde os
sólidos arrastados foram removidos e coletados. O vapor foi
então passado através de um trem de condensador. Os
primeiros três condensadores foram operados a 0°C em um
banho de gelo, e os seguintes três condensadores foram
30 operados a -55°C em um banho de gelo seco/acetona. Os
vapores não condensados saindo do trem de condensador foram
coletados em um saco de amostragem gás Tedlar® para
análise de cromatografia gasosa / espectrometria de massa

(GC-MS) e GC/FID. Líquidos coletados nos condensadores foram quantitativamente removidos após a reação com etanol e analisados por GC / MS e GC / FID. catalisador ZSM-5 (Grace) foi calcinado no reator durante 4 horas a 600°C em
5 1200 mL min⁻¹ fluindo ar antes da reação.

Para os experimentos de co-alimentação de olefina, o gás secundário (T2 na FIG. 19) foi trocado ou por etileno ou propileno controlou, a uma taxa de fluxo desejada. A taxa de fluxo de gás de fluidização de hélio
10 foi ajustado para segurar taxa de fluxo de gás de entrada total constante em 1200 mL min⁻¹.

Após a reação, o gás secundário foi trocado por ar para regenerar o catalisador. A combustão efluente durante a regeneração foi passado sob um catalisador de
15 cobre mantido a 150°C para converter o monóxido de carbono para dióxido de carbono. A corrente de dióxido de carbono foi então passado através de uma armadilha dryrite para remover vapor de água. O dióxido de carbono seco foi colhido por uma armadilha ascarite pré-pesado. Os mols
20 totais de de dióxido de carbono coletados na armadilha foram assumidos como sendo substancialmente iguais aos mols de carbono no coque sobre o leito de catalisador.

Experimentos de co-alimentação de olefinas foram conduzidas utilizando os parâmetros de reação descritos na
25 Tabela 10. Todos os parâmetros do reator foram mantidos constante, exceto para a concentração de olefina no gás de fluidização de entrada. Como mostrado na Tabela 10, os mols de olefinas saindo do reator, no caso de propileno, foram de cerca de metade da quantidade de alimentação. Isso
30 indicou que propileno foi consumido durante a reação. Quando etileno foi usado como a co-alimentação, houve uma produção líquida de etileno durante a reação, a qual

sugeriu que o etileno foi um produto estável e foi não-reativo.

Tabela 10. Parâmetros de reação e de conversão de olefinas para pirólise catalítica de madeira					
	Co-alimentação de Propileno		Co-alimentação de Etileno		Nenhuma Co-alimentação
Operação	1	2	3	4	5
Temperatura (°C)	600	600	600	600	600
Velocidade Espacial de madeira (h^{-1})	0,24	0,24	0,26	0,27	0,21
g propileno/g madeira	0,16	0,04	0,08	0,02	0,00
Propileno/madeira (quantidade de carbono)	0,30	0,09	0,15	0,05	0,00
Mols de Olefina saída/entrada	0,50	0,45	0,96	1,33	N/A

FIGS. 20A-20B incluem gráficos de rendimentos de produto para a pirólise catalítica (CP) de madeira com A) uma co-alimentação de propileno, e B) uma co-alimentação de etileno. Os compostos aromáticos quantificados incluíram: benzeno, tolueno, xileno, etil-benzeno, estireno, indeno, fenol e naftaleno. As olefinas quantificadas incluíram: etileno, propileno, buteno e butadieno. Os rendimentos de carbono foram calculados como a quantidade de carbono no produto dado dividido pela quantidade total de carbono na alimentação (madeira e olefina). Como mostrado na FIG. 20A, o rendimento aromático aumentou ligeiramente, enquanto o rendimento de coque diminuiu significativamente de 30 para 25% quando propileno foi utilizado como uma co-alimentação. O rendimento do dióxido de carbono e monóxido de carbono também diminuiu a concentrações mais elevadas de alimentação de propileno. Para co-alimentação de etileno,

houve uma diminuição do rendimento em aromático com a concentração crescente de alimentação (FIG. 20B). O rendimento de coque também diminuiu ligeiramente com o aumento da concentração de etileno, no entanto, esta
5 mudança observada foi menos pronunciada do que a observada quando propileno foi co-alimentado.

As Figs. 21A-21B incluem gráficos de seletividade do produto para vários compostos aromáticos para a pirólise catalítica de madeira com a) co-alimentação de propileno, e
10 b) co-alimentação de etileno. Como mostrado nas Figs. 21A-21B, a seletividade para o benzeno, tolueno, xileno e naftaleno mudou com as diferentes co-alimentações de olefina. Propileno teve pouco efeito sobre a seletividade para o benzeno e xileno. No entanto, propileno afetou a
15 seletividade para tolueno e naftaleno. A seletividade para o tolueno aumentou de 36% a 40%, enquanto que para naftaleno diminuiu de 17% a 13%. Etileno exibiu uma tendência oposta, uma vez que este afetou a seletividade para o benzeno e xileno, e não teve um efeito significativo
20 sobre o tolueno ou naftaleno. A seletividade para o benzeno aumentou de 30% a 35%, enquanto que para o xileno diminuiu de 17 a 12%.

EXEMPLO 15

Este exemplo descreve os efeitos da variação dos
25 tamanhos das partículas dentro de objetos de catalisador (isto é, sob a forma de aglomerados de partículas de catalisador) sobre os tipos e quantidades de compostos produzidos durante a pirólise catalítica de material hidrocarbonáceo. Experimentos de pirólise catalíticos foram
30 realizados utilizando um modelo de pirolisador analítico piroamostra 2000 (CDS Analytical Inc.). A amostra incluiu um elemento aquecido resistivamente controlado por computador, o qual manteve um tubo de quartzo com

extremidade aberta. Amostras em pó foram mantidas no tubo com embalagem solta de lã de quartzo. Durante a pirólise, vapores fluíram a partir das extremidades abertas do tubo de quartzo em uma grande cavidade (a interface de pirólise) com uma corrente de gás de veículo de hélio. A corrente de gás de veículo foi enviada para um modelo de cromatógrafo de gás (GC) 5890 com interface com um modelo de espectrômetro de massa (MS) Hewlett Packard 5972. A interface de pirólise foi mantida a 100°C, e o injetor de GC foi mantido a uma temperatura de 275°C. Hélio foi utilizado como um gás de pirólise inerte, bem como o gás de veículo para o sistema GCMS. Um programa de fluxo de constante 0,5 mL min⁻¹ foi utilizado para a coluna capilar de GC (Restek Rtx-5sil MS). O forno GC foi programado com o seguinte regime de temperatura: Mantido a 50° C durante 1 min, elevação a 270°C em 10°C min⁻¹, mantida a 270°C por 15 min. Os produtos foram quantificados por injetar os padrões de calibração para o sistema GC/MS. Todos os rendimentos foram relatados em termos de rendimento de carbono molar, calculados como os mols de carbono no produto divididos pelos mols de carbono na alimentação. A seletividade aromática relatada foi definida como os mols de carbono em uma espécie aromática divididos pelos mols totais de carbono de espécie aromática.

Reagentes em pó foram preparados por mistura mecânica de uma alimentação de D-glicose (Fisher) e do catalisador. Para uma operação típica, cerca de 8-15 mg de mistura reagente e catalisador foi usado. Tanto a alimentação quanto o catalisador foram peneirados para < 140 mesh antes da mistura. As misturas físicas de glicose foram preparadas com uma razão de ZSM-5 para glicose de 19. ZSM-5 foi calcinado a 500°C em ar durante 5 horas antes da reação. Em todos os experimentos, uma taxa de aquecimento

de 1000°C/s, e uma temperatura de reação de 600° C foram usadas.

A fim de investigar o efeito do tamanho de partícula sobre a atividade catalítica, três tamanhos de partículas diferentes de ZSM-5 foram preparados. A primeira amostra do catalisador ZSM-5, designada como AG101, foi preparada como se segue. 0,93 g de NaOH foi dissolvido em 9 mL de água desionizada, e 12 g de Ludox AS-40 foi adicionado à solução e agitado para formar uma mistura de síntese. Um gel foi formado, e a agitação foi continuada durante 15 min. 0,233 g de NaAlO₂ foi dissolvido em 2 mL de água desionizada. A solução NaAlO₂ foi adicionada à mistura de síntese e agitada durante 10 min. Em seguida, 8,0 g de solução de TPAOH (40%) foi adicionada gota a gota à mistura de síntese, e a agitação foi continuada durante 1 h. O pH final da mistura de síntese foi medido como sendo de cerca de 13. A mistura de síntese foi então transferida para uma autoclave revestida de Teflon (volume interno 45 mL). A síntese hidrotérmica foi realizada em condições estáticas a 170°C durante 72 h sob pressão autogênea. Os teores do autoclave foram centrifugados e lavados 5 vezes, cada vez com 50 mL de água desionizada, e secos durante a noite a 100°C. O material resultante foi calcinado em ar a 300°C durante 3 h, seguido por calcinação a 550°C durante 6 h, com uma temperatura de elevação de 1°C/min. FIG. 26A inclui um padrão de PXRD para o material de catalisador AG101.

O processo para produzir a segunda amostra de catalisador de ZSM-5 (designada como AG102) foi semelhante ao processo para a produção de AG101, exceto uma solução de 1,8 g de ácido acético em 1,8 mL de água desionizada foi adicionada gota a gota, após a adição gota a gota de solução de TPAOH. Após agitação durante 10 minutos, o pH final da mistura de síntese foi medido como sendo de cerca

de 10. Esta mistura de síntese foi então transferida para uma autoclave revestida de Teflon e processada de forma semelhante como a amostra 101 AG. FIG. 26B inclui um padrão de PXRD para o material de catalisador AG 102.

5 O processo para produzir a terceira amostra de catalisador ZSM-5 (designada como AG103) foi semelhante ao processo para a produção de AG102 (isto é, incluindo a adição gota a gota da solução de ácido acético para produzir um pH final de cerca de 10), exceto a síntese
10 hidrotérmica foi realizada em condições estáticas a 170°C durante 168 horas (em oposição a 72 horas para a AG101 e catalisadores AG 102), sob pressão autogênea. FIG. 26C inclui um padrão de PXRD para o material catalisador AG 103.

15 A composição química dos catalisadores foi determinada utilizando fluorescência de raios X (XRF). Como mostrado na Tabela 11, todos os três catalisadores tinham razões de Si para Al de cerca de 30:1 (correspondentes razões de sílica para alumina de cerca de 60:1). O tamanho
20 das partículas foi determinado por microscopia de elétron de varredura (MEV, JEOL X-Vision 6320FXV FESEM) acoplado com o software ImageJ. Cerca de 10 a 20 partículas em cada imagem SEM foram escolhidas para calcular um tamanho médio de partícula. Como mostrado nas Figs. 22A-22F, todas as
25 três amostras apresentaram diferentes tamanhos de partículas. As Figs. 22A-22B incluem imagens SEM de catalisador da AG101, as Figs. 22C-22D incluem imagens SEM de catalisador da AG102, e as Figs. 22E-22F incluem imagens SEM de catalisador da AG103. O catalisador da AG101 incluiu
30 tamanhos de partículas de cerca de 1 micron, o catalisador da AG102 incluiu tamanhos de partículas de cerca de 10 microns, e o catalisador da AG103 incluiu tamanhos de partículas de cerca de 20 microns. FIG. 23A incluiu um

gráfico dos rendimentos de carbono de compostos aromáticos, CO e CO₂ como uma função do tamanho de partícula para a pirólise catalítica de glicose. FIG. 23B descreve a seletividade aromática de vários compostos aromáticos, incluindo benzeno, tolueno, xileno, naftaleno, e "outros" (os quais incluem etil-metil-benzeno, trimetil-benzeno, indano e indeno) como uma função do tamanho de partícula para a pirólise catalítica de glicose. Geralmente, o rendimento de compostos aromáticos aumentou à medida que o tamanho de partícula diminuiu. Por exemplo, a pirólise catalítica utilizando AG101 rendeu 35,2% de aromáticos, enquanto o uso de AG103 rendeu 31,9%.

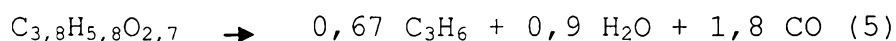
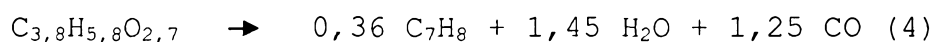
Além disso, dois catalisadores ZSM-5 comerciais a partir de WR Grace e Zeolyst foram testados. Os catalisadores comerciais tinham a mesma composição química (Si/Al = 15), mas diferentes tamanhos de partículas. As Figs. 24A-24B incluem imagens SEM do catalisador ZSM-5 da WR Grace, mostrando um tamanho de partícula de cerca de 6 microns. As Figs. 24C-24D incluem imagens SEM do catalisador ZSM-5 Zeolyst, incluindo uma ampla faixa de tamanhos de partícula de catalisador menores que 1 micron até um máximo de 3 microns. FIG. 25 inclui um gráfico dos rendimentos de carbono de vários produtos para a pirólise catalítica de glicose utilizando o catalisador ZSM-5 Zeolyst e ZSM-5 WR Grace (com os resultados do catalisador ZSM-5 da amostra AG101 incluídos como referência). Como antes, estes experimentos empregaram uma razão de catalisador para alimentação de 19, uma taxa de aquecimento de 1000°C/s, e uma temperatura de reação de 600°C. A partir da Fig. 25, é evidente que o ZSM-5 Zeolyst produziu cerca de 10% a mais de compostos aromáticos do que o catalisador ZSM-5WR Grace.

Tabela 11. Análise elemental do catalisador da AG por XRF

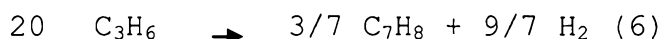
Amostra	Na (%p)	Si (%p)	Al (%p)
AG 101	1,667	43,56	2,66
AG 102	0,938	45,26	1,46
AG 103	0,625	45,31	1,39

EXEMPLO 16

Este exemplo inclui uma descrição de um cálculo teórico descrevendo os efeitos das olefinas de alimentação sobre os tipos e quantidades de produtos formados durante a pirólise catalítica de um material de alimentação de hidrocarbonáceo. O praticável de reciclagem de olefinas para um reator pode ser avaliado utilizando um balanço de massa simples no sistema modelo ilustrado na FIG. 27. No conjunto de modalidades ilustradas na FIG. 27, a madeira (biomassa rotulada na Corrente 1) é misturada com uma corrente de reciclagem (Corrente 3) contendo olefinas, CO e CO₂. A mistura é alimentada para um reator de leito fluidizado. Dentro do reator, a madeira (base seca) pode reagir para formar compostos aromáticos e olefinas por Reações (4) e (5), respectivamente.



As olefinas no reator podem ser convertida em compostos aromáticos adicionais pela Reação (6).



Para este cálculo exemplar, assumiu-se que o equilíbrio da biomassa não convertido em compostos aromáticos ou olefinas é convertido em coque e gases. No conjunto de modalidades ilustradas na FIG. 27, o catalisador gasto coqueado é, então, enviado para um regenerador e regenerado pela queima do coque num reator de regeneração secundária. Muito provavelmente, a recirculação

do catalisador será ajustada para controlar a temperatura do reator e do regenerador. Para este exemplo, assumiu-se que o rendimento de coque seria relativamente elevado, e remoção de calor a partir do regenerador pode ser
5 necessária para evitar altas temperaturas no regenerador. O excesso de calor pode ser utilizada em qualquer outra parte do processo. Neste exemplo, a corrente de produto do reator (Corrente 3) é separada no produto aromático condensável (Corrente 4), água e compostos solúveis em água e olefinas
10 não-condensáveis e gases. O sistema de separação incluiria um sistema de condensador que remove os compostos condensáveis a partir dos gases recicláveis. O produto liquefeito conteria uma mistura de água, compostos aromáticos e compostos solúveis em água. O produto
15 aromático seria decantado e ainda refinado. Os produtos solúveis em água e água iria para o tratamento de águas residuais. A partir do sistema de separação, as olefinas são então recicladas para o reator com uma razão molar de reciclagem definida como mols de olefina na reciclagem
20 (Corrente 6) divididos por mols de olefina na corrente de purga (Corrente 5). A corrente de purga pode ser usada para remover o CO e CO₂ e/ou para evitar a acumulação de quaisquer outras espécies não-reativas no sistema.

