



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

**(11) BR 112016017226-4 B1**



**(22) Data do Depósito: 28/01/2015**

**(45) Data de Concessão: 25/01/2022**

**(54) Título:** PROCESSO PARA PRODUZIR PRODUTOS DE HIDROCARBONETO LÍQUIDO

**(51) Int.Cl.:** C10G 45/44; C10G 3/00.

**(30) Prioridade Unionista:** 28/01/2014 EP 14152931.3.

**(73) Titular(es):** SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V..

**(72) Inventor(es):** VIKRANT NANASAHEB URADE; ALAN ANTHONY DEL PAGGIO; MADHUSUDHAN RAO PANCHAGNULA; LAXMI NARASIMHAN CHILKOOR SOUNDARARAJAN; SRIKANT GOPAL.

**(86) Pedido PCT:** PCT EP2015051709 de 28/01/2015

**(87) Publicação PCT:** WO 2015/114008 de 06/08/2015

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 25/07/2016

**(57) Resumo:** PROCESSO PARA PRODUZIR PRODUTOS DE HIDROCARBONETO LÍQUIDO A presente invenção provê um processo para produzir produtos de hidrocarboneto líquido a partir de biomassa sólida e/ou matérias-primas de refugos residuais, dito processo compreendendo as etapas de: a) hidropirolijar a matéria-prima sólida em um vaso de reator de hidropirólise, na presença de hidrogênio molecular e um ou mais catalisadores de desoxigenação, produzindo uma corrente de produto compreendendo produto de hidropirólise parcialmente desoxigenado, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CO, gases C(1) - C(3), carvão e finos de catalisador; b) remover dita carvão e finos de catalisador de dita corrente de produto; c) hidroconverter dito produto de hidropirólise parcialmente desoxigenado em um vaso de reator de hidroconversão, na presença de um ou mais catalisadores de hidroconversão e do H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e gás C(1) - C(3) gerados na etapa a), produzindo um produto de fase vapor compreendendo produto de hidrocarboneto substancialmente totalmente desoxigenado, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e gases C(1) - C(3); d) condensar o produto de fase vapor da etapa d) para prover um produto de fase líquida compreendendo hidrocarboneto líquido de C<sub>4+</sub> substancialmente totalmente desoxigenado e material aquoso e separar dito produto de fase líquida de um produto de fase gás compreendendo (...).

## “PROCESSO PARA PRODUZIR PRODUTOS DE HIDROCARBONETO LÍQUIDO”

### CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A invenção refere-se a um processo para converter uma biomassa ou material de refugo residual em um material de hidrocarboneto líquido, adequado para uso como um combustível ou como um componente de mistura de um combustível.

### FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[002] Com a crescente demanda por combustíveis de transporte líquidos, as reservas decrescentes de ‘óleo fácil’ (óleo de petróleo cru que pode ser acessado e recuperado facilmente) e as crescentes restrições às pegadas de carbono de tais combustíveis, está se tornando crescentemente importante desenvolver rotas para produzir combustíveis de transporte líquidos de biomassa em uma maneira eficiente. Tais combustíveis de transporte líquidos, produzidos de biomassa, são às vezes também referidos como biocombustíveis. A biomassa oferece uma fonte de carbono renovável. Portanto, quando empregando tais biocombustíveis, pode ser possível obterem-se mais emissões de CO<sub>2</sub> sustentáveis através de combustíveis derivados de petróleo.

[003] Um método eficiente, autocontido, para processar biomassa em combustíveis líquidos de alta qualidade, é descrito em WO 2010/117437 A1, no nome de Gas Technology Institute. Dito método inclui as etapas de a) hidropirolijar biomassa em um vaso de reator de hidropirólise contendo hidrogênio molecular e um catalisador de desoxigenação, produzindo-se uma mistura de gases leves contendo predominantemente CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO e gás C<sub>1</sub> – C<sub>3</sub>, vapores contendo produtos parcialmente desoxigenados de hidropirólise, carvão, cinzas e finos de catalisador de desoxigenação; b) remover dito carvão, cinza e finos de catalisador de ditos gases e vapores leves contendo parcialmente produtos desoxigenados de hidropirólise; c) processar os

vapores contendo parcialmente produtos desoxigenados de hidropirólise em um vaso de reator de hidroconversão, usando-se um catalisador de hidroconversão, na presença dos gases H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO e C<sub>1</sub> – C<sub>3</sub> gerados na etapa a), produzir um hidrocarboneto líquido substancialmente totalmente desoxigenado e uma mistura gasosa compreendendo CO, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e gases hidrocarbonados leves (C<sub>1</sub> – C<sub>3</sub>); reformar por vapor uma parte de dita mistura gasosa C<sub>1</sub> – C<sub>3</sub> e deslocar o gás-de-água do CO, produzindo hidrogênio molecular; e e) introduzir dito hidrogênio molecular em dito vaso de reator para hidropirolisar dita biomassa, em que as etapas a) e c) são operadas em condições sob as quais cerca de 30 – 70% de oxigênio de dita biomassa são convertidos em H<sub>2</sub>O e cerca de 30 – 70% de dito oxigênio são convertidos em CO e CO<sub>2</sub>. O hidrogênio reformado pode então ser usado em dito processo como a fonte de hidrogênio da etapa a).

[004] O produto do processo de WO 2010/117437 pode então ser ainda separado para produzir combustível diesel, gasolina ou misturar componentes para gasolina e combustível diesel.

[005] Diferentes especificações para gasolina e combustível diesel são necessárias em diferentes locais. Material não satisfazendo estas especificações pode ser usado como um componente de mistura de um combustível ou pode necessitar ter sua qualidade elevada, a fim de ser usado como um componente de mistura ou como o próprio combustível.

[006] Matérias-primas sólidas, tais como matérias-primas contendo plásticos refugos e matéria-prima de alimentação de biomassa contendo lignocelulose (por exemplo, biomassa de madeira, resíduos agrícolas, resíduos dos produtos de madeira e indústrias de polpa e papel e refugos sólidos municipais selecionados, contendo plásticos refugos e/ou material lignocelulósico), são importantes matérias-primas para biomassa para processos de combustível, devido a sua disponibilidade em uma larga escala. A lignocelulose compreende uma mistura de lignina, celulose e hemicelulose

em qualquer proporção e usualmente também contém cinza e umidade.

[007] Produtos de hidrocarboneto líquido, formados por hidropirólise e hidroconversão de lignocelulose e matérias-primas contendo plásticos-refugos não podem satisfazer as especificações requeridas para produtos da faixa de diesel e gasolina em um número de locais. Por exemplo, tal material pode ter distribuição indesejável de várias classes ou moléculas hidrocarbonadas (aromáticos, parafinas e naftenos) resultando, por exemplo, em gasolina pobre em número de octanas e produto diesel pobre em números de cetanos. Seria, portanto, desejável prover-se um processo aperfeiçoado para a conversão de biomassa contendo lignocelulose em produtos de hidrocarboneto líquido, em que ditos produtos de hidrocarboneto líquido atendem as especificações da gasolina e/ou diesel em um ou mais locais do mundo.

## SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[008] Portanto, a presente invenção provê um processo para produzir produtos de hidrocarboneto líquido a partir de biomassa sólida e/ou matérias-primas de refugo residual, dito processo compreendendo as etapas de:

a) hidropirolisar a matéria-prima sólida em um vaso de reator de hidropirólise, na presença de hidrogênio molecular e um ou mais catalisadores de desoxigenação, produzindo uma corrente de produto compreendendo produto de hidropirólise parcialmente desoxigenado, gases

$H_2O$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $C_1 - C_3$ , carvão vegetal e finos de catalisador;

b) remover dito carvão vegetal e finos de catalisador de dita corrente de produto;

c) hidroconverter dito produto de hidropirólise parcialmente desoxigenado em um vaso de reator de hidroconversão, na presença de um ou mais catalisadores de hidroconversão e do gás de  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$  e  $C_1 - C_3$  gerados na etapa a), produzir um produto de fase vapor compreendendo substancialmente produto de hidrocarboneto totalmente desoxigenado, e gases

$\text{H}_2\text{O}$ , CO,  $\text{CO}_2$  e  $\text{C}_1 - \text{C}_3$ ;

d) condensar o produto de fase vapor da etapa d) para prover um produto de fase líquida compreendendo substancialmente hidrocarboneto líquido de C4+ totalmente desoxigenado e material aquoso e separar dito produto de fase líquida de um produto de fase gasosa compreendendo gases  $\text{H}_2$ , CO,  $\text{CO}_2$  e  $\text{C}_1 - \text{C}_3$ .

e) remover o material aquoso do hidrocarboneto líquido de C4+ substancialmente totalmente desoxigenado; e

f) hidroprocessar pelo menos uma parte do hidrocarboneto líquido de C4+ substancialmente totalmente desoxigenado em um vaso de reator de hidroprocessamento, na presença de hidrogênio e um ou mais catalisadores de hidroprocessamento, cada catalisador de hidroprocessamento compreendendo pelo menos um metal reduzido em um suporte sólido, a fim de prover uma corrente de hidrocarboneto líquido com sua qualidade elevada.

#### BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[009] A Fig. 1 mostra uma representação de uma modalidade da descrição da técnica anterior do WO 2010/117437.

[0010] As Figs. 2 a 5 mostram representações de modalidades não limitantes do processo da invenção.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0011] Os presentes inventores constataram surpreendentemente que os combustíveis hidrocarbonados líquidos, com melhoradas especificações, podem ser obtidos de matérias-primas compreendendo biomassa e/ou plásticos refugos em um processo eficiente, compreendendo submeter ditas matéria-prima a etapas de hidropirólise e hidroconversão, separar um produto de hidrocarboneto de C4+ líquido e submeter pelo menos uma parte de dito produto de hidrocarboneto de C4+ líquido em uma etapa de hidroprocessamento, na presença de um ou mais catalisadores, compreendendo um metal reduzido em um suporte sólido.

[0012] Na primeira etapa do processo inventivo, uma matéria-prima sólida, compreendendo lignocelulose e/ou plásticos refugos e hidrogênio molecular, é introduzido em um vaso de reator contendo um catalisador de desoxigenação, em cujo vaso a biomassa sofre hidropirólise, produzindo uma saída compreendendo carvão, produtos de hidropirólise parcialmente desoxigenados, gases leves (gases C<sub>1</sub> – C<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>) e finos de catalisador. Embora qualquer tipo de reator adequado para hidropirólise possa ser empregado, o tipo preferido de reator é um reator de leito fluidizado borbulhante. A velocidade de fluidização, tamanho do catalisador e densidade de massa e tamanho da biomassa e densidade de massa são escolhidos de modo que o catalisador permaneça no leito fluidizado borbulhante, enquanto o carvão produzido é arrastado para fora do reator. A etapa de hidropirólise emprega um rápido aumento de calor da alimentação de biomassa, de modo que o tempo de permanência dos vapores de pirólise no vaso reator é preferivelmente menor do que cerca de 1 minuto, mais preferivelmente menor do que 30 segundos e muitíssimo preferivelmente menor do que 10 segundos.

