

(12) PEDIDO INTERNACIONAL PUBLICADO SOB O TRATADO DE COOPERAÇÃO EM MATÉRIA DE PATENTES
(PCT)

(19) Organização Mundial da
Propriedade Intelectual
Secretaria Internacional



(10) Número de Publicação Internacional
WO 2015/135046 A1

(43) Data de Publicação Internacional
17 de Setembro de 2015 (17.09.2015) **WIPO | PCT**

(51) Classificação Internacional de Patentes :
C10L 1/02 (2006.01) *C10G 3/00* (2006.01)
C10L 1/04 (2006.01)

(21) Número do Pedido Internacional :
PCT/BR2014/000073

(22) Data do Depósito Internacional :
13 de Março de 2014 (13.03.2014)

(25) Língua de Depósito Internacional : Português

(26) Língua de Publicação : Português

(71) Requerentes : **PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS** [BR/BR]; Avenida República do Chile nº 65, Centro, CEP-20035-900 Rio de Janeiro - RJ (BR). **UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO - UFRJ** [BR/BR]; Av. Pedro Calmon, 550, 2º andar, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, CEP-21941-590 Rio de Janeiro - RJ (BR).

(72) Inventores; e

(71) Requerentes : **PEREIRA, Marcelo Marciel** [BR/BR]; Rua José fontes Romero, 48/303 Ed. Itapoã, Barra da Tijuca, CEP-22630-030 Rio de Janeiro - RJ (BR). **SOTER DE MARIZ E MIRANDA, Leandro** [BR/BR]; Av 28 de Setembro 219/404, Vila Isabel, CEP-20550-130 Rio de Janeiro - RJ (BR). **OLIVEIRA DE SOUZA, Matheus** [BR/BR]; Rua João Santana, 214, fundos, Ramos, CEP-21031-060 Rio de Janeiro - RJ (BR). **BRANDO BEZERRA DE ALMEIDA, Marlon** [BR/BR]; Rua Nascimento Silva, 4-C/704, Ipanema, CEP-22421-020 Rio de Janeiro - RJ (BR).

(74) Mandatário : **DE OLIVEIRA E SOUZA, Rodrigo**; Petróleo Brasileiro S.A. - PETROBRAS, Avenida Horácio Macedo, 950 - Cidade Universitária - Ilha do Fundão, CEP-21941-915 Rio de Janeiro - RJ (BR).

(81) Estados Designados (*sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção nacional existentes*) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados Designados (*sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção regional existentes*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasiático (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), Europeu (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declarações sob a Regra 4.17 :

— *relativa à autoria da invenção (Regra 4.17(iv))*

Publicado:

— *com relatório de pesquisa internacional (Art. 21(3))*

(54) Title : PROCESS FOR PRODUCING HYDROCARBON-SOLUBLE BIO-OIL

(54) Título : PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO SOLÚVEL EM HIDROCARBONETOS

(57) Abstract : The present invention relates to a process of biomass modification that can be applied to any second-generation biomass (B) such as, for example, sugarcane bagasse and straw, *Ricinus communis* L., soya bean, sunflower, peanut, *Raphanus sativus* L., *Jatropha curcas* L. cake and sesame seed wastes, all of which are derived from the production of biodiesel, under mild conditions, in the presence of hydrocarbons, wherein the combination of selectively "opening" the biomass (B) occurs simultaneously with the protection of hydroxyl groups in the presence of acetone (AC) and acids (A), resulting in the production of a stable bio-oil (BIO), which can be used in various refining processes, as well as in other catalytic processes for producing fuels and chemical and petrochemical products.

(57) Resumo : A presente invenção trata de um processo de modificação de biomassa aplicável a qualquer biomassa (B) de segunda geração, como por exemplo, bagaço e palha de cana de açúcar, resíduos de mamona, soja, girassol, amendoim, nabo forrageiro, tortas de pinhão manso e gergelim, todas oriundas dos processos de produção de biodiesel, em condições brandas, na presença de hidrocarbonetos, onde a combinação da "abertura" seletiva da biomassa (B) ocorre concomitante à proteção dos grupos hidroxila em presença de acetona (AC) e ácidos (A) e que resulta na obtenção de um bio-óleo (BIO) estável, o qual pode ser empregado em diversos processos de refino, bem como em outros processos catalíticos para obtenção de combustíveis e produtos químicos e petroquímicos.



WO 2015/135046 A1

PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO SOLÚVEL EM HIDROCARBONETOS

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção encontra-se no campo dos processos de
5 modificação de biomassa de segunda geração em condições brandas de
temperatura, em especial quando em comparação à processos de pirólise,
na presença de hidrocarbonetos. Este processo resulta na obtenção de um
bio-óleo estável, que pode ser empregado em diversos processos de
refino, bem como em outros processos catalíticos para obtenção de
10 combustíveis e produtos químicos e petroquímicos.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

O bagaço da cana-de-açúcar é um dos principais resíduos da
atividade agroindustrial no Brasil, se destacando um contínuo aumento na
área plantada e, conseqüentemente da produção de etanol.

