



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

(11) PI 1103540-4 B1



(22) Data do Depósito: 26/07/2011

(45) Data de Concessão: 13/08/2019

(54) Título: MÉTODO, PROCESSO INTEGRADO E SISTEMA PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO DE COMBUSTÍVEL

(51) Int.Cl.: C10L 1/02; C10G 65/04; C10G 3/00; C10G 1/10; C10G 1/02; (...).

(52) CPC: C10L 1/026; C10G 65/043; C10G 3/45; C10G 3/44; C10G 1/10; (...).

(30) Prioridade Unionista: 28/07/2010 US 12/845,333.

(73) Titular(es): GENERAL ELECTRIC COMPANY.

(72) Inventor(es): VITALI VICTOR LISSIANSKI; R. GEORGE RIZEQ; SURINDER PRABHJOT SINGH.

(57) Resumo: SISTEMA DE REVESTIMENTO, MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DO SISTEMA DE REVESTIMENTO, ARTIGO E MÉTODO PARA A APLICAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO. A presente invenção refere-se a um pigmento de revestimento que inclui encapsulação de polímeros os quais atuam como um dispersante de pigmentos e um agente de formação de película, os sistemas de revestimento que incluem o pigmento de revestimento e os métodos para a produção do pigmento de revestimento e o sistema de revestimento são descritos. A encapsulação de polímeros dos pigmentos de revestimento permite aos pigmentos de revestimento que são incluídos no sistema de revestimento ser dispersos sem a adição de qualquer outro dispersante e/ou resinas. Assim sendo, os pigmentos de revestimento simplificam o processo de fabricação de sistemas de revestimento. Os pigmentos de revestimento revelados também estendem a vida útil de armazenamento dos sistemas de revestimento e proporcionam um revestimento final com uma orientação e uma estética de revestimento intensificado.

“MÉTODO, PROCESSO INTEGRADO E SISTEMA PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO DE COMBUSTÍVEL”

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção geralmente diz respeito a composições de combustível. Algumas realizações específicas da invenção são direcionadas para métodos para a preparação de combustíveis líquidos da biomassa ou de materiais de resíduos sólidos urbanos.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] Em vista do projetado, a escassez de longo tempo na disponibilidade de combustíveis fósseis de qualidade, houve um interesse tremendo no desenvolvimento de fontes renováveis de combustíveis. Uma das fontes mais atrativas para combustível é a biomassa, que pode ser usada para preparar uma variedade de diferentes tipos de combustível – alguns dos quais são referidos como sendo “bicomcombustível”, ou “biodiesel”. Outra fonte em potencial é o resíduos sólidos urbanos (MSW), que geralmente contém primariamente de resíduos domésticos, mas que podem incluir também resíduos comerciais.

[003] Existem dois caminhos principais para a produção de combustíveis líquidos a partir de materiais de biomassa. O caminho indireto envolve a gaseificação da biomassa. Em tal processo, a matéria prima é gaseificada sob condições de combustão parcial, para produzir um gás de síntese baseado em monóxido de carbono e hidrogênio. Leito fluidizado de circulação de ar soprado (CFB) gaseificadores são frequentemente adequados para a gaseificação da biomassa em pequena escala. O gás de síntese pode então ser convertido em um combustível líquido através da síntese de Fischer-Tropsch (FT).

[004] Enquanto o método indireto é útil em muitas situações, ele frequentemente requer temperaturas muito altas, por exemplo, de 800°C a

1,700°C, dependendo do tipo de gaseificador. Pode também haver dificuldades na alimentação confiável da matéria prima no gaseificador pressurizado. Ademais, para os processos CFB, a diluição do nitrogênio pode ser problemática. E também, as altas concentrações de alcatrão no gás produto frequentemente necessitam etapas de limpeza subsequentes de gás, o que pode aumentar os custos de capital.

[005] A pirólise é outro método para a produção de combustíveis líquidos da biomassa, e essa técnica pode ser pensada como sendo um “método direto”. O processo em si é conhecido na técnica, e envolve a decomposição termal da biomassa ou de outros materiais carbonáceos. O processo é executado na ausência de oxigênio, ou na presença de níveis de oxigênio significativamente reduzidos, quando comparado a processos convencionais de combustão. As temperaturas envolvidas são muito menores do que para a gaseificação, por exemplo, cerca de 400°C a 600°C. Os principais produtos da pirólise são óleos, gases leves, e carvão. Conforme descrito posteriormente abaixo, os produtos de vapor da pirólise podem ser condensados para um produto líquido, isto é, um “bio-óleo”, por condensação, por exemplo.

[006] Bio-óleos (“óleos de pirólise”) são precursores de combustível valiosos, mas eles são também muito distintos dos combustíveis de petróleo baseado em hidrocarboneto. O alto conteúdo de oxigênio dos óleos da pirólise, por exemplo, até cerca de 50 por cento em peso, levaria tais materiais para fora da definição convencional para um hidrocarboneto. Esses níveis relativamente altos de oxigênio limitam o uso das composições, em aplicações como os combustíveis de transporte (gasolina e combustível diesel). Na maioria dos casos, o conteúdo de oxigênio iria ter que ser reduzido consideravelmente, para permitir etapas de aprimoramento adicionais para formar os combustíveis convencionais.

[007] Em vista destas considerações, novos processos para a preparação de combustíveis, por exemplo, combustíveis líquidos, a partir de biomassa ou de materiais MSW seriam bem vindos na técnica. Para muitas finalidades de aplicações, os processos deveriam ser baseados em parte nas reações da pirólise. Ademais, eles deveriam minimizar a quantidade do conteúdo de oxigênio encontrado em um ou mais dos produtos da pirólise. Os novos processos deveriam também ser capazes de implementação econômica, e deveriam ser compatíveis com outros procedimentos, por exemplo, etapas de aprimoramento do combustível dos produtos da pirólise.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

[008] Uma realização da invenção é direcionada para um método para a produção de uma composição de combustível de uma matéria prima que compreende biomassa, resíduos sólidos urbanos (MSW), ou uma combinação disso. O método compreende a etapa de pirolização da matéria prima na presença de um metal de transição, usando energia de micro-ondas, de forma que o nível de oxigênio em pelo menos um produto da pirólise seja reduzido.