[0013] A matéria-prima sólida do processo inventivo compreende uma matéria-prima de refugo residual e/ou uma matéria-prima de biomassa contendo qualquer combinação de um de lignina, material lignocelulósico, celulósico e/ou hemicelulósico. O material lignocelulósico compreende uma mistura de lignina, celulose e hemicelulose em qualquer proporção e usualmente também contém cinza e umidade. Tal material é tipicamente mais difícil de converter em produtos de hidrocarboneto líquido fungíveis do que material celulósico e hemicelulósico. É uma vantagem do presente processo que ele possa ser usado para biomassa contendo lignocelulose. Portanto, a matéria-prima de biomassa sólida usado no processo inventivo preferivelmente contém material lignocelulósico. Biomassa contendo lignocelulose adequada inclui biomassa de madeira e produtos agrícolas e produtos florestais e resíduos (cultivos de energia de colheita integral,

madeira redonda, retalhos de floresta, bambu, serragem, bagaço, topos e refugos de cana de açúcar, talos de algodão, palha de milho, espiga de milho, talos de mamona, colheita inteira de jatrofa, aparas de jatrofa, tortas desoleadas de palma, castor e jatrofa, cascas de coco, resíduos derivados de produção de castanha comestível e suas misturas, e refugos sólidos municipais contendo material lignocelulósico. O refugo sólido municipal pode compreender qualquer combinação de material lignocelulósico (aparas de quintal, madeira tratada por pressão, tal como postes de cerca, madeira compensada), papel e papelão descartados e plásticos refugos, juntamente com refratários tais como vidro, metal. Antes do uso no processo desta invenção, os refugos de sólido municipal podem ser opcionalmente convertidos em pelotas ou forma de briquete, tais pelotas ou briquetes são comumente referidos como Refuse Derived Fuel (Combustível Derivado de Refugo) na indústria. Certas matérias-primas (tais como algas e Lemna) podem também conter proteína e lipídeos, além de lignocelulose. Matérias-primas de refugo residual são aqueles compreendendo principalmente refugos de plástico. Em uma modalidade preferida da invenção, biomassa de madeira, preferivelmente madeira, é usada como a fonte da biomassa.

[0014] A matéria-prima sólida, utilizada no processo desta invenção, pode ser provida para o vaso de reator de hidropirólise na forma de partículas de biomassa soltas tendo uma maior parte de partículas preferivelmente menores do que cerca de 3,5 mm de tamanho ou na forma de uma pasta fluida de biomassa/líquido. Entretanto, será observado por aqueles versados na técnica que a alimentação de biomassa pode ser pré-tratada ou de outro modo processada em uma maneira de modo que maiores tamanhos de partícula podem ser acomodados. Meio adequado para introduzir a alimentação de biomassa dentro do vaso reator de hidropirólise incluem, mas não são limitados a um trado, corrente de movimento rápido (maior do que cerca de 5 m/s) de gás carreador (tal como gases inertes e H<sub>2</sub>), e bombas de constante

deslocamento, rotores, ou bombas de turbina. Na modalidade mais preferida da invenção, um sistema de duplo-parafuso compreendendo um parafuso lento para medir a biomassa, seguido por um parafuso rápido para empurrar a biomassa para dentro do reator, sem provocar torrefação no recinto de parafuso, é usado para dosagem da biomassa. Um fluxo de gás inerte ou hidrogênio é mantido através do parafuso rápido para reduzir mais o tempo de permanência da biomassa no recinto de parafuso rápido.

[0015] A hidropirólise é adequadamente realizada no vaso reator de hidropirólise em uma temperatura na faixa de 350°C a 600°C e uma pressão na faixa de 0,50 MPa a 7,50 MPa. A taxa de aquecimento é preferivelmente maior do que cerca de 100 W/m<sup>2</sup>. A velocidade espacial horária ponderal (VEHP) em g (biomassa)/ g (catalisador) / h para esta etapa é adequadamente na faixa de 0,2 h<sup>-1</sup> a 10 h<sup>-1</sup>, preferivelmente na faixa de 0,3 h<sup>-1</sup> a 3 h<sup>-1</sup>.

[0016] A etapa de hidropirólise desta invenção opera em uma temperatura mais quente do que é típico dos processos de hidroprocessamento convencionais, familiares para aqueles versados no estado da técnica de hidrotratamento e hidrocraqueamento de frações derivadas do petróleo, como resultado do que a biomassa é rapidamente desvolatilizada. Assim, a etapa requer um catalisador ativo para estabilizar os vapores de hidropirólise, porém não tão ativo que rapidamente coqueifique.

[0017] Os tamanhos das partículas de catalisadores, para uso em um reator convencional na etapa de hidropirólise, são preferivelmente na faixa de 0,3 mm a 4,0 mm, mais preferivelmente na faixa de 0,6 mm a 3,0 mm e muitíssimo preferivelmente na faixa de 1 mm a 2,4 mm.

[0018] Qualquer catalisador de desoxigenação adequado para uso na faixa de temperatura deste processo pode ser empregado na etapa de hidropirólise. Preferivelmente, o catalisador é selecionado de catalisadores sulfetados, compreendendo um ou mais metais do grupo consistindo em níquel, cobalto, molibdênio ou tungstênio suportado em um óxido de metal.

Combinações de metal adequadas incluem NiMo sulfetados, CoMo sulfetado, NiW sulfetado, CoW sulfetado e sistemas ternários sulfetados, compreendendo 3 metais da família consistindo em Ni, Co, Mo e W. Catalisadores monometálicos, tais como Mo sulfetado, Ni sulfetado e W sulfetado são adequados para uso também. As combinações de metal mais preferidas para o catalisador de desoxigenação são NiMo sulfetado e CoMo sulfetado.

[0019] Óxidos de metal úteis como suportes para os catalisadores de metal sulfetados incluem alumina, sílica, titânia, céria, zircônia, bem como óxidos binários tais como sílica-alumina, sílica-titânia e céria-zircônia. Suportes preferidos incluem alumina, sílica e titânia. O suporte mais preferido é alumina. O suporte pode opcionalmente conter finos reciclados, regenerados e revitalizados de catalisadores de hidrotratamento gastos (por exemplo, finos de CoMo em suportes oxídricos, NiMo em suportes oxídricos e finos de catalisadores de hidrocraqueamento contendo NiW em uma mistura de carreadores oxídricos e zeólitos).

[0020] Cargas de metal totais sobre o catalisador de desoxigenação são preferivelmente na faixa de 1,5% em peso a 35% em peso (expressos como uma percentagem em peso de catalisador calcinado em forma oxídrica, por exemplo, percentagem em peso de níquel (como NiO) e molibdênio (como MoO<sub>3</sub>) sobre Nimo oxidado calcinado sobre catalisador de alumina). Elementos adicionais tais como fósforo podem ser incorporados no catalisador para melhorar a dispersão do metal. Os metais podem ser introduzidos no suporte por impregnação ou *cotrituração* ou uma combinação de ambas as técnicas.

[0021] A primeira etapa do processo inventivo produz um produto de hidropirólise parcialmente desoxigenado. A expressão “parcialmente desoxigenado” é usado aqui para descrever material em que pelo menos 30% em peso, preferivelmente pelo menos 50% em peso, mais preferivelmente

pelo menos 70% em peso do oxigênio presente na biomassa contendo lignoceluloses originais foram removidos. A extensão da remoção de oxigênio aqui refere-se à percentagem do oxigênio na matéria-prima da biomassa, excluindo aquele contido na umidade livre da matéria-prima. Este oxigênio é removido na forma de H<sub>2</sub>O, CO e CO<sub>2</sub> na etapa de hidropirólise. Embora seja possível que quase 100% do oxigênio presente na biomassa original sejam removidos, tipicamente no máximo 99% em peso, adequadamente no máximo 95% em peso serão removidos na etapa de hidropirólise.

[0022] Entre as etapas de hidropirólise e hidroconversão, o carvão e os finos de catalisador são removidos do produto de hidropirólise parcialmente desoxigenado. Qualquer cinza presente também será removida neste estágio. O método mais preferido de remoção de carvão e finos de catalisador da corrente de vapor é por separação ciclônica.

[0023] O carvão pode também ser removido de acordo com o processo desta invenção por filtração da corrente de vapor ou por meio de filtração de um leito ebulido – etapa de lavagem. Retropulsão pode ser empregada na remoção de carvão dos filtros, contanto que o hidrogênio usado no processo desta invenção suficientemente reduza a reatividade dos vapores de pirólise e torne o carvão produzido de fluxo livre. Precipitação eletrostática, separação inercial, separação magnética ou uma combinação destas tecnologias podem ser usadas para remover carvão e finos de catalisador da corrente de vapor quente antes de mais hidroacabamento, esfriamento e condensação do produto líquido.

[0024] De acordo com uma modalidade desta invenção, separação ciclônica, seguida por filtração de gás quente para remover finos não removidos nos ciclones, pode ser usada para remover o carvão. Neste caso, em razão de o hidrogênio ter estabilizado os radicais livres e saturado as olefinas, a torta de pó presa nos filtros é mais facilmente limpada do que o carvão removido na filtragem quente dos aerossóis produzidos em pirólise

rápida convencional. De acordo com outra modalidade desta invenção, o carvão e finos de catalisador são removidos por borbulhação do gás produto de primeiro estágio através de um líquido recirculante. O líquido recirculado usado é a parte de ponto de elevada ebulação do óleo acabado deste processo e é assim um óleo estabilizado, totalmente saturado (hidrogenado), tendo um ponto de ebulação tipicamente acima de 370°C. Carvão ou finos de catalisador do primeiro estágio de reação são capturados neste líquido. Uma parte do líquido pode ser filtrada para remover os finos e uma parte pode ser recirculada de volta para o reator de hidropirólise de primeiro estágio. Uma vantagem de utilizar-se um líquido de recirculação é que ele provê uma maneira de abaixar a temperatura dos vapores do processo, carregados de carvão, do primeiro estágio de reação para a temperatura desejada para a etapa de hidroconversão do segundo estágio de reação, enquanto removendo particulados finos do carvão e catalisador. Outra vantagem de empregar-se filtragem líquida é que o uso de filtragem de gás quente, com seus problemas acompanhantes bem documentados de limpeza de filtro, é completamente evitado.

[0025] De acordo com uma modalidade desta invenção, a separação ciclônica, seguida por coleta de carvão e finos de catalisador, em um leito adsorvente sólido de alta porosidade, é usada para remover o carvão e finos de catalisador da corrente de vapor. Exemplos de adsorventes sólidos de alta porosidade, adequados para coletar carvão e finos de catalisador, incluem materiais CatTrap®, disponíveis na Crystaphase.

[0026] Materiais de leito classificados inertes podem também ser usados para remover carvão e finos de catalisador da corrente de vapor.

[0027] De acordo com outra modalidade desta invenção, catalisadores NiMo ou CoMo de grande tamanho, dispostos em um leito ebulido, são usados para remoção de carvão para prover mais desoxigenação simultânea com a remoção de particulados finos. As partículas deste catalisador devem

ser grandes, preferivelmente na faixa de 15 a 30 mm de tamanho, desse modo tornando-os facilmente separáveis do carvão fina transportada do primeiro estágio de reação, que é tipicamente menor do que malha 200 (menor do que 70 micrômetros).

[0028] Qualquer cinza e finos de catalisador presentes podem também ser removidos na etapa de remoção de carvão.

[0029] Após remoção do carvão, o produto de hidropirólise parcialmente desoxigenado, junto com o H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e gases C<sub>1</sub> – C<sub>3</sub> da etapa de hidropirólise, é introduzido dentro de um vaso reator de hidroconversão e submetido a uma etapa de hidroconversão. A hidroconversão é adequadamente realizada em uma temperatura na faixa de 300°C a 600°C e um pressão na faixa de 0,50MPa a 7,50MPa. A velocidade espacial horária ponderal (VEHP) para esta etapa é na faixa de cerca de 0,1 h<sup>-1</sup> a cerca de 2 h<sup>-1</sup>.