15 Todavia a tendência é que tanto a produtividade como a quantidade
de biomassa aumente. Em termos de peso seco, cada tonelada de cana-
de-açúcar produz em torno de 140 kg de bagaço, o qual contém
aproximadamente:

- 40% a 50% de celulose (polímero da glicose);
- 20 – 20% a 30% em peso de hemicelulose (heteropolímero de açúcares –
composto de açúcares com 5 átomos de carbono, como por
exemplo, xilose e arabinose e 6 átomos de carbono, como por
exemplo, galactose, glicose e manose – e ácido glicurônico);
- 15% a 25% de lignina (polímero de unidades fenil-propeno);
- 25 – cinzas e extrativos.

Um potencial aproveitamento destes resíduos é sua inserção e ou
utilização em refinarias, mas, devido a suas características físico-químicas
precisam ser transformados para que possam ser processados e ou
misturados a outros produtos. Torna-se então necessário transformar a
30 biomassa em um produto líquido.

Para a obtenção destes produtos líquidos, diversas tecnologias se destacam, como por exemplo: a pirólise, a pirólise rápida e a pirólise na presença de micro-ondas, a hidrólise seguida de reações de hidrogenação e condensação, a liquefação na presença de água, temperatura e pressão e a liquefação por processos combinados, ou seja, reações de hidrólise com pressão e temperatura, seguidas de reações de redução, por exemplo.

Os óleos produzidos pela pirólise da biomassa são tipicamente líquidos escuros, densos e viscosos os quais possuem entre 15 e 30% de água, além de açúcares, anidridos de açúcares, compostos carbonílicos e hidroxycarbonílicos, ácidos monocarboxílicos e compostos fenólicos, sendo estes últimos derivados principalmente da lignina.

Esta mistura complexa e composta de grande quantidade de produtos é, em geral, uma mistura instável, corrosiva, e contém compostos nocivos à saúde. Além disso, os compostos presentes na mistura sofrem reações de desidroxilação e conseqüentemente perdem hidrogênio na eliminação de água.

Em decorrência da reatividade dos compostos presentes no bio-óleo, os rendimentos do óleo de pirólise situam-se na faixa de 30 a 70% e ocorrem com grande formação de gás (metano, CO e CO₂) além de carvão.

Com os produtos de hidrólise tais como glicose, o processo de hidrogenação seguido de reações de condensação leva à produção de hidrocarbonetos, inclusive lineares, na faixa de seis a doze átomos de carbono. O processo combina reações sucessivas de condensação e hidrogenação de modo a produzir moléculas maiores. Todavia, consome grande quantidade de hidrogênio e ocorre em meio aquoso, o que ainda não é o ideal para a refinaria atual e, não atende a filosofia do coprocessamento.

O processo de liquefação da biomassa na presença de água

envolve pressões e temperaturas elevadas e separa a biomassa em açúcares e compostos aromáticos. A liquefação da biomassa já foi investigada na presença de soluções alcalinas, alcoólicas, na presença de hidrogênio e glicerol.

5 A liquefação da biomassa também já foi realizada na presença de anidridos maleico e ftálico na temperatura de 190° C, com rendimentos de produtos líquidos (bio-óleo) entre 15-56% da biomassa. Na presença da radiação de micro-ondas em anidridos (maleico e ftálico) e glicóis, a quantidade de madeira liquefeita aumenta consideravelmente, se situando
10 na faixa entre 32 e 100%.

Cabe ressaltar que ambos os compostos, anidridos maleico e ftálico, por serem compostos cíclicos, contribuirão para a formação de compostos aromáticos, o que poderia ser indesejável para o coprocessamento com frações do petróleo para determinados processos
15 como, por exemplo, o processo de craqueamento catalítico fluido (FCC).

A liquefação da madeira também foi realizada na presença da radiação de micro-ondas utilizando glicóis e ácido para-tolueno sulfônico na faixa de temperatura de 190 a 210°C. A razão massa/massa entre a quantidade de glicóis e a biomassa variou de 2 a 10 vezes e os
20 rendimentos da liquefação expressos na fração solúvel em acetona variaram entre 25 e 100%.

Alguns documentos da técnica relacionada descrevem processos para a modificação de biomassa para posterior aproveitamento em plantas de processos químicos, inclusive aqueles envolvendo a produção de
25 combustíveis.

O documento US 2010/0263265(A1) descreve um processo de conversão de biomassa em produtos que podem ser incorporados em uma planta de processamento de combustível do tipo diesel. O processo basicamente compreende: uma primeira fase de fermentação de matérias
30 primas de origem vegetal onde, ao final dessa fermentação, é obtido pelo

menos um álcool e pelo menos um composto contendo um grupo carbonila; e uma segunda fase que corresponde a uma reação de acetalização envolvendo o referido álcool e o referido composto que contém um grupo carbonila.

5 O documento US 2013/0014431(A1) descreve uma composição de óleo combustível e um processo de produção da mesma. Mais especificamente, um óleo combustível derivado de biomassa que apresenta baixo teor de enxofre. Em uma concretização descrita no referido documento, uma composição com baixo teor de enxofre derivada da
10 mistura de bio-óleo com vários outros óleos combustíveis residuais pesados e destilados é obtida, sendo o teor de enxofre final e concentração, em termos de carbono, controlados pela relação entre o bio-óleo e os outros óleos combustíveis pesados residuais e destilados.

