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

(21) BR 102014005332-8 A2

(22) Data do Depósito: 07/03/2014

(43) Data da Publicação Nacional: 24/04/2019

(54) Título: PROCESSO PARA CONVERTER BIO-ÓLEO, E, USO DO PRODUTO DE BIO-ÓLEO CONVERTIDO

(51) Int. Cl.: C10G 1/00; C10G 27/04; C10G 27/00; C10G 27/14; C07C 1/207; (...).

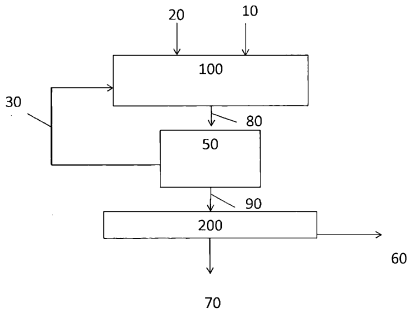
(52) CPC: C10G 1/00; C10G 27/04; C10G 27/00; C10G 27/14; C07C 1/207; (...).

(30) Prioridade Unionista: 08/03/2013 FI 20135224.

(71) Depositante(es): UPM-KYMMENE CORPORATION.

(72) Inventor(es): JANNE ASIKKALA; ANDREA GUTIERREZ; RISTO KOTILAINEN.

(57) Resumo: PROCESSO PARA CONVERTER BIO-ÓLEO, E, USO DO PRODUTO DE BIO-ÓLEO CONVERTIDO. A presente invenção refere-se a um processo para converter bio-óleom, o dito processo compreendendo as etapas, onde carga de alimentação compreendendo bio-óleo, que é selecionado de bio-óleose quaisquer frações de bio-óleos e quaisquer combinações dos mesmos, é submetido a oxidação na presença de um oxidante, em condições adequadas para entrar em contato com a dita oxidação para render um produto de oxidação e submetendo o dito produto de oxidação a condensação na presença de um catalisador básico para obter bio-óleo convertido. A invenção também refere-se ao uso de bio-óleo convertido, que pod ser obtido pelo dito processo, como óleo de aquecimento, como material de partida em processos para produzir combustíveis, componentes de combustível, produtos químicos finos, blocos de construção químicos e solventes



"PROCESSO PARA CONVERTER BIO-ÓLEO, E, USO DO PRODUTO DE BIO-ÓLEO CONVERTIDO"

CAMPO DA INVENÇÃO

[0001] A presente invenção refere-se à conversão de bio-óleo, enquanto que a composição do bio-óleo é alterada, acidez diminui e a estabilidade do bio-óleo é melhorada. A invenção também se refere a submeter bio-óleo à oxidação em condições adequadas para oxidação para render um produto de oxidação e submetendo o dito produto de oxidação à condensação em condições adequadas para condensação para obter bio-óleo convertido. A invenção também se refere à bio-óleos convertidos que podem ser obtidos pelo dito processo.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[0002] Bio-óleos de várias propriedades e composições são obtidos usando inúmeros métodos e processos. Bio-óleos podem ser obtidos, por exemplo, de biomassa usando qualquer tratamento térmico adequado, pirólise e similares.

[0003] Pirólise é geralmente entendida como decomposição química de materiais orgânicos por aquecimento na ausência ou com abastecimento limitado de agente oxidante, tais como ar ou oxigênio. Pirólise pode ser usada para converter biomassa a óleo de pirólise que é um exemplo de bio-óleo. Aplicações de pirólise comerciais são tipicamente tanto focado na produção de carvão (pirólise lenta) ou produção de produtos líquidos (pirólise rápida), o óleo de pirólise. Tanto os processos de pirólise lenta quanto pirólise rápida podem ser usados para a fabricação de óleo de pirólise.

[0004] Durante pirólise de biomassa, por exemplo, de material lignocelulósico, realizada em temperaturas na faixa de 400-700 °C, a maioria da celulose e hemicelulose e parte da lignina tipicamente desintegra para formar moléculas menores e mais leves que são vapores nas temperaturas de pirólise. Durante resfriamento alguns dos vapores condensam para formar um

produto líquido, chamado óleo de pirólise.

[0005] Bio-óleos são misturas complexas de compostos químicos, incluindo aldeídos e cetonas reativos. Os ditos compostos reativos reagem um com o outro enquanto que moléculas complexas tendo maior peso molecular são formadas e a viscosidade de bio-óleo é aumentada. Por exemplo, óleo de pirólise derivado de biomassa tipicamente compreende água, voláteis leves e não voláteis. Ainda, óleo de pirólise tem alta acidez, que tipicamente leva a problemas de corrosão, teor de água substancial e alto teor de oxigênio.

[0006] Óleo de pirólise à base de madeira é o produto de pirólise de madeira ou resíduos de floresta e contém tipicamente ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, carboidratos, lignina termicamente degradada, água e metais alcalinos. OS compostos contendo oxigênio (tipicamente 40-50% em peso) e água (tipicamente 15-30% em peso) tornam óleos de pirólise química e fisicamente instáveis. Embora óleos de pirólise tenham maior densidade energética que madeira, eles são ácidos (pH~2) e incompatíveis com combustíveis convencionais. Além disto, óleos de pirólise têm alta viscosidade e alto teor de sólidos. Fraca estabilidade e alta acidez são um dos problemas chave na utilização do óleo de pirólise ou armazenamento por períodos mais longos.

[0007] Devido à sua instabilidade bio-óleo é rapidamente transformado em semissólido e gradualmente material sólido, que é difícil de armazenar ou usar quaisquer outros propósitos. Assim, de acordo com presente prática é necessário processar o bio-óleos rapidamente ainda de maneira a evitar os problemas relacionados à estabilidade.