[0030] O catalisador de hidroconversão usado nesta etapa é protegido de Na, K, Ca, P e outros metais presentes na biomassa, que podem de outro modo envenenar o catalisador, uma vez que estes metais são predominantemente removidos da biomassa para dentro do carvão e cinza no primeiro estágio de hidropirólise. Este catalisador é protegido de olefinas e radicais livres pela elevação de qualidade conseguida na primeira etapa do estágio de reação.

[0031] Qualquer catalisador de hidroconversão, adequado para uso na faixa de temperatura deste processo, pode ser empregado na etapa de hidroconversão. Preferivelmente, o catalisador é selecionado de catalisadores sulfetados, compreendendo um ou mais metais do grupo consistindo em níquel, cobalto, molibdênio ou tungstênio suportado em um óxido metálico. Combinações de metais adequadas incluem NiMo sulfetado, CoMo sulfetado, NiW sulfetado, CoW sulfetado e sistemas de metais ternários sulfetados, compreendendo quaisquer três metais da família consistindo em Ni, Co, Mo e

W. Os catalisadores tais com Mo sulfetado, Ni sulfetado e W sulfetado são adequados para uso também.

[0032] Óxidos de metal úteis como suportes para os catalisadores de metal sulfetados incluem alumina, sílica, titânia, céria, zircônia, bem como óxidos binários tais como sílica-alumina, sílica-titânia e céria-zircônia. Suportes preferidos incluem alumina, sílica e titânia. O suporte mais preferido é alumina.

[0033] O suporte pode opcionalmente conter finos regenerados e revitalizados de catalisadores de hidrotratamento gastos (por exemplo, finos de CoMo sobre suportes oxídricos, NiMo sobre suportes oxídricos e finos de catalisadores de hidrocraqueamento contendo NiW sobre uma mistura de carreadores oxídricos e zeólitos). Cargas de metal totais no catalisador são preferivelmente na faixa de 5% em peso a 35% em peso (expressos como uma percentagem em peso de catalisador calcinado em forma oxídrica, por exemplo, percentagem em peso de níquel (como NiO) e molibdênio (como MoO<sub>3</sub>) em NiMo oxidado sobre catalisador de alumina). Elementos adicionais tais como fósforo podem ser incorporados no catalisador para melhorar a dispersão do metal. Metais podem ser introduzidos no suporte por impregnação ou cotrituração ou uma combinação de ambas as técnicas.

[0034] O catalisador de hidroconversão usado na etapa de hidroconversão pode ser, na composição, o mesmo que o ou diferente do catalisador de desoxigenação usado na etapa de hidropirólise. Em uma modalidade particularmente preferida da invenção, o catalisador de hidropirólise compreende CoMo sulfetado sobre suporte de alumina e o catalisador de hidroconversão compreende NiMo sobre suporte de alumina.

[0035] Após a etapa de hidroconversão, o produto de fase vapor da etapa c) é condensado para prover um produto de fase líquida compreendendo hidrocarboneto líquido de C<sub>4+</sub> substancialmente totalmente desoxigenado. A fase vapor remanescente compreende principalmente H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e gases de

hidrocarboneto leve (tipicamente C<sub>1</sub> a C<sub>3</sub>, porém esta corrente pode também conter alguns hidrocarbonetos de C4+) e é separada.

[0036] Esta fase vapor remanescente pode ser remetida para um sistema de limpeza de gás para remover H<sub>2</sub>S, amônia e quantidades traços de compostos contendo enxofre orgânico, se presentes como subprodutos do processo. A corrente contendo CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e hidrocarbonetos leves pode então ser remetida para uma seção de separação, reforma e mudança de vapor de água do processo, em que hidrogênio é produzido dos gases leves e pode ser reusado no processo. Preferivelmente, este processo provê bastante hidrogênio para uso no inteiro processo da invenção. CO<sub>2</sub> renovável é descarregado como um subproduto do processo.

[0037] O produto de fase líquida é então separado a fim de remover o material aquoso, adequadamente por separação de fase, e para prover o hidrocarboneto líquido de C4+ substancialmente totalmente desoxigenado.

[0038] A expressão “substancialmente totalmente desoxigenado” é usada aqui para descrever material em que pelo menos 90% em peso, preferivelmente pelo menos 95% em peso, da modalidade preferida pelo menos 99% em peso do oxigênio presente na biomassa contendo lignocelulose original foram removidos. O hidrocarboneto líquido resultante contém menos do que 2% em peso, preferivelmente menos do que 1% em peso e, muitíssimo preferivelmente, menos do que 0,1% em peso de oxigênio.

[0039] Pelo menos uma parte do hidrocarboneto líquido de C4+ substancialmente totalmente desoxigenado é então submetida a uma etapa de hidroprocessamento em um vaso de reator de hidroprocessamento, na presença de um ou mais catalisadores, cada um compreendendo pelo menos um metal reduzido sobre um suporte sólido e hidrogênio.

[0040] Opcionalmente, antes da etapa de hidroprocessamento, o hidrocarboneto líquido de C4+ substancialmente totalmente desoxigenado é submetido a destilação, a fim de separar o hidrocarboneto líquido de C4+

substancialmente totalmente desoxigenado em frações de acordo com faixas dos pontos de ebulação dos produtos líquidos contidos nele. Uma etapa de hidroprocessamento pode então ser aplicada a todas ou algumas destas frações.

[0041] O hidrocarboneto líquido de C<sub>4+</sub> substancial e completamente desoxigenado compreende hidrocarbonetos de faixa de nafta, hidrocarbonetos de faixa de destilado intermediária e hidrocarbonetos de faixa de óleo de gás de vácuo (VGO), que podem ser separados por destilação. Para fins de clareza, destilados médios aqui são definidos como hidrocarbonetos ou hidrocarbonetos oxigenados recuperados por destilação entre um ponto de ebulação inicial (IBP) equivalente-atmosférico e um ponto de ebulação final (FBP) medido de acordo com os métodos de destilação ASTM padrão. O ponto de ebulação inicial D86 ASTM dos destilados médios pode variar de 150°C a 220°C. O ponto de ebulação final dos destilados médios, de acordo com a destilação D86 ASTM, pode variar de 350°C a 380°C. Nafta é definida como hidrocarboneto ou hidrocarboneto oxigenado, tendo quatro ou mais átomos de carbono e tendo um ponto de ebulação equivalente final atmosférico que é maior do que 90°C, porém menor do que 200°C. Uma pequena quantidade de hidrocarbonetos produzidos no processo (tipicamente menos do que 3% em peso de hidrocarbonetos de C<sub>4+</sub> totais e preferivelmente menos do que 1% em peso de hidrocarbonetos de C<sub>4+</sub> totais) ebule em temperaturas mais elevadas do que aquelas dos destilados médios como definido acima, isto é, eles são hidrocarbonetos com faixa de ebulação similar ao óleo de gás de vácuo produzido por destilação de petróleo.

[0042] A gasolina é um combustível automotivo compreendendo predominantemente hidrocarbonetos de faixa de nafta, usados em motores de combustão interna de ignição por faísca. Nos Estados Unidos, a norma ASTM D4814 estabelece as exigências de gasolina para veículos terrestres com motores de combustão interna de ignição por faísca.

[0043] O diesel é um combustível automotivo compreendendo predominantemente hidrocarbonetos de faixa de destilado médio, usados em motores de combustão interna de ignição por compressão. Nos Estados Unidos, a norma ASTM D975 cobre as exigências de diversos graus de combustível diesel adequado para vários tipos de motores diesel.

[0044] Uma vantagem da presente invenção é que, sob condições de operação adequadas, o hidrocarboneto líquido de C4+ substancialmente totalmente desoxigenado, produzido de biomassa contendo lignocelulose é substancialmente totalmente livre de oxigênio, enxofre e nitrogênio. Preferivelmente, o conteúdo de oxigênio deste produto é menor do que 1,50% em peso e mais preferivelmente menor do que 0,50% em peso e muitíssimo preferivelmente menor do que 0,10% em peso. O teor de enxofre é preferivelmente menor do que 100 ppmp, mais preferivelmente menor do que 10 ppmp e muitíssimo preferivelmente menor do que 5 ppmp. O teor de nitrogênio é preferivelmente menor do que 1000 ppmp, mais preferivelmente menor do que 100 ppmp e muitíssimo preferivelmente menor do que 10 ppmp.

[0045] A etapa de hidroprocessamento é realizada em pelo menos uma parte do hidrocarboneto líquido de C4+ substancialmente totalmente desoxigenado. Esta parte pode compreender a inteira faixa de material dentro do hidrocarboneto líquido de C4+ substancialmente totalmente desoxigenado, separado do material aquoso, ou pode compreender uma ou mais das frações separadas do hidrocarboneto líquido de C4+ substancialmente totalmente desoxigenado por destilação. Alternativamente, mais do que uma fração separada do hidrocarboneto líquido de C4+ substancialmente totalmente desoxigenado pode ser submetida a uma etapa de hidroprocessamento separadamente ou após recombinação de duas ou mais das frações. Por exemplo, após destilação, a fração de faixa de nafta de hidrocarbonetos e/ou a fração de faixa de destilado médio de hidrocarbonetos pode ser submetida à

etapa de hidroprocessamento. Alternativamente, a etapa de hidroprocessamento pode ser aplicada a pelo menos uma parte do inteiro hidrocarboneto líquido de C<sub>4+</sub> substancialmente totalmente desoxigenado antes de ser submetido a destilação.

[0046] Além disso, também alternativamente, a etapa de hidroprocessamento pode ser aplicada a uma ou mais das frações separadas do hidrocarboneto líquido de C<sub>4+</sub> substancialmente totalmente desoxigenado por destilação, com a fração submetida a hidroprocessamento então combinada com uma ou mais de outras frações.

[0047] Após combinar as frações ou após hidroprocessamento de frações combinadas, a mistura combinada pode então ser submetida a uma ou mais de outras etapas de destilação.

[0048] Por exemplo, uma fração rica em benzeno de hidrocarboneto líquido de C<sub>4+</sub> pode ser combinada com fração de faixa de destilado médio de hidrocarboneto líquido de C<sub>4+</sub>. A fração combinada pode ser submetida a hidroprocessamento. Após hidroprocessamento, o produto combinado pode ser submetido a uma ou mais destilações e misturado em uma maneira adequada com frações de hidrocarboneto líquido de C<sub>4+</sub> que não são submetidas a hidroprocessamento para produzir gasolina e produto diesel que atende às especificações para gasolina e/ou diesel em um ou mais locais do mundo.

[0049] Como discutido acima, a etapa de hidroprocessamento pode ser benéfica para elevar a qualidade, como uma alimentação para esta etapa, todo o ou pelo menos uma parte (por exemplo, fração de faixa de destilado médio) do hidrocarboneto líquido de C<sub>4+</sub> substancialmente totalmente desoxigenado. Esta etapa pode ser usada para beneficiamente prover um produto melhorado (hidrogenado) tendo, em relação à alimentação, (i) um teor de aromáticos total reduzido, (ii) um teor de benzeno reduzido (por exemplo, como um resultado da saturação seletiva), (iii) um teor de enxofre

e/ou nitrogênio reduzido, (iv) um número cetânico aumentado para a fração diesel do produto melhorado, (v) uma densidade reduzida, (vi) um número octânico aumentado para a fração de gasolina do produto melhorado ou qualquer combinação de (i) – (vi).