A técnica, portanto, carece de um processo prático para modificar
15 uma biomassa de segunda geração, provendo um derivado desta biomassa adequado para armazenamento, transporte e processamento nos diversos processos de refino, que este derivado tenha características e propriedades físico-químicas específicas para cada processo de transformação, onde uma potencial aplicação, é seu uso como carga a ser
20 processada em uma refinaria.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

É objeto da presente invenção um processo de modificação, em condições brandas, de diversos tipos de biomassas de segunda geração, na presença de hidrocarbonetos, que resulta na obtenção de um bio-óleo
25 estável, o qual pode ser empregado em diversos processos de refino, bem como em outros processos catalíticos para obtenção de combustíveis e produtos químicos e petroquímicos.

Tal processo de modificação é aplicável a qualquer biomassa de segunda geração, como por exemplo, bagaço e palha de cana de açúcar,
30 resíduos de mamona, soja, girassol, amendoim, nabo forrageiro, tortas de

pinhão manso e gergelim, com exceção da primeira, todas oriundas dos processos de produção de biodiesel. O processo combina a "abertura" seletiva da biomassa concomitante à proteção dos grupos hidroxila em presença de acetona e ácidos.

5 A reação pode ainda ser realizada na presença de solventes ou hidrocarbonetos de uma maneira geral. A "abertura" pode ser feita por aquecimento convencional ou aquecimento por efeito de micro-ondas, empregando solventes convencionais de diferentes polaridades (acetona, ciclo-hexano e hexa-decano) e baixa temperatura. O processo gera um
10 produto líquido, doravante tratado ao longo do relatório como bio-óleo, estável, pouco polar, e bastante solúvel/miscível em derivados de petróleo. O bio-óleo obtido pode ser utilizado em diversos processos de refino, como FCC, HPC (Hidroprocessamento, do inglês "Hydroprocessing"), bem como em outros processos catalíticos para obtenção de combustíveis e produtos
15 químicos e petroquímicos.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

As características do processo de obtenção de bio-óleo solúvel em hidrocarbonetos, objeto da presente invenção, serão melhor percebidas a partir da descrição detalhada que se fará a seguir, a mero título de
20 exemplo, associada ao desenho abaixo referenciado, o qual é parte integrante do presente relatório.

A Figura 1 é uma representação do fluxograma de processo da presente invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

25 A presente invenção refere-se a um processo de modificação de diversos tipos de biomassas de segunda geração, em condições brandas, na presença de hidrocarbonetos, que resulta na obtenção de um bio-óleo estável, o qual pode ser empregado em diversos processos de refino.

Tal processo de modificação é aplicável a qualquer biomassa de
30 segunda geração, como por exemplo, bagaço e palha de cana de açúcar,

resíduos de mamona, soja, girassol, amendoim, nabo forrageiro, tortas de pinhão manso e gergelim, todas oriundas dos processos de produção de biodiesel e onde a combinação da "abertura" seletiva da biomassa ocorre concomitante à proteção dos grupos hidroxila em presença de acetona e ácidos.

Para efeito de exemplo apenas, a biomassa que será genericamente referenciada daqui por diante é bagaço de cana-de-açúcar.

O processo da presente invenção pode ser acompanhado com o auxílio da Figura 1 e pode ser observado que ele compreende as seguintes etapas:

- moer (M) a biomassa (B);
- pré-tratar (P), opcionalmente, a biomassa (B) moída por meio de uma hidrólise, em uma concentração que pode variar entre 10^{-3} molar e 1 molar, com catalisadores que podem ser escolhidos entre: catalisadores ácidos (CA), como por exemplo, HCl, CH_3COOH , H_2SO_4 , e catalisadores básicos (CB), como por exemplo, NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e tanto a biomassa (B) como o sobrenadante ou o hidrolisado podem ser utilizados para a reação sequencial, separadamente ou em mistura;
- promover uma reação (R) de acetalização sobre a biomassa (B), com aquecimento (Q) que pode ser escolhido entre: aquecimento convencional e aquecimento por meio de micro-ondas; com proteção dos grupos hidroxila por meio de um solvente (SC), que pode ser escolhido entre: acetona (AC) pura, ou em mistura com até 20% de ciclo-hexano (CH); um ácido (A), que pode ser escolhido entre: ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido fosfórico, ácido acético, cloreto férrico hexa hidratado e anidro e ácido oxálico; e uma combinação entre ácido (A) e uma zeólita (Z), por exemplo, USY;
- filtrar (F) todo o sistema reacional em acetona (AC), resultando um resíduo (RB) de biomassa (B) e uma fase orgânica (FO) rica em

acetona (AC) na qual o óleo é completamente solúvel;

- neutralizar (N) a fase orgânica (FO) com adição de compostos alcalinos (BS) que podem ser escolhidos entre: hidróxido de sódio sólido, solução saturada de hidróxido de sódio seguida de bicarbonato de sódio sólido, bicarbonato de sódio sólido e uma resina trocadora de íons;

- secar (S) por compostos de secagem (CS), os quais podem ser escolhidos entre: adição de sulfato de sódio anidro e evaporação de azeótropo entre ciclohexano-água, o óleo obtido, após neutralizar (N) a fase orgânica (FO);

- filtrar (F) novamente o óleo obtido em acetona (AC) para remoção de sal hidratado (SH);

- evaporar (E) o solvente residual sob pressão reduzida a aproximadamente 40°C para obter bio-óleo (BIO).

Durante a etapa de moagem (M) da biomassa (B), a granulometria desta última pode ser escolhida entre: uma faixa que varia de 0,177 mm a 0,850 mm e grãos menores que 0,177 mm.