[0008] Refino de bio-óleos e particularmente óleo de pirólise para fornecer combustível ou componentes de combustível é frequentemente muito desafiador devido à mistura complexa de componentes do dito bio-óleo. Por exemplo, óleo de pirólise tipicamente consiste em mais que 200 compostos identificados, que requer condições muito diferentes para convertê-los ainda

nos componentes de combustível ou precursores a combustível. Frequentemente isto é realizado por hidroprocessamento do dito óleo de pirólise sobre um catalisador de hidrogenação na presença de hidrogênio. Uma vez que óleo de pirólise tipicamente contém até 50% em peso de oxigênio, completa remoção de oxigênio requer uma quantidade substancial de hidrogênio, mesmo até 1000L/kg de óleo de pirólise. Os componentes leves obtidos são transformados em produtos gasosos (hidrogênio, metano, etano, etc.) e componentes pesados são transformados em coque e óleo pesado. A mistura de óleo pesado precisa de refino adicional para produzir frações de combustível e este procedimento requer altas quantidades de hidrogênio e tipicamente vários catalisadores diferentes para obter os produtos desejados.

[0009] A despeito da pesquisa em andamento e desenvolvimento com relação aos bio-óleos, ainda existe uma necessidade de fornecer melhores processos e métodos para converter bio-óleos a componentes mais valiosos de uma maneira eficiente e econômica.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[00010] A presente invenção refere-se a um processo para converter bio-óleo, enquanto que a composição do dito bio-óleo é alterada, acidez diminui e estabilidade do bio-óleo é melhorada. Particularmente a presente invenção refere-se a um processo para converter bio-óleo, onde carga de alimentação compreendendo bio-óleo é submetida à oxidação em condições adequadas para oxidação para render um produto de oxidação e submetendo o dito produto de oxidação à condensação em condições adequadas para condensação para obter bio-óleo convertido. No processo bio-óleo convertido, tendo melhor estabilidade e composição menos complicadas podem ser obtidos, enquanto que o bio-óleo convertido é mantido na forma líquida por longos períodos de tempo.

[00011] A presente invenção também fornece bio-óleo convertido, que

pode ser usado como tal como óleo de aquecimento e como material de partida em processos para produzir combustíveis, componentes de combustível, produtos químicos finos e blocos de construção químicos para produção química e solventes.

[00012] O processo para converter bio-óleo compreende as etapas onde uma carga de alimentação compreendendo bio-óleo é submetida a oxidação na presença de um oxidante selecionado de O_2, O_3 e H_2O_2, em condições adequadas para entrar em contato com a dita oxidação para render um produto de oxidação e submetendo o dito produto de oxidação à condensação na presença de um catalisador básico para obter bio-óleo convertido. O termo "catalisador básico" inclui aqui catalisadores alcalinos.

[00013] Assim, um objetivo da invenção é fornecer um processo para efetiva e economicamente converter bio-óleo, enquanto que a composição do dito bio-óleo é alterada, viscosidade é diminuída e estabilidade melhorada.

[00014] Um outro objetivo da invenção é fornecer bio-óleo convertido, adequado para uso como tal ou na fabricação de componentes valiosos, particularmente combustíveis e componentes de combustível.

[00015] Ainda um outro objetivo da invenção é fornecer bio-óleos convertidos com base pelo menos parcial ou totalmente em materiais de partida renováveis para uso como tal ou na fabricação de componentes valiosos.

DEFINIÇÕES

[00016] O termo "hidroprocessamento" refere-se aqui à processamento catalítico de material orgânico por todos os meios de hidrogênio molecular.

[00017] O termo "compostos de carbonila" refere-se aqui à todas as moléculas orgânicas contendo um ou grupos carbonila, particularmente aldeídos e cetonas.

[00018] O termo "blocos de construção químicos" ou "produtos químicos de bloco de construção" refere-se a compostos químicos usados

como materiais de partida e intermediários para a fabricação de produtos químicos ou farmacêuticos finais. Exemplos de tais blocos de construção químicos são ácido fumárico, furfural, glicerol, ácido cítrico, treonina, ácido propanóico etc.

[00019] Combustíveis de transporte refere-se a frações ou cortes ou combinações de hidrocarbonetos tendo curvas de destilação padronizadas para combustíveis, tais como para combustível diesel (destilado médio de 160 a 380°C, EN 590), gasolina (150 - 210°C, EN 228), combustível de aviação (160 a 300°C, ASTM D-1655 combustível de jato), querosene, nafta, etc.

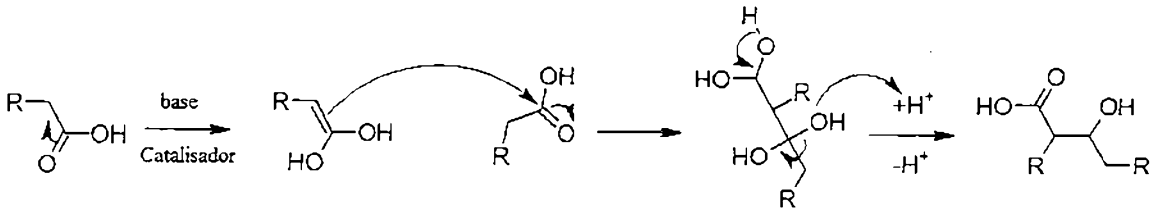
BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[00020] Figura 1 é um diagrama de fluxo esquemático que representa uma modalidade do processo para converter bio-óleos.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[00021] Surpreendentemente observou-se que uma carga de alimentação compreendendo bio-óleos pode ser convertida de uma maneira eficiente a produtos valiosos, com um processo onde oxidação e condensação do produto de oxidação são realizadas. No dito processo uma carga de alimentação compreendendo bio-óleo é submetida à oxidação em condições adequadas para oxidação para render um produto de oxidação e submetendo o dito produto de oxidação à condensação em condições adequadas para condensação para obter bio-óleo convertido.