[0050] Nas modalidades representativas, por exemplo, o produto melhorado, obtido da etapa de hidroprocessamento, pode ser reduzido em conteúdo de aromáticos totais e/ou benzeno, em relação à alimentação (isto é, a etapa de hidroprocessamento pode obter um nível de conversão de aromáticos total, e/ou um nível de conversão de benzeno) de genericamente pelo menos cerca de 40% (por exemplo, de cerca de 40% a cerca de 99%), tipicamente pelo menos cerca de 50% (por exemplo, de cerca de 50% a cerca de 99%) e com frequência pelo menos cerca de 60% (por exemplo, de cerca de 60% a cerca de 99%). Tais níveis de conversão de aromáticos total e/ou níveis de conversão de benzeno podem ser conseguidos com alimentações representativas, tendo um teor total de aromáticos de partida de pelo menos cerca de 40%, pelo menos cerca de 70% ou pelo menos cerca de 80% em peso.

[0051] Embora alimentações representativas para a etapa de hidroprocessamento possam ter estes conteúdos de aromáticos totais em peso, ou, de acordo com modalidades alternativas, estes níveis de benzeno total em peso, independentemente do nível de conversão de aromáticos conseguido, tais alimentações podem também, ou alternativamente, ter teor de enxofre total relativamente baixo, particularmente quando comparadas com frações de hidrocarboneto de faixa de ebulação do diesel, obtidas de processos de refino convencionais (por exemplo, fracionamento de óleo cru), antes da elevação final da qualidade. Baixos níveis de enxofre na alimentação podem ser um resultado do baixo teor de enxofre da biomassa de partida e/ou um resultado das etapas de processamento a montante, descritas acima (por exemplo, hidroconversão), que pode servir para reduzir o nível do enxofre presente no

hidrocarboneto líquido de C<sub>4+</sub> substancial e completamente desoxigenado. Alimentações representativas podem ter um teor de enxofre total, por exemplo, de geralmente menos do que cerca de 100 partes por milhão por peso (ppm-p), tipicamente menos do que cerca de 50 ppm-p e com frequência menos do que 10 ppm-p. Alimentações representativas podem, em combinação com os conteúdos de aromáticos totais, benzeno total e/ou enxofre total descritos acima, ou podem, alternativamente, ter um teor de nitrogênio total de geralmente menos do que cerca de 500 ppm-p, tipicamente menos do que 200 ppm-p e com frequência menos do que 100 ppm-p. Níveis de conversão representativos do enxofre total e/ou nitrogênio total na etapa de hidroprocessamento podem ser de pelo menos cerca de 50%, pelo menos cerca de 65% ou pelo menos cerca de 85%.

[0052] Em outras modalidades representativas, o produto melhorado pode ter um número cetânico que é aumentado por pelo menos cerca de 5, pelo menos cerca de 7 ou pelo menos cerca de 8, em relação à alimentação. Portanto, o produto melhorado pode ser ignizável em um motor de combustão interna de ignição por compressão, enquanto que a alimentação pode não ter esta propriedade desejada.

[0053] Em outras modalidades representativas, o produto melhorado pode ter um número cetânico que é aumentado por pelo menos 1,5, pelo menos cerca de 3 ou pelo menos cerca de 4 unidades relativas à alimentação.

[0054] Em outras modalidades representativas, o produto melhorado pode ter uma densidade que é reduzida por pelo menos cerca de 0,02 g/ml, pelo menos cerca de 0,04 g/ml ou pelo menos cerca de 0,05 g/ml, em relação à alimentação. Além disso, as propriedades do produto melhorado incluem complacência com as normas regulatórias para gasolina e produtos de combustível diesel, incluindo teor de aromáticos de combustível diesel e normas de enxofre da Europa e América do Norte (por exemplo, complacência com a especificação de aromáticos da ASTM D975 No. 1 e No.

2 diesel na América do Norte.

[0055] O reator de hidroprocessamento contém um ou mais catalisadores, cada um na forma de pelo menos um metal reduzido suportado por um suporte sólido. ‘Metal reduzido’ como aqui usado refere-se a seu significado normal: de que o metal está em um estado de oxidação zero.

[0056] Em uma modalidade da invenção, metais preferíveis presentes em pelo menos um ou mais catalisadores incluem níquel, platina, paládio e rutênio ou uma combinação de um ou mais destes metais. A carga de metal para catalisadores contendo níquel preferivelmente varia de 1% em peso a 70% em peso, expressos como uma percentagem do catalisador oxídrico calcinado. Para catalisadores contendo metal nobre (platina, paládio, rutênio, ródio), a carga preferivelmente varia de 0,05% em peso a 3% em peso, expressos como uma percentagem de catalisador oxídrico calcinado. Suportes adequados nesta modalidade incluem óxidos metálicos, tais como sílica, alumina, sílica-alumina misturadas, titânia, céria, zircônia e céria-zircônia misturadas, carvão ativado e carvão mesoporoso. Tais catalisadores têm a propriedade vantajosa de promover quase 100% de saturação de aromáticos da alimentação, sem causar um significativo deslocamento na faixa de ebulação do hidrocarboneto líquido tratado. Preferivelmente, a quantidade de hidrocarboneto líquido que é convertida da faixa de diesel para a faixa de gasolina é menor do que 10% em peso.

[0057] Em uma modalidade da invenção, metais preferíveis presentes em pelo menos um ou mais catalisadores incluem níquel, platina, paládio, rutênio e ródio ou uma combinação de um ou mais destes metais. A carga de metal para catalisadores contendo níquel preferivelmente varia de 1% em peso a 70% em peso, expressos como uma percentagem de catalisador oxídrico calcinado. Para catalisadores contendo metal nobre (platina, paládio, ródio e rutênio, a carga preferivelmente varia de 0,05% em peso a 3% em peso, expressos como uma percentagem de catalisador oxídrico, calcinado.

Suportes de óxido sólido adequados nesta modalidade incluem óxidos de metal ou suas misturas com níveis mais elevados de acidez. Tais suportes incluem sílica-alumina amorfa, zeólitos e suas combinações com outros óxidos, tais como sílica, alumina, titânia, céria e zircônia ou com carbono ativado ou carbono mesoporoso. Os carreadores ASA podem ser modificados com metais básicos, tais como boro, lítio, bismuto, magnésio, zinco, zircônio ou com fósforo. Tais catalisadores têm a propriedade vantajosa de promover a saturação de aromáticos na alimentação e de promover o hidrocraqueamento de hidrocarbonetos mais pesados da alimentação.

[0058] Em uma modalidade da invenção, metais preferíveis presentes em pelo menos um do um ou mais catalisadores são selecionados do sistema contendo níquel, platina, paládio, irídio, rutênio e ródio. Sistemas bimetálicos, por exemplo, PtIr, PdIr, NiIr apoiados em óxidos metálicos e carbonos podem ser usados também. A carga de metal para catalisadores contendo níquel preferivelmente varia de 1% em peso a 70% em peso, expressos como uma percentagem de catalisador oxídrico calcinado. Para catalisadores contendo metal nobre (platina, paládio, irídio, rutênio e ródio), a carga de metal total preferivelmente varia de 0,05% em peso 3% em peso, expressos como uma percentagem de catalisador oxídrico calcinado. Suportes adequados incluem óxidos de metal tais como sílica, alumina, titânia, suportes com basicidade suave, tais como céria, zircônia, céria-zircônia misturados, magnésia, óxido cúprico, hidrotalcitas e espinélios, materiais suavemente acídicos, tais como sílica-alumina amorfa (ASA) e zeólitos com elevada razão  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 (>20)$ . Os carreadores ASA podem ser modificados com metais de base, tais como boro, lítio, bismuto, magnésio, zinco, zircônio ou com fósforo. Tais catalisadores têm a propriedade vantajosa de promover saturação de aromáticos na alimentação e de abrir o anel naftênico ou aromático das moléculas cíclicas da alimentação.

[0059] Opcionalmente, os catalisadores de mais do que uma das 3

modalidades anteriormente descritas (isto é, catalisadores que são (i) catalisadores que são particularmente adequados, em que elevados graus de saturação aromática são requeridos; (ii) catalisadores que são particularmente adequados, em que hidrocraqueamento suave é requerido; e (iii) catalisadores que são particularmente adequados, em que elevados graus de abertura de anel são requeridos, são usados na etapa de hidroprocessamento. Quando mais do que um catalisador é usado, estes podem estar presentes em um leito de catalisador misturado, como um leito de catalisador empilhado ou dentro de diferentes vasos de reator dentro do sistema de reator de hidroprocessamento. É também considerado que um único catalisador possa ser usado que atue em mais do que um destes mecanismos (saturação aromática, hidrocraqueamento suave e abertura de anel).

[0060] Os catalisadores de hidroprocessamento de metal reduzido, como descritos acima, são sensíveis a enxofre. Portanto, opcionalmente um leito de proteção de enxofre pode estar presente antes do catalisador de hidroprocessamento no vaso de reator de hidroprocessamento. Nesta modalidade da invenção, materiais adequados como um leito de proteção de enxofre incluem metais altamente dispersos ou óxidos metálicos sobre um suporte oxídrico. Exemplos de suporte oxídrico incluem sílica, alumina e sílica-alumina misturadas. Metais adequados, dispersos sobre suporte oxídrico, incluem níquel, ferro e cobre. Óxidos metálicos adequados, dispersos sobre suporte oxídrico, incluem óxido férrico, óxido de zinco e óxido cúprico. Cargas adequadas de metal ativo ou óxido metálico sobre a faixa de suporte de 2% em peso a 70% em peso, com base em forma oxídrica calcinada do material coletor.

[0061] Em uma outra modalidade da invenção, o material usado como o leito de proteção de enxofre pode ser o mesmo material que o catalisador de hidroprocessamento. Nesta modalidade, o material do leito de proteção de enxofre pode estar presente como um leito separado ou como uma parte

sacrificial do leito de catalisador de hidrogenação. Um leito separado de material de leito de proteção de enxofre ou catalisador de hidrogenação sacrificial pode ser usado em um reator separado que seja facilmente removido de serviço uma vez se torne gasto (por exemplo, ruptura de enxofre é detectada) ou quase gasto, permitindo que um leito fresco seja colocado em serviço simultaneamente com ou pouco após remoção do leito gasto ou quase gasto do serviço. Um sistema de leito oscilante, com apropriadas conexões de válvula e tubulação, pode ser adequado para este objetivo.

[0062] Alternativamente, um reator separado contendo um catalisador de hidrodessulfurização (HDS) pode ser usado e a alimentação ao reator de hidroprocessamento pode ser provida para o reator HDS antes de ser submetida a hidroprocessamento. Reatores e catalisadores HDS adequados são conhecidos na técnica e incluem NiMo sulfetado ou CoMo sulfetado sobre suporte oxídrico. Exemplos de suportes oxídricos incluem alumina, sílica, titânia, sílica-alumina. Catalisador preferido para hidrodessulfurização da alimentação é um CoMo sulfetado apoiado sobre suporte de alumina.

[0063] Em uma modalidade exemplar, um reator de hidroprocessamento de leito empilhado pode ser usado em que pelo menos uma parte do hidrocarboneto líquido de C<sub>4+</sub> substancialmente totalmente desoxigenado é contatada com um leito de proteção de enxofre e então um ou mais catalisadores de hidroprocessamento por sua vez.

[0064] A etapa de hidroprocessamento, incluindo o leito de proteção de enxofre, se presente, é adequadamente realizada no vaso de reação em uma temperatura na faixa de 0,3 MPa a 15,1 MPa. A velocidade espacial horária ponderal (VEHP) em g(alimentação) / g(catalisador) / h para esta etapa é adequadamente na faixa de 0,1 h<sup>-1</sup> a 2,5 h<sup>-1</sup>.