Durante a etapa de reação (R), a temperatura reacional depende do tipo de reator e varia: em uma faixa entre 50°C e 65°C em reator convencional; em uma faixa entre 50°C e 200°C em reator tipo PAR; e em uma faixa entre 55°C e 160°C em reator de micro-ondas; caso seja empregada micro-ondas a potência varia na faixa entre 20 W e 300 W, mais especificamente 100 W; a relação entre a massa de biomassa (B): volume de solvente (SC) é de 250 mg a 1000 mg:10 mL; a relação mássica entre ácido (A): biomassa (B) encontra-se na faixa entre 0,147 a 1,472 e o tempo de reação varia na faixa entre 30 minutos a 300 minutos.

O processo de modificação de biomassa (B) de segunda geração para obtenção de bio-óleo (BIO) foi executado em escala de bancada. Esses experimentos serão expostos a seguir sob forma de exemplos:

EXEMPLO 1

Obtenção de bio-óleo (BIO) derivado de bagaço de cana-de-açúcar com aquecimento por meio de irradiação de micro-ondas.

A um reator de vidro contendo 0,5 g de bagaço de cana-de-açúcar moído são adicionados 10 mL de acetona e 0,4 mL de ácido sulfúrico concentrado.

A suspensão é submetida à irradiação de micro-ondas durante 30 minutos, na potência de 100 W, com a temperatura estabelecida a 55°C.

Após a irradiação, a amostra foi deixada esfriar até 22°C, e o bagaço não digerido foi filtrado, lavado com acetona e em seguida com água destilada até pH=7.

A fase orgânica de acetona foi neutralizada com NaHCO₃ sólido, onde aproximadamente 1,0 mL de água foram adicionados para acelerar a neutralização.

A fase orgânica foi seca com MgSO₄ anidro, filtrada e o solvente removido sob pressão reduzida, resultando num óleo castanho que foi analisado por CG-MS, ¹H RMN e ¹³C RMN. A conversão observada foi de 42%. Conversão é definida aqui como a quantidade de massa de bagaço residual dividida pela massa inicial de bagaço, em ambos os casos após secagem da biomassa (ou do resíduo) em estufa.

20 **EXEMPLO 2**

Obtenção de bio-óleo (BIO) derivado de bagaço de cana-de-açúcar com aquecimento por meio convencional.

A um balão de fundo redondo conectado a um condensador de bolas contendo 0,5 g de bagaço de cana-de-açúcar moído são adicionados 10 mL de acetona e 0,4 mL de ácido sulfúrico concentrado.

A suspensão foi submetida ao refluxo sob aquecimento convencional por 5 horas.

A amostra foi deixada esfriar e o bagaço não digerido foi filtrado, lavado com acetona e em seguida com água destilada até pH 7.

O sólido foi seco em estufa até peso constante.

A fase orgânica de acetona foi neutralizada com NaHCO_3 sólido, onde aproximadamente 1,0 mL de água foram adicionados para acelerar a neutralização.

5 A fase orgânica foi seca com MgSO_4 anidro, filtrada e o solvente removido sob pressão reduzida, resultando num óleo castanho que foi analisado por CG-MS, ^1H RMN e ^{13}C RMN.

A conversão de bio-óleo, conforme descrito no exemplo 1 com base na massa inicial do bagaço de cana-de-açúcar e na massa residual foi de 62%.

10 **EXEMPLO 3**

Obtenção de bio-óleo derivado de bagaço de cana-de-açúcar na presença de acetona e ciclo-hexano.

O processo de acetalização necessita da acetona, não só para formação do acetal, mas também para solvatar e solubilizar o produto
15 formado, assim este exemplo está apresentado aqui com o objetivo de indicar tanto a diminuição da quantidade do reagente/solvente acetona como o processo poder ser realizado na presença de hidrocarbonetos, provendo assim uma mistura pronta para o armazenamento e processamento na refinaria.

20 A um balão de fundo redondo conectado a um condensador de bolas contendo 0,5 g de bagaço de cana-de-açúcar moído são adicionados 4 mL de acetona, 6 mL de ciclo-hexano e 0,4 mL de ácido sulfúrico concentrado.

A suspensão foi submetida ao refluxo sob aquecimento
25 convencional por 5 horas.

A amostra foi deixada esfriar e o bagaço não digerido foi filtrado, lavado com acetona e em seguida com água destilada até pH 7.

O sólido foi seco em estufa até peso constante.

A fase orgânica de acetona foi neutralizada com NaHCO_3 sólido,
30 onde aproximadamente 1,0 mL de água foram adicionados para acelerar a

neutralização.

A fase orgânica foi seca com MgSO_4 anidro, filtrada e o solvente removido sob pressão reduzida, resultando num óleo castanho que foi analisado por CG-MS, ^1H RMN e ^{13}C RMN.

- 5 A conversão de bio-óleo (BIO) conforme descrito no exemplo 1 com base na massa inicial do bagaço de cana-de-açúcar e no resíduo foi de: 43%

EXEMPLO 4

- 10 Obtenção de bio-óleo (BIO) em um processo sequencial, ou seja, empregando resíduo de uma primeira abertura de bagaço de cana-de-açúcar na presença de acetona e ciclo-hexano.