[009] Um processo integrado para a produção de uma composição de combustível de um material de matéria prima, compreendendo pelo menos um de biomassa e resíduos sólidos urbanos, constitui outra realização da invenção. O processo compreende as etapas de:

a) pirolizar a matéria prima na presença de um metal de transição, usando a energia de micro-ondas, de forma que o nível de oxigênio em pelo menos um produto da pirólise seja reduzido; enquanto o metal de transição é oxidado;

em que o produto da pirólise compreende bio-óleos, hidrocarbonetos leves, e carvão;

b) regenerar o metal de transição pela sujeição do óxido de metal

de transição para uma reação de redução, em que a reação de redução é pelo menos parcialmente energizada pela combustão de uma porção dos hidrocarbonetos leves; e

c) aprimorar o produto do bio-óleo para um combustível líquido, através de um processo de aprimoramento que compreende hidrotratamento, hidroisomerização; e a separação de produtos de isomerização.

[010] Uma realização adicional da invenção diz respeito a um sistema para a produção de uma composição de combustível a partir de um material de matéria prima compreendendo pelo menos um de biomassa e resíduos sólidos urbanos (MSW). O sistema compreende:

(i) um reator de pirólise, adaptado para aceitar a matéria prima da biomassa ou do MSW, ou combinações disso; e para converter a matéria prima para produtos da pirólise;

(ii) uma fonte de micro-ondas adaptada para suprir energia de micro-ondas para o reator de pirólise;

(iii) uma unidade de suprimento de metal de transição em comunicação com o reator de pirólise, para suprir uma quantia selecionada de metal de transição durante a pirólise; e

(iv) pelo menos uma unidade de aprimoramento em comunicação com o reator de pirólise, para converter pelo menos um dos produtos da pirólise para uma composição de combustível líquido.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[011] A Figura 1 é um diagrama de bloqueio de fluxo das etapas do processo em um processo ilustrativo para converter uma matéria prima para um combustível em um processo de pirólise assistido por micro-ondas.

[012] A Figura 2 é uma plotagem dos níveis de metal de transição conforme uma função da temperatura, sob condições de equilíbrio, para uma reação de pirólise da biomassa.

DESCRIÇÃO DE REALIZAÇÕES DA INVENÇÃO

[013] As faixas composicionais expostas neste documento são inclusivas e combináveis (por exemplo, faixas de “até cerca de 25 por cento em peso”, ou, mais especificamente, “cerca de 5 por cento em peso a cerca de 20 por cento em peso”, são inclusivas dos pontos finais e de todos os valores intermediários das faixas). Níveis de peso são fornecidos com base no peso da composição inteira, a menos que especificado de outra forma; e proporções são também fornecidas com base no peso. Ademais, o termo “combinação” é inclusivo de combinações, misturas, ligas, produtos de reação, e similares.

[014] Além disto, os termos “primeiro,” “segundo,” e similares, neste documento não denotam qualquer ordem, quantidade, ou importância, mas são especialmente usados para distinguir um elemento do outro. Os termos “um” e “uma” neste documento não denotam uma limitação de quantidade, mas especialmente denotam a presença de pelo menos um dos itens referidos. O modificador “cerca de” usado em conexão com uma quantidade é inclusivo do valor declarado, e tem o significado ditado pelo contexto, (por exemplo, inclui o grau de erro associado com a medição de uma quantidade em particular).

[015] Ademais, nesta especificação, o sufixo “(s)” é geralmente destinado a incluir tanto singular e quanto o plural de um termo que o modifica, e através disso, inclui um ou mais daquele termo (por exemplo, “o composto” pode incluir um ou mais compostos, a menos que especificado de outra forma). Referências por toda a especificação para “uma realização”, “outra realização”, “a realização”, e assim por diante, significa que um elemento em particular (por exemplo, característica, estrutura, e/ou características) descrito em conexão com a realização é incluído em pelo menos uma realização descrita neste documento, e pode ou não pode estar presente em outras realizações.

Adicionalmente, deve ser entendido que as características inventivas descritas podem ser combinadas de qualquer maneira adequada nas várias realizações.

[016] Conforme usado neste documento, o termo “biomassa” pode incluir uma variedade de fontes renováveis de energia. Geralmente (embora nem sempre), a biomassa se refere a materiais derivados de vegetais. Em geral, a biomassa pode incluir materiais como madeira e materiais baseados em árvore, resíduos de floresta, resíduos agrícolas e colheitas de energia. A madeira e os materiais de árvore e resíduos de floresta podem incluir madeira, lascas de madeira, poeira de serra, cascas de árvore ou outros produtos de árvores, palha, grama, e similares. Resíduo agrícola e colheitas de energia podem posteriormente incluir espécies herbáceas de curta rotação, cascas como casca do arroz, casca do café, etc., milho, resíduos do milho, sementes de óleo, resíduos da extração de sementes de óleo, e similares. As sementes de óleo podem ser sementes portadoras de óleo típicas como feijão soja, camolina, canola, colza, milho, semente de algodão, girasol, açafrão, oliva, amendoim, e similares.

[017] O termo “resíduos sólidos urbanos” (MSW) pode incluir resíduos domésticos, juntamente com resíduos comerciais, reunidos por uma municipalidade dentro de uma determinada área. O MSW pode incluir componentes orgânicos e inorgânicos em forma de materiais celulósicos, metais (tanto ferroso quanto não ferroso), plástico, vidro, alimentos, e outros. O MSW pode ser derivado de materiais de embalagem, por exemplo, materiais de embalagem de papelão celulósico misturado, papelão enrugado, pacotes plásticos, garrafas plásticas, latas de aço, latas de alumínio, outros plásticos ou materiais de embalagem de metal, garrafas de vidro, e lixo de recipientes. Tais resíduos podem ser qualquer combinação de plástico, metal, e papel. Materiais tipicamente disponíveis em resíduos municipais que podem ser usados tanto como uma matéria prima para produção de combustível, ou como um valioso

produto reciclado, inclui fibra celulósica ou uma pasta, papelão, papelão enrugado, jornais, estoque de revistas, e uma variedade de outras placas celulósicas ou materiais de lâmina, que pode incluir polímeros, enchimentos, corantes, pigmentos, tintas, revestimentos, e uma variedade de outros materiais. Outros tipos de resíduos sólidos podem também ser processados usando o aparelho e técnicas neste documento. Essas podem incluir resíduos médicos, estrume, e carcaças. O termo “matéria prima”, conforme usado neste documento pode incluir a biomassa, o MSW, ou uma combinação disso. Geralmente, A matéria prima compreende pelo menos cerca de 10% de biomassa, em peso sólido; e em algumas realizações preferidas, pelo menos cerca de 75%.