FIG. 28 inclui um gráfico exemplar do rendimento
25 de compostos aromáticos como uma função da razão de reciclagem. As linhas contínuas são desenhadas para extensões de reação de olefina (de acordo com a Equação 6 acima) de 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 e 0,5. Por conseguinte, a FIG. 28 ilustra o efeito de ajustar a conversão de olefina e
30 razão de reciclagem no rendimento de compostos aromáticos. A extensão de reações para as Equações 4 e 5 foram ambas fixadas em 0,17 para coincidir com o rendimento experimental para olefinas e compostos aromáticos em co-

alimentação zero de olefina no reator de leito fluidizado. Como mostrado na FIG. 28, o rendimento de compostos aromáticos aumenta tanto com uma proporção de reciclagem quanto com um aumento da extensão crescente da reação para a Reação 6. A razão de reciclagem é definida como a massa de carbono no interior do material hidrocarbonáceo dentro da alimentação para a massa de carbono nas olefinas na corrente de reciclagem. Usando razões de reciclagem em excesso de 2:1 (ou em excesso de 3:1, ou em excesso de 4:1), e tendo extensões elevadas de reação para a Reação 6 poderia produzir um aumento de duas vezes no rendimento do composto aromático para o sistema. Em alguns casos, em que reatores de leito fluidizado são empregados, pode ser vantajoso empregar razões de reciclagem menores que 20: 1, menores que 10:1, ou menores que 5:1, as quais podem ser úteis na manutenção de um leito bem fluidizado.

EXEMPLO 17

Este exemplo descreve o uso de um catalisador de zeólito sintetizado compreendendo gálio (GaAlMFI) na pirólise rápida catalítica de furano em um fluxo, reator de leito fixo.

H-GaAlMFI foi sintetizado utilizando os métodos descritos por Choudhary et al. em "H-Gallosilicate (MFI) Propane Aromatization Catalyst: Influence of Si/Ga Ratio on Acidity, Activity and Deactivation Due to Coking," *J. Catal.* 158 (1996) pages 34-50. As soluções precursoras de H-GaAlMFI foram preparadas utilizando N-silicato nova (SiO/NaO = 3,22, PQ Corp.), Ga-nitrato (Sigma-Aldrich), Al-nitrato (BDH), brometo de tetrapropilamônio (TPA-Br, Aldrich), água desionizada e ácido sulfúrico (o qual é utilizado para ajustar o pH). A composição da mistura de reação final em razões molares de óxido foi de: 2,5 Al₂O₃:

0,8 Ga₂O₃: 100 SiO₂: 12,5 TPA-Br: 5020 H₂O. As razões de Si/(Al + Ga), Si/Ga, e Si/Al na mistura foram de 15, 60 e 20, respectivamente. A mistura de reação foi cristalizada em 180°C sob pressão autógena, durante 72 horas em autoclave. Após a síntese, as amostras de zeólito foram lavadas com água e secas a 80°C. As amostras foram então calcinadas em ar a 550°C durante 6 horas para remover moléculas orgânicas ocluídas. As amostras de zeólito foram trocadas ionicamente com a forma H por tratamento em 0,1M de NH₄NO₃ a 70°C durante 4 horas, seguidas por filtração, secagem a 80°C, durante a noite, e calcinação sob ar a 550°C.

O catalisador do tipo GaAlMFI foi sintetizado para ter uma estrutura MFI incluindo uma mistura de SiO₂, Al₂O₃, e Ga₂O₃. O catalisador foi semelhante a um catalisador ZSM-5 convencional, com átomos de gálio adicionados à estrutura MFI no local de uma porção dos sítios de alumínio. Este tipo de substituição é muitas vezes referido como uma substituição isomórfica (por exemplo, neste caso, uma substituição isomórfica de Al em Ga).

Sem estar ligado por qualquer teoria particular, acredita-se que tanto o Ga quanto o Al geram sítios de ácido de Bronsted, o que pode equilibrar a carga negativa no catalisador. Acredita-se que os sítios de ácidos de Bronsted Ga e Al terão diferentes resistências ao ácido, e, portanto, a natureza de sítios ácidos é semelhante, mas a resistência dos sítios ácidos é diferente. Esta mistura de tipos de sítios de ácidos pode produzir um aumento relativo na atividade do catalisador, em relação aos catalisadores que não incluem uma mistura de sítios ácidos.

Com a finalidade deste exemplo, o catalisador não foi analisado para verificar se Ga está dentro da estrutura

zeólita ou não. Enquanto se espera que as espécies de Ga sejam preferencialmente localizadas no interior da estrutura, como uma estrutura integrada, é possível que algum de Ga possa estar localizado fora da estrutura como
5 uma forma de óxido de gálio. Em tal caso, o Ga fora da estrutura pode também promover a reação, mas não como um sítio de ácido.

Um sistema de reator de leito fixo de fluxo foi construído para conversão de biomassa. Durante a reação,
10 hélio (Airgas CO.) foi utilizado como um gás de veículo, e a sua taxa de fluxo foi controlada por um controlador de fluxo de massa (controlador: Brooks, SLA5850S1BAB1-C2A1; caixa de controle: Brooks, 0154CFD2B31A). Matéria-prima líquida foi introduzida no gás de veículo utilizando uma
15 bomba de seringa (KD Scientific, KDS 100), e foi vaporizada imediatamente. A matéria-prima de vapor foi então carregada para um reator de quartzo tubular. O reator de quartzo foi mantido em um forno com temperatura controlada (forno: Lindberg, 55035A, controlador de temperatura: Omega,
20 CN96211TR). O leito de catalisador fixo no reator foi suportado por uma frita de quartzo. A temperatura do reator foi monitorada por um termopar inserido através de um tubo de quartzo interno para a superfície de topo do leito empacotado. Os produtos do reator fluíram através de um
25 condensador banhado de ar para condensar produtos pesados (rendimento de carbono de <0,05%). Produtos de gás foram coletados em sacos de coleta de gases. Os produtos líquidos e gás foram analisados por GC-FID (Shimadzu 2014). Após a reação, o catalisador gasto foi regenerado por
30 aquecimento em ar a 600°C. Durante a regeneração, o efluente foi passado através de um conversor de cobre (CuO, Sigma Aldrich), seguido por uma armadilha CO₂ (Ascarite, Sigma Aldrich). CO foi oxidado a CO₂ no conversor de cobre.

CO₂ foi preso pela armadilha de CO₂. Rendimento de coque foi obtido medindo a mudança no peso da armadilha de CO₂.

Catalisadores ZSM-5 (ZEOLYST, CBV 3024E, SiO₂/Al₂O₃ = 30) e catalisador de zeólito GaAlMFI foram
5 utilizados para reagir furano (Sigma-Aldrich, 99%), sob uma atmosfera de hélio no reator de fluxo. As condições de reação foram as seguintes: pressão parcial de furano 0,80KPa (6 torr), velocidade espacial por hora em peso (WHSV) 10,4 h⁻¹, e temperatura de 600°C. A Tabela 12 resume
10 o rendimento de carbono e a seletividade de carbono dos principais produtos, os quais contribuíram sobre o rendimento em carbono de 90%. A Tabela 13 mostra a seletividade de carbono de cada produto aromático ao longo de compostos aromáticos. O rendimento de carbono foi
15 definido como os mols de carbono em um tipo de produto dado dividido pelos mols de um carbono alimentado ao reator. A seletividade de carbono foi definida como mols de carbono em um produto dividido pela soma dos mols de carbono em todos os produtos.

20 Como mostrado na Tabela 12, a escolha do catalisador impactou nos tipos de compostos aromáticos produzidos e a sua seletividade de carbono. O rendimento de carbono de aromáticos aumentou de 11,84 % para ZSM-5 a 18,15% para GaAlMFI. A seletividade de carbono dos
25 compostos aromáticos aumentou de 30,30% para o ZSM-5 a 39,1% para GaAlMFI. Além disso, a conversão de furano aumentou de 0,48 para ZSM-5 a 0,54 para GaAlMFI. O rendimento de carbono de olefinas não alterou de forma significativa, mas a seletividade de carbono diminuiu
30 devido a um aumento na quantidade de aromáticos produzidos. Rendimento de coque também diminuiu quando utilizando GaAlMFI como catalisador.

Tabela 12. Rendimento de Carbono (%) e Seletividade de Carbono (%) para pirólise catalítica de furano				
	Rendimento de Carbono (%)		Seletividade de Carbono (%)	
Produtos	ZSM-5	GaAlMF1	ZSM-5	GaAlMF1
Benzeno	3,43	7,38	8,77	15,91
Tolueno	3,13	3,22	8,00	6,94
Etilbenzeno	0,16	0,07	0,40	0,16
Xileno	0,58	0,51	1,47	1,10
Estireno	1,08	1,49	2,76	3,22
Benzofurano	0,79	0,93	2,01	1,99
Indeno	1,77	2,46	4,52	5,31
Naftaleno	0,92	2,08	2,36	4,49
CO	5,94	9,15	15,21	19,73
CO ₂	0,48	0,45	1,23	0,96
Etileno	3,16	2,33	8,09	5,03
Propileno	2,87	3,38	7,33	7,28
Olefinas C ₄	0,35	0,41	0,90	0,88
Coque	14,44	12,54	36,94	27,02
Aromáticos	11,84	18,15	30,30	39,11
Olefinas	6,38	6,12	16,32	13,19

A seletividade em relação com os vários tipos de compostos aromáticos variou. Como mostrado na Tabela 13, a seletividade para com benzeno aumentou de 29% quando ZSM-5 foi utilizado como o catalisador para 40% quando GaAlMF1 foi utilizado como o catalisador. Sua seletividade entre os aromáticos aumentou de 29% para 41%.

Tabela 13. Seletividade de carbono (%) de aromáticos		
Produtos	ZSM-5	GaAlMF1
Benzeno	28,95	40,67
Tolueno	26,42	17,76

Etilbenzeno	1,32	0,40
Xileno	4,86	2,80
Estireno	9,12	8,22
Benzofurano	6,63	5,10
Indeno	14,91	13,57
Naftaleno	7,79	11,48
Total	100,0	100,00

Embora várias modalidades da presente invenção tenham sido descritas e ilustradas aqui, aqueles peritos ordinários na técnica prontamente irão prever uma variedade de outros meios e/ou estruturas para a realização das

5 funções e/ou obtenção dos resultados e/ou uma ou mais das vantagens aqui descritas, e cada uma de tais variações e/ou modificações é considerada como estando dentro do escopo da presente invenção. Mais geralmente, os peritos na técnica irão apreciar facilmente que todos os parâmetros,

10 dimensões, materiais e configurações aqui descritas são destinadas serem exemplares, e que os parâmetros, dimensões, materiais, e/ou configurações reais dependerão da aplicação específica ou aplicações para as quais os ensinamentos da presente invenção é/são utilizados. Os

15 peritos versados na técnica reconhecerão, ou serão capazes de determinar usando não mais do que experimentação de rotina, muitos equivalentes às modalidades específicas da invenção aqui descrita. É, portanto, para ser entendido que as modalidades acima descritas são apresentadas a título de

20 exemplo apenas e que, dentro do escopo das reivindicações anexas e equivalentes destas, a invenção pode ser praticada de outra forma que não as especificamente descritas e reivindicadas. Esta invenção é direcionada a cada característica individual, sistema, artigo, material, kit,

25 e/ou o método aqui descrito. Além disso, qualquer combinação de duas ou mais destas características,

sistemas, artigos, materiais, kits, e/ou métodos, se tais características, sistemas, artigos, materiais, kits, e/ou métodos não são mutuamente inconsistentes, está incluído dentro do escopo da presente invenção.

- 5 O artigo indefinido "um", como usado aqui no relatório descritivo e nas reivindicações, a menos que expressamente indicado em contrário, deve ser entendido como "pelo menos um."
-

REIVINDICAÇÕES

1. Método para produzir um ou mais produtos de hidrocarbonetos fluidos a partir de um material hidrocarbonáceo sólido **caracterizado** por:

alimentar um material hidrocarbonáceo sólido a um reator, em que o reator é um reator de leito fluidizado e em que o material hidrocarbonáceo sólido compreende um material de biomassa;

pirolizar dentro do reator pelo menos uma porção do material hidrocarbonáceo sólido sob condições de reação suficientes para produzir um ou mais produtos de pirólise;

reagir cataliticamente dentro do reator pelo menos uma porção de um ou mais produtos de pirólise sob condições de reação suficientes para produzir um ou mais produtos de hidrocarbonetos fluidos compreendendo olefinas e compostos aromáticos, em que a reação catalítica é catalisada através de uma pluralidade de partículas catalíticas, e pelo menos 50% da soma do volume total de catalisador é ocupado por partículas tendo dimensões máximas da seção transversal inferiores a 1 micron;

separar pelo menos uma porção das olefinas em o um ou mais produtos de hidrocarbonetos fluidos para produzir uma corrente de reciclo compreendendo pelo menos as olefinas separadas e uma corrente de produto; e

alimentar pelo menos uma porção da corrente de reciclo ao reator, em que o produto de hidrocarbonetos fluidos compreende uma quantidade de compostos aromáticos de pelo menos 15% da quantidade total do material hidrocarbonáceo usado para formar o produto de pirólise e que é calculada como o peso dos compostos aromáticos presentes no produto de hidrocarbonetos fluidos dividido pelo peso do material hidrocarbonáceo usado para formar os produtos de pirólise.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo material hidrocarbonáceo sólido ser alimentado ao reator a uma velocidade espacial normalizada em massa de entre $0,01 \text{ h}^{-1}$ e 10 h^{-1} .

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela razão entre a massa de carbono no material hidrocarbonáceo e a massa de carbono nas olefinas da corrente de reciclo ser entre 2:1 e 20:1.

4. Método, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** por compreender adicionalmente variar a velocidade espacial normalizada em massa do material hidrocarbonáceo para produzir seletivamente produtos diferentes de hidrocarbonetos fluidos.

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** pelos produtos de hidrocarbonetos fluidos conterem mais compostos aromáticos do que compostos olefínicos.

6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** pelo material hidrocarbonáceo compreender bagaço da cana de açúcar, glicose, madeira, palha de milho ou combinações destes.

7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **caracterizado** pela etapa de pirólise ocorrer a uma temperatura entre 500°C e 1000°C .

8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **caracterizado** pela etapa de reação catalítica ocorrer a uma temperatura entre 500°C e 1000°C .

9. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelas etapas de pirólise e de reação catalítica ocorrerem no mesmo reator.

10. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelas etapas de pirólise e de reação catalítica ocorrerem em reatores diferentes.

11. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo material hidrocarbonáceo e o catalisador serem alimentados em uma ou mais correntes de alimentação ao reator, de modo que a razão mássica entre o catalisador e o material hidrocarbonáceo na uma ou mais corrente de alimentação seja entre 0,5:1 e 20:1.

12. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo tempo de residência do material hidrocarbonáceo dentro do reator ser entre 2 e 480 segundos.

13. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo material hidrocarbonáceo compreender um primeiro componente e um segundo componente, em que o primeiro e o segundo componentes são diferentes; e compreender adicionalmente:

fornece um primeiro e um segundo catalisadores ao reator, em que o primeiro catalisador é seletivo para reagir cataliticamente o primeiro componente ou um derivado deste para obter um produto de hidrocarboneto fluido, e em que o segundo catalisador é seletivo para reagir cataliticamente o segundo componente ou um derivado deste para obter um produto de hidrocarboneto fluido.

14. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelos conteúdos do reator em que a etapa de pirólise ocorre serem aquecidos a uma taxa de aquecimento maior que 50 °C/s.

15. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelos conteúdos do reator em que a etapa de reação catalítica ocorre serem aquecidos a uma taxa de aquecimento maior que 50 °C/s.