- 15 Para esta experiência de acetalização seqüencial foi realizada previamente uma abertura, conforme descrito no exemplo 2, contendo uma massa de bagaço inicial de 1,5 g, sendo mantidas nas mesmas proporções, em relação ao bagaço e as quantidades dos reagentes. Do resíduo obtido na etapa de filtragem foi pesado 0,5g.

- 20 Assim, a um balão de fundo redondo contendo 0,5g deste bagaço residual da etapa de filtragem, 4 mL de acetona, 6 mL de ciclo-hexano e 0,4 mL de ácido sulfúrico concentrado foram adicionados a um balão de fundo redondo acoplado a um condensador de bolas e a reação foi submetida ao refluxo sob aquecimento convencional em banho de óleo por 5 horas.

A amostra foi deixada esfriar e o bagaço não digerido foi filtrado, lavado com acetona e em seguida com água destilada até pH 7.

- 25 O sólido foi seco em estufa até peso constante.

A fase orgânica de acetona foi neutralizada com NaHCO_3 sólido, onde aproximadamente 1,0 mL de água foram adicionados para acelerar a neutralização.

- 30 A fase orgânica foi seca com MgSO_4 anidro, filtrada e o solvente removido sob pressão reduzida, resultando num óleo castanho que foi

analisado por CG-MS, ^1H RMN e ^{13}C RMN.

A conversão de bio-óleo (BIO) conforme descrito no exemplo 1 com base na massa inicial do bagaço de cana-de-açúcar e na massa residual foi de 43%.

5 Diante de todas as condições e experimentos realizados, pode ser dito que quanto menor a granulometria, melhor o rendimento em bio-óleo (BIO), o que se observou durante o exemplo 1 no qual a granulometria empregada estava na faixa entre 0,177 mm e 0,850 mm.

10 Em relação aos solventes, a presença de hidrocarboneto não influencia na obtenção de bio-óleo (BIO) e o emprego deste sistema pode facilitar a separação do bio-óleo (BIO) da biomassa (B) residual e, ainda por cima, proporcionar uma mistura pronta para a refinaria.

Dentre as opções de ácido (A) que podem ser empregados durante a etapa de reação (R), observou-se que quanto mais forte o ácido (A) maior a conversão, todavia em ácido sulfúrico um limite de 120°C foi observado a partir do qual se degradam os produtos formados. Em ácidos (A) mais fracos existe a possibilidade de aumentar a temperatura reacional sem degradação dos produtos.

20 A quantidade de ácido (A) depende do tipo de ácido (A) e da temperatura empregada. No caso do ácido sulfúrico e na temperatura de 90°C o valor ótimo da relação mássica ácido:bagaço deve se situar na faixa que varia entre 0,147 e 0,074. Existe ainda a possibilidade de combinar ácido de Lewis (como FeCl_3) e zeólitas o que pode modificar bastante a faixa acima.

25 Embora a faixa de tempo de reação (R) seja bem elástica, para tempos muitos longos, pode-se observar uma degradação do bio-óleo (BIO), mas isto depende da concentração e do tipo de ácido (A) empregados.

30 Os bio-óleos (BIO) gerados em acetona (AC) ou acetona (AC)/ciclohexano (CH), catalisados por ácido (A) também foram avaliados segundo

a sua miscibilidade em gasóleo.

O bio-óleo (BIO) foi misturado a um gasóleo convencional na proporção 5% a 30% (p/p), preferencialmente 15% (p/p). A mistura foi mecanicamente agitada durante 30 minutos e deixada em repouso, sendo
5 monitorada a formação de depósito no fundo do tubo, em diferentes intervalos de tempo. Foi observado que antes da agitação mecânica, houve um depósito de bio-óleo (BIO) no fundo do tubo de ensaio, depois com a agitação houve uma dissolução deste bio-óleo (BIO) no gasóleo e que, mesmo após 96 h, não houve formação de depósito, comprovando a
10 miscibilidade entre as frações bio-óleo (BIO) e gasóleo. Não foram medidos tempos superiores a 96h. O mesmo comportamento foi observado com a proporção de bio-óleo (BIO) na concentração de 20% (p/p).

Embora a presente invenção tenha sido descrita em sua forma de
15 realização preferida, o conceito principal que norteia a presente invenção, que é um processo de modificação de diversos tipos de biomassas de segunda geração em condições brandas, na presença de hidrocarbonetos, que resulta na obtenção de um bio-óleo (BIO) estável, que pode ser empregado em diversos processos de refino, outros processos catalíticos
20 para obtenção de combustíveis e produtos químicos e petroquímicos, se mantém preservado quanto ao seu caráter inovador, onde aqueles usualmente versados na técnica poderão vislumbrar e praticar variações, modificações, alterações, adaptações e equivalentes cabíveis e compatíveis ao meio de trabalho em questão, sem, contudo se afastar da
25 abrangência do espírito e escopo da presente invenção, que estão representados pelas reivindicações que se seguem.