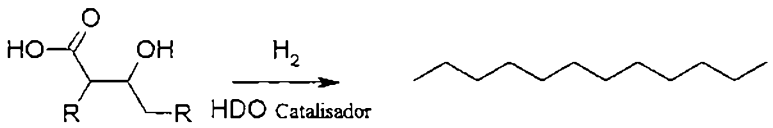
[00022] Na etapa de oxidação moléculas orgânicas podem ser degradadas, enquanto que o oxidante (agente de oxidação) forma funções de ácido carboxílico nas moléculas orgânicas e ainda a oxidação quebra ligações C-C e pode despolimerizar moléculas complexas. Os produtos de oxidação são ácidos carboxílicos, que são então condensados em hidrocarbonetos contendo oxigênio de cadeia mais longa, particularmente álcoois e/ou cadeia de carbono saturado (ver esquema 1). Por exemplo, Condensação de aldol pode ser utilizada na etapa 2.



Esquema 1

[00023] A etapa de oxidação produzirá produto mais homogêneo de bio-óleo e a etapa de condensação aumenta o comprimento da cadeia dos compostos contidos no produto.

[00024] O bio-óleo convertido pode ser usado como material de partida ou carga de alimentação em etapas de refinamento adicionais, como descrito, por exemplo, no esquema 2 (hidrogenação), onde o consumo de hidrogênio na hidrogenação pode ser diminuído significativamente e hidrocarbonetos de cadeia longa mais valiosos podem ser obtidos, particularmente adequados como combustíveis ou componentes de combustível, tais como combustíveis de transporte.



Esquema 2

[00025] O processo para converter bio-óleo compreende as etapas, onde carga de alimentação compreendendo bio-óleo é submetida a oxidação na presença de um oxidante selecionado de O_2, O_3 e H_2O_2, em condições adequadas para representar a dita oxidação para render um produto de oxidação e submetendo o dito produto de oxidação a condensação na presença de um catalisador básico para obter bio-óleo convertido.

[00026] Figura 1 é um diagrama esquemático de um processo de acordo com uma modalidade da invenção. Nesta modalidade, na primeira etapa carga de alimentação compreendendo bio-óleo 10, oxidante 20 e solvente 30 são alimentados em um reator 100 em que oxidação é realizada. O produto de oxidação de reação 80 é submetido à separação na unidade de

separação 50, onde solvente 30 é separado e recirculado no reator de oxidação 100 e o produto de oxidação líquido 90 é direcionado para o reator de condensação 200 onde condensação é realizada, água 60 é separada do reator e bio-óleo líquido convertido 70 é obtido como o produto.

[00027] Figura 2 é um diagrama esquemático de um processo de acordo com uma outra modalidade da invenção. Nesta modalidade, bio-óleo 11 é primeiramente tratado com um meio aquoso. Bio-óleo 11 e meio aquoso 22 são carregados no reator 300 onde eles são misturados e então separado em uma fase aquosa 33 e em uma fase orgânica (contendo fração insolúvel em água) 44. A fase aquosa 33 pode ser direcionada a processamento adicional, purificação e fracionamento 400 para recuperar produtos químicos valiosos dele. A fase aquosa 33 pode ser submetida a fracionamento adicional para dar uma fase orgânica 66 e fase aquosa 55, onde a fase orgânica 66 é reciclada no reator de condensação 200 e a fase aquosa separada 55 pode ser reciclada para a alimentação do meio aquoso 22 e também pode ser direcionada para o reator de oxidação 100 (não mostrado na figura). A fase orgânica 44, oxidante 20 e solvente 30 são alimentados no reator de oxidação 100 em que oxidação é realizada. O produto de reação líquido é submetido à separação na unidade de separação 50, onde solvente 80 é separado. O solvente separado 80 pode ser reciclado no reator de oxidação 100. Da unidade de separação 50 o produto de oxidação líquido 88 é direcionado para o reator de condensação 200 onde condensação é realizada, água 60 é separada do reator e bio-óleo líquido convertido 70 é obtido como o produto.

[00028] A carga de alimentação compreendendo bio-óleo é selecionada de bio-óleos, de quaisquer frações de bio-óleos e quaisquer combinações destes. Bio-óleo significa aqui quaisquer óleos ou componentes oleosos obtidos de qualquer processamento térmico conhecido de biomassa, de qualquer tratamento de fluido supercrítico de biomassa, de tratamento de sal fundido de biomassa, de tratamento de líquido iônico de biomassa.

Adequadamente óleos de pirólise e quaisquer combinações destes são usados. O dito óleo de pirólise podem ser obtidos de qualquer processo de pirólise de biomassa, incluindo pirólise lenta, pirólise rápida, catalíticas pirólise e hidropirólise (pirólise rápida catalítica na presença de hidrogênio).

[00029] Biomassa tipicamente pode compreender materiais virgens e resíduos de planta, origem animal e/ou peixe ou origem microbiológica, tais como madeira virgem, resíduos de madeira, resíduos de floresta, resíduo, resíduo municipal, resíduo industrial ou subprodutos, resíduo agrícola ou subprodutos (incluindo também estrume ou esterco), resíduos ou subprodutos da indústria de processamento de madeira, resíduo ou subprodutos da indústria alimentícia, resíduos orgânicos sólidos ou semissólidos de digestão anaeróbica ou aeróbica, tais como resíduos de produção de biogás de material lignocelulósico e/ou resíduo municipal, resíduos de processo de produção de bio-etanol e quaisquer combinações dos mesmos. Biomassa pode incluir os grupos das seguintes quatro categorias: madeira e resíduos de madeira, incluindo serraria e descartes de trituração de papel, descartes de papel municipal, resíduo agrícolas, incluindo palha de milho (hastes e palha) e bagaço de cana de açúcar e lavoura de energia dedicada, que são a maioria compostas de gramas altas, amadeiradas.