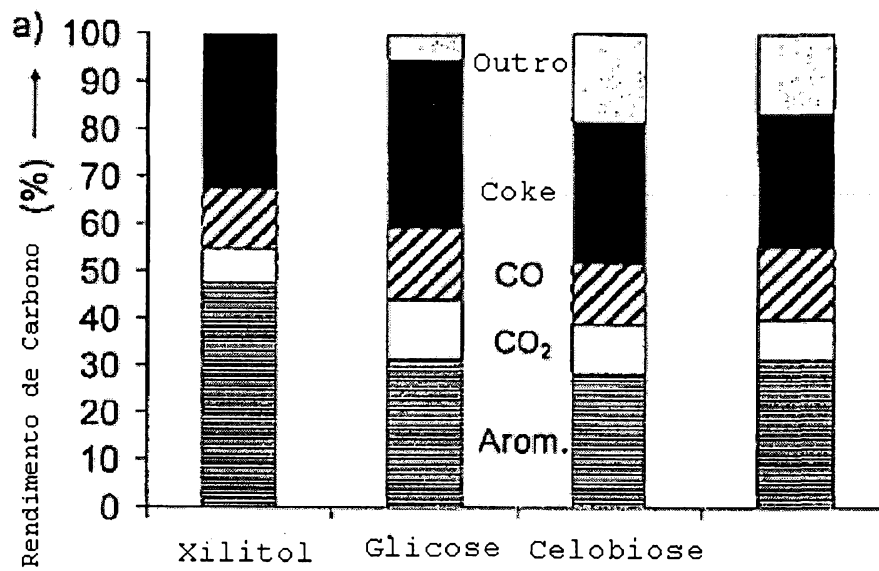


FIG. 2A

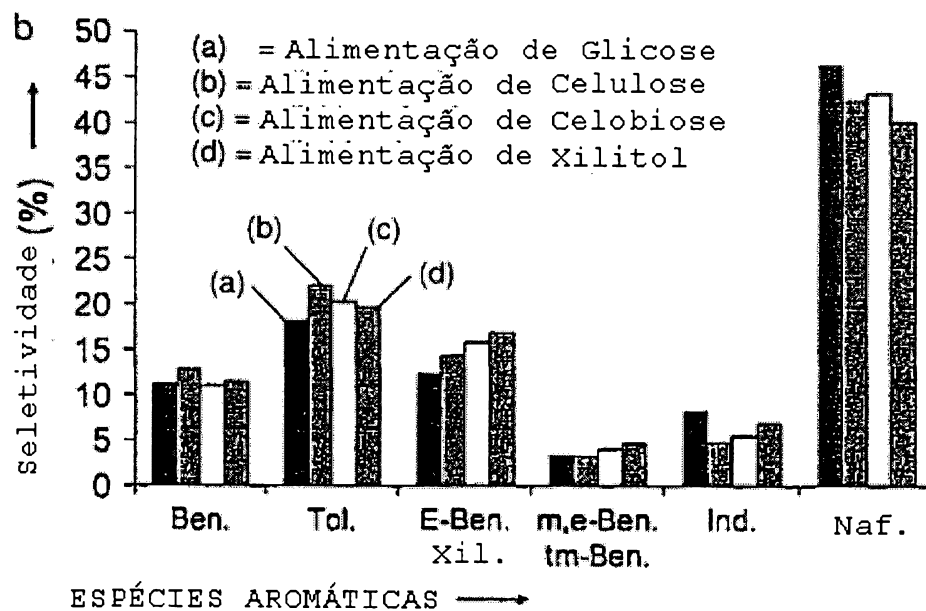


FIG. 2B

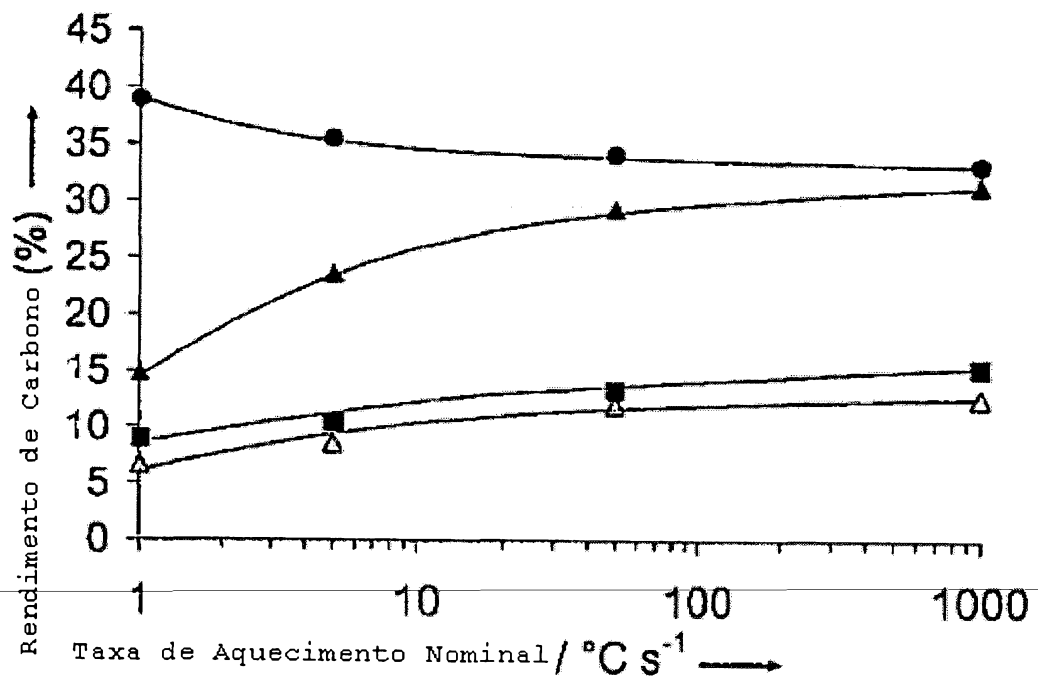


FIG. 3

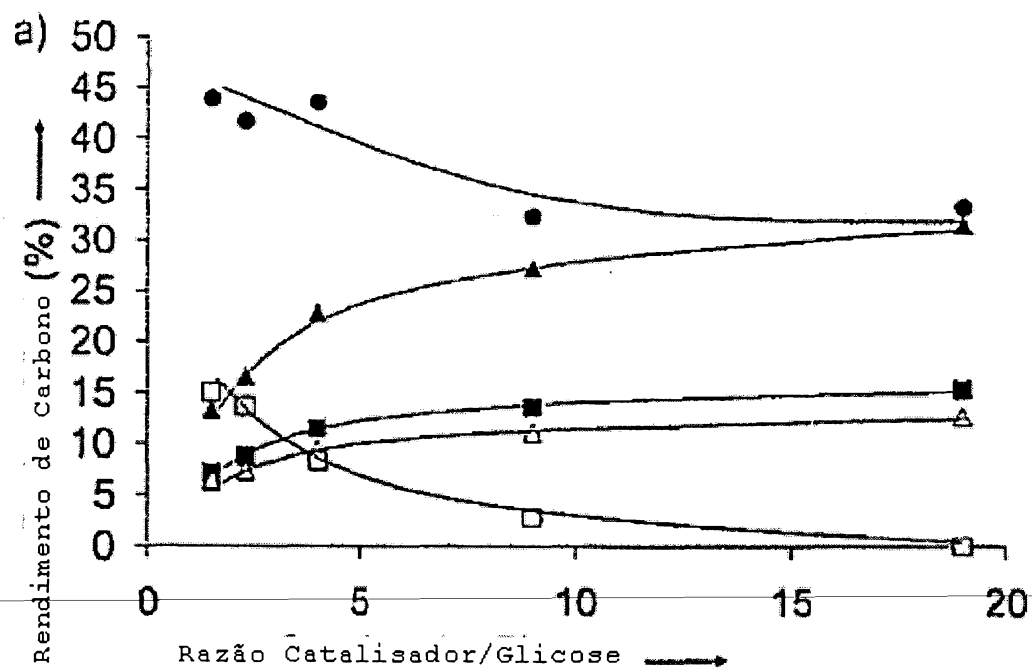


FIG. 4A

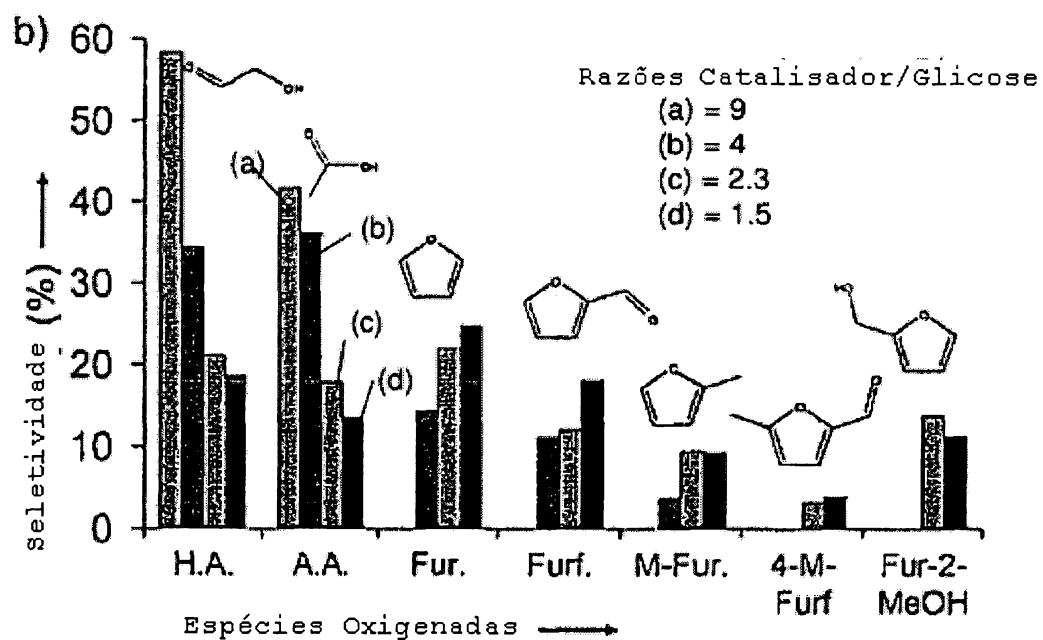


FIG. 4B

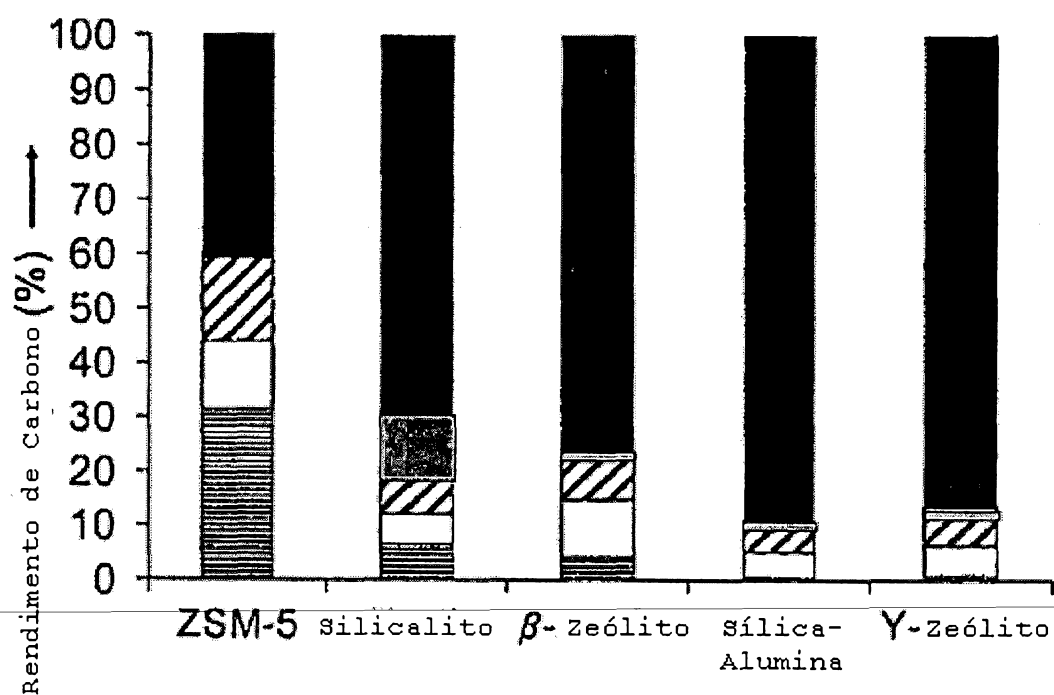


FIG. 5

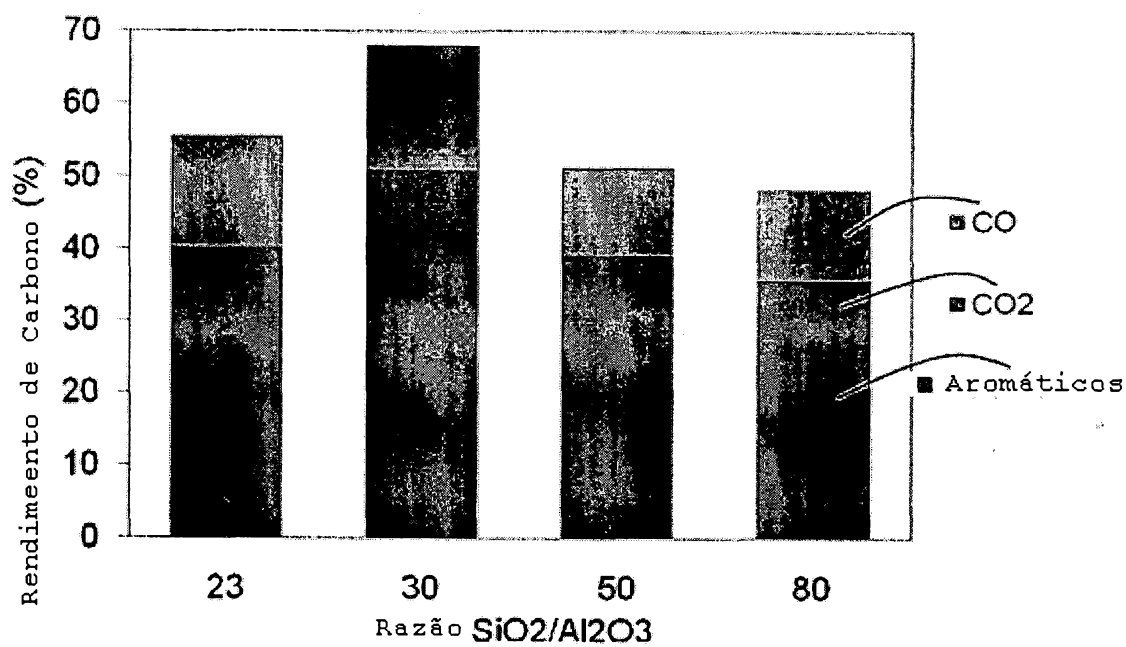


FIG. 6A

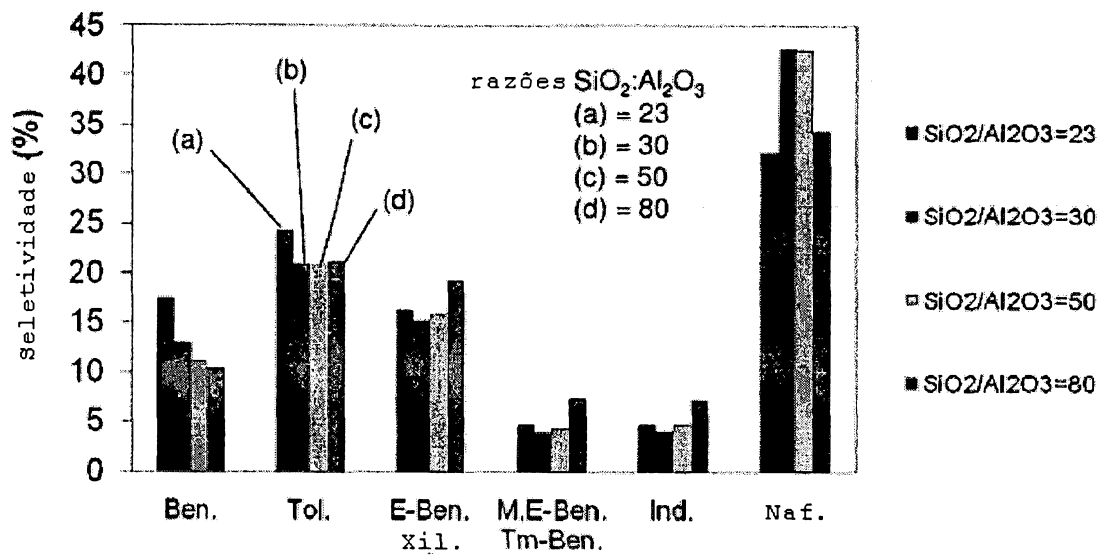