[018] A presente invenção requer pirólise da matéria prima. Conforme mencionado acima, a pirólise (às vezes chamada de “destilação destrutiva”) envolve a decomposição termal da biomassa. O processo é executado na ausência de oxigênio, ou in na presença de níveis de oxigênio significativamente reduzidos. A temperatura de pirólise pode variar, mas está geralmente na faixa de cerca de 400°C a 600°C. Uma variedade de processos de pirólise podem ser utilizados para a presente invenção.

[019] Em algumas realizações preferidas, a matéria prima é sujeita a uma rápida reação de pirólise. A pirólise rápida é conhecida na técnica e descrita, por exemplo, no documento de patentes U.S. nº 6.844.420 (Freel et al) e 5.961.786 (Freel et al), e na publicação de patente U.S. nº 2009/0227766 (Bridgwater et al), que são incorporadas neste documento como referência. O processo envolve uma rápida decomposição termal de compostos orgânicos, na ausência de oxigênio, ou oxigênio mínimo, para produzir os produtos da pirólise, isto é, óleos, gases leves, e carvão. Na maioria dos casos, a matéria prima deveria ser relativamente seca, com menos que cerca de 10% de umidade. Ademais, em algumas realizações, o tamanho de partícula da matéria

prima é melhor mantida em menos que cerca de 1 mm, e preferivelmente, menos que cerca de 0,5 mm. Se necessário, técnicas convencionais podem ser usadas para reduzir o tamanho médio de partícula para esse nível.

[020] Conforme posteriormente detalhado abaixo, a reação de pirólise é executada, usando energia de micro-ondas. A energia de micro-ondas é idealmente adequada para fornecer altas taxas de aquecimento. A energia é transferida através de um material de matéria prima eletromagneticamente, e não geralmente como uma força convectiva ou a força radioativa. Então, a taxa de aquecimento não é limitada pela transferência de superfície, e a uniformidade da distribuição de calor é grandemente aprimorada. Os tempos de aquecimento podem ser reduzidos a menos que cerca de 1% daquilo que é requerido para técnicas convencionais.

[021] Tipicamente, a energia é suprida por uma fonte de micro-ondas e é fornecida de duas formas: energia de calor, e energia de plasma. A presença de um plasma de micro-ondas aparece para ser especialmente adequado em técnicas de pirólise rápida, pois ele abaixa o valor mínimo da temperatura para reações químicas que acontecem no reator.

[022] A temperatura para a pirólise rápida pode variar, mas é geralmente abaixo de cerca de 600°C, e em algumas realizações preferidas, abaixo de cerca de 550°C. Uma faixa de temperatura típica é de cerca de 400°C a cerca de 500°C. Na maioria das realizações, a corrente de produto relativamente quente é então rapidamente dissipada, conforme descrito no documento de patente U.S. nº 5,961,786. A etapa de dissipação pode ser executada através de várias técnicas, como por exemplo, o uso de uma coluna condensadora. A coluna condensadora pode ser resfriada através de um sistema de circulação de água (ou qualquer líquido). O resfriamento pode também ser executado pelo contato com uma porção do óleo de pirólise que seja formado inicialmente.

[023] Em um processo típico disponível na técnica – pirólise convencional ou pirólise rápida - o conteúdo geral de oxigênio para os produtos da pirólise pode ser bastante alto, por exemplo, até cerca de 50 por cento em peso. Conforme notado acima, o alto conteúdo de oxigênio pode tornar muito difícil para aprimorar os produtos da pirólise (especialmente os bio-óleos) para combustíveis líquidos convencionais.

[024] De acordo com as realizações primárias da presente invenção, a pirólise da matéria prima é executada na presença de pelo menos um metal de transição. Uma quantidade de metais de transição é possível. Exemplos incluem cobre, níquel, cobalto, manganês, ferro, e zinco. A escolha de um metal de transição em especial irá depender de vários fatores. Alguns desses fatores são como os que seguem: a composição da matéria prima; a temperatura de pirólise; e a temperatura na qual a oxidação do metal e a regeneração do metal (por redução) seria esperada para acontecer, conforme descrito abaixo. Fatores adicionais incluem uma análise do potencial de oxidação e do potencial de redução do metal para uma dada situação. Em algumas realizações específicas, o metal de transição é selecionado a partir de um grupo consistindo de ferro, níquel, e cobre. Um metal de transição preferido é geralmente o ferro. Alguns dos fatores listados acima são também influenciados pela forma física do metal de transição a ser usado. Geralmente, o metal de transição é empregado em forma particulada, tendo um diâmetro médio de partícula que não é maior que cerca de 5 mm, e em alguns casos, não é maior que cerca de 1 mm.

[025] O metal de transição pode ser suprido para um reator de pirólise em uma variedade de maneiras diferentes. Em alguns casos, ele pode ser suprido em forma metálica; enquanto que em outras situações, ele pode ser suprido como um óxido, que é reduzido (por exemplo, com um agente redutor) antes de entrar em contato com os produtos da pirólise. Vários complexos de

metal poderiam ser usados também. Conforme descrito abaixo, o metal de transição pode ser prontamente incorporado no leito fluidizado ou reatores tubulares de leito aprisionado que são às vezes usados para a pirólise rápida.

[026] A quantia de metal de transição que é empregado irá depender de uma variedade de fatores. Eles incluem: o tamanho e a composição da matéria prima; o conteúdo de oxigênio da matéria prima; o nível desejado que o oxigênio deve ser reduzido nos produtos da pirólise; o tipo de reator de pirólise; e a temperatura em que a pirólise is executada.

[027] Conforme mencionado acima, a presença do metal de transição resulta em uma diminuição muito desejável no nível de oxigênio em pelo menos um produto da pirólise, por exemplo, os óleos da pirólise. Em algumas realizações, a composição de matéria prima geral pode inicialmente conter oxigênio em um nível de cerca de 10% a cerca de 50%, baseado no total de peso sólido. Depois da etapa de pirólise, que inclui a presença do metal de transição, a quantia de oxigênio pode ser reduzida por pelo menos cerca de 50% da quantia antes da pirólise. (Conforme os técnicos no assunto entendem, a quantia de oxigênio nos materiais de matéria prima e produtos da pirólise podem ser medidos através de várias, técnicas bem conhecidas, por exemplo, a análise final)

[028] Embora os inventores não desejem estar atados por qualquer teoria operacional, parece que o metal de transição funciona de acordo com a química de sequestro de oxigênio. Ademais, o uso de um metal de transição parece ser muito vantajoso em um processo de pirólise que depende de energia de micro-ondas. As partículas do metal de transição são muito condutivas eletricamente, e favorecem a formação de microplasma em volta das partículas, na presença da energia de micro-ondas. Também parece que o metal de transição tem um efeito catalítico na pirólise da biomassa, que também resulta em um conteúdo de oxigênio diminuído no produto do bio-óleo.