[0065] As reações de hidroprocessamento são exotérmicas e, como é mostrado para aqueles versados no estado da técnica, requerem extinção para evitar geração de excessivas temperaturas no reator. Tais excessivas

temperaturas são indesejáveis, visto que elas inibem as reações de saturação aromática e promovem coqueificação. Além disso, excessiva temperatura pode avariar o catalisador e provocar sua desativação. Como aqueles versados na técnica reconhecerão, uma extinção de líquido empregando líquido de produto reciclado combinado com alimentação fresca, ou uma extinção de gás, empregando-se injeção de hidrogênio em um ou mais locais do leito de hidroprocessamento, ou uma combinação de ambas estratégias, pode ser empregada para controlar a exoterma. Quando uma exoterma de líquido é usada, a velocidade espacial horária em peso acima é calculada com base apenas em alimentação fresca.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DOS DESENHOS

[0066] A Figura 1 mostra uma modalidade do processo da técnica anterior descrita em WO 2010/117437 A1.

[0067] A matéria-prima contendo o material lignocelulósico 1 é contatada com uma corrente gasosa contendo hidrogênio 2 no reator de hidropirólise 3 contendo catalisador de hidropirólise. Este reator é um reator de leito fluidizado borbulhante. O produto 4 deste reator é um produto misturado de sólido e fase vapor contendo hidrogênio, gases leves (hidrocarbonetos C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, amônia, vapor d'água), vapores de hidrocarbonetos de C4+ e hidrocarbonetos oxigenados. Carvão, cinza e finos de catalisador são arrastados como produto de fase vapor. Um separador de sólido 52 separa o carvão, cinza e finos de catalisador 5 do produto de fase vapor 6. O produto de fase vapor 6 então entra no reator de hidroconversão catalítica 7. Este reator é um reator de leito fixo. O produto 8 deste reator contém hidrocarbonetos gasosos leves (metano, etano, etileno, propano e propileno), hidrocarbonetos de faixa de nafta, hidrocarbonetos de faixa de destilado-médio, hidrocarbonetos ebulindo acima de 370°C (com base em ASTM D86), hidrogênio e subprodutos da reação de melhora da qualidade, tais como H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, CO e CO<sub>2</sub>. Os vapores são condensados em um ou

mais condensadores, seguido por separadores de gás-líquido 9 a jusante do reator de hidroconversão catalítica 7, e um produto líquido 18 é recuperado. Os gases não condensáveis 10 são remetidos para um sistema de limpeza de gás 11, compreendendo uma ou mais unidades de processamento, para remover uma corrente H<sub>2</sub>S 12 e corrente de amônia 13 como subprodutos do processo. Compostos contendo enxofre orgânico podem ser removidos no sistema de limpeza de gás também. A corrente contendo hidrocarbonetos leves 14 é remetida para uma seção de separação, reforma e mudança de vapor de água 15 do processo, onde hidrogênio 16 é produzido dos gases leves e CO<sub>2</sub> renovável é descarregado como um subproduto do processo 17. Uma corrente de gás combustível pode ser recuperada como um subproduto desta reação também. O hidrogênio 16, produzido nesta seção 15 do processo, pode ser reciclado para o reator de hidropirólise 3. A quantidade de corrente de hidrogênio produzida na seção 15 é igual a ou maior do que o hidrogênio requerido para manter a fluidização e sustentar o consumo químico de hidrogênio no processo.

[0068] O produto líquido 18, recuperado do sistema de condensação e separação de gás-líquido 9, é remetido para uma seção de recuperação de produto 53, onde o produto aquoso 19 é separado do produto de hidrocarboneto líquido 20. O produto de hidrocarboneto líquido 20 é então remetido para destilação 21 para recuperar o produto de gasolina 22 e um produto de destilado-médio 23. Se desejado, querosene/combustível de jato e diesel podem ser recuperados como correntes separadas da torre de destilação.

[0069] A Figura 2 exemplifica uma modalidade da invenção descrita aqui. A modalidade mostrada na Figura 2 inclui as mesmas etapas que a modalidade da arte anterior mostrada na Figura 1, mostrada na zona 1 da figura 2.

[0070] Entretanto, um reator de hidrogenação de leito fixo adicional 26 para melhorar a qualidade da fração destilada média 23, é recuperado pela

destilação 21 do produto de hidrocarboneto 20 do reator de hidroconversão 7. Uma bomba é usada para prover esta corrente 25 para o reator. Uma corrente de hidrogênio 27 é comprimida em um compressor 18 a fim de prover uma corrente de hidrogênio 29 em uma pressão que é similar a ou mais elevada do que a pressão em que os reatores (3, 7) da zona 1 operam. A fração de destilado médio é bombeada para dentro do reator 26 e processada através de um sistema catalisador de hidrogenação (ou hidrogenação e abertura de anel), para produzir uma corrente de produto melhorada 30.

[0071] O produto do reator de leito fixo adicional adequadamente tem melhorados atributos de qualidade de mais baixo teor aromático, mais baixa densidade, mais elevado conteúdo de hidrogênio, e mais elevado número cetânico, quando comparado com a fração de destilado médio 23. Uma corrente de gás, separada deste produto líquido, pode ser reciclada para o reator de hidrogenação ou remetida para o sistema de limpeza de gás.

[0072] Uma outra modalidade da invenção é mostrada na Figura 3. Novamente um processo similar àquele mostrado na Figura 1 é seguido. Entretanto, o produto de hidrocarboneto líquido 20 é nesta modalidade não alimentado a uma instalação de destilação, porém é, em vez disso, passado via uma bomba 31 para o reator de hidroprocessamento 32, onde é contatado com uma alimentação de hidrogênio pressurizada 29. O produto 33 do reator de hidroprocessamento de leito fixo 32 é então remetido para destilação 34, para recuperar o produto de gasolina 35 e o produto de destilado médio 36.

[0073] Esta modalidade da invenção tem a vantagem adicional de que a fração de gasolina pode também ser submetida a melhoria, por exemplo, para reduzir benzeno para atender a especificações reguladoras, antes da destilação.

[0074] Outra modalidade da invenção é mostrada na Figura 4. Nesta modalidade, a fração de destilado médio é processada da mesma maneira que na Figura 2. Entretanto, em seguida à destilação, a fração de gasolina 22 é

também passada através de uma bomba 40 e suprida 41 a um outro reator de hidroprocessamento 39, onde ela é reagida com uma corrente de hidrogênio 38, na presença de um catalisador, para prover corrente de gasolina melhorada 42. Nesta modalidade, o compressor 28 pode representar um compressor ou dois ou mais compressores em série ou em paralelo.

[0075] A Figura 5 mostra um exemplo de uma modalidade de um reator de hidroprocessamento para uso na presente invenção. Nesta modalidade, o reator contém um número de leitos catalisadores. O leito de topo 47 contém um leito de proteção de enxofre, que coleta pelo menos uma parte de qualquer enxofre deixado no produto de hidrocarboneto 43 dos reatores anteriores e protege os catalisadores nos leitos mais baixos contra desativação induzida por enxofre. A razão do volume do coletor de enxofre para o volume total do reator é dependente do conteúdo de enxofre de alimentação e na VEHL, com base no volume total do reator.

[0076] Abaixo do coletor de enxofre, o reator contém um ou mais leitos 48 de catalisador de hidroprocessamento com uma injeção de hidrogênio interestágios opcional 44, 45 e 46 como extinção. Os locais das extinções do hidrogênio, mostrado na Figura 5, são indicativos. O catalisador de hidrogênio 48 satura os aromáticos presentes para formar naftenos. Embaixo do catalisador de hidrogenação, um ou mais leitos 49 de um catalisador de abertura de anel estão opcionalmente presentes. Este catalisador, além de continuar as reações de saturação aromáticas iniciadas no leito de catalisador de hidrogenação, abre os anéis naftênicos e aromáticos para produzir naftenos substituídos por alquila, aromáticos substituídos por alquila, n-parafinas e isoparafinas. O catalisador de abertura de anel reforça ainda o número cetânico do produto de destilado médio.

[0077] Uma extinção de líquido opcional 51, usando-se líquido produto reciclado, é também mostrada na Figura 5.

[0078] Quando se usando um reator do tipo mostrado na Figura 5, os

sistemas catalisadores usados em tal reator afetam a hidrogenação ou os aromáticos da alimentação, a abertura de anel das moléculas naftênicas e a remoção de qualquer enxofre residual da alimentação. A vantagem do processo mostrado na Figura 4 em relação aquele mostrado na Figura 3 é a capacidade de independentemente sintonizar a extensão de hidrogenação para diesel e frações de gasolina, permitindo uma independente seleção do catalisador e condições operacionais de velocidade espacial horária ponderal, temperatura e pressão para melhorar as frações de diesel e gasolina. Uma vez que os aromáticos são benéficos no tanque de gasolina devido aos mais elevados números de octana que eles oferecem, o reator de melhoria da gasolina 39 pode ser operado em menor severidade de processo do que o reator de melhoria de destilado médio 26 para reter aromáticos de regulação de octanas no produto final, enquanto saturando benzeno para atender às normas legislativas e remover enxofre para atender a classificação de corrosão para remover cobre.

[0079] Quando se usando um reator instalado como mostrado na Figura 5 como um reator de hidroprocessamento, a razão do volume do leito de proteção de enxofre usado para o volume combinado de catalisador de hidrogenação (ASAT) e catalisadores de abertura de anel (RO) adequadamente varia na faixa de 0:100 a 40:60. Para um volume fixo de leito de proteção de enxofre, a razão do volume de catalisador de hidrogenação (ASAT) para o volume de catalisador de abertura de anel adequadamente varia na faixa de 100:0 a 30:70. Assim, quando 0% do volume total de catalisador carregado é coletor de enxofre, as relações de volume de coletor de enxofre: catalisador ASAT: catalisador RO podem variar de 0:100;0 em um extremo, de 0:30;70 no outro extremo. Similarmente, quando 40% do catalisador total carregado é coletor de enxofre, as relações de volume de coletor de enxofre: catalisador ASAT: catalisador RO podem variar de 40:60:0 a 40:24:36.

[0080] No processo ilustrado na Figura 4, a razão de volume de coletor de enxofre usada para o volume combinado de ASAT e catalisadores RO no reator de hidroprocessamento 39 usado para tratar a fração de faixa de nafta varia de 0:100 a 80:20. Para um volume fixo de coletor de enxofre, a razão de volume de catalisador ASAT para o volume de catalisador RO varia de 100:0 a 40:60. Assim, por exemplo, quando 0% do volume total de catalisador carregado é coletor de enxofre, as relações de volume de coletor de enxofre:catalisador ASAT: catalisador RO pode variar de 0:100:0 em um extremo, a 0;80:20 no outro extremo. Similarmente, quando 80% do catalisador total carregado é coletor de enxofre, as relações de volume de coletor de enxofre:catalisador ASAT: catalisador RO podem variar de 80:20:0 em um extremo, a 80:14:6 no outro extremo.

[0081] A Figura 6 exemplifica uma modalidade da invenção descrita aqui. A modalidade mostrada na Figura 6 inclui as mesmas etapas que a modalidade da técnica anterior mostrada na Figura 1, mostrada na zona 1 da figura 6.

[0082] Nesta modalidade, o produto de gasolina 22 é submetido a mais uma destilação 54, para produzir uma corrente de gasolina rica em benzeno 55 e uma corrente de gasolina pobre em benzeno.