FIG. 6B

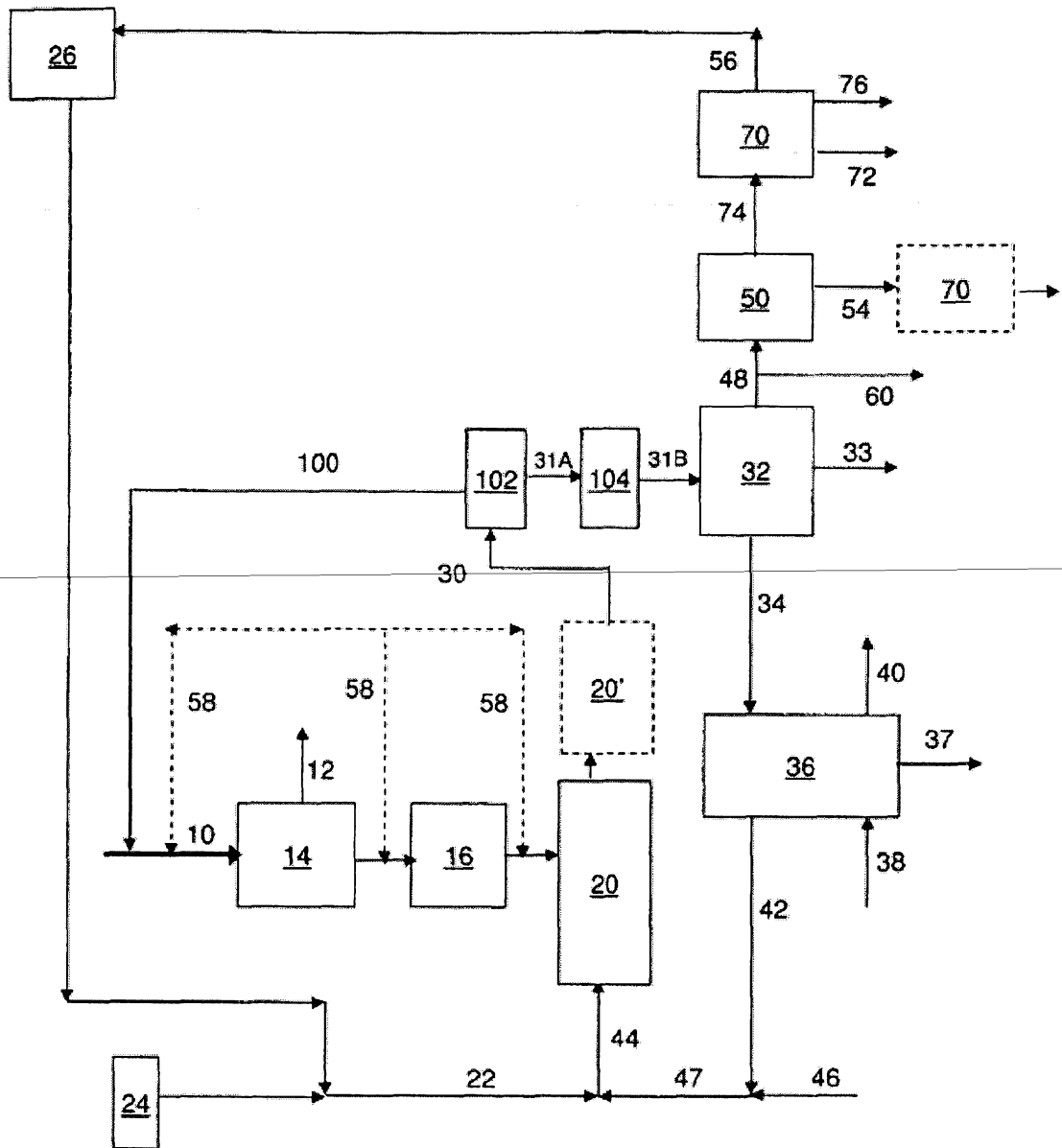


FIG. 7

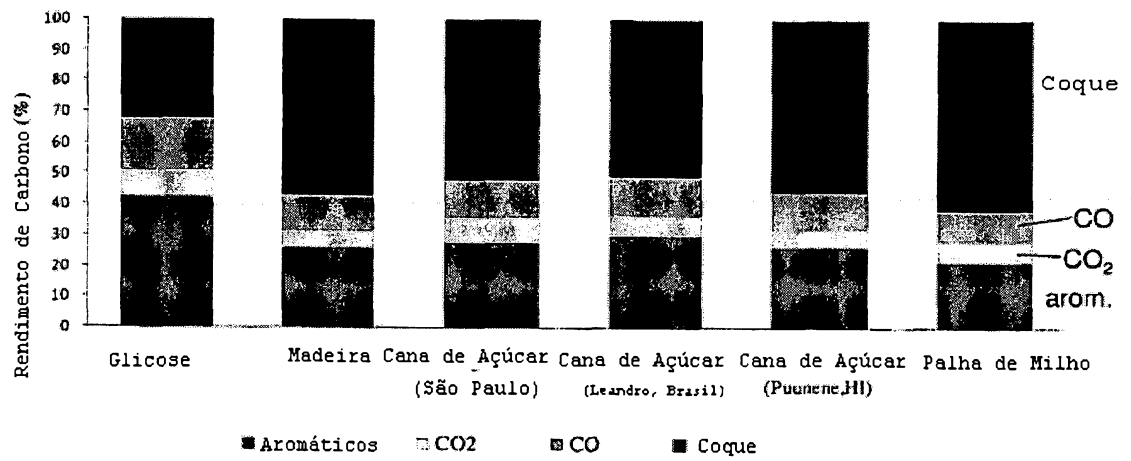


FIG. 8A

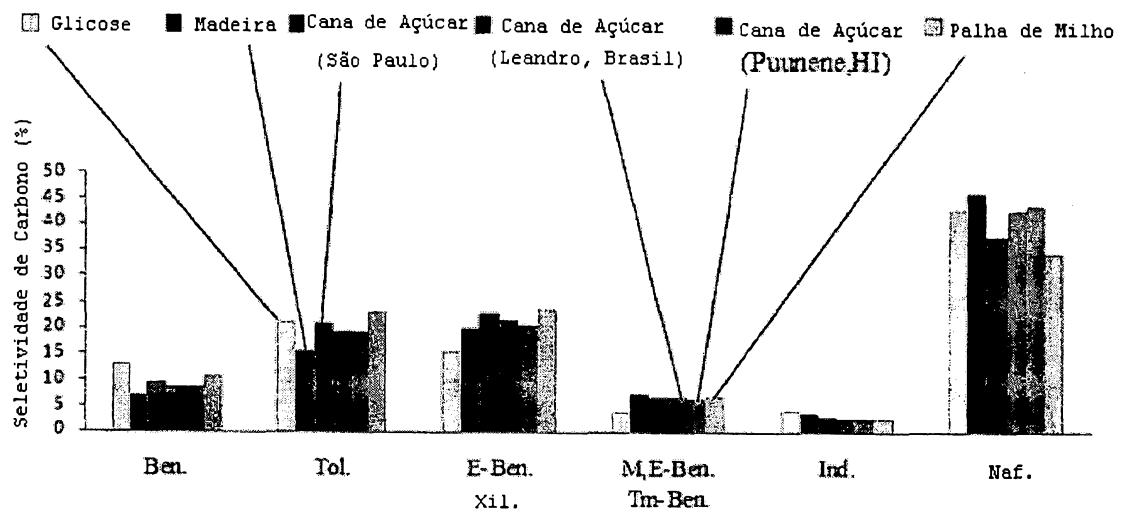


FIG. 8B

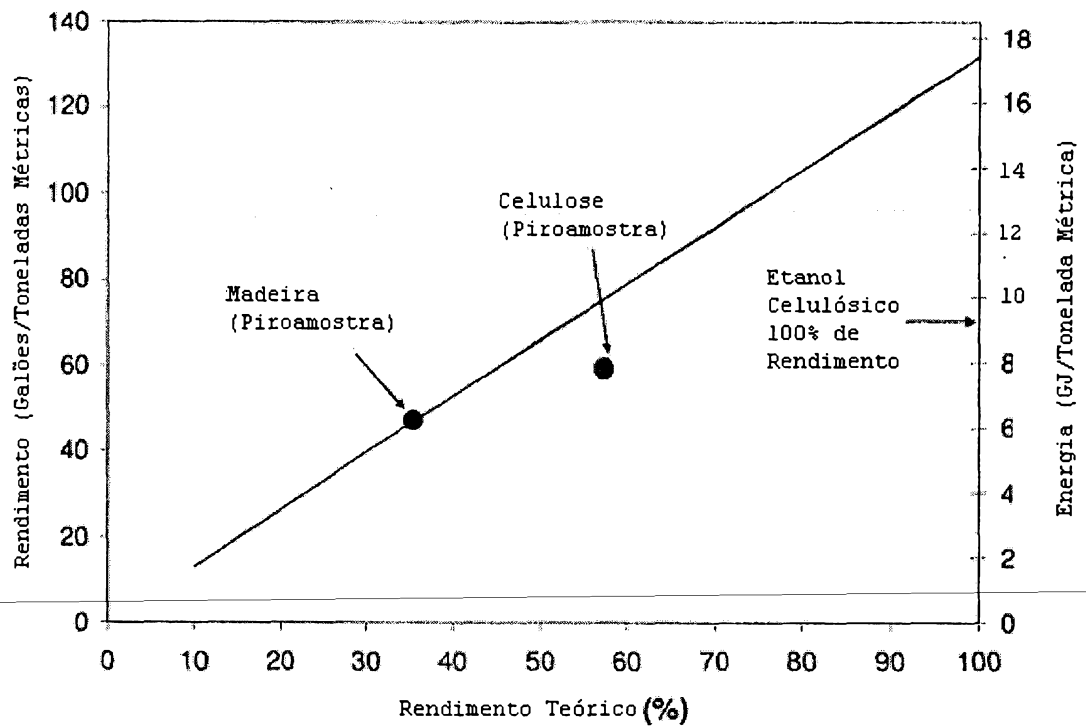


FIG. 9

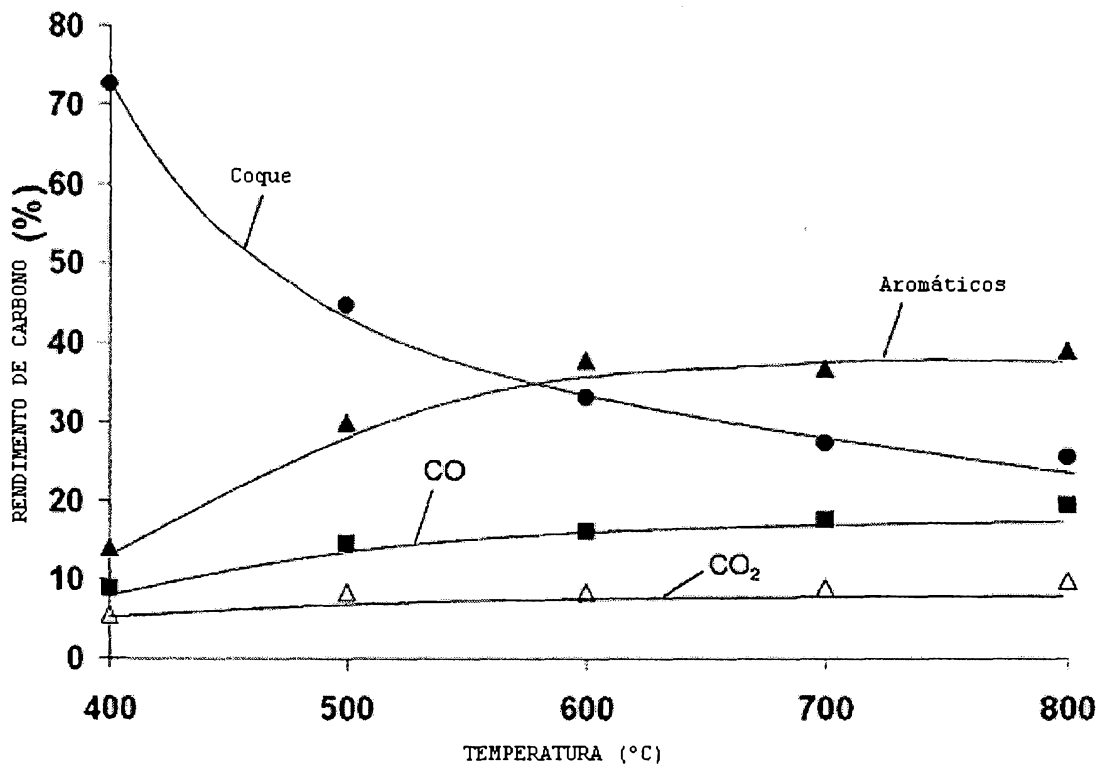


FIG. 10

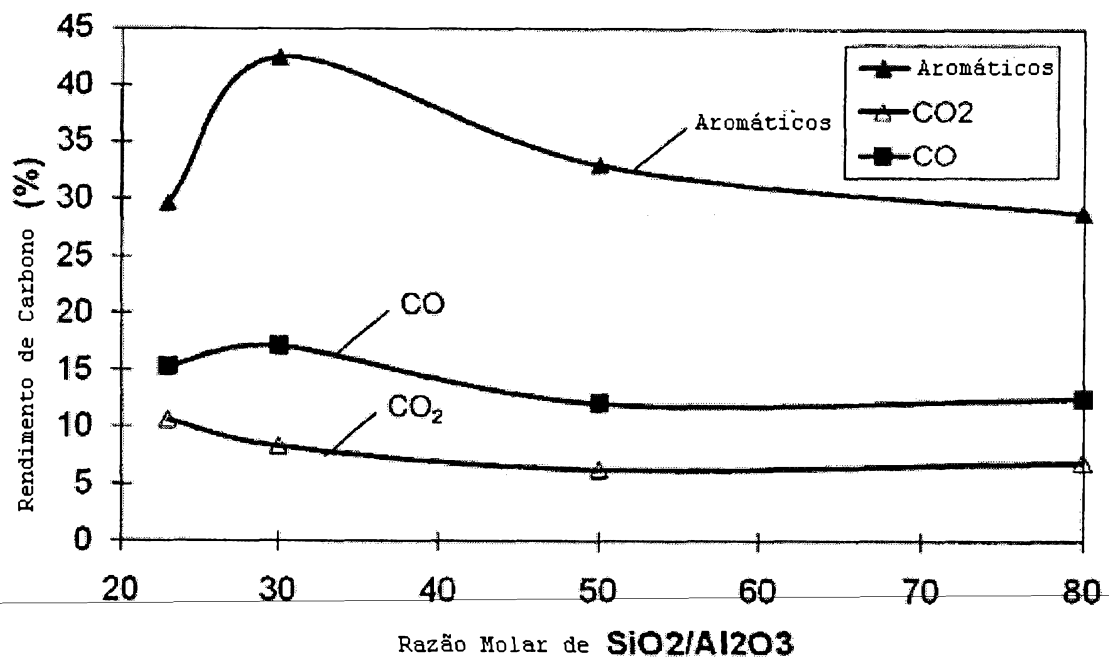


FIG. 11

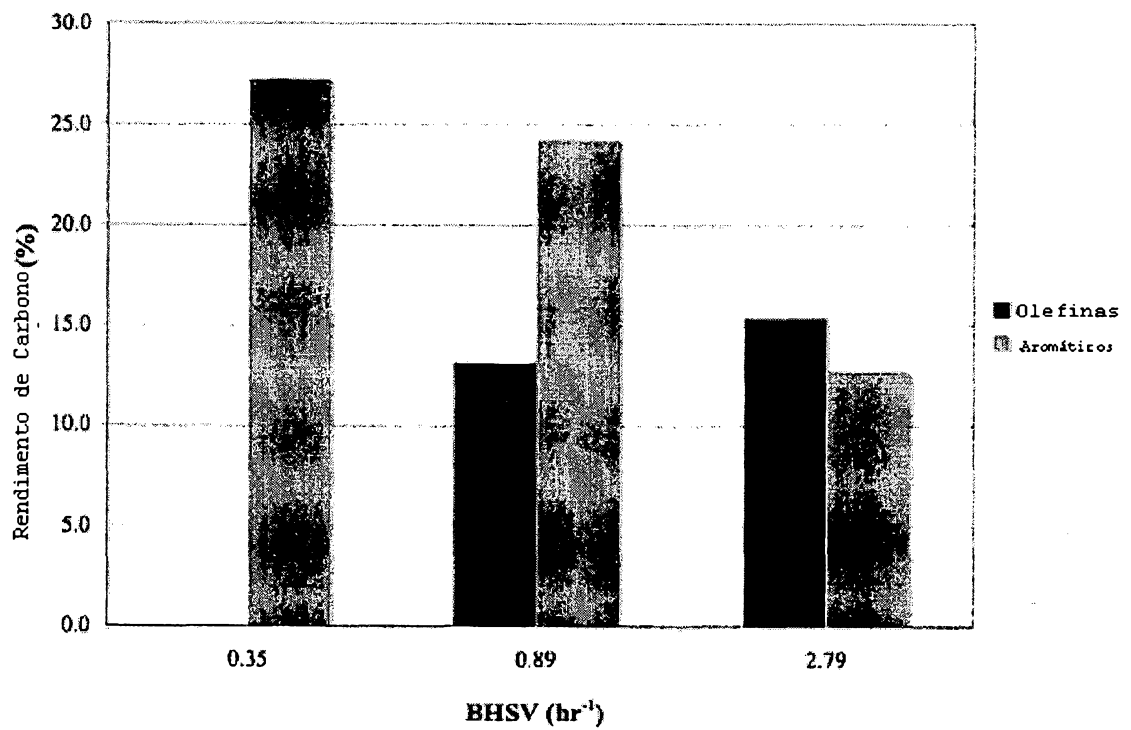


FIG. 12