Portanto, a presença de um metal de transição como o ferro pode representar um duplo papel no processo geral de pirólise: (1) cataliticamente diminuindo o conteúdo de oxigênio dos voláteis de biomassa durante a primeira fase da pirólise da biomassa; e (2) captura do oxigênio para formar o óxido de metal correspondente. (Conforme descrito abaixo, o óxido de metal pode ser então regenerado para a forma de metal).

[029] A Figura 1 é um diagrama de bloqueio de fluxo de processo (BFD) das etapas básicas em um processo de pirólise para preparação de combustíveis baseado em micro-ondas, usando a matéria prima descrita previamente. (algumas dessas etapas são opcionais, conforme explicado abaixo). O sistema de pirólise é geralmente mostrado como um elemento 10 na figura. A matéria prima 12 pode ser contida em um alimentador automático (não mostrado). O material pode então ser introduzido em um reator de conversão (reator de pirólise) 14, por técnicas conhecidas, por exemplo, bombas, condutores, alimentadores de rosca sem fim, ou várias combinações disso. Em algumas realizações, o material de matéria prima pode ser triturado em partículas menores antes de ser enviado para o reator. Trituradores ou máquinas de cortar adequadas são disponíveis comercialmente. Ademais, em algumas realizações, a matéria prima pode ser direcionada através de um pré aquecedor (não mostrado), antes da entrada no reator 14.

[030] Conforme lembrado previamente, o tipo de reator de conversão em especial pode variar, dependendo de muitos dos fatores listados acima. Exemplos não limitantes de tais reatores incluem reatores tubulares, reatores ciclônicos, reatores de cone rotatório, reatores do tipo ablativo, ou reatores de leito fluidizado. Os reatores de leito fluidizado são preferidos em algumas realizações. Alguns desses reatores são conhecidos na técnica, e descritos em várias referências, por exemplo, "*Fast Pyrolysis of Biomass in a Fluidized Bed Reactor: In Situ Filtering of the Vapors*", E. Hoekstra et al, Ind.

Eng. Chem. Res., 2009, 48 (10), pp. 4744-4756, *Sociedade Americana de Química (ACS)*, 2009; e no documento de patente U.S. nº 5,961,786 (Freel et al), mencionado previamente.

[031] Conforme mencionado acima, o material de matéria prima 12 é aquecido no reator 14 com energia de micro-ondas de uma fonte de micro-ondas 16. Sistemas de micro-ondas são conhecidos na técnica, e descritos em muitas referências. Exemplos não limitantes incluem o documento de patente U.S. nº 7,705,058 (Coutinho et al) e o documento de patente U.S. nº 7,666,235 (Learey et al), que são incorporados neste documento como referência. Tipicamente, a energia de micro-ondas é gerada em pelo menos um magnetron, através de uma onda guia (não mostrado). No entanto, muitas variações de sistemas de micro-ondas são possíveis.

[032] A energia de micro-ondas necessária para pirólise dependerá de diversos fatores, como o tipo de matéria prima sendo tratada; e o volume da matéria prima. Como uma ilustração muito geral, a energia total necessária para um processo que produz cerca de 3.000 bpd de combustível líquido (isto é, após o aprimoramento) fica na faixa de cerca de 15 MW a cerca de 30 MW. Para satisfazer esta necessidade de energia, a energia de micro-ondas é geralmente gerada a um nível de energia na faixa de cerca de 330kW/kg (cerca de 150 kilowatts por libra kW/lb) a cerca de 2,20 kW/kg (cerca de 1,00 kilowatts por libra) de material sólido de matéria prima. Em algumas instâncias, a energia de micro-ondas é gerada a um nível de energia na faixa de cerca de 66,1 kW/kg (cerca de 30 kilowatts por libra kW/lb) a cerca de 1102,2 kW/kg (cerca de 500 kilowatts por libra). A frequência da energia de micro-ondas gerada, dependerá em grande parte em outros parâmetros de equipamento, e na composição da matéria prima. Geralmente, a frequência é 800 MHz ou 2.45 GHz.

[033] A eletricidade necessária para produzir a energia para o sistema de micro-ondas pode ser fornecida por qualquer fonte de energia 18, ou por combinações das fontes de energia. Os exemplos incluem geradores elétricos convencionais. Em algumas realizações, a eletricidade pode ser fornecida por uma fonte de energia renovável, como eólica, solar, termal, hidro, ou outras fontes de energia renovável. Desta maneira, o sistema de energia total 10 pode ser autônomo, sem necessitar de energia de fontes exteriores (isto é, sem ser conectado à “grade”).

[034] Ainda em relação à Figura 1, uma fonte de metal de transição 20 pode fornecer o metal de transição ao reator 14, por exemplo, através do conduto/rota 22. Como mencionado acima, o metal de transição pode ser obtido a partir de diversas fontes, de diversas maneiras. Durante o processo de pirólise, o metal de transição é oxidado, formando um ou mais óxidos correspondentes do metal.

[035] Como mencionado anteriormente, os produtos primários de pirólise são óleo de pirólise, gases leves (por exemplo, gases de hidrocarbonetos leves), e carvão. (Em algumas realizações, os produtos de pirólise iniciais são primariamente apenas carvão e um vapor de produto. Após a remoção do carvão, o vapor pode ser condensado para o produto líquido, isto é, o bio-óleo). As proporções de cada um destes constituintes podem variar consideravelmente. Em algumas realizações, a quantidade de óleo produzida, com base na produtividade total do produto, é cerca de 60% a cerca de 80% em peso. a quantidade de carvão produzido é cerca de 10% a cerca de 15% em peso; enquanto a quantidade de gás produzido é cerca de 10% a cerca de 25%, em peso. o conteúdo do componente gasoso dependerá, em parte, da composição inicial da matéria prima. Frequentemente, o componente gasoso compreende hidrogênio, monóxido de carbono, e hidrocarbonetos leves, por exemplo, hidrocarbonetos lineares, ramificados, ou cíclicos que contém menos

do que cerca de 6 átomos de carbono nas cadeias contínuas mais longas. Os componentes sólidos que saem do reator de pirólise geralmente compreendem carvão, cinzas, e o(s) óxido(s) de metal de transição, por exemplo, óxido de ferro (FeO).