REIVINDICAÇÕES

1. **PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO SOLÚVEL EM HIDROCARBONETOS** baseado na modificação de biomassa (B) de segunda geração em condições brandas na presença de hidrocarboneto

5 **caracterizado por** compreender as seguintes etapas:

- moer (M) a biomassa (B);
- pré-tratar (P), opcionalmente, a biomassa (B) moída por meio de uma hidrólise, em uma concentração que pode variar entre 10^{-3} molar e 1 molar, com catalisadores que podem ser escolhidos entre:
10 catalisadores ácidos (CA), como por exemplo, HCl, CH_3COOH , H_2SO_4 , e catalisadores básicos (CB), como por exemplo, NaOH, KOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e tanto a biomassa (B) como o sobrenadante ou o hidrolisado podem ser utilizados para a reação sequencial, separadamente ou em mistura;
- 15 – promover uma reação (R) de acetalização sobre a biomassa (B) , com aquecimento (Q) que pode ser escolhido entre: aquecimento convencional e aquecimento por meio de micro-ondas; com proteção dos grupos hidroxila por meio de um solvente (SC), que pode ser escolhido entre: acetona (AC) pura, ou em mistura com até
20 20% de ciclo-hexano (CH); um ácido (A), que pode ser escolhido entre: ácido sulfúrico, ácido clorídrico, ácido fosfórico, ácido acético, cloreto férrico hexa hidratado e anidro e ácido oxálico; e uma combinação entre ácido (A) e uma zeólita (Z), por exemplo, USY;
- filtrar (F) todo o sistema reacional em acetona (AC), resultando um
25 resíduo (RB) de biomassa (B) e uma fase orgânica (FO) rica em acetona (AC) na qual o óleo é completamente solúvel;
- neutralizar (N) a fase orgânica (FO) com adição de compostos alcalinos (BS) que podem ser escolhidos entre: hidróxido de sódio sólido, solução saturada de hidróxido de sódio seguida de
30 bicarbonato de sódio sólido, bicarbonato de sódio sólido e uma

resina trocadora de íons;

- secar (S) por compostos de secagem (CS), os quais podem ser escolhidos entre: adição de sulfato de sódio anidro e evaporação de azeótropo entre ciclohexano-água, o óleo obtido após neutralizar (N) a fase orgânica (FO);
- filtrar (F) novamente o óleo obtido em acetona (AC) para remoção de sal hidratado (SH);
- evaporar (E) o solvente residual sob pressão reduzida a aproximadamente 40°C para obter bio-óleo (BIO).

10 2. **PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO SOLÚVEL EM HIDROCARBONETOS** de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por durante a etapa de moer (M) a biomassa (B), a granulometria deste último poder ser escolhida entre: uma faixa entre 0,177 mm a 0,850 mm e grãos menores que 0,177 mm.

15 3. **PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIO-ÓLEO SOLÚVEL EM HIDROCARBONETOS** de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por durante a etapa de reação (R), a temperatura reacional depender do tipo de reator e variar: em uma faixa entre 50°C e 65°C em reator convencional; em uma faixa entre 50°C e 200°C em reator tipo PAR; e em
20 uma faixa entre 55°C e 160°C em reator de micro-ondas; caso seja empregada micro-ondas a potência variar na faixa entre 20 W e 300 W, mais especificamente 100 W; a relação mássica entre biomassa (B):volume de solvente (SC) ser de 250 mg a 1000 mg:10 mL; a relação mássica entre ácido (A): biomassa (B) encontrar-se na faixa entre 0,147 a
25 1,472 e o tempo de reação variar na faixa entre 30 minutos a 300 minutos.