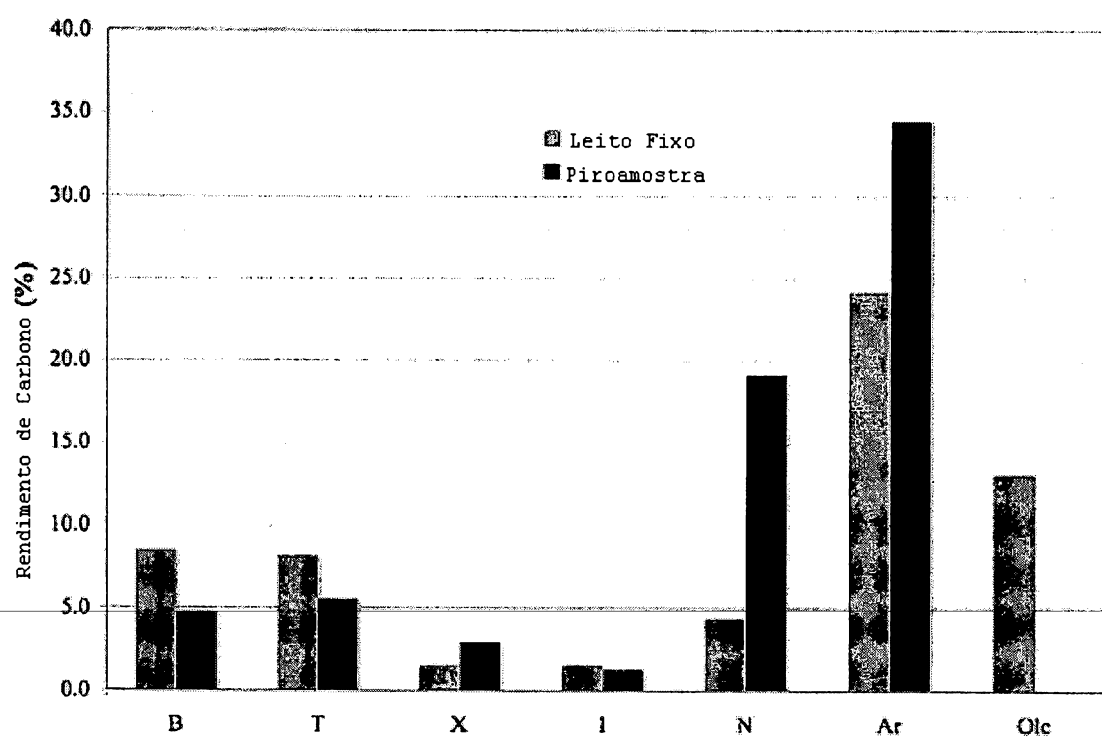


FIG. 13

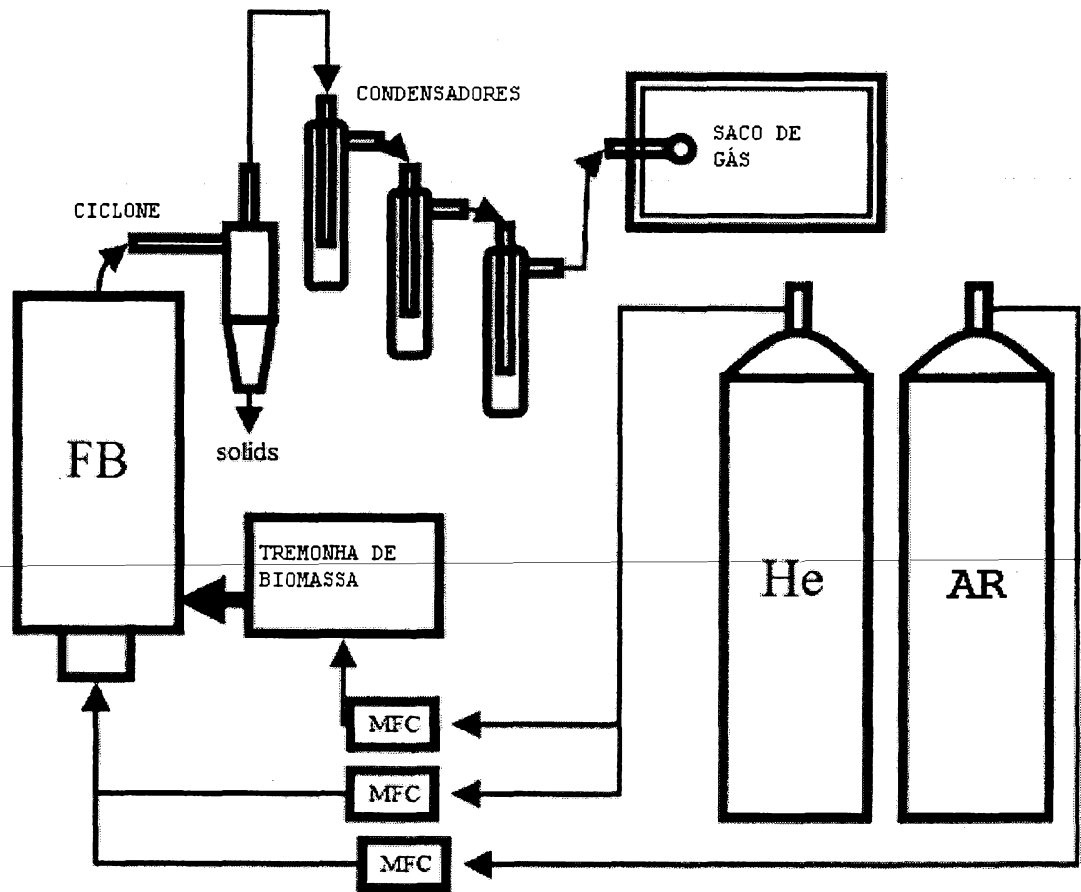


FIG. 14

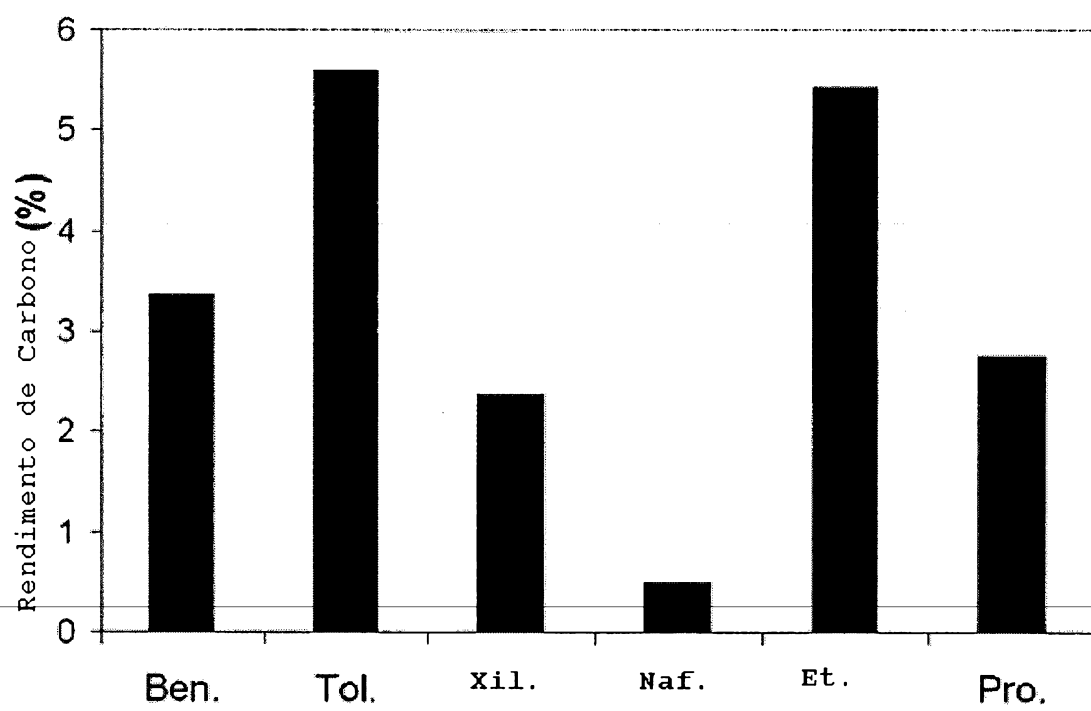


FIG. 15

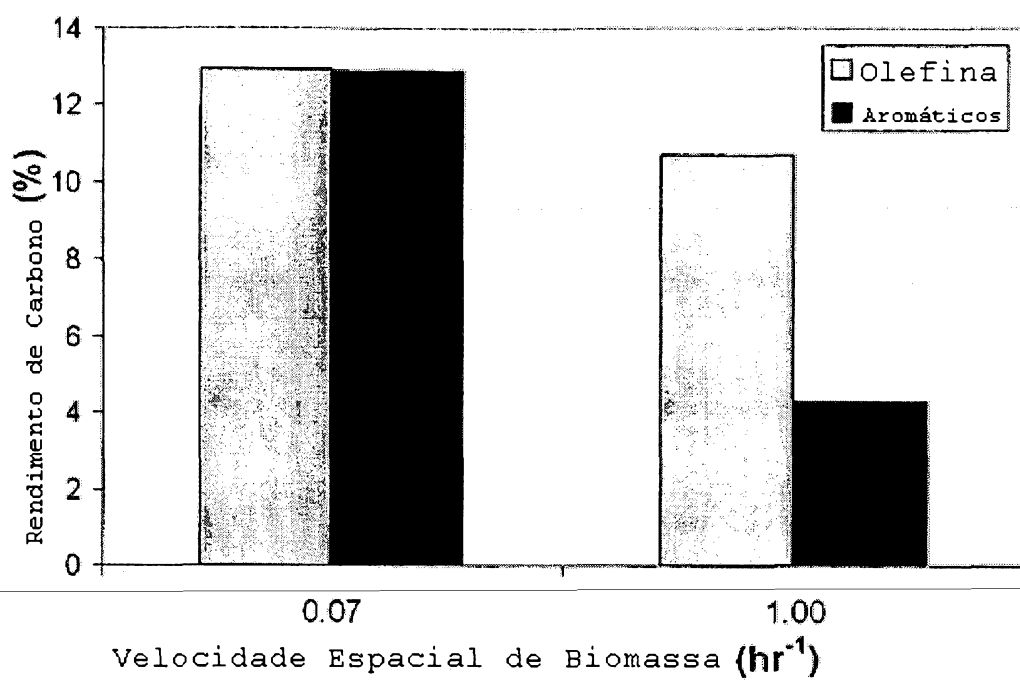


FIG. 16A

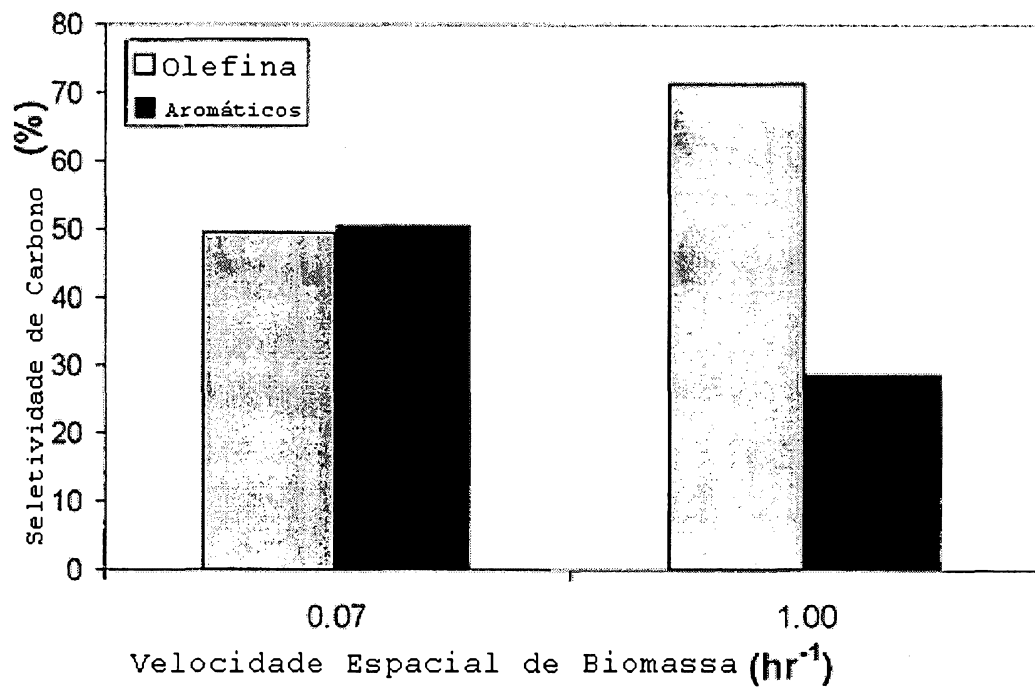


FIG. 16B

Zeólito	Raios de Norman Poro de Tamanho Ajustado (Å)
MCM-22	6.2
ZSM-23	5.9
ZSM-57	6.1
Ferrierita	6.1
SUZ-4	5.9
EU-1	6.1
ZSM-11	6.1
(S)AIPO-31	6.1
SSZ-23	6