[036] Em algumas realizações preferenciais, o metal de transição pode ser regenerado a partir do óxido, após a pirólise. O óxido de metal de transição pode primeiro, ser separado dos outros produtos de pirólise do reator 14 por técnicas convencionais. Por exemplo, um dispositivo ciclônico ou similar podem ser usados, já que o metal de transição é tipicamente mais pesado do que o carvão ou produto de cinzas. Alternativamente, um separador magnético pode ser útil, já que o óxido de ferro é ferromagnético, enquanto o componente de carvão e a maior parte dos componentes de cinza não são magnéticos. A separação do óxido de metal é desejável, já que metais alcalinos nas cinzas podem ser sedimentados no reator de regeneração 20, formando um revestimento de desativação na superfície das partículas do metal de transição.

[037] Em métodos preferenciais, o metal de transição é regenerado por redução química do óxido de metal. A Regeneração pode ocorrer no reator de regeneração 20. Este reator pode ser um recipiente separado daquele usado para armazenar e entregar o metal de transição para o reator de conversão 14 de outras fontes.

[038] A Redução química do óxido de metal de transição é um processo endotérmico. Por exemplo, no caso de um material à base de ferro, a redução do óxido de ferro (FeO) para o ferro metálico pode necessitar cerca de 1,2 kJ por grama de óxido. Esta energia pode ser fornecida a partir de diversas fontes, por exemplo, qualquer fonte à base de combustão. Entretanto, em algumas realizações preferenciais, a energia é fornecida pela combustão de algum combustível de hidrocarboneto produzido na reação de pirólise. A rota 24 deve ilustrar, de forma simples, um desvio de alguns dos produtos de

pirólise ao reator de regeneração 20. Adicionalmente, em algumas realizações, a combustão da porção dos produtos de pirólise é executada em um recipiente separado do reator 20, apesar de estar em comunicação com o mesmo. Isto ajuda a garantir que uma pressão parcial baixa de oxigênio pode ser mantida no reator de regeneração.

[039] A Figura 2 é fornecida para ilustrar um mecanismo geral para a oxidação e regeneração do metal de transição, durante o processo de pirólise. o mecanismo pode ser entendido como um processo de “ciclo químico”. Este é parecido de certa forma ao processo de combustão não misturada para oxidar combustíveis não oxidados em sistemas de combustão, ensinados, por exemplo, na Patente U.S. 5.339.754 (R. Lyon), que é incorporada aqui à título de referência.

[040] A Figura 2 é uma plotagem da fração do metal de transição (neste caso ferro) como uma função de temperatura, sob condições de equilíbrio, para uma reação de pirólise de biomassa típica. (Como descrito anteriormente, o metal de transição reage com o oxigênio contido na matéria prima, e o óxido de metal de transição é formado. Este óxido é então, reduzido de volta ao metal, no reator de regeneração). Como mostrado na figura, a oxidação e redução de ferro ocorre em diferentes temperaturas, que é o parâmetro chave. Adicionalmente, as reações ocorrem em condições sub estequiométricas, isto é, com uma quantidade de oxigênio sendo menos estequiométrico. A Figura 2 mostra que, sob condições de redução a cerca de 700 a 800°K, as condições de equilíbrio favorecem a transferência de oxigênio para ferro. Em temperaturas mais altas, as mesmas condições de equilíbrio favorecem a remoção de oxigênio de ferro, desse modo, fornecendo um mecanismo para a regeneração de ferro.

[041] Como também mostrado na Figura 1, outros subprodutos de pirólise, como o produto de cinzas e produtos de carvão, podem ser

removidos do reator de conversão 14, através da rota 26, de diversas maneiras. Como um exemplo, estes subprodutos podem ser vitrificados por técnicas convencionais, para formar um material inerte. Frequentemente, a vitrificação é executada em uma fornalha de algum tipo (por exemplo, reator de vitrificação 28), seguida por resfriamento rápido em um fluido como água. Como descrito no Pedido de Patente U.S. S.N. 12/478852 (Lissianski et al, depositado em 5 de Junho de 2009, e incorporado aqui à título de referência), o carvão pode ser usado em outros sistemas de combustão ou gaseificação. Este também pode ser usado como fertilizante – especialmente quando a matéria prima é feita de quantidades significantes de biomassa.

[042] Em algumas realizações específicas, pelo menos, uma porção dos produtos de pirólise (por exemplo, o óleo e os gases leves de pirólise) é submetida a pelo menos, uma etapa de aprimoramento 30 (Figura 1). Um procedimento de aprimoramento típico é descrito em detalhes na Publicação 2009/0259082, e envolve uma etapa de hidrocarboneto. O Hidrotratamento pode ser seguido de uma etapa de hidroisomerização, e depois uma etapa de separação, que separa diversos componentes dos produtos de isomerização. As etapas de aprimoramento são projetadas para produzir um ou mais produtos de combustível que pode ser entregue 32.

[043] A etapa de hidrocarboneto difere significativamente das operações de hidrocarboneto que são comuns na indústria de petróleo, isto é, no refino de óleo bruto. A Matéria prima à base de petróleo inclui asfalto, aromáticos, ou compostos de anel, com cadeias de carbono de comprimento de cerca de C₃₀. Em contraste, os bio-óleos tipicamente incluem relativamente altos níveis de compostos como triglicerídeos, ácidos graxos e outros ésteres de ácidos graxos. No caso do processamento de bio-óleos, o hidrotratamento é primariamente empregado para afetar a hidrodessoxigenação. O Oxigênio não adiciona ao valor de aquecimento do produto de combustível e portanto, é

desejável que manter a concentração de oxigênio em níveis relativamente baixos, como descrito anteriormente. Em algumas realizações, a concentração de oxigênio é reduzida para níveis que são menores que cerca de 0.01% em peso, após a pirólise e a etapa de hidrocarbonetos serem executadas.

[044] A reação de hidrotratamento também envolve a saturação das ligações duplas. Esta remove as ligações duplas dos componentes de bio-óleo, e isto reduz os problemas associados com compostos insaturados que iriam prontamente polimerizar e causar uma instabilidade do combustível e problemas na combustão. O hidrogênio reage com os triglicerídeos para formar triglicerídeos hidrogenados. Os triglicerídeos hidrogenados reagem, adicionalmente com hidrogênio para formar diglicerídeos, monoglicerídeos, ácidos, e ceras. Estes materiais reagem adicionalmente com hidrogênio, para passar por hidrodesoxigenação para formar alcanos lineares. Como descrito no presente documento, alguns dos produtos incluem propano, assim como C₁₆ linear e alcanos C₁₈.