[0083] Além disso, um reator de hidroprocessamento de leito fixo adicional 26 é usado para melhorar a fração do destilado médio 23 recuperado pela destilação 21 do produto de hidrocarboneto 20 do reator de hidroconversão 7. Esta fração 23 é combinada com a corrente de gasolina rica em benzeno 55 e uma bomba 24 é usada para prover a corrente combinada 25 para um reator de hidrodessulfurização 57. Uma corrente de hidrogênio 27 é comprimida em um compressor 28 a fim de prover correntes de hidrogênio 29 e 58 em uma pressão que é similar à ou mais elevada do que a pressão em que os reatores (3, 7) da zona 1 operam. A corrente hidrodessulfurizada 58 é provida para o reator de hidroprocessamento 26 e processada através de um

sistema de catalisador de hidroprocessamento, para produzir uma corrente de produto melhorada 30.

[0084] A corrente de produto melhorada 30 pode então ser submetida a destilação 60 para prover uma fração de destilado médio melhorada 61 e uma fração de gasolina melhorada 62. A fração de gasolina melhorada 62 pode então ser recombinação no misturador 63 com a corrente de gasolina pobre em benzeno 56, para prover uma fração de gasolina combinada 64.

[0085] O produto de destilado médio 61 do reator de leito fixo adicional adequadamente tem atributos melhorados de qualidade de teor mais baixo de aromático, densidade menor, teor de hidrogênio mais elevado, e número cetânico mais elevado, quando comparado com a fração de destilado médio 23. Uma corrente de gás separada deste produto líquido pode ser reciclada para o reator de hidroprocessamento ou remetida para o sistema de limpeza de gás.

[0086] A invenção será agora ilustrada por meio dos seguintes exemplos, que não são destinados a limitar a invenção.

#### Exemplo 1 (comparativo)

[0087] Este Exemplo foi realizado de acordo com o processo ilustrado na Figura 1.

[0088] Um catalisador de cobalto/molibdênio, baseado em um suporte de alumina, foi sulfetado. O catalisador sulfetado foi moído e peneirado a uma faixa de tamanho de partícula de 500 µm – 850 µm. Este catalisador foi usado como o primeiro catalisador de melhoria em um reator de leito fluidizado borbulhante 3. Um catalisador de níquel/molibdênio sobre um suporte de alumina foi sulfetado. O catalisador sulfetado seco, na forma de extrusados de 1,3 mm de diâmetro e aproximadamente 3 – 6 mm de comprimento, foi usado como o catalisador de segunda melhoria no segundo reator de leito fixo 7.

[0089] A matéria-prima de alimentação sólida usada foi madeira mole moída e peneirada a um tamanho de partícula de 0 mm – 1,4 mm. O

catalisador do primeiro reator fluidizado borbulhante 3 foi fluidizado com uma corrente de hidrogênio pré-aquecida a uma temperatura de aproximadamente 435°C. Após o catalisador de primeiro estágio ter sido fluidizado, a biomassa foi introduzida dentro do reator e processada em uma maneira contínua. A velocidade espacial horária ponderal da matéria-prima de biomassa para parar o reator do primeiro estágio foi de aproximadamente 2,5 kg de biomassa/kg de catalisador/hora. A temperatura média do leito ou catalisador fluidizado foi de aproximadamente 422°C. A matéria-prima da biomassa foi convertida a uma mistura de carvão, cinza e vapores no primeiro estágio. A velocidade de fluidização foi ajustada de tal maneira que este produto sólido e fase vapor foi levada para fora do reator enquanto o catalisador permaneceu no reator. Algum catalisador foi atritado em finos e os finos foram levados para fora do leito também.

[0090] O produto sólido foi separado do produto de fase vapor em um filtro e os vapores foram remetidos para o reator de leito fixo de 2o. estágio. A temperatura média do catalisador de 2o. estágio foi mantida a 353°C e a VEHP média, baseada na matéria-prima da biomassa foi de 0,36 kg de biomassa por kg de catalisador por hora. A pressão operacional para tanto o 1o. como o 2o. estágio foi de 2,3 mPa man (23 barg).

[0091] O produto de fase vapor do reator de 2o. estágio foi esfriado nos estágios a -57°C e um produto líquido de duas camadas, contendo uma camada de hidrocarboneto flutuando sobre uma camada aquosa, foi recuperado. O hidrocarboneto líquido foi separado do líquido aquoso e foi destilado de acordo com o método de destilação ASTM D2892. Três frações foram coletadas e analisadas: uma fração de faixa de nafta ebulindo abaixo de 150°C, uma fração de destilado médio leve ebulindo entre 150°C e 180°C e uma fração de destilado médio pesada ebulindo acima de 180°C. A análise elementar das frações é dada na Tabela 1. O teor de aromático medido de acordo com o método IP-391 e a densidade da fração são dados na Tabela 2.

Como visto na Tabela 1 e Tabela 2, a fração de nafta do produto de hidrocarboneto do 2o. estágio é produto de enxofre ultrabaixo, baixo nitrogênio. As frações de destilado médio são produto de baixo-enxofre, baixo nitrogênio, ricas em aromáticos e têm uma elevada densidade.

**Tabela 1**

Fração	Faixa de ebulação	Carbono (% em peso)	Hidrogênio (% em peso)	Enxofre (ppmp)	Nitrogênio (ppmp)
Nafta	abaixo 150°C	86,0	14,0	15	57
Destilado médio leve	150°C – 180°C	88,5	11,5	27	100
Destilado médio pesado	Acima de 180°C	89,8	10,2	30	170

**Tabela 2**

Fração	Faixa Ebulação	Monoaromáticos (% em peso)	Diaromáticos (% em peso)	Tri+ aromáticos (% em peso)	Densidade a 15°C (g/ml)
Nafta	abaixo 150°C	12,4	BDL	BDL	0,737
Destilado médio leve	150°C – 180°C	61,3	BDL	0,2	0,851
Destilado médio pesado	Acima de 180°C	67,4	15,8	6,6	0,936

BDL = abaixo limites de detecção

[0092] O índice cetânico calculado, de acordo com ASTM D4737 para o produto de destilado médio combinado (faixa de ebulação acima de 150°C) é 27. Quando testado em motor de combustão interna de ignição por compressão, este produto foi constatado ser não ignizável devido a seu elevado teor de aromático.

#### Exemplo 2 (da invenção)

[0093] Este Exemplo foi realizado de acordo com o processo ilustrado na Figura 2.

[0094] O produto de destilado médio combinado fracionado do Exemplo 1, tendo um teor de aromático total de aproximadamente 83% em peso (medido de acordo com o método IP-391) e uma densidade de 0,9251 g/mL a 15°C, foi usado como alimentação para o reator 26 da Figura 2. O catalisador usado foi um catalisador de níquel a granel, comercialmente disponível na CRI Catalyst Co. sob o nome comercial KL-6515. O níquel

sobre o catalisador foi reduzido na forma metálica antes da introdução da alimentação.

[0095] A alimentação foi processada sobre KL-6515 em uma temperatura de 240°C e uma pressão de 2,5 mPa man (25 barg). A razão de hidrogênio para alimentação foi alimentação de 1064 N1 H<sub>2</sub>/kg e a VEHP foi de 1,05 kg de alimentação por kg de catalisador por hora.

[0096] Como visto na Tabela 3, sob as condições operacionais de 240°C e 2,5 mPa man (25 barg), 65% dos aromáticos são hidrogenados por este catalisador e a densidade é reduzida em >0,05 g/mL. O produto resultante sofre ignição em um motor de combustão interna de ignição por compressão e tem um número cetânico derivado, medido de acordo com ASTM 6890 de >35. O baixo teor de enxofre da alimentação (<50 ppmp) possibilita o uso de um catalisador contendo um metal reduzido e é chave para a qualidade do produto. O produto atende a especificação de aromáticos do ASTM D975 No. 1 e no. 2 diesel na América do Norte.

Tabela 3

Fração	Alimentação	Produto
Monoaromáticos	66,5	31,3
Diaromáticos (% em peso)	15,1	BDL
Tri+ aromáticos (% em peso)	9,3	0,4
Aromáticos totais (% em peso)	90,9	31,7
Densidade a 15°C (g/mL)	0,9251	0,8717

BDL = abaixo limite de detecção

#### Exemplo 3 (da invenção)

[0097] Este Exemplo foi realizado de acordo com o processo ilustrado na Figura 2.

[0098] O produto de destilado médio combinado fracionado do Exemplo 1, tendo um teor total de aromáticos de aproximadamente 83% em peso (medido de acordo com o método IP-391) e uma densidade de 0,9251 g/mL a 15°C, foi usado como alimentação para o reator 26 da Tabela 4.

[0099] O catalisador usado foi um catalisador de níquel a granel, comercialmente disponível na CRI Catalyst Co. sob o nome comercial KL-

6416. O níquel sobre o catalisador foi reduzido em forma metálica antes da introdução da alimentação.

[00100] A alimentação foi processada através de KL-6516 em uma temperatura de 300°C e uma pressão de 5,0 mPa man (50 barg). A razão de hidrogênio para alimentação foi de 1031 N1 H<sub>2</sub>/kg alimentação por kg de catalisador por hora.

[00101] Como visto pela Tabela 4, sob as condições operacionais de 300°C e 5,0 mPa man (50 barg), 70% dos aromáticos são hidrogenados por este catalisador e a densidade é reduzida em 0,0575 g/mL. O produto resultante sofre ignição em um motor de combustão interna de ignição-compressão, e tem um número cetânico derivado, medido de acordo com ASTM 6890 de > 35. O baixo teor de enxofre da alimentação (<50 ppmp) possibilita o uso de um catalisador contendo um metal reduzido e é chave para a qualidade do produto. O produto satisfaz a especificação de aromáticos do ASTM D975 No. 1 e No. 2 diesel na América do Norte.

**Tabela 4**

Fração	Alimentação	Produto
Monoaromáticos (% em peso)	66,5	23,8
Diaromáticos (% em peso)	15,1	0,3
Tri+ aromáticos (% em peso)	9,3	0,8
Aromáticos totais (% em peso)	90,9	25,0
Densidade a 15°C (g/mL)	0,9251	0,8616

BDL = abaixo dos limites de detecção

#### Exemplo 4 (da invenção)

[00102] Uma fração de destilado médio fracionada do produto de reator de hidroconversão, tendo um teor total de aromático de aproximadamente 83,1% em peso (conforme medido usando-se IP-391) e uma densidade de 0,9265 g/mL a 15°C, foi usada como alimentação a um reator de hidrodessulfurização. O catalisador usado para a etapa de hidrodessulfurização foi um catalisador CoMo sulfetado, apoiado sobre um suporte de alumina (comercialmente disponível na CRI Catalyst Co como S-4223). A etapa de hidrodessulfurização foi realizada em uma velocidade espacial horária líquida de 1 litro alimentação/litro Cat.h, uma pressão de 3,2

mPa man (32 barg), razão de gás para óleo de 250 litros normais de hidrogênio/kg de alimentação e uma temperatura de 330°C. O teor de enxofre da alimentação foi de 12 ppmp antes da hidrossulfurização, e o teor de nitrogênio foi de 148 ppmp. Após hidrodessulfurização, o produto foi analisado conter cerca de 4 ppmp de enxofre e cerca de 1 ppmp de nitrogênio. Houve uma redução de densidade marginal após hidrossulfurização de 0,9265 g/mL a 0,9220 g/mL, e nenhuma redução significativa em teor de aromáticos.