FIG. 17

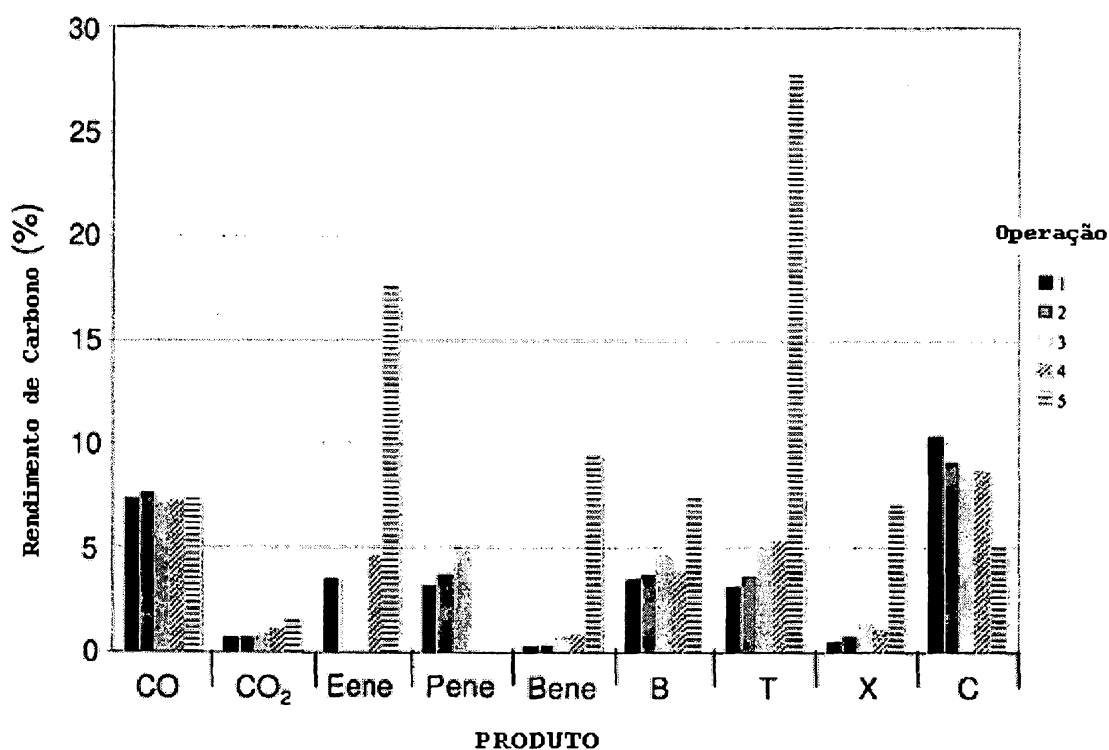


FIG. 18

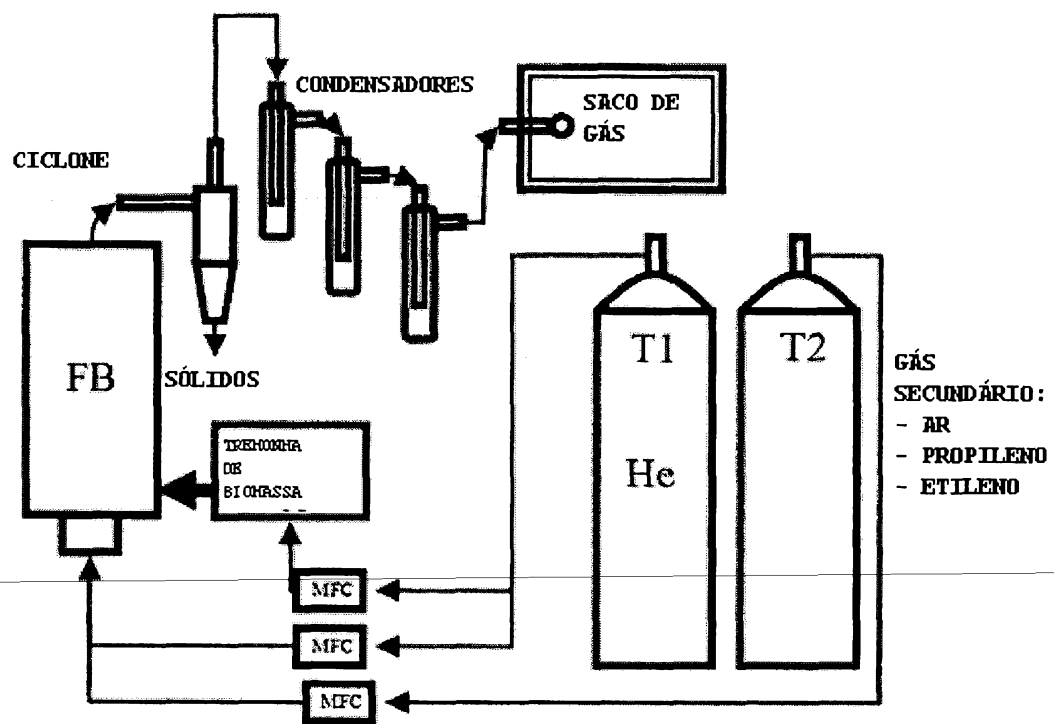


FIG. 19

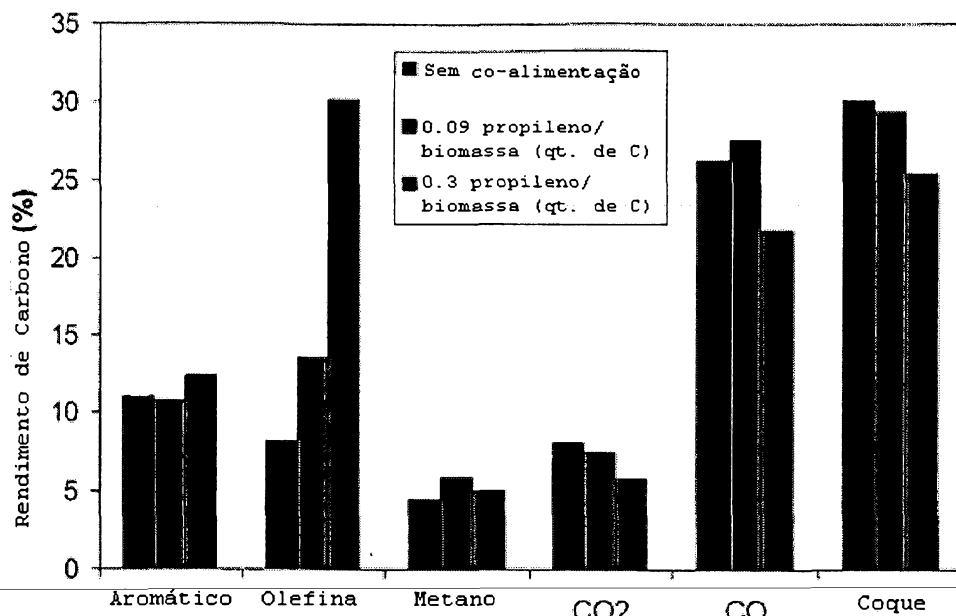


FIG. 20A

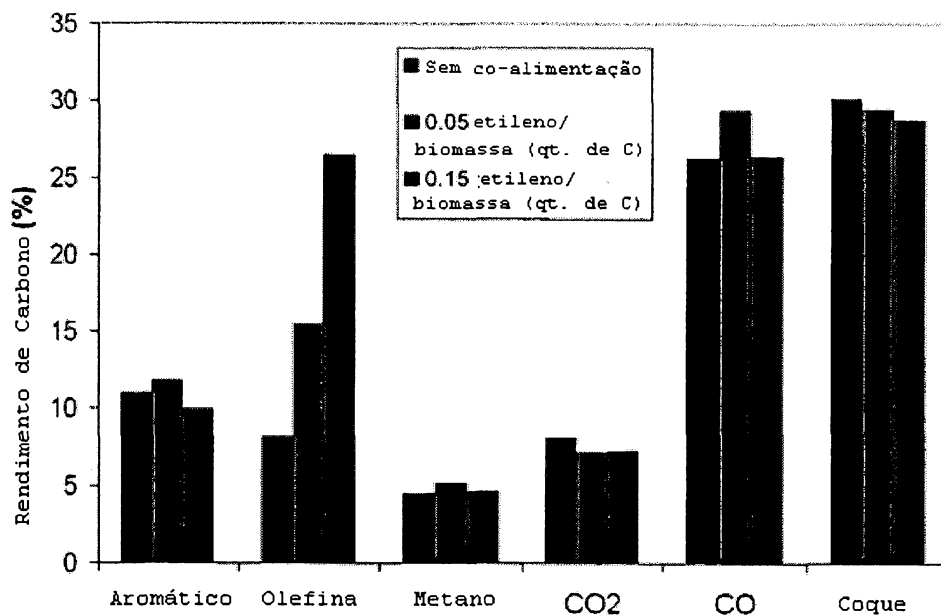


FIG. 20B

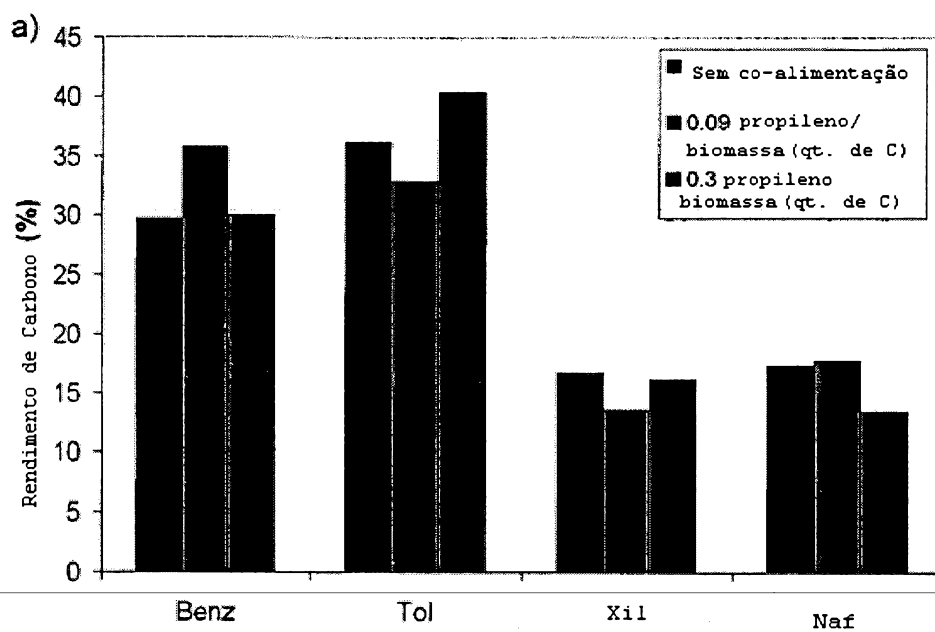


FIG. 21A

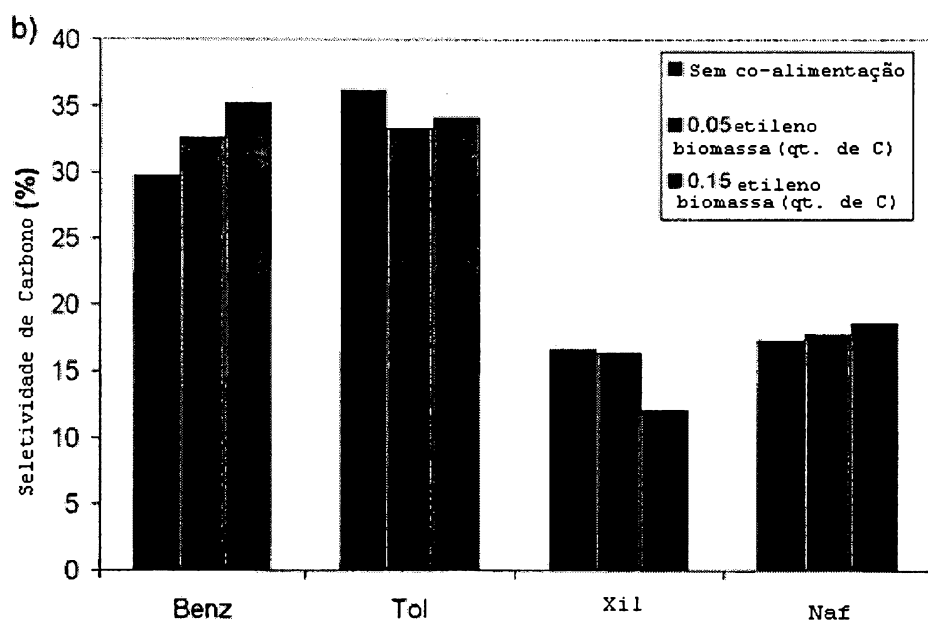


FIG. 21B

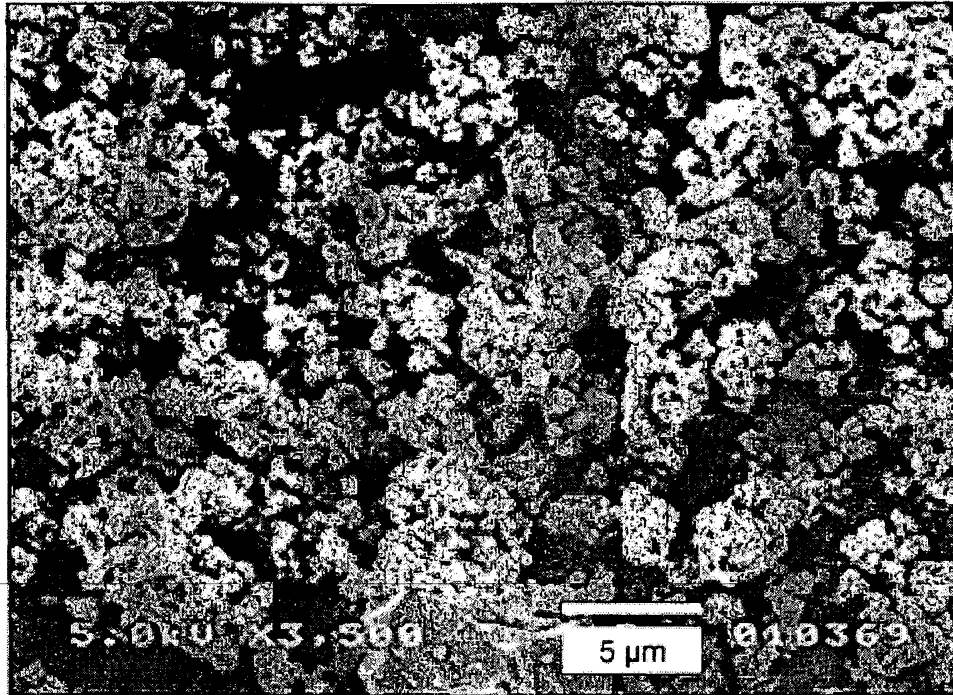


FIG. 22A

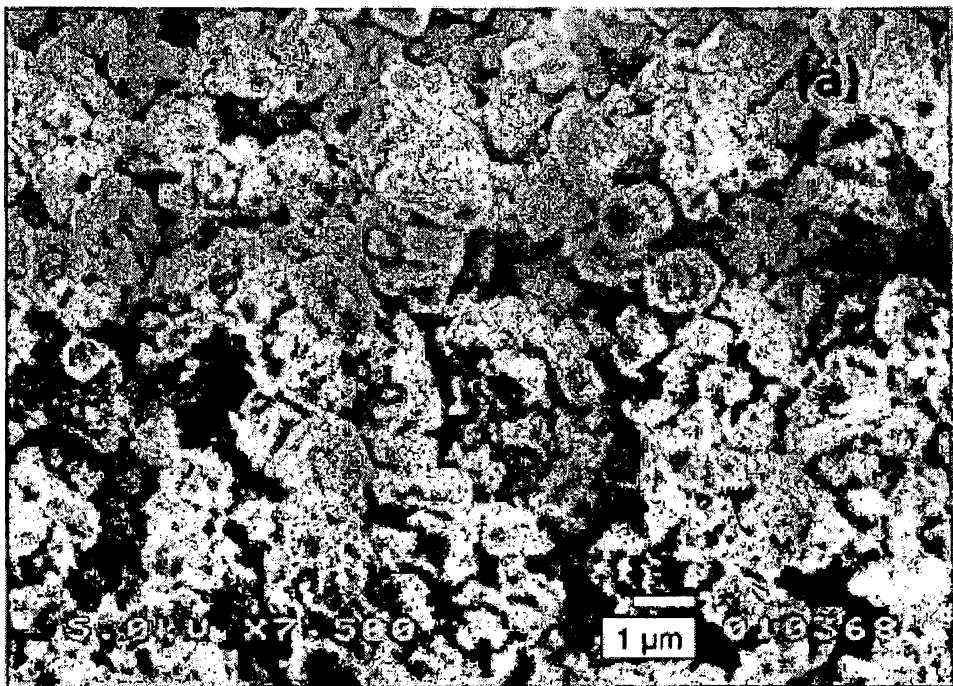