[045] Outros detalhes relativos a operações exemplificativas de hidrocarboneto são fornecidos na Publicação 2009/0259082. Os Sulfuretos de metais de transições são geralmente usados como catalisadores para hidrotratamento, por exemplo, sulfuretos de NiMo ou CoMo. As temperaturas típicas mantidas durante o hidrotratamento ficam entre cerca de 200°C e cerca de 450°C. Uma faixa de pressão para a operação de hidrotratamento fica entre cerca de 1 MPa (cerca de 10 bar) e cerca de 8 MPa (80 bar). Em algumas realizações, as pressões de cerca de 4 MPa (cerca de 40 bar) a cerca de 6 MPa (cerca de 60 bar), e temperaturas de cerca de 280°C a cerca de 350°C, podem ser mais preferenciais. Adicionalmente, um esquema de reação ilustrativo para a hidrogeneização de um óleo vegetal à base de triglicerídeo, como óleo de feijão de soja, é fornecido na publicação'082.

[046] A reação de hidrotratamento produz moléculas de água, CO₂, e alguns hidrocarbonetos leves como propano, além de (cadeia longa) alcanos lineares, que são os produtos desejados. Estes produtos adicionais podem ser separados dos alcanos lineares, antes da etapa de hidroisomerização. A água pode ser usada para diversas finalidades, por exemplo, para formar vapor, que pode ser usado na reação de gaseificação, por exemplo. Os hidrocarbonetos leves como propano podem ser usados como um combustível para gerar energia de calor, por exemplo, em um sistema gerador de vapor como uma caldeira.

[047] Como descrito na Publicação 2009/0259082, a reação de hidrotratamento é geralmente seguida por uma reação de hidroisomerização (as vezes chamada no presente documento, simplesmente de uma “reação de isomerização” ou “isomerização”). Nesta etapa, os alcanos lineares presentes na mistura são reagidos com hidrogênio, na presença de catalisadores especificados, para produzir compostos ramificados, isto é, isômeros ramificados. Os isômeros ramificados de parafinas leves têm números de octanos mais altos do que alcanos normais correspondentes e portanto, são frequentemente componentes desejáveis de um combustível. Para produtos como um combustível para motores a jato, as especificações necessitam que o número de octano para uma mistura fraca do combustível de grau 80 deve ser cerca de 80 no mínimo. (O conteúdo de ASTM Standard D 7566-09 “Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized hydrocarbon”, © ASTM International, 2009, é incorporado aqui à título de referência). Em algumas realizações, a composição de combustível contém uma proporção especificada de alcanos iso saturados e alcanos ciclo saturados (o total) para alcanos de saturação normal. Sobre isto, os ensinamentos do Pedido de Patente sob Nº U.S. 12/710955 (Daniel Derr et al, depositado em 23 de

Fevereiro de 2010) são incorporados no presente documento à título de referência.

[048] Diversos tipos diferentes de catalisadores podem ser usados na etapa de hidroisomerização. Os exemplos são fornecidos na Publicação 2009/0259082, e incluem catalisadores de metais nobres como platina. Outros exemplos são materiais de zeólito, ou catalisadores de ácidos sólidos. Em algumas realizações, o sistema catalisador compreende uma combinação de sílica-alumina, alumina, e pelo menos, um grupo de metal VIII, isto é, ferro, cobalto, níquel, rutênio, ródio, paládio, ósmio, irídio, ou platina. Tal sistema catalisador é descrito no Pedido de Patente 12/344,291 (Deluga et al), depositado em 26 de Dezembro de 2008, e incorporado no presente documento à título de referência. Em mais um exemplo específico, a composição catalisadora compreende:

[049] cerca de 5 por cento de peso a cerca de 70 por cento de peso de sílica-alumina;

[050] cerca de 30 por cento de peso a cerca de 90 por cento de peso alumina; e

[051] cerca de 0,01 por cento de peso a cerca de 2,0 por cento de peso de um grupo de metal VIII.

[052] Tal composição catalisadora pode compreender adicionalmente cerca de 5 por cento de peso a cerca de 70 por cento de peso de um zeólito. Em algumas realizações, o zeólito compreende silício e alumínio; a uma razão (peso) na faixa de cerca de 1,0 a cerca de 300. Exemplos não limitantes de zeólitos são como a seguir: zeólito Y, zeólito beta, ferrierite, mordenita, zeólito ZSM-22/23, e zeólito ZSM-5.

[053] Em termos de parâmetros de operação para a etapa de hidroisomerização, temperaturas típicas são mantidas na faixa de cerca de 200°C e cerca de 450°C. Uma típica faixa de pressão para a operação fica

entre de 1 MPa e cerca de 8 MPa (10 bar e cerca de 80 bar). Em algumas realizações, uma faixa de pressão de cerca de 4 MPa (cerca de 40 bar) a cerca de 6 MPa (cerca de 60 bar), e uma faixa de temperatura de cerca de 275°C a cerca de 350°C, pode ser mais preferencial. Como também descrito na Publicação 2009/0259082, a reação de isomerização envolve a reorganização dos grupos alquila.

[054] Também como mencionado anteriormente, a etapa de separação é frequentemente aplicada após a hidroisomerização. Esta etapa é muito útil na separação dos diversos componentes que constituem os produtos de isomerização. A etapa pode compreender um ou mais procedimentos. Como um exemplo, diferentes frações dos produtos de isomerização podem ser separadas, com base nas faixas de ponto de ebulição. Técnicas exemplificativas incluem destilação em equilíbrio, fracionamento e similares.

[055] A etapa de separação pode também envolver uma operação em equilíbrio, em que os produtos da etapa de hidroisomerização são geralmente mandados em alta pressão para um recipiente de equilíbrio, e são então, submetidos a um ambiente de baixa pressão. Tipicamente, duas correntes são formadas - a corrente gasosa rica em componentes mais voláteis, e a corrente líquida, que contém uma porcentagem mais alta de componentes menos voláteis. Uma cascata de tais separações, ou uma coluna de destilação, podem ser empregadas. A etapa de separação pode incluir também uma coluna de fracionamento, onde componentes múltiplos (por exemplo, hidrocarbonetos leves) podem ser separados em uma coluna única. Adicionalmente, em algumas realizações, pelo menos, uma porção dos hidrocarbonetos leves gerados na operação de hidrotratamento, ou dos hidrocarbonetos leves gerados na operação de hidroisomerização, é mandado para a operação de separação. (Ambas as correntes de hidrocarbonetos leves

podem ser mandadas também). Em geral, a etapa de separação permite um maior controle da composição do produto combustível.