[00030] Adequadamente biomassa é selecionada de fontes não comestíveis, tais como resíduos não comestíveis e materiais de planta não comestíveis. Particularmente adequadamente a dita biomassa compreende resíduo e subprodutos da indústria de processamento de madeira, tais como barra, resíduo de madeira urbano, resíduo de madeira serrada, lascas de madeira, resíduo de madeira, serragem, palha, lenha, materiais de madeira, papel, subprodutos dos processos de preparo de papel ou timbre, onde a biomassa (biomassa da planta) é composto de celulose e hemicelulose e lignina.

[00031] O óleo de pirólise refere-se particularmente a uma mistura complexa de compostos contendo oxigênio (oxigenatos), compreendendo

tipicamente água, voláteis leves e não voláteis. Óleo de pirólise é ácido, com um pH de 1,5- 3,8 e óleo de pirólise à base de madeira tipicamente tem pH entre 2 e 3. A composição de óleo de pirólise exata depende da fonte de biomassa e condições de processamento. Tipicamente óleo de pirólise compreende 20-30 % de água, 22-36% de soídos suspensos e lignina pirolítica (incluindo lignina de baixo peso molecular e lignina de alta massa molecular), 8-12 % de hidroxiacetaldeído, 3-8% de levoglucosan, 4-8% de ácido acético, 3-6% de acetol, 1-2% de celubiosan, 1-2% de glioxal, 3-4% de formaldeído e 3-6% de ácido fórmico em peso. Óleo de pirólise tipicamente também compreende outras cetonas, aldeídos, álcoois, furanos, piranos, açúcares, ácidos orgânicos, lignina fragmentos, fenólicos, extrativos e pequenas quantidades de inorgânicos. A densidade de óleo de pirólise é aproximadamente 1,2-1,3 kg/L e normalmente as moléculas de água que são separadas durante pirólise permanecem ligadas no complexo pirólise líquido como uma emulsão.

[00032] Opcionalmente frações de bio-óleo insolúveis em água, adequadamente frações de óleo de pirólise insolúveis em água podem ser usadas como carga de alimentação para oxidação ou como parte dela. As ditas frações são adequadamente obtidas submetendo o bio-óleo, particularmente óleo de pirólise, ao tratamento com um meio aquoso, enquanto que os componentes solúveis em água e excesso de água são separados da fração insolúvel em água, conforme descrito a seguir. Desta maneira óleo de pirólise pode ser fracionado ou "seco". A fração insolúvel em água contém principalmente lignina com alta massa molar e compostos de baixa massa molar.

[00033] A fração insolúvel em água (orgânica) é conduzida para a etapa de oxidação do presente processo enquanto que o consumo do oxidante é diminuído. A fase aquosa (contendo a fração solúvel em água) pode ser submetida a fracionamento adicional para dar uma fase orgânica e fase

aquosa, onde a fração orgânica compreendendo compostos de pequeno peso molecular e lignina é recirculada na etapa de condensação e a fase aquosa separada pode ser recirculada como o meio aquoso. Desta maneira compostos de menor massa molar na fração solúvel em água podem ser preservados em somente fração insolúvel em água de massa molar superior é oxidada. Isto também aumenta o rendimento geral da conversão no caso de produto de bio-óleo convertido ser ainda processado a outros produtos, tais como combustível etc.

[00034] Adequadamente o fracionamento de bio-óleo é realizado como se segue. Um meio aquoso (tal como água) é adicionado ao bio-óleo (óleo de pirólise) enquanto que uma mistura é formada. A quantidade de meio aquoso é de 50 a 98 vol-%, adequadamente de 55 a 95 vol-%, particularmente adequadamente de 75 a 90 vol-% e a quantidade de óleo de pirólise é de 2 a 50 vol-%, adequadamente de 5 a 45 vol-%, particularmente adequadamente de 10 a 25 vol-%. A mistura obtida, adequadamente tendo uma temperatura de 10 a 80°C, particularmente adequadamente de 20 a 60°C, é agitada, adequadamente por 5 a 60 min e então assenta naturalmente enquanto que fases são formadas. A fase orgânica (menos polar) contendo compostos insolúveis em água e imiscíveis em água e a fase aquosa (mais polar) contendo compostos solúveis em água e miscíveis em água são separadas. Nesta etapa de tratamento de meio aquoso o óleo de pirólise é seco, enquanto que o teor de água a fase orgânica é menos que o do óleo de pirólise. Na fase aquosa compostos orgânicos e sais inorgânicos solúveis em água e miscíveis em água (tais como sais de metal alcalino) são removidos do bio-óleo, particularmente açúcares, tais como galactose, glicose, manose, arabinose e xilose; ácidos orgânicos, também ácido glucurônico e ácido galacturônico, aldeídos, cetonas e alguns fenóis.

[00035] O meio aquoso é selecionado de água, correntes de água residual, correntes aquosas recirculadas do processo ou de outros processos. O dito meio

aquoso é adequadamente livre de metais, metais alcalinos e partículas sólidas. Adequadamente água de torneira ou água deionizada é usada.

[00036] A fase orgânica contém compostos orgânicos insolúveis ou imiscíveis em água, tais como resíduos fenólicos e lignina.