FIG. 22B

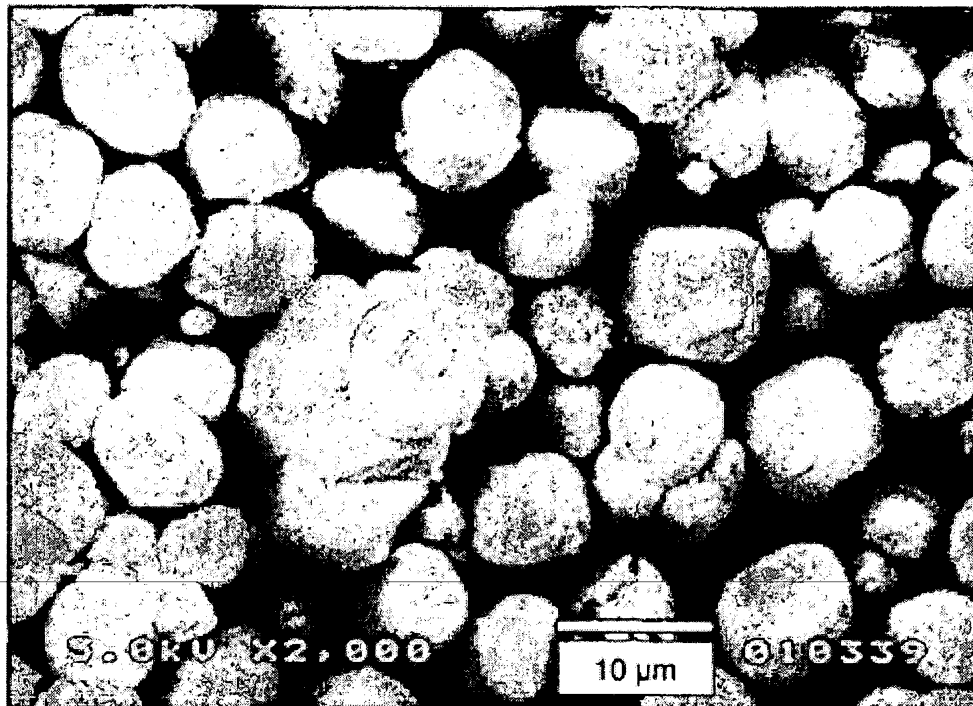


FIG. 22C

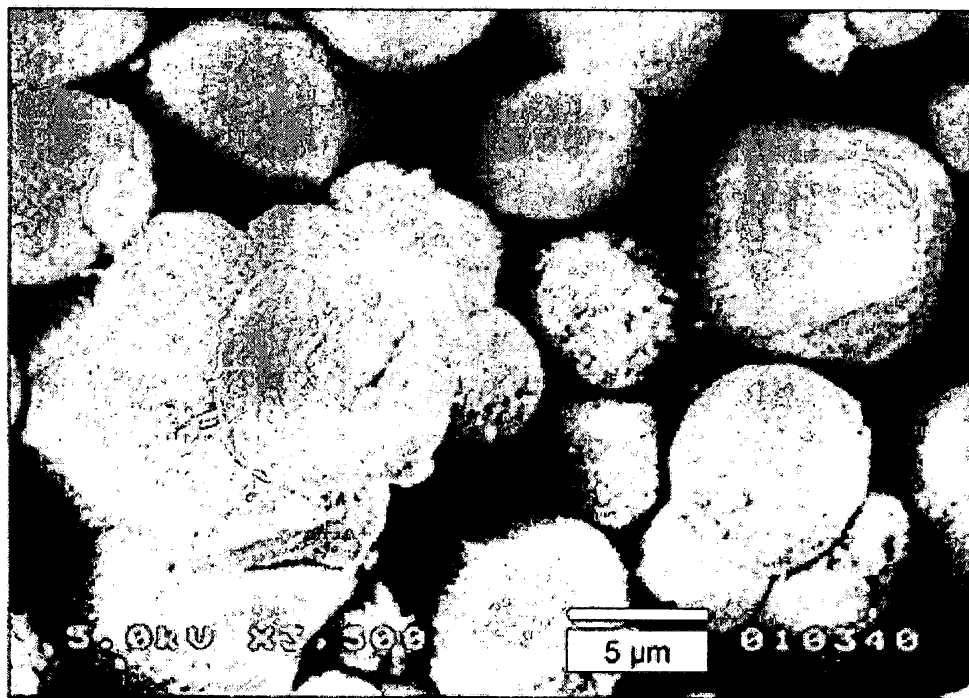


FIG. 22D

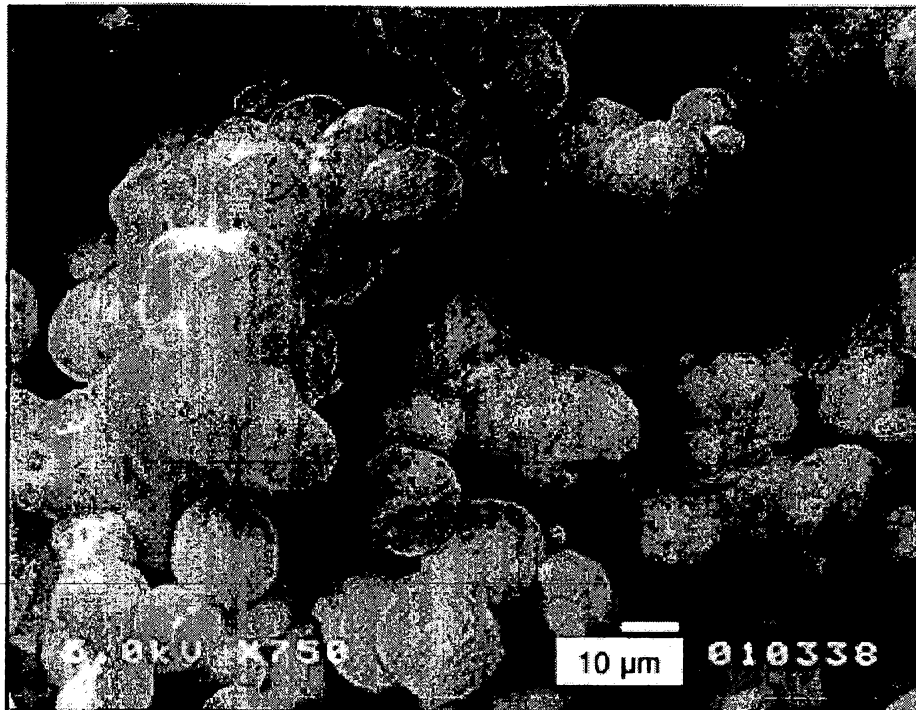


FIG. 22E

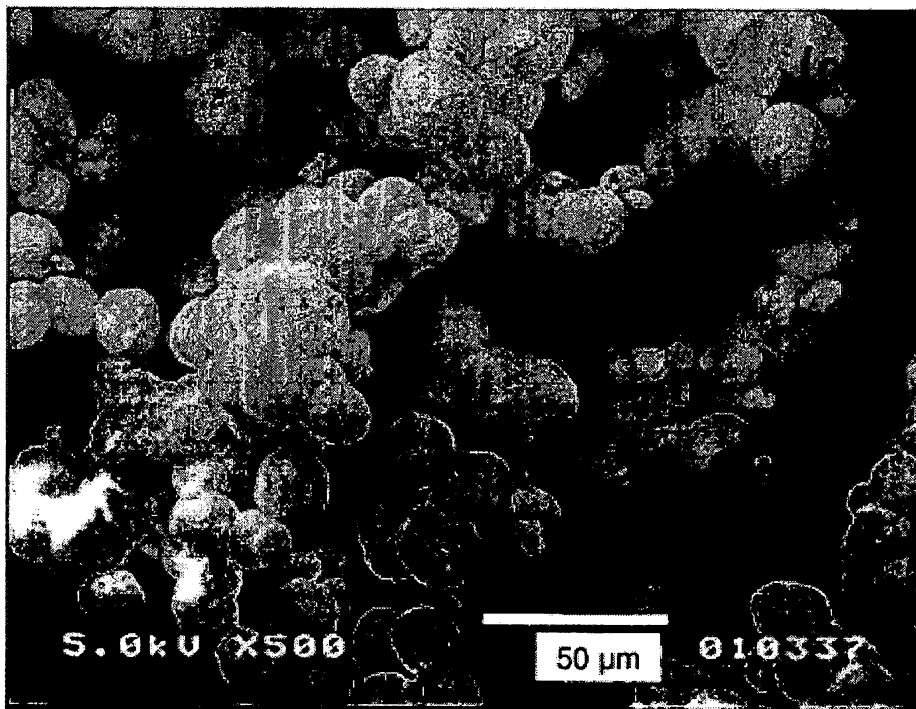


FIG. 22F

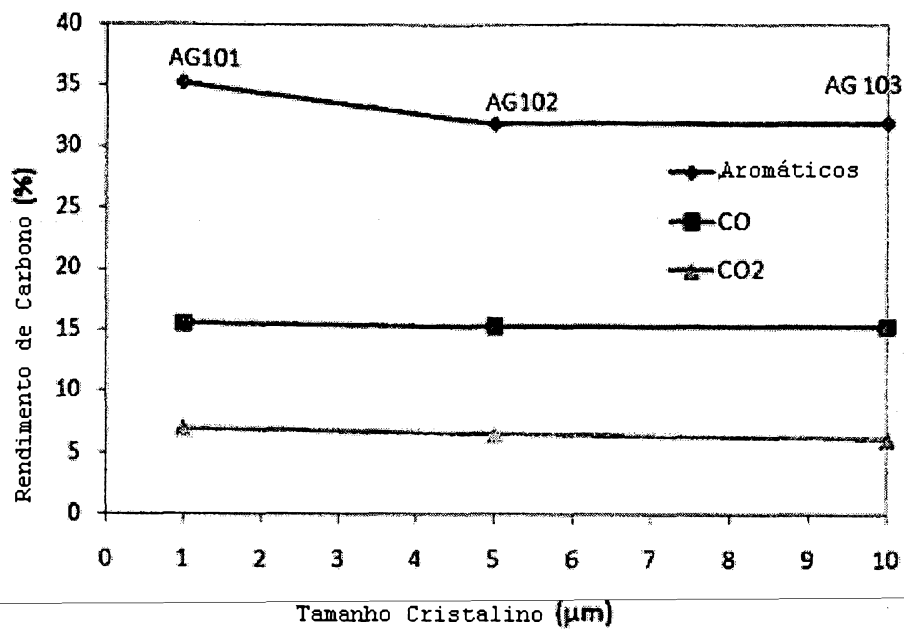


FIG. 23A

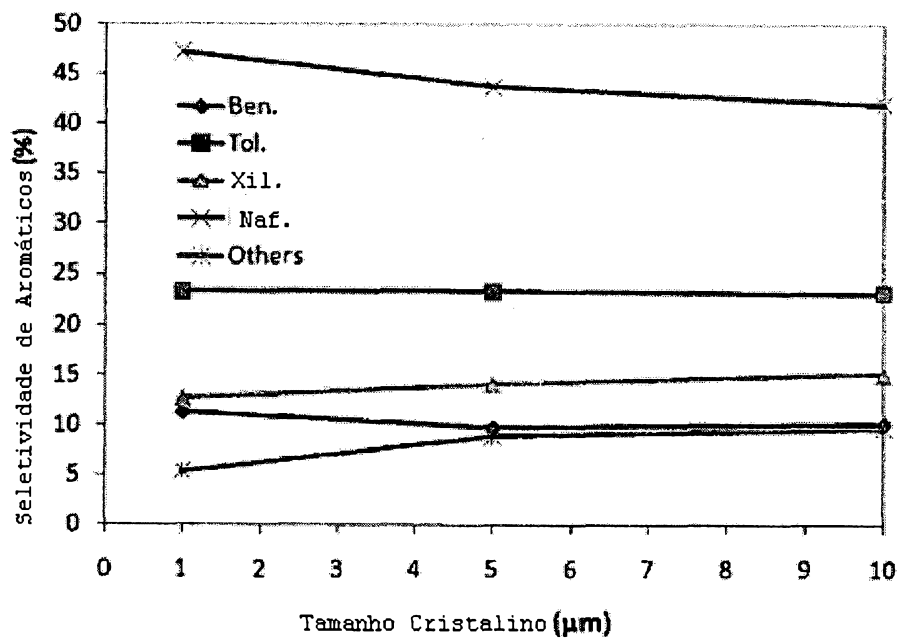


FIG. 23B

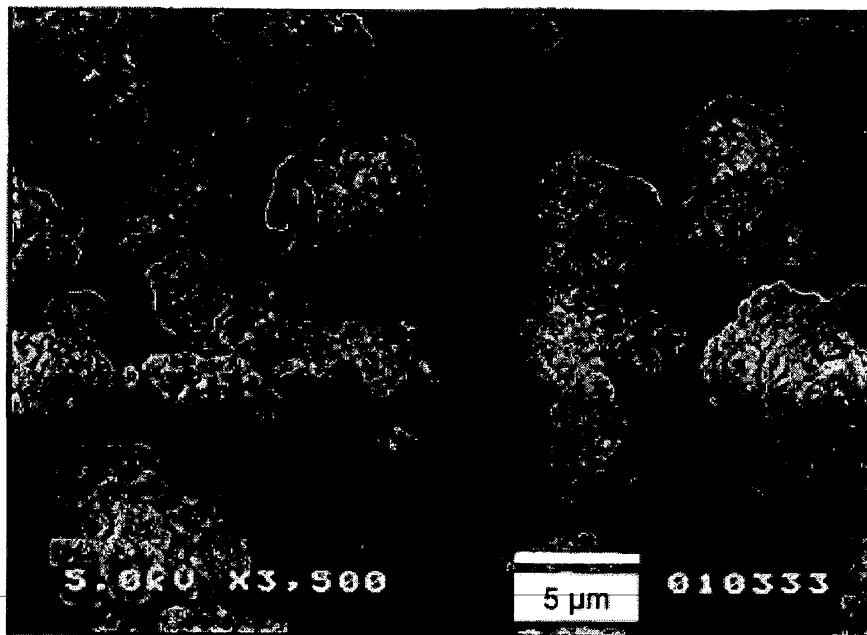


FIG. 24A

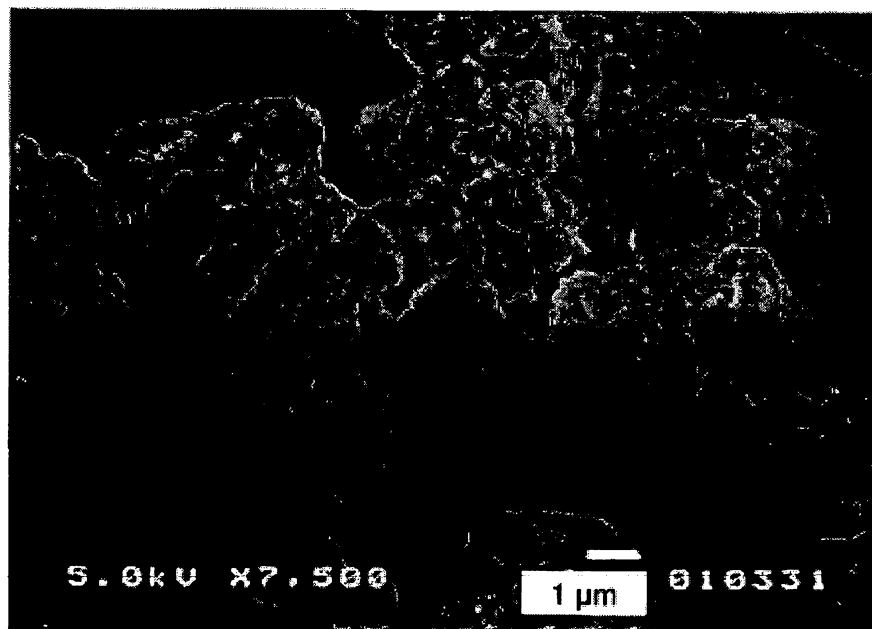