[056] Enquanto a invenção foi descrita com relação a uma realização exemplificativa, será entendido pelos técnicos no assunto que diversas variações podem ser feitas, e equivalentes podem ser substituídos por elementos das mesmas, sem se distanciar do escopo da invenção. Adicionalmente, muitas modificações podem ser feitas para adaptar uma situação ou material particular aos ensinamentos da invenção, sem se distanciar do escopo essencial da mesma. Portanto, deve ser entendido que a invenção não se limita à realização particular descrita como o melhor modo, contemplada para executar esta invenção, a invenção incluirá todas as realizações que fiquem dentro do escopo das reivindicações em anexo.

REIVINDICAÇÕES

1. MÉTODO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO DE COMBUSTÍVEL (32), a partir de uma matéria prima (12) que compreende biomassa, resíduos sólidos urbanos (MSW), ou uma combinação dos mesmos, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

pirolizar a matéria prima (12) na presença de um metal de transição, usando energia de micro-ondas (16), em que um nível de oxigênio em pelo menos um produto da pirólise é reduzido; em que o metal de transição é oxidado para formar um óxido de metal de transição; e

regenerar o metal de transição pela sujeição do óxido de metal de transição a uma reação de redução em um reator de regeneração (20), em que a regeneração do metal de transição é realizada por uma reação de redução que reduz o óxido de metal de transição; e em que pelo menos uma porção da energia requerida para a reação de redução é fornecida pela combustão de pelo menos um produto da pirólise.

2. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a pirólise é executada sob condições de plasma, usando a energia de micro-ondas (16).

3. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o metal de transição é selecionado de um grupo consistindo de cobre, níquel, cobalto, manganês, ferro e zinco.

4. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o metal de transição é ferro.

5. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a matéria prima (12), anterior a pirólise, contém oxigênio em um nível de 10% a 50%, com base no peso de sólido total da matéria prima.

6. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a matéria prima (12) contém uma quantidade predeterminada

de oxigênio antes da pirólise; e, após a pirólise, a quantidade de oxigênio é reduzida em, pelo menos, 50% da quantidade anterior a pirólise.

7. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pirólise da matéria prima (12) produz uma composição que compreende bio-óleos, hidrocarbonetos leves e carvão.

8. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o pelo menos um produto da pirólise que é queimado para a reação de redução compreende hidrocarbonetos leves.

9. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos uma porção do pelo menos um produto da pirólise é submetida a pelo menos uma etapa de aprimoramento (30).

10. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que a etapa de aprimoramento (30) compreende hidrotratamento.

11. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a etapa de hidrotratamento é seguida de uma etapa de hidroisomerização.

12. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a etapa de hidroisomerização é seguida de pelo menos uma etapa de separação, para separar pelo menos alguns dos produtos de isomerização.

13. PROCESSO INTEGRADO PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO DE COMBUSTÍVEL (32), a partir de um material de matéria prima (12) que compreende, pelo menos, um dentre biomassa e resíduos sólidos urbanos, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

a) pirolisar a matéria prima (12) na presença de um metal de transição, usando energia de micro-ondas (16), em que um nível de oxigênio em pelo menos um produto da pirólise é reduzido; e em que o metal de transição é oxidado para formar um óxido de metal de transição;

em que o pelo menos um produto da pirólise compreende bio-óleos, hidrocarbonetos leves, e carvão;

b) regenerar o metal de transição pela sujeição do óxido de metal de transição a uma reação de redução em um reator de regeneração (20), em que a regeneração do metal de transição é realizada por uma reação de redução que reduz o óxido de metal de transição, e em que pelo menos uma porção da energia requerida para a reação de redução é fornecida pela combustão de hidrocarbonetos leves; e

c) aprimorar o produto de bio-óleo para um combustível líquido (32), submetendo o bio-óleo a um processo de aprimoramento (30) que compreende hidrotratamento, seguido por hidroisomerização e separação de produtos de isomerização.

