



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0715918-8 A2



* B R P I 0 7 1 5 9 1 8 A 2 *

(22) Data de Depósito: 06/08/2007
(43) Data da Publicação: 30/07/2013
(RPI 2221)

(51) Int.Cl.:
C10L 9/10

(54) **Título:** MÉTODOS PARA MELHORAR AS PROPRIEDADES DE COMBUSTÃO DE UM CARVÃO, E DE REDUÇÃO DE EMISSÃO DE COMBUSTÃO, E, CARVÃO

(30) **Prioridade Unionista:** 12/08/2006 GB 0616094.9

(73) **Titular(es):** Aquafuel Research Limited

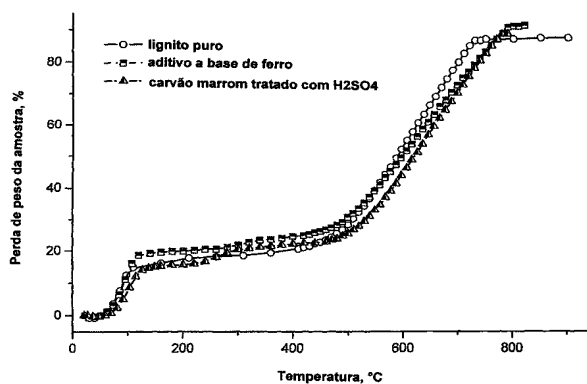
(72) **Inventor(es):** Felix Sirovski, Paul Day, Sergej Daut

(74) **Procurador(es):** Momsen, Leonardos & CIA.

(86) **Pedido Internacional:** PCT GB2007002991 de 06/08/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/020169de 21/02/2008

(57) **Resumo:** "MÉTODOS PARA MELHORAR AS PROPRIEDADES DE COMBUSTÃO DE UM CARVÃO, E DE REDUÇÃO DE EMISSÃO DE COMBUSTÃO, E, CARVÃO". A presente invenção diz respeito a um método para melhorar as propriedades de combustão de um carvão, que compreende tratar o dito carvão com uma porfirina de metal. A invenção também, fornece um carvão com uma porfirina de metal depositada no mesmo, e um método para produzir calor compreendendo queimar o carvão.



“MÉTODOS PARA MELHORAR AS PROPRIEDADES DE COMBUSTÃO DE UM CARVÃO, E DE REDUÇÃO DE EMISSÃO DE COMBUSTÃO, E, CARVÃO”

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

5 **1. Campo da Invenção**

A presente invenção diz respeito a um método para melhorar as propriedades de combustão de um carvão, a um carvão com propriedades de combustão melhoradas e a um processo para combustão de um carvão com emissões reduzidas.

10 **2. Descrição da Técnica anterior**

Combustão incompleta em fornos aquecidos a carvão faz com que carbono fique retido na cinza, e limita a eficiência da instalação a carvão. O carbono na cinza contribui para a emissão de cinza geral, reduz a eficiência de precipitadores eletrostáticos para remoção de cinza e torna a cinza menos
15 fácil de ser disposta, por exemplo, como um componente para cimento.

Muitas instalações de energia a carvão, incluindo instalações russas e chinesas, estão usando carvões de baixo grau com baixa reatividade. Os principais desafios deparados durante a queima desses graus de carvão
são:

- 20 - Alto teor de carbono na cinza volante: até 15-20 %.
- Significante emissão de NOx.

O alto teor de carbono não queimado na cinza volante resulta em significativas perdas e calor: até 5 % ou até mais, dependendo do teor de cinza do carvão.

25 A concentração de NOx em gases efluentes em excesso de ar (α) de 1,4 é 700-900 mg/m³ (recalculada em NOx) dependendo da potência da caldeira.

EP 1498470 lista diversos métodos para reduzir carbono na cinza proveniente da queima de carvão, incluindo aumentar o excesso de ar

introduzido com o combustível, ou adicionar metais tais como cálcio e magnésio. Esses métodos têm efeitos indesejáveis, com o aumento de ar causando maiores emissões de NOx, e o uso de metais tais como cálcio e magnésio que exigem grandes quantidades, e causando formação de fuligem no sistema. EP1498470 propõe a adição de 2-500 ppm de um composto de manganês, preferivelmente um composto tricarbonila de manganês.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

De acordo com um primeiro aspecto da presente invenção, é provido um método para melhorar as propriedades de combustão de um carvão, o método compreendendo tratar o dito carvão com uma porfirina de metal.

Um segundo aspecto da invenção fornece um carvão com uma porfirina de metal depositada no mesmo.

Observou-se que a invenção pode proporcionar uma melhor queima de carvão, resultando em menor teor de carbono na cinza. A energia de ativação para oxidação pode também ser reduzida. A formação de NOx na combustão está relacionada com o excesso de ar acima da exigência estequiométrica: maior excesso significa NOx mais alto e menor eficiência térmica. Maiores taxas de combustão/menor energia de ativação tende reduzir a exigência de excesso de ar e menor produção de NOx. O fluxo de ar na câmara de combustão é tipicamente controlado ativamente e pode ser alterada para otimizar as condições de combustão para minimizar o teor de carbono e cinza e minimizar NOx.