[00037] O oxidante (agente oxidante) é selecionado de O_2, O_3 e H_2O_2. Se O_2 for usado, pelo menos um catalisador é necessário. O dito catalisador compreende um metal selecionado dos grupos 3 -11 da tabela periódica dos elementos, adequadamente Al, Bi, Ce, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti, V, Y, Zn, Zr. Adequadamente sais dos ditos metais, tais como cloretos, brometos, fluoretos, carboxilatos e similares ou óxidos simples, tais como CuO, CoO, Cr_2O_3, NiO ou óxidos mistos MnO_2-CeO_2, $Zr_xCe_{1-x}O_2$ ou catalisador de metal nobre suportado compreendendo 0,1-0,5% em peso de Ir, Pd, Pt, Rh, Ru em Al_2O_3, CeO_2, TiO_2, ZrO_2 ou SiO pode ser usado. O_3 pode ser usado sem catalisador. H_2O_2 é tipicamente usado como uma solução aquosa (30% em peso) sem catalisador. Se desejado um catalisador pode ser usado para acelerar a reação de oxidação tanto com O_3 quanto com H_2O_2.

[00038] A quantidade do oxidante é adequadamente 0,01-10 kg/kg da carga de alimentação, particularmente adequadamente 0,05-4 kg/kg da carga de alimentação.

[00039] Opcionalmente pelo menos um solvente polar selecionado de meio aquoso conforme definido anteriormente, ácido acético e misturas dos mesmos pode ser usado na etapa de oxidação em quantidades que fornecem a mistura de reação uma viscosidade adequada para realizar a reação.

[00040] A reação de oxidação é realizada a uma temperatura de 20 a 200°C, adequadamente de 80 a 150°C.

[00041] A reação de oxidação é realizada em uma pressão de pressão atmosférica normal NTP a 4 mPa, adequadamente de 0,5 a 2 mPa, particularmente quando O_2, O_3 é usado.

[00042] A reação de oxidação é adequadamente continuou

naturalmente por 1 a 50 h, particularmente adequadamente de 3 a 20 h.

[00043] O produto de oxidação obtido (referido aqui também como a mistura de reação obtida da reação de oxidação) pode diretamente ser transferido sem nenhuma etapa de purificação ou separação para a etapa de condensação, ou opcionalmente uma ou mais etapas de separação e purificação podem ser realizada antes da etapa de reação de condensação. Qualquer meio adequado para separação pode ser usado, tais como separação ciclônica, destilação, esfregões incluindo esfregões de amina e similares.

[00044] Depois da reação de oxidação, solvente pode ser separado usando quaisquer meios adequados, tais como evaporação, separação usando um solvente orgânico polar, tais como acetato de etila, solventes clorados, metil-terc-butiléter etc. Se H_2O_2 for usado, H_2O_2 não reagido é destruído com reagentes conhecidos como tal, por exemplo, $Fe(II)SO_4*7H_2O$ antes da separação do solvente.

[00045] O produto de oxidação é submetido à condensação na presença de um catalisador básico. O dito catalisador básico é selecionado de silicatos, aluminatos, zeólitos, hidróxidos de metal alcalino, óxidos de metal alcalino, óxidos de metal alcalino, óxidos terra rara. Adequadamente ThO_2, ZrO_2, ZnO_2 e TiO_2, zeólitos trocados com íon alcalino, zeólitos adicionados com íon alcalino, íons de metal alcalino em alumina, íons de metal alcalino em sílica, metais alcalinos em óxidos de metal alcalino, metais alcalinos e hidróxidos de metal alcalino em alumina, em hidrotalcita, em crisotila, em sepiolita, KF suportado em alumina, imida lantanídeo e nitrito em zeólito pode ser usado.

[00046] Os seguintes catalisadores também podem ser usados na etapa de condensação. Adições e condensações de aldol são catalisadas por $Ba(OH)_2$. Óxidos de metal alcalino, La_2O3 e ZrO2 também são ativos para a reação na seguinte ordem: BaO > SrO>CaO > MgO>, La2O3 > ZrO2. Zeólitos também são ativos em adições e condensações de aldol.

[00047] A reação de condensação é realizada a uma temperatura de

300 a 450 °C, adequadamente de 350 a 400 °C.

[00048] A reação de condensação é realizada em uma pressão de NTP a 2 mPa, adequadamente de 0,5 a 1,5 mPa.

[00049] Depois da reação de condensação, diferentes frações do produto de bio-óleo convertido podem ser separadas por fracionamento com base no ponto de ebulição (destilação), tais como em fração leve e pesada. As frações não podem ter qualidade desejada (gasolina, diesel etc.) e processamento adicional pode ser requerido. Este processamento adicional pode ser, por exemplo, etapas de hidroprocessamento, tais como hidrogenação, hidrodesoxigenação em catalisadores de hidrotratamento convencionais.

[00050] O processo pode ser realizado um processo de lote, processo de semi-lote ou um processo contínuo. No processo e na etapa de oxidação e condensação quaisquer reatores, equipamento e configurações adequados podem ser usados, adequados para manuseio de materiais que pode ser corrosivo. Por exemplo, quaisquer reatores convencionais, reatores tubulares, reator de fluxo de plugue, bem como reatores empilhados, reatores de lama e reatores de leito fluido podem ser usados.

[00051] Um produto oleoso, líquido de bio-óleo convertido é obtido tendo menos acidez, menor quantidade de ácidos, menor quantidade de compostos contendo oxigênio, menor viscosidade e é uma mistura menos complicada de compostos. Ele tem claramente maior estabilidade e é menos corrosivo.

[00052] Com o processo bio-óleos e particularmente óleos de pirólise podem ser melhorados de uma maneira efetiva e econômica.