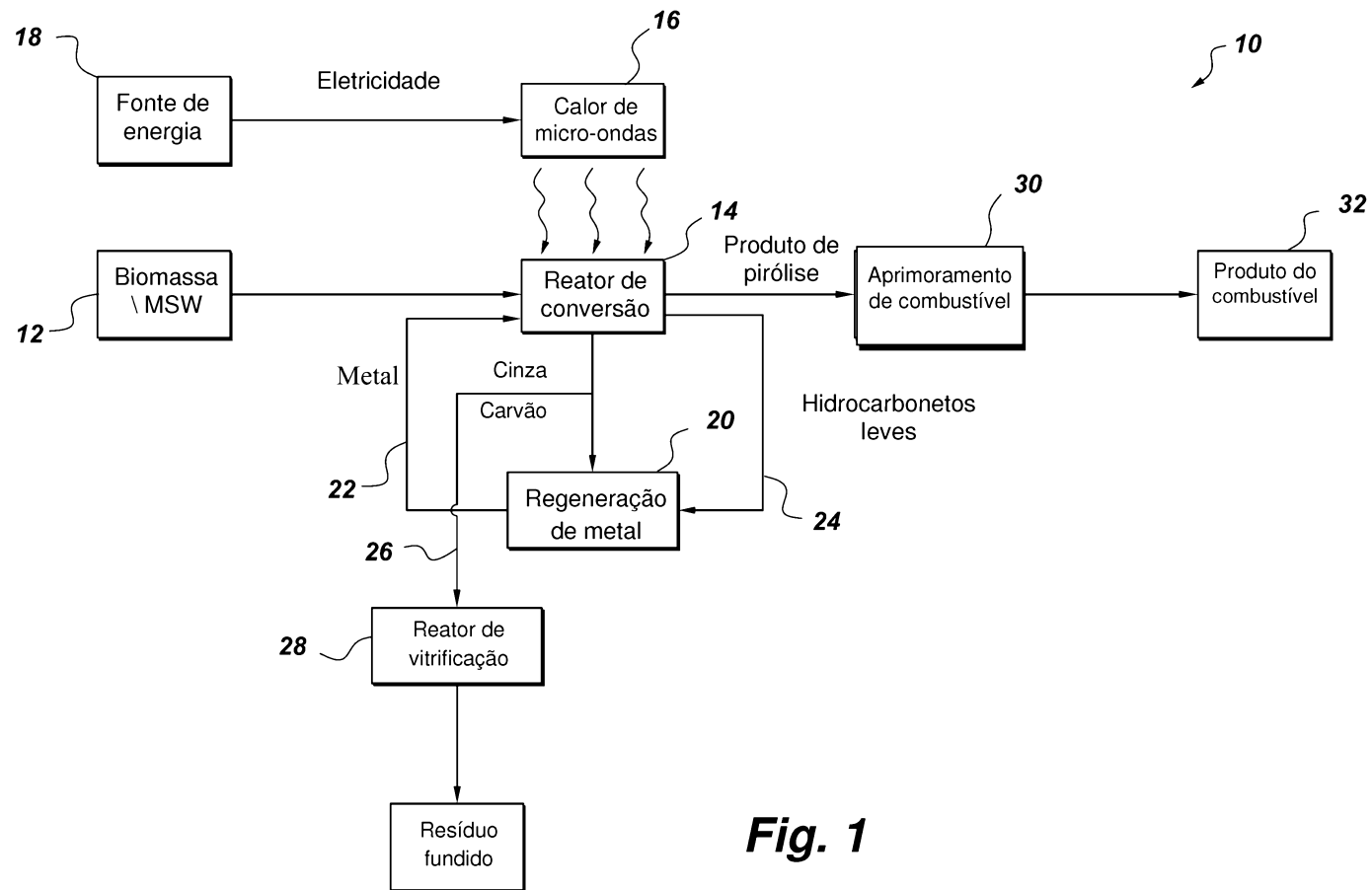
14. SISTEMA (10) PARA PRODUZIR UMA COMPOSIÇÃO DE COMBUSTÍVEL (32), a partir de um material de matéria prima (12) que compreende, pelo menos, um dentre biomassa e resíduos sólidos urbanos (MSW), o sistema (10) caracterizado pelo fato de que compreende:

(i) um reator de pirólise (14), adaptado para receber a matéria prima (12) de biomassa, resíduos sólidos urbanos, ou combinações dos mesmos; e para converter a matéria prima em produtos de pirólise na presença de um metal de transição;

(ii) uma fonte de micro-ondas (16) adaptada para fornecer energia de micro-ondas a um reator de pirólise (14);

(iii) um reator de regeneração (20) em comunicação com o reator de pirólise (14), para fornecer uma quantidade selecionada do metal de transição durante a pirólise por regeneração do metal de transição em uma reação de redução, em que pelo menos uma porção da energia requerida para a reação de redução é fornecida pela combustão de pelo menos um produto da pirólise; e

(iv) pelo menos uma unidade de aprimoramento (30) em comunicação com o reator de pirólise (14), para converter pelo menos um dentre os produtos de pirólise para uma composição de combustível líquida (32).



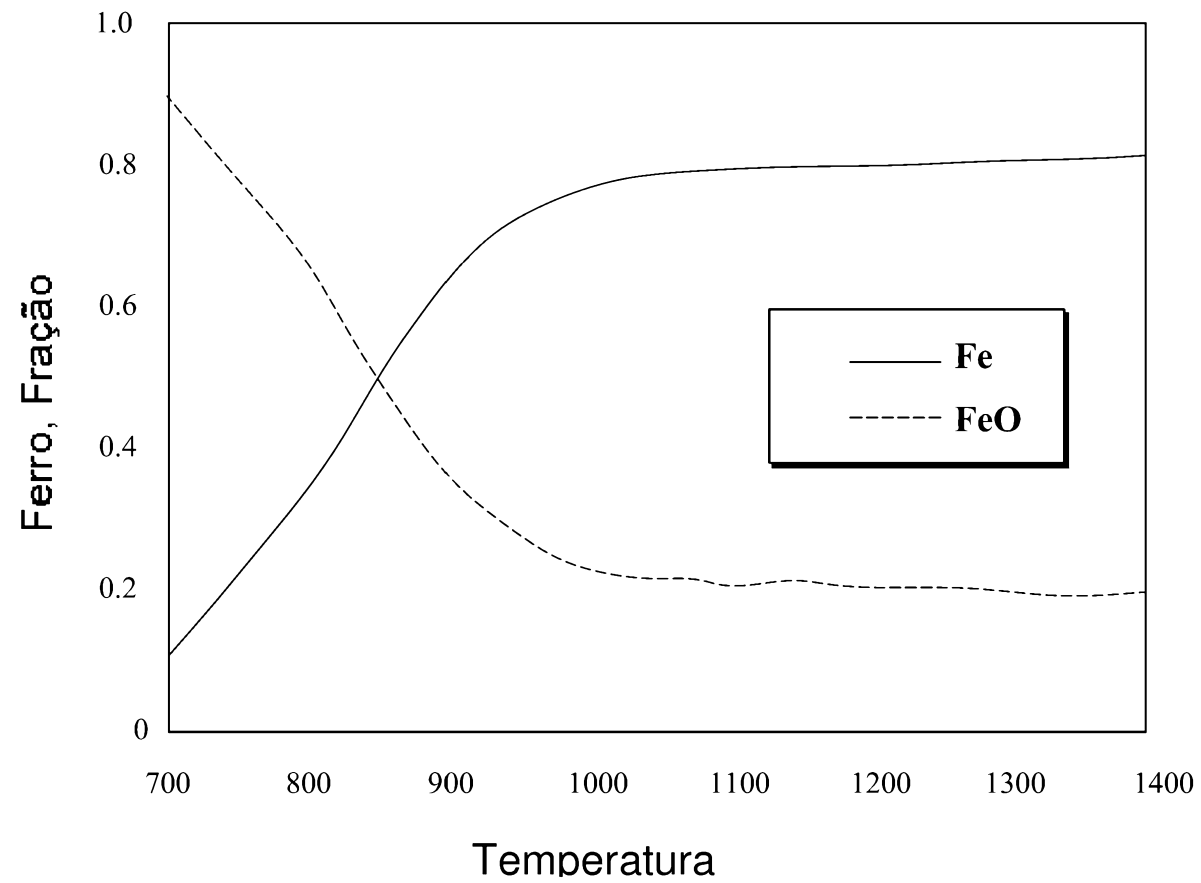


Fig. 2