[00103] A alimentação hidrodessulfurizada foi submetida a um sistema catalisador de leito empilhado, compreendendo catalisador de hidrogenação de níquel a granel KL-6515 no topo e um catalisador compreendendo metais nobres tendo acidez suave (comercialmente disponível na CRI Catalyst Co. como S-4213) na base. A razão volumétrica do catalisador KL-6515 para catalisador S-4213 foi de 60:40. A alimentação hidrodessulfurizada foi processada através de um sistema de leito empilhado em uma velocidade espacial horária líquida de 0,92 litro alimentação / litro cat. h, uma pressão de 5,0 mPa man (50 barg) e uma temperatura de 360°C. A razão de hidrogênio para alimentação foi mantida a 800 N1 H<sub>2</sub>/kg alimentação na entrada do reator. A função metálica em ambos catalisadores foi reduzida para seu estado de oxidação antes da introdução da alimentação.

Tabela 5 – Teor aromático (medido de acordo com o método IP-391) e densidade para alimentação e produto do Exemplo 4

Fração	Alimentação	Produto
Monoaromáticos (% p)	57,1	15,4
Diaromáticos	16,4	0,8
Tri+ aromáticos (% p)	9,6	0,2
Aromáticos totais (% em peso)	63,1	16,4
Densidade a 15°C (g/mL)	0,9265	0,8256

[00104] Como visto na Tabela, sob as condições operacionais de 360°C e 5,0 mPa man (50 barg), 80% dos aromáticos são hidrogenados por esta combinação de catalisador e a densidade é reduzida em aproximadamente 0,1 g/mL. O baixo teor de enxofre da alimentação (<5 ppmp) possibilita o uso de um catalisador contendo um metal reduzido e é chave para a qualidade do

produto. Além disso, o produto melhorado foi constatado conter n-parafinas e isoparafinas ebulindo na faixa de diesel, enquanto a alimentação de partida não continha qualquer quantidade significativa de parafinas na faixa de diesel.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produzir produtos de hidrocarboneto líquido a partir de biomassa sólida e/ou matérias-primas de refugo residual, o processo compreendendo as etapas de:

- a) hidropirolisar a matéria-prima sólida em um vaso de reator de hidropirólise na presença de hidrogênio molecular e um ou mais catalisadores de desoxigenação a uma temperatura na faixa de 350°C a 600°C, uma pressão na faixa de 0,50 MPa a 7,50 MPa e, uma velocidade espacial horária ponderal (VEHP) de 0,2 h<sup>-1</sup> a 10 h<sup>-1</sup> para produzir uma corrente de produto compreendendo produto de hidropirólise parcialmente desoxigenado, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, gases C<sub>1</sub> – C<sub>3</sub>, carvão e finos de catalisador;
- b) remover o carvão e finos de catalisador da corrente de produto;
- c) hidroconverter o produto de hidropirólise parcialmente desoxigenado em um vaso de reator de hidroconversão, na presença de um ou mais catalisadores de hidroconversão a uma temperatura na faixa de 350°C a 600°C, uma pressão na faixa de 0,50 MPa a 7,50 MPa e, uma velocidade espacial horária ponderal (VEHP) de 0,2 h<sup>-1</sup> a 10 h<sup>-1</sup> e de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> e gases C<sub>1</sub> – C<sub>3</sub> gerados na etapa a) para produzir um produto de fase vapor compreendendo produto de hidrocarboneto totalmente desoxigenado, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub> e gases C<sub>1</sub> – C<sub>3</sub>;
- d) condensar o produto de fase vapor da etapa c) para prover um produto de fase líquida, compreendendo hidrocarboneto líquido de C4+ totalmente desoxigenado e material aquoso e separar o produto de fase líquida de um produto de fase gasosa compreendendo H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> e gases C<sub>1</sub> – C<sub>3</sub>;
- e) remover o material aquoso do hidrocarboneto líquido de C4+ totalmente desoxigenado; e
- f) hidroprocessar pelo menos uma parte do hidrocarboneto líquido de C4+ totalmente desoxigenado em um vaso de reator de

hidroprocessamento na presença de hidrogênio e um ou mais catalisadores de hidroprocessamento, cada catalisador de hidroprocessamento compreendendo um ou mais metais reduzidos selecionados entre níquel, paládio, platina e rutênio sobre um suporte de óxido de metal, a uma temperatura na faixa de 100°C a 450°C, uma pressão na faixa de 0,3 MPa a 15,1 MPa, e uma velocidade espacial horária ponderal (VEHP) de 0,1 h<sup>-1</sup> a 2,5 h<sup>-1</sup> para prover uma corrente de hidrocarboneto líquido melhorada, caracterizado pelo fato de que a corrente de hidrocarboneto líquido melhorada é reduzida no teor total de aromáticos e/ou benzeno em 40% a 99%, em relação ao hidrocarboneto líquido de C4+ totalmente desoxigenado.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o produto de fase gás compreendendo CO, CO<sub>2</sub> e gases C<sub>1</sub> – C<sub>3</sub>, é submetido a um processo de reforma e mudança de vapor de água, a fim de produzir hidrogênio.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o produto de fase gás é primeiro purificado para remover qualquer enxofre e NH<sub>3</sub> presentes, antes de ser submetido ao processo de reforma e mudança de vapor de água.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que o hidrogênio produzido no processo de reforma e mudança de vapor de água é usado como pelo menos uma parte do hidrogênio molecular em pelo menos uma das etapas a), c) e f).

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o hidrogênio produzido no processo de reforma e mudança de vapor de água é usado para prover todo o hidrogênio requerido nas etapas a), c) e f).

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o catalisador de desoxigenação compreende um ou mais metais sulfetados selecionados do grupo de níquel,

molibdênio, cobalto e tungstênio suportado por um carreador oxídrico selecionado de alumina, sílica, titânia, céria, zircônia, óxidos binários tais como sílica-alumina, sílica-titânia e céria-zircônia e zeólitos, e em que o catalisador de desoxigenação compreende um catalisador de níquel/molibdênio sulfetado sobre um suporte de alumina ou um catalisador de cobalto/molibdênio sulfetado sobre um suporte de alumina.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o catalisador de hidroconversão compreende um ou mais metais sulfetados, selecionados do grupo de níquel, molibdênio, cobalto e tungstênio, suportados sobre um carreador oxídrico, selecionado de alumina, sílica, titânia, céria, zircônia, óxidos binários tais como sílica-alumina, sílica-titânia e céria-zircônia e zeólitos.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o catalisador de hidroconversão compreende um catalisador de níquel/molibdênio sulfetado sobre um suporte de alumina ou um catalisador de cobalto/molibdênio sulfetado sobre um suporte de alumina.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que pelo menos dois catalisadores de hidroprocessamento são usados.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que pelo menos dois catalisadores de hidroprocessamento estão presentes em um leito de catalisador empilhado.

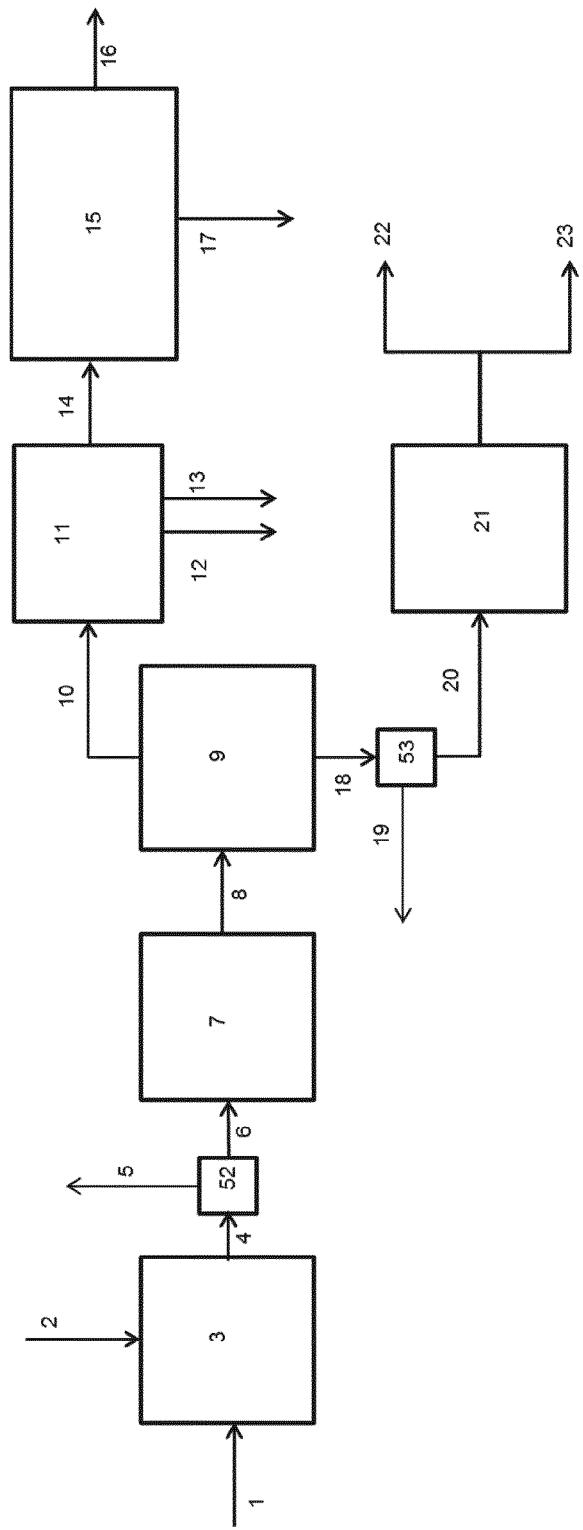
11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que, antes da etapa f), o hidrocarboneto líquido de C4+ totalmente desoxigenado é submetido a destilação, a fim de separá-lo em frações de acordo com as faixas dos pontos de ebulação dos produtos líquidos contidos ali, e a etapa f) é realizada em uma ou mais de as frações.