[00053] O produto de bio-óleo convertido pode ser usado como tal para propósitos de aquecimento como óleo de aquecimento, onde fornece vantagens claras, tais como maior valor de aquecimento e maior qualidade da de bio-óleos convencionais, tais como óleos de pirólise. Devido à melhor

estabilidade e qualidade também pode ser usado como material de partida na faixa mais ampla de processos incluindo processos para produzir combustíveis, componentes de combustível, particularmente combustíveis de transporte, produtos químicos finos e blocos de construção químicos para produção química e solventes.

[00054] Se desejado o produto de bio-óleo convertido pode ser submetido a quaisquer etapas de hidroprocessamento conhecidas e quaisquer etapas de pré-tratamento e purificação. Particularmente em hidroprocessamento condições de hidrogenação simples são suficientes e nenhuma medida complicada é necessária, o consumo de H_2 é menor devido ao menor teor de O_2 no produto de bio-óleo convertido, os rendimentos são maiores e melhor controle dos produtos é alcançado.

[00055] Ainda, se frações insolúveis em água de bio-óleos forem usadas como carga de alimentação para a oxidação, a oxidação de compostos de pequeno peso molecular a CO_2 pode ser prevenida, oxidação pode ser mais bem controlada, ácidos removidos na fração solúvel em água podem ser utilizados na etapa de condensação e rendimentos são ainda melhorados.

[00056] Surpreendentemente observou-se que a carga de alimentação (óleo de pirólise) pode ser convertida em um produto de bio-óleo solúvel em água. No produto de bio-óleo as moléculas nos compostos oxigenados são menores que no óleo de pirólise da alimentação (sem mais polímeros maiores, por exemplo, lignina). Vantagens significativas são assim alcançadas particularmente com relação aos usos e processamento adicionais do bio-óleo convertido.

[00057] Os seguintes exemplos são ilustrativos das modalidades da presente invenção, conforme descrito anteriormente e não devem limitar a invenção de nenhuma maneira. A invenção é ilustrada também com referência aos desenhos.

Exemplos

[00058] A composição elementar do óleo de pirólise usado como carga de alimentação nos exemplos 1 e 2 é fornecida na tabela 1 a seguir.

Tabela 1, Composição do óleo de pirólise

C	H	N	S	O	Densidade (g/cm_3)	Teor de água
41,53	5,92	0,19	não detectado	34,68	1,16	30,8 % em peso

Exemplo 1

Oxidação de óleo de pirólise com peróxido de hidrogênio

[00059] Óleo de pirólise (50 g) foi dissolvido em 100 mL de água contendo 30 % de H_2O_2. A mistura de reação foi lentamente aquecida a 100 °C e água começou a refluxar. A reação continuou por 3 horas a refluxo de água. $Fe(II)SO_4*7H_2O$ foi adicionado à mistura de reação para remover todo H_2O_2 não reagido. Depois que o peróxido foi removido, a mistura de reação foi evaporada em pressão reduzida para render mistura marrom escura.

[00060] GC-MS revelou álcoois (2-metil-4-oxo-pentan-2-ol, glicerol), ácidos carboxílicos (ácido acético, ácidos propenóico) e ácidos dicarboxílicos (ácido succínico, ácido malônico).

[00061] O mistura de reação é submetida a condensação enquanto que um produto de bio-óleo é obtido tendo menor teor de ácidos carboxílicos de pequeno peso molecular e menor número de ácido.

Exemplo 2

Fracionamento e oxidação de óleo de pirólise com peróxido de hidrogênio

[00062] Óleo de pirólise à base de madeira (25 ml) foi fracionado adicionando 25 mL de água. Depois da adição de água a mistura foi misturada com vórtex por cerca de 10 min e então centrifugada a 2500 rpm por 15 min. Isto permitiu a separação da fração solúvel em água e orgânica de óleo de pirólise. A fração orgânica de óleo de pirólise foi oxidada. 31 g foram misturados com 100 mL de água contendo 30 % de H_2O_2. A mistura de reação foi lentamente aquecida a 100 °C e água começou a refluxar. A reação continuou por 23 horas em água a refluxo. $Fe(II)SO_4*7H_2O$ foi adicionado à

mistura de reação para remover todo H_2O_2 não reagido. Depois que o peróxido foi removido, a mistura de reação foi extraída com metil-terbutil éter (MTBE) para remover o material solúvel orgânico (rendimento foi 40 %). A fração de ácido carboxílico solúvel em água foi evaporada em pressão reduzida para render mistura marrom escura (rendimento de cerca de 90 %).

Tabela 2. Composição elementar de fase MTBE de óleo de pirólise oxidado.

C	H	N	S*	O
44,08	6,61	0,08	Não medido	30,91

[00063] O teor de enxofre é quase desprezível em óleos de pirólise a base de madeira.

[00064] GC-MS revelou que a fase MTBE contém álcoois (2-metil-4-oxo-pentan-2-ol) ácidos carboxílicos (ácido acético, ácido 4-oxopentanóico, ácido 4-oxoexanóico, ácido vanílico, ácido 4-hidoxibenzóico), ácidos dicarboxílicos (ácido butanodienóico, ácido 3-metil-1,5-pentanodienóico, ácido 1,6-hexanodienóico, ácido 1,9-nonadienóico).

[00065] A fração de ácido carboxílico é submetida a condensação enquanto que um produto de bio-óleo é obtido tendo menor teor de ácidos carboxílicos de pequeno peso molecular e menor número de ácido.