A invenção é de particular aplicabilidade a carvões de baixo grau, tal como lignito ou carvão betuminoso.

A porfirina de metal da presente invenção preferivelmente contém um metal com dois ou mais estados de oxidação possíveis. Exemplos incluem metais de transição tais como ferro, cobalto ou manganês.

O aditivo porfirina de metal pode ser posto em uma solução aquosa e aplicado no combustível sólido por métodos normalmente conhecidos na técnica, por exemplo, por aspersão no combustível sólido. Alternativamente, a porfirina de metal é aplicada por sublimação e deposição de vapor.

Porfirinas ocorrem amplamente na natureza, e elas exercem papéis muito importantes em vários processos biológicos. Porfirinas sintéticas, tais como ftalocianinas, tem usos industriais, por exemplo, ftalocianina de cobre é amplamente usada como um pigmento ciano. Porfirinas são sistemas completamente aromáticos, são capazes de hospedar uma ampla variedade de átomos de metal e têm alta estabilidade térmica. Porfirinas podem ser modificadas, por exemplo, por sulfonação, para mudar sua solubilidade em vários meios.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A invenção será agora descrita com detalhes, apenas a título de exemplo, com referência aos desenhos seguintes, em que:

As figuras 1-3 são gráficos, respectivamente, de resultados de TG, DTG e DTA para um carvão de acordo com um aspecto da invenção e amostras comparativas;

As figuras 4-6 são gráficos mostrando dados de TG linearizados, respectivamente, para lignito tratado com H_2SO_4 e lignito tratado com aditivo de Fe;

As figuras 7 e 8 são gráficos de resultados de DTA para lignito não tratado e para lignito tratado, respectivamente, com um aditivo a base de ferro de acordo com a invenção e um aditivo a base de cobalto de acordo com a invenção;

As figuras 9-11 são gráficos mostrando, respectivamente, resultados de TG, % perda de peso em amostra e DTG para lignito não tratado e lignito tratado com aditivos de Fe e Co de acordo com a invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA

Métodos de análise térmica, tais como termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria por varredura diferencial (DSC) têm sido extensivamente empregados em investigações relativas a utilização de carvão.

Termogravimetria (TG) é amplamente usada para investigar reatividade de carvão/alcatrão. Está bem documentado que a reatividade depende da classificação do carvão, composição maceral e/ou temperatura de carbonização. A reatividade de combustão do carvão foi medida por TG, em geral, em duas condições: (i) isotérmica, a uma temperatura constante, e (ii) não isotérmica, a uma velocidade de aquecimento constante. Termogravimetria derivativa (DTG) em condições não isotérmicas, a saber, perfil de queima, foi aplicada para obter parâmetros de reatividade, tal como temperatura de máxima taxa de combustão (pico) PT), temperatura de queima (BT) e energia de ativação.

Métodos de análise térmica (TGDTA) foram usados para estudar o efeito de melhoradores de combustão nos parâmetros cinéticos de combustão de carvão.

Especificação da amostra de carvão

O carvão usado neste estudo foi o lignito da bacia de carvão de Novomosvsk.

Exemplo 1

Ftalocianina de ferro (II) (0,1 – 0,2 g) foi dissolvida em ácido sulfúrico concentrado (50-60 mL). Uma amostra de lignito (~ 2 g) (tamanho de grão 2-3 mm) foi agitada nesta solução por 2 horas à temperatura ambiente e deixada encharcar por toda a noite. Depois da agitação, o carvão com ftalocianina depositada foi filtrado. A concentração residual de ftalocianina de ferro (II) foi determinada por análise espectrofotométrica UV/visível. A quantidade de aditivo a base de ferro depositado foi determinada pela

diferença nas concentrações das soluções de partida e residual. O carvão filtrado foi lavado com água a pH neutro e seco ao ar até peso constante por 72-144 horas. Os cálculos mostraram que 0,2 % de ftalocianina de ferro (II) foi depositado no carvão. Isto corresponde a cerca de 200 ppm de ferro.

5 Depois da secagem, a amostra de carvão foi moída até pó em um pilão para análise DTA/DTG.

Medições comparativas foram feitas em lignito não tratado ("puro") e em lignito tratado nas mesmas condições do exemplo 1, mas usando ácido sulfúrico concentrado sem ftalocianina de ferro dissolvido
10 ("aditivo de Fe"). Os resultados e cálculos são colocados em gráfico nas figuras 1-6 e discutidos a seguir.

Os resultados de DTA mostram atividade exotérmica muito maior na amostra tratada de Fe comparada com lignito não tratado. O efeito é particularmente pronunciado em torno de 100 graus centígrados, entre 350 e
15 450 graus centígrados e entre 600 a 800 graus centígrados. A medição gravimétrica térmica teve continuidade até peso constante, com a amostra tratada perdendo 91,2 % de seu peso inicial, comparada com 86,6 % para o carvão não tratado. Além disso, o carvão tratado atingiu peso constante em
20 torno de 800 graus centígrados, comparado com 850 graus centígrados do carvão não tratado. Esses resultados demonstram que o aditivo da presente invenção é surpreendentemente efetivo na melhoria da combustão de combustíveis sólidos.

Modelo da reação

No tratamento dos dados de DTG obtidos, consideramos
25