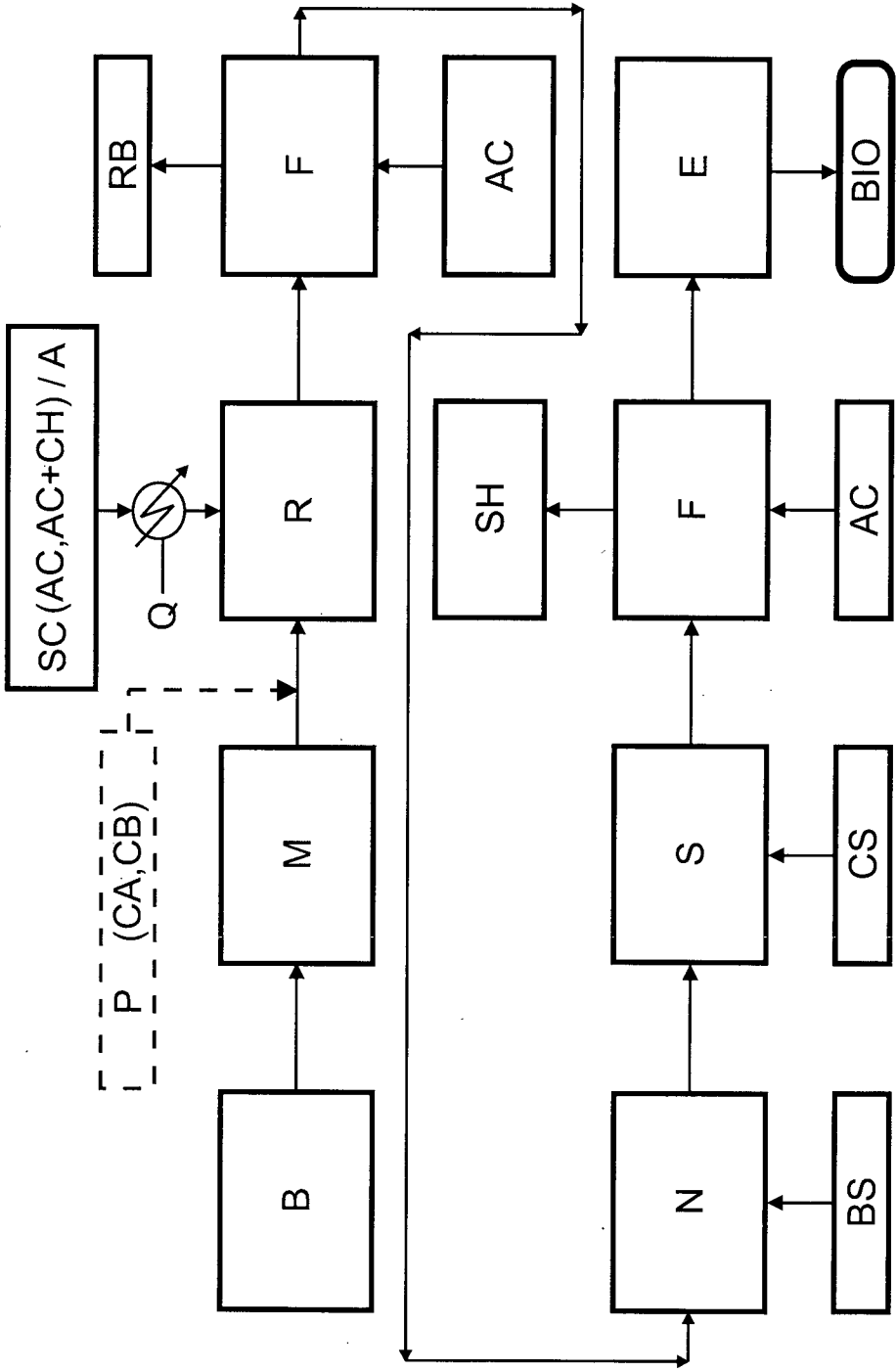


FIG.1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/BR2014/000073

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C10L 1/02 (2006.01), C10L 1/04 (2006.01), C10G 3/00 (2006.01)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C10L, C10G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Base de Patentes do INPI-BR (SINPI)		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
EPODOC, ScienceDirect		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Santos, M.R.L., Homs, N., Cunha, J.A., Pereira, M.M., Valente, L.M.M., Piscina, P.R.: "Waste biomass to liquids: Low temperature conversion of sugarcane bagasse to bio-oil. The effect of combined hydrolysis treatments" <i>Biomass and Bioenergy</i> , v. 35, p. 2106-2116 May 2011 (2011-05) The Whole document	1-3
Y	US 20130305594 A1 (SHUAI LI [US]; PAN XUEJUN [US]) 21 November 2013 (2013-05) The Whole document	1-3
Y	Bajaj, H.C., Pawar, R.R., Jadhav, S.V. "Microwave-assisted rapid valorization of glycerol towards acetals and ketals" <i>Chemical Engineering Journal</i> , v. 235, p. 61-66 12 September 2013 (12-09-2013) The Whole document	1-3
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
19/08/2014		02/10/2014
Name and mailing address of the ISA/ INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL Rua Sao Bento nº 1, 17º andar cep: 20090-010, Centro - Rio de Janeiro/RJ		Authorized officer Rosana Marques Amorim +55 21 3037-3493/3742
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/BR2014/000073

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	----- Taaring, E., Osmundsen, C.M., Yang, X., Voss, B., Andersen, S.I., Christensen, C.H.: "Zeolite-catalyzed biomass conversion to fuels and chemicals" <i>Energy & Environmental Science</i>, v. 4, p. 793-804 11 November 2010 (11-11-2010) The Whole document	1-3
A	----- US 20120216451 A1 (MA LONGLONG [CN]; WANG TIEJUN [CN]; YUAN ZHENHONG [CN]; ZHANG XINGHUA [CN]; ZHUANG XINSHU [CN]; WU CHUANGZHI [CN]; JIANG TING [CN]; ZHANG QING [CN]; GUANGZHOU INST ENERGY CONV CAS [CN]) 30 Augusto 2012 (30-08-2012) The Whole document	1-3
A	----- EP 2006354 A2 (PFICKER PHARMACEUTICALS LTD [CN]) 24 December 2008 (24-12-2008) The Whole document	1-3
A	----- US 4935567 A (AGENCY IND SCIENCE TECHN [JP]) 19 June 1990 (19-06-1990) The Whole document -----	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/BR2014/000073

US 20130305594 A1	2013-11-21	CN 103298944 A	2013-09-11
-----	-----	WO 2012064701 A1	2012-05-18
US 20120216451 A1	2012-08-30	CN 101671571 A	2010-03-17
-----	-----	EP 2487224 A1	2012-08-15
		WO 2011035571 A1	2011-03-31
		US 8562697 B2	2013-10-22
EP 2006354 A2	2008-12-24	EP 2006354 A9	2009-05-20
-----	-----	CN 1807554 A	2006-07-26
		CN 100365099 C	2008-01-30
		JP 2009528035 A	2009-08-06
		WO 2007095787 A1	2007-08-30
US 4935567 A	1990-06-19	JP S61115994 A	1986-06-03
-----	-----	JP H0336872 B2	1991-06-03
-----	-----	-----	-----

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL

Depósito internacional Nº

PCT/BR2014/000073

A. CLASSIFICAÇÃO DO OBJETO

C10L 1/02 (2006.01), C10L 1/04 (2006.01), C10G 3/00 (2006.01)

De acordo com a Classificação Internacional de Patentes (IPC) ou conforme a classificação nacional e IPC