[00066] A presente invenção foi descrita aqui com referência às modalidades específicas. Entretanto é evidente para versados na tecnologia que o(s) processo(s) pode ser variado nos limites das reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para converter bio-óleo, caracterizado pelo fato de que o dito processo compreende as etapas onde uma carga de alimentação compreendendo bio-óleo é submetida à oxidação na presença de um oxidante para render um produto de oxidação e submetendo o dito produto de oxidação à condensação realizada na presença de um catalisador básico para obter bio-óleo convertido.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o bio-óleo é selecionado de óleos ou componentes oleosos obtidos de processamento térmico de biomassa, de tratamento de fluido supercrítico de biomassa, de tratamento de sal fundido de biomassa, de tratamento de líquido iônico de biomassa, óleos de pirólise e frações de bio-óleos e combinações dos mesmos.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o óleo de pirólise é submetido ao tratamento com um meio aquoso para obter uma fração solúvel em água e fração insolúvel em água e a fração insolúvel em água é submetida à oxidação.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que pelo menos um solvente polar é usado na oxidação e depois da oxidação do dito solvente é separado do produto de oxidação e reciclada para oxidação.

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o solvente polar é selecionado de meio aquoso, ácido acético e misturas dos mesmos.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 a 5, caracterizado pelo fato de que a fração solúvel em água é submetida a fracionamento para dar uma fase orgânica e fase aquosa e a fase orgânica é reciclada para condensação e a fase aquosa é reciclada para o meio aquoso.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

a 6, caracterizado pelo fato de que o oxidante é selecionado de O_2, O_3 e H_2O_2.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que um catalisador compreendendo um metal selecionado dos grupos 3 a 11 da tabela periódica dos elementos é usado na oxidação.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que oxidação é realizada a uma temperatura de 20 a 200°C, preferivelmente de 80 a 150°C.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que a oxidação é realizada em uma pressão de pressão atmosférica normal NTP a 4 mPa.

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-10, caracterizado pelo fato de que a oxidação é realizada em uma pressão de 0,5 a 2 mPa.

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que o catalisador básico é selecionado de silicatos, aluminatos, zeólitos, hidróxidos de metal alcalino óxidos de metal alcalino, óxidos de metal alcalino, óxidos terra rara, preferivelmente ThO2, ZrO2, ZnO2, TiO2, zeólitos trocados com íon alcalino, zeólitos adicionados com íon alcalino, íons de metal alcalino em alumina, íons de metal alcalino em sílica, metais alcalinos em óxidos de metal alcalino, metais alcalinos e hidróxidos de metal alcalino em alumina, em hidrotalcita, em crisotila, em sepiolita, KF suportado em alumina, imida lantanídeo e nitrito em zeólito.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que a condensação é realizada a uma temperatura de 300 a 450°C.

14. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que a condensação é realizada em uma pressão de NTP a 2 mPa.

15. Uso do produto de bio-óleo convertido, que pode ser obtido do processo, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de ser como óleo de aquecimento, como material de partida em processos para produzir combustíveis, componentes de combustível, produtos químicos finos, blocos de construção químicos e solventes.