FIG. 24B

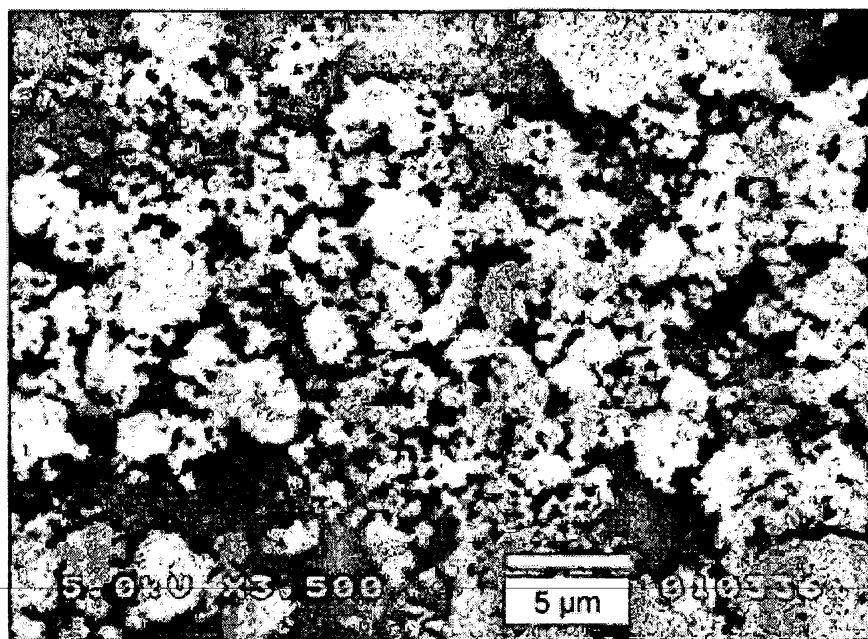


FIG. 24C

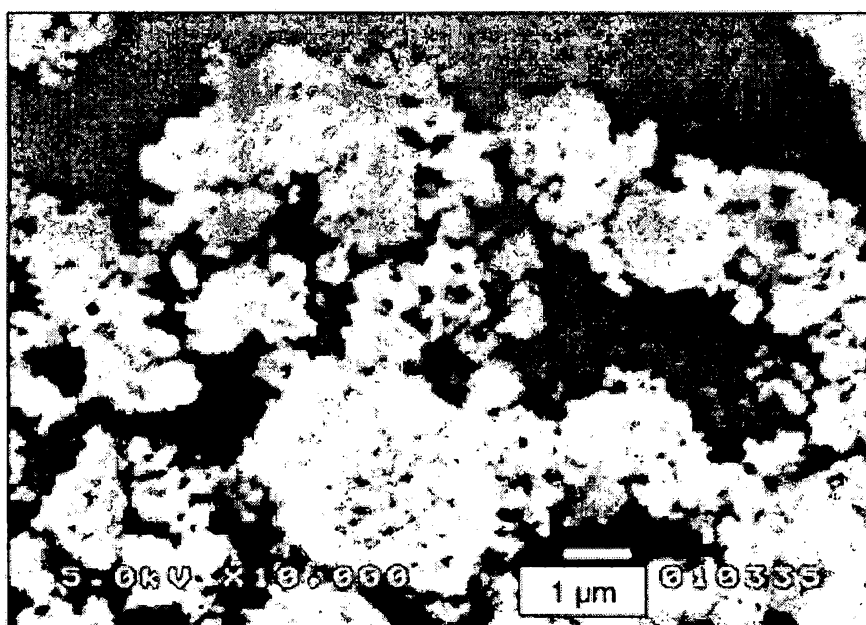


FIG. 24D

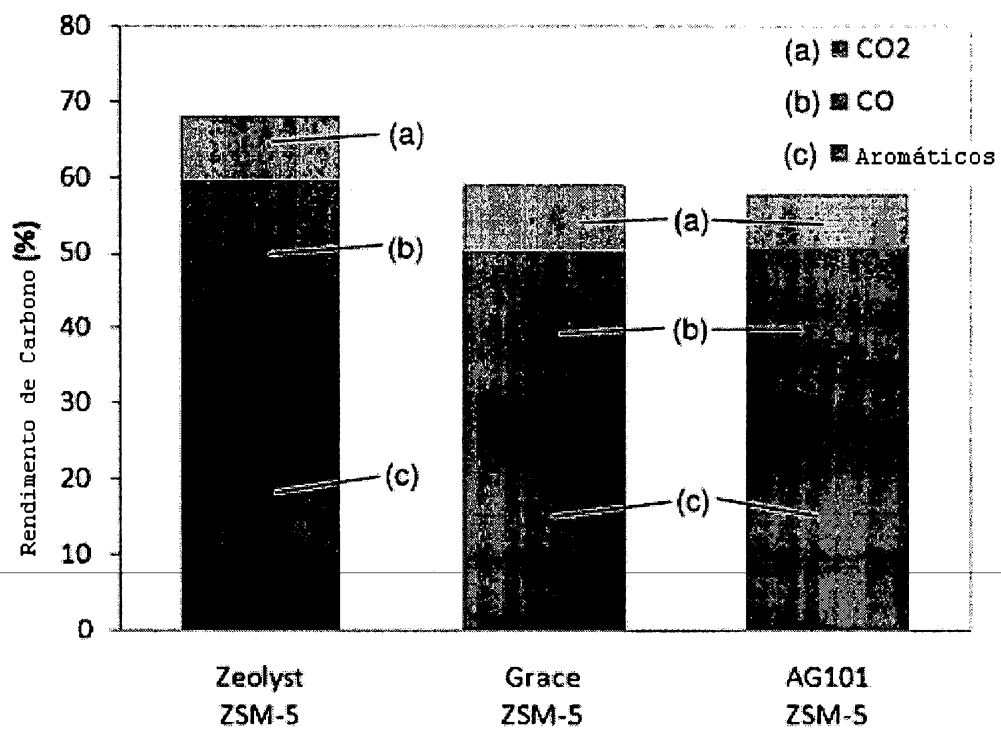


FIG. 25

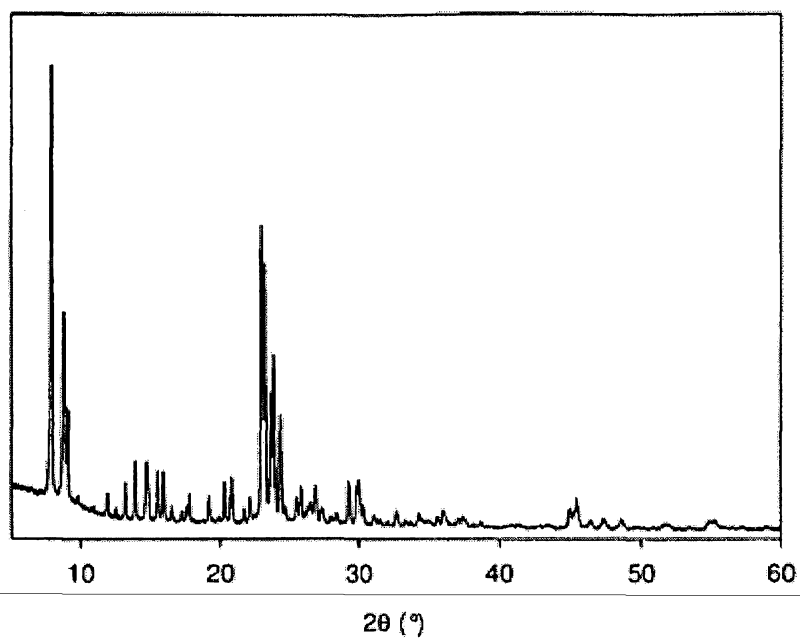


FIG. 26A

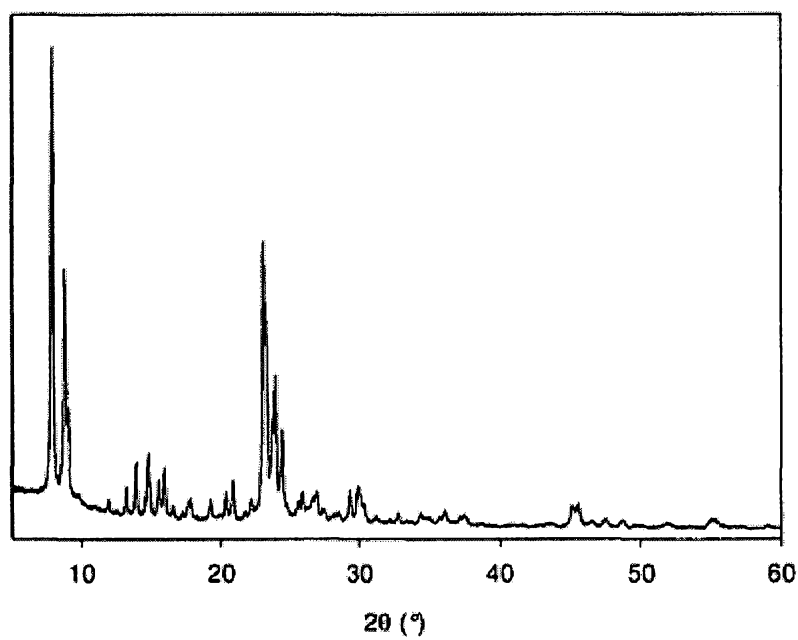


FIG. 26B

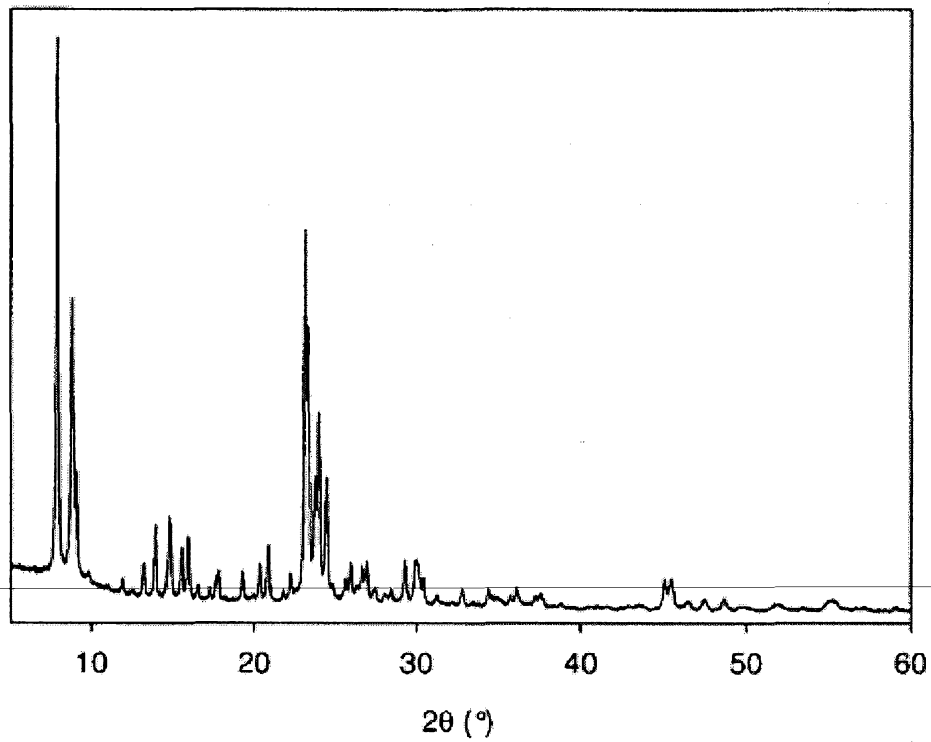


FIG. 26C

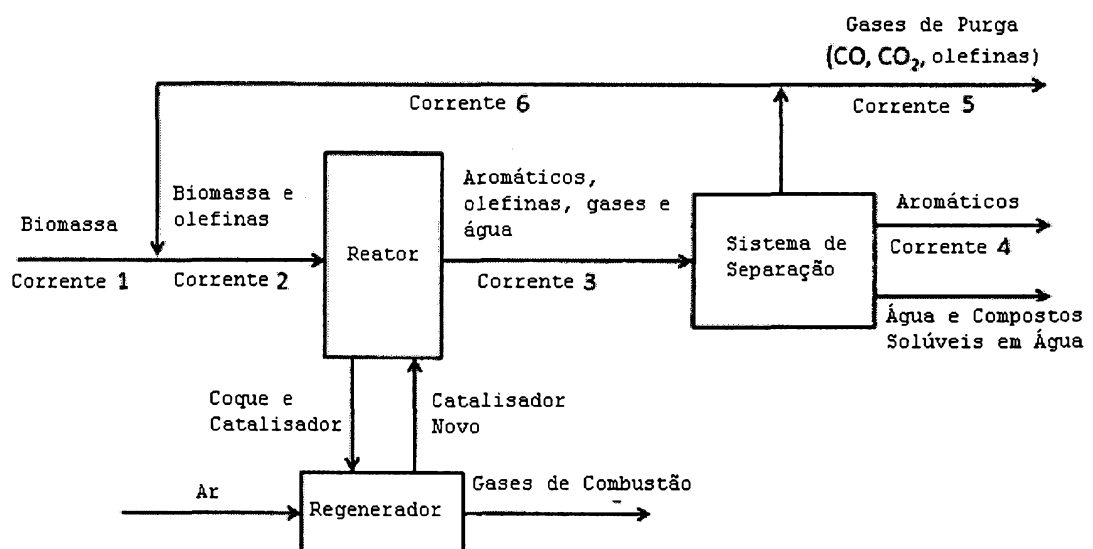


FIG. 27

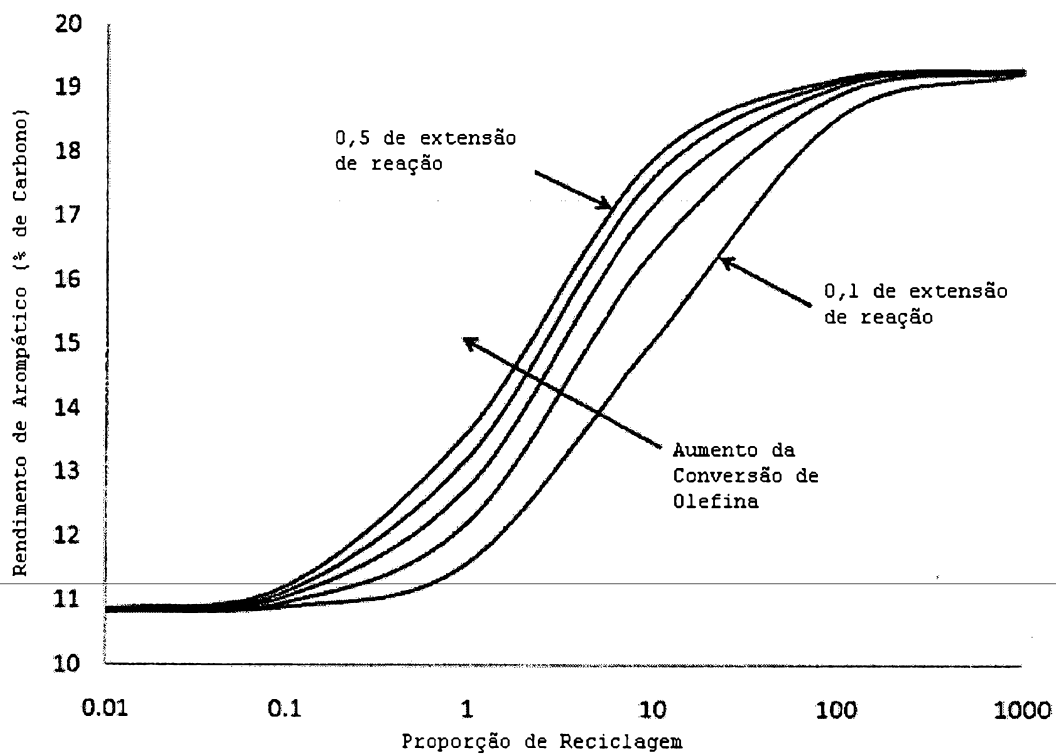


FIG. 28