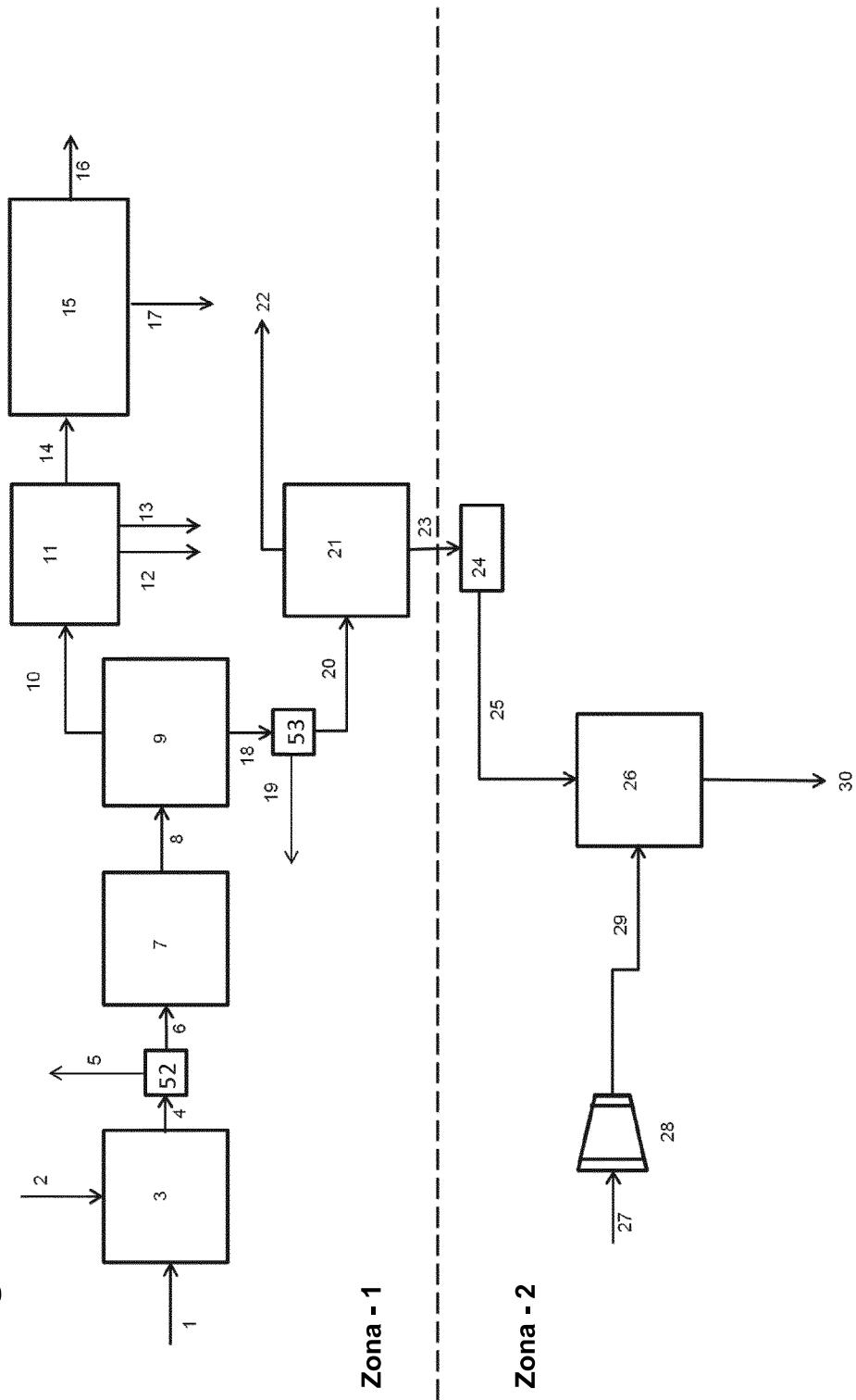
12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado

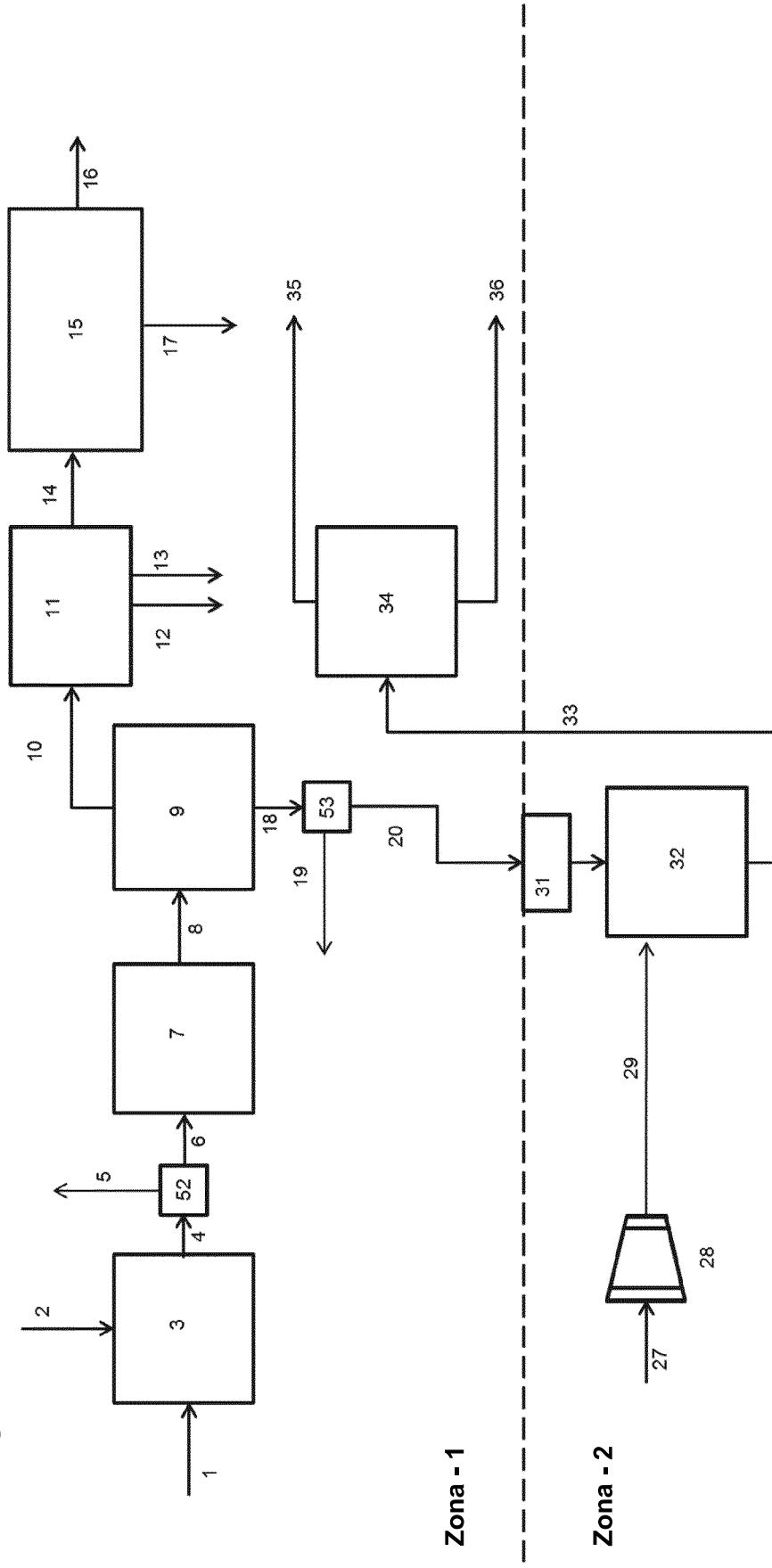
pelo fato de que a etapa f) é realizada em uma fração compreendendo hidrocarbonetos com pontos de ebulação na faixa de 150 a 380°C.

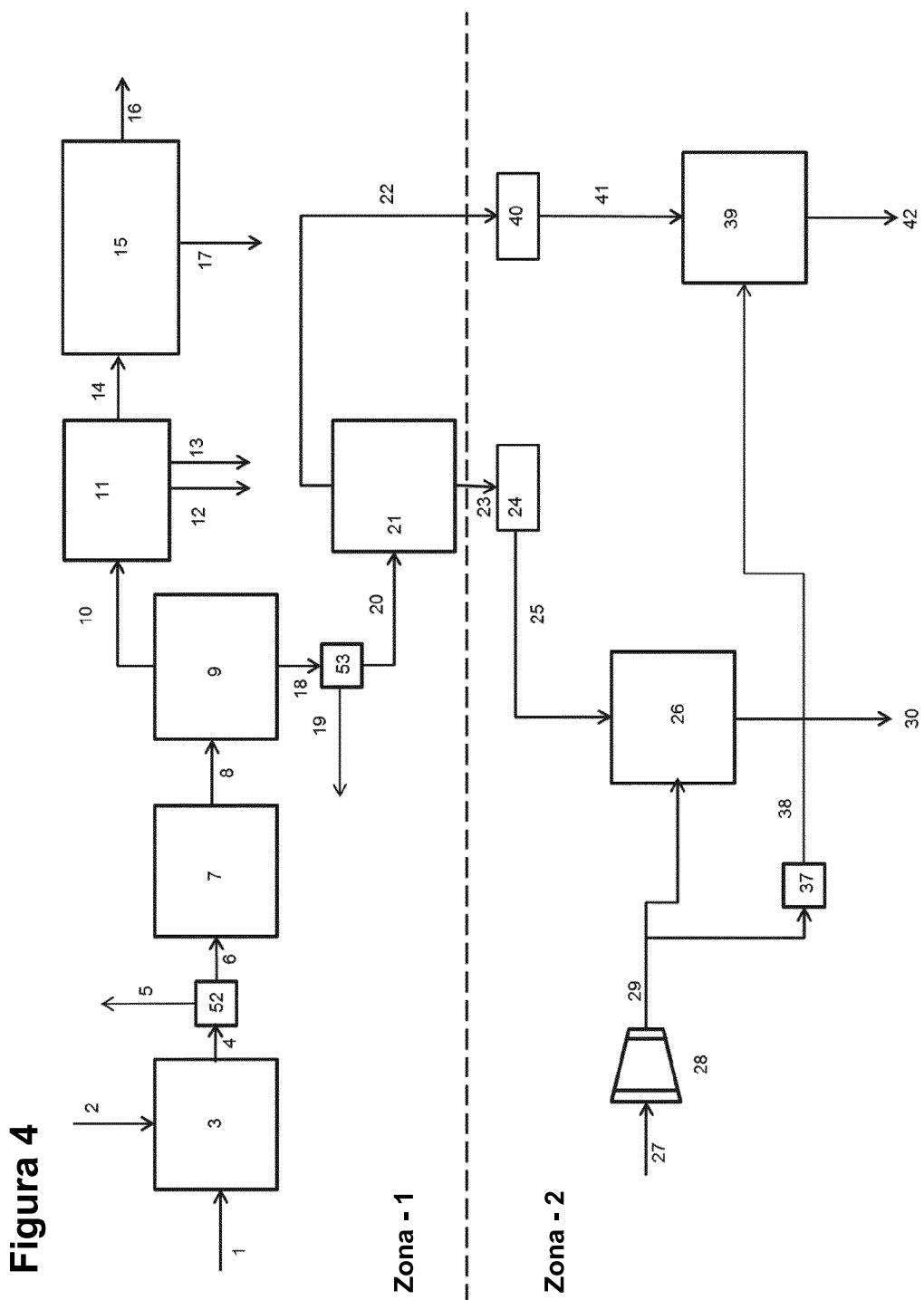
13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 ou 12, caracterizado pelo fato de que a etapa f) é realizada em uma fração compreendendo hidrocarbonetos com pontos de ebulação na faixa de 90 a 200°C.

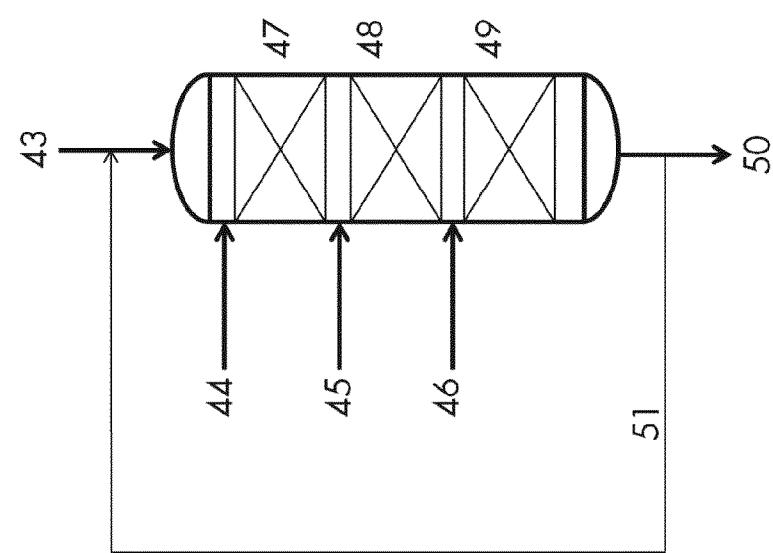
14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que uma etapa de hidrodessulfurização é realizada antes da etapa f).

**Figura 1**

**Figura 2**

**Figura 3**





**Figura 4**

**Figura 6**