B. DOMÍNIOS ABRANGIDOS PELA PESQUISA

Documentação mínima pesquisada (sistema de classificação seguido pelo símbolo da classificação)

C10L, C10G

Documentação adicional pesquisada, além da mínima, na medida em que tais documentos estão incluídos nos domínios pesquisados

Base de Patentes do INPI-BR (SINPI)

Base de dados eletrônica consultada durante a pesquisa internacional (nome da base de dados e, se necessário, termos usados na pesquisa)

EPODOC, ScienceDirect

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoria*	Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações Nº
Y	Santos, M.R.L., Homs, N., Cunha, J.A., Pereira, M.M., Valente, L.M.M.; Piscina, P.R.: "Waste biomass to liquids: Low temperature conversion of sugarcane bagasse to bio-oil. The effect of combined hydrolysis treatments" <i>Biomass and Bioenergy</i> , v. 35, p. 2106-2116 maio 2011 (2011-05) Todo o documento	1-3
Y	US 20130305594 A1 (SHUAI LI [US]; PAN XUEJUN [US]) 21 novembro 2013 (2013-11-21) Todo o documento	1-3
Y	Bajaj, H.C., Pawar, R.R., Jadhav, S.V.: "Microwave-assisted rapid valorization of glycerol towards acetals and ketals" <i>Chemical Engineering Journal</i> , v. 235, p. 61-66 12 setembro 2013 (2013-09-12) Todo o documento	1-3

☒ Documentos adicionais estão listados na continuação do quadro C☒ Ver o anexo de famílias das patentes

* Categorias especiais dos documentos citados:

"A" documento que define o estado geral da técnica, mas não é considerado de particular relevância.

"E" pedido ou patente anterior, mas publicada após ou na data do depósito internacional

"L" documento que pode lançar dúvida na(s) reivindicação(ões) de prioridade ou na qual é citado para determinar a data de outra citação ou por outra razão especial

"O" documento referente a uma divulgação oral, uso, exibição ou por outros meios.

"P" documento publicado antes do depósito internacional, porém posterior a data de prioridade reivindicada.

"T" documento publicado depois da data de depósito internacional, ou de prioridade e que não conflita com o depósito, porém citado para entender o princípio ou teoria na qual se baseia a invenção.

"X" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada nova e não pode ser considerada envolver uma atividade inventiva quando o documento é considerado isoladamente.

"Y" documento de particular relevância; a invenção reivindicada não pode ser considerada envolver atividade inventiva quando o documento é combinado com um outro documento ou mais de um, tal combinação sendo óbvia para um técnico no assunto.

"Z" documento membro da mesma família de patentes.

Data da conclusão da pesquisa internacional

19/08/2014

Data do envio do relatório de pesquisa internacional:

021014

Nome e endereço postal da ISA/BR



INSTITUTO NACIONAL DA
PROPRIEDADE INDUSTRIAL
Rua São Bento nº 1, 17º andar
cep: 20090-010, Centro - Rio de Janeiro/RJ
+55 21 3037-3663

Nº de fax:

Funcionário autorizado

Rosana Marques Amorim

Nº de telefone:

+55 21 3037-3493/3742

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoria*	Documentos citados, com indicação de partes relevantes, se apropriado	Relevante para as reivindicações N°
Y	----- Taaring, E., Osmundsen, C.M., Yang, X., Voss, B., Andersen, S.I., Christensen, C.H.: "Zeolite-catalyzed biomass conversion to fuels and chemicals" <i>Energy & Environmental Science</i>, v. 4, p. 793-804 11 novembro 2010 (2010-11-11) Todo o documento	1-3
A	----- US 20120216451 A1 (MA LONGLONG [CN]; WANG TIEJUN [CN]; YUAN ZHENHONG [CN]; ZHANG XINGHUA [CN]; ZHUANG XINSHU [CN]; WU CHUANGZHI [CN]; JIANG TING [CN]; ZHANG QING [CN]; GUANGZHOU INST ENERGY CONV CAS [CN]) 30 agosto 2012 (2012-08-30) Todo o documento	1-3
A	----- EP 2006354 A2 (PFICKER PHARMACEUTICALS LTD [CN]) 24 dezembro 2008 (2008-12-24) Todo o documento	1-3
A	----- US 4935567 A (AGENCY IND SCIENCE TECHN [JP]) 19 junho 1990 (1990-06-19) Todo o documento -----	1-3

RELATÓRIO DE PESQUISA INTERNACIONAL

Informação relativa a membros da família da patentes

Depósito internacional N°

PCT/BR2014/000073

Documentos de patente citados no relatório de pesquisa	Data de publicação	Membro(s) da família de patentes	Data de publicação
US 20130305594 A1	2013-11-21	CN 103298944 A WO 2012064701 A1	2013-09-11 2012-05-18
US 20120216451 A1	2012-08-30	CN 101671571 A EP 2487224 A1 WO 2011035571 A1 US 8562697 B2	2010-03-17 2012-08-15 2011-03-31 2013-10-22
EP 2006354 A2	2008-12-24	EP 2006354 A9 CN 1807554 A CN 100365099 C JP 2009528035 A WO 2007095787 A1	2009-05-20 2006-07-26 2008-01-30 2009-08-06 2007-08-30
US 4935567 A	1990-06-19	JP S61115994 A JP H0336872 B2	1986-06-03 1991-06-03