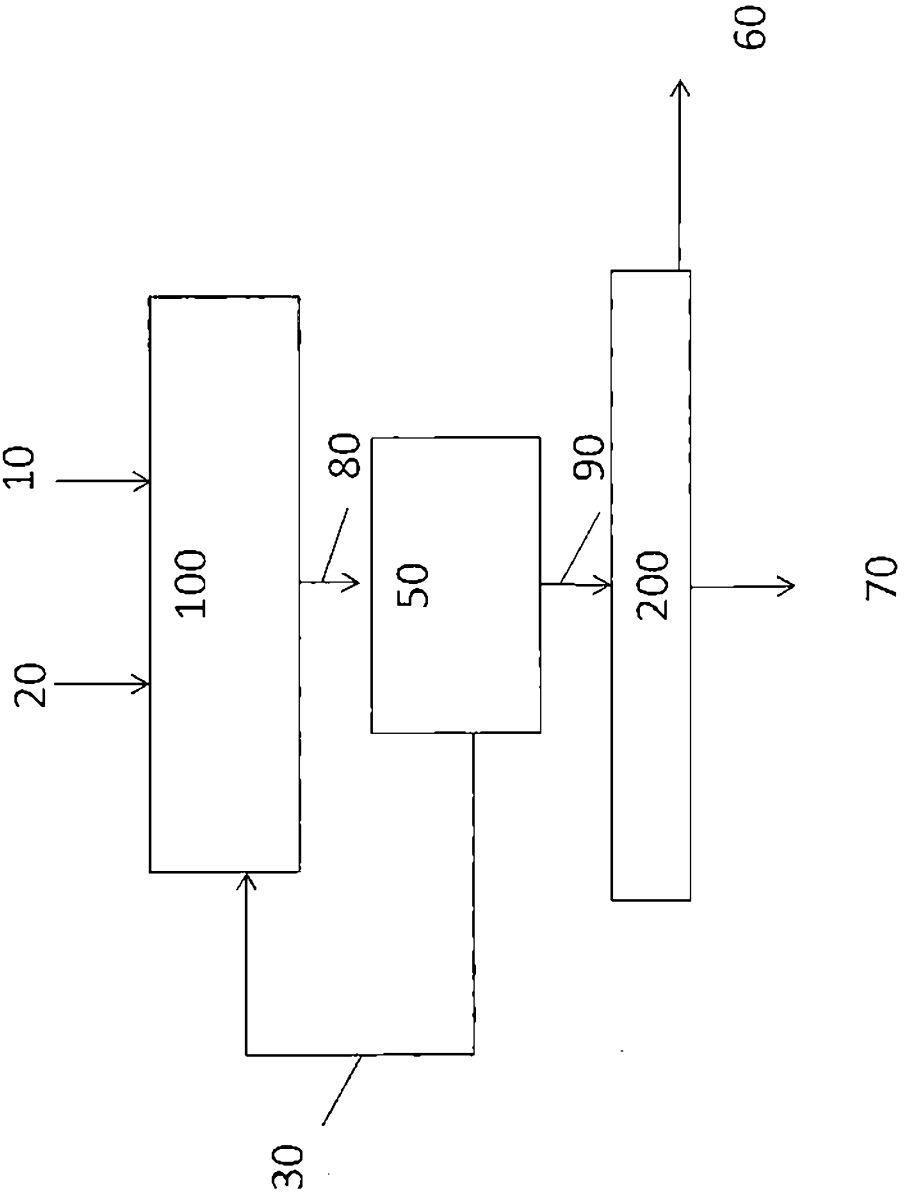


Fig. 1

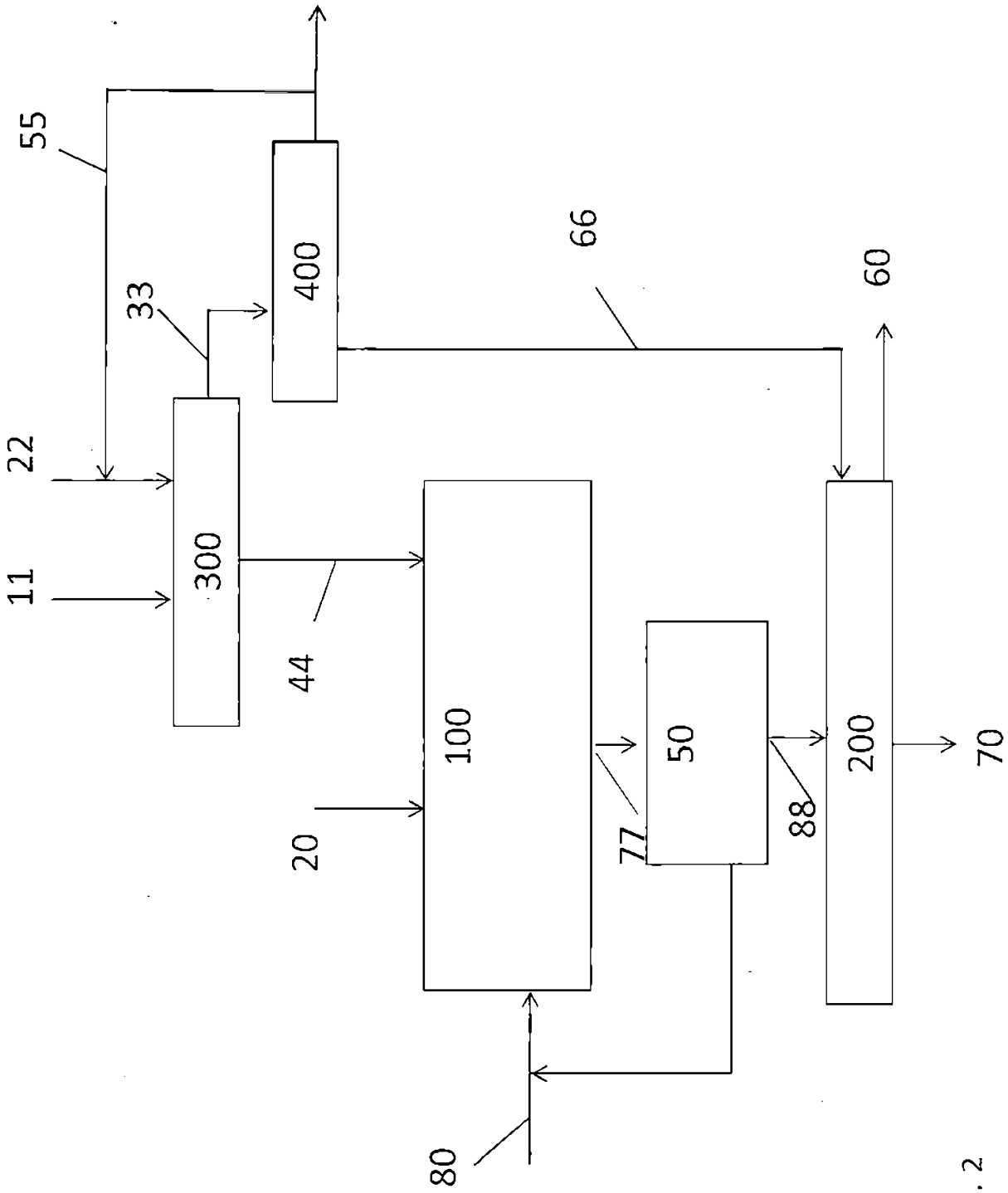


Fig. 2

RESUMO

"PROCESSO PARA CONVERTER BIO-ÓLEO, E, USO DO PRODUTO DE BIO-ÓLEO CONVERTIDO"

A presente invenção refere-se a um processo para converter bio-óleo, o dito processo compreendendo as etapas, onde carga de alimentação compreendendo bio-óleo, que é selecionado de bio-óleos e quaisquer frações de bio-óleos e quaisquer combinações dos mesmos, é submetido a oxidação na presença de um oxidante, em condições adequadas para entrar em contato com a dita oxidação para render um produto de oxidação e submetendo o dito produto de oxidação a condensação na presença de um catalisador básico para obter bio-óleo convertido. A invenção também refere-se ao uso de bio-óleo convertido, que pode ser obtido pelo dito processo, como óleo de aquecimento, como material de partida em processos para produzir combustíveis, componentes de combustível, produtos químicos finos, blocos de construção químicos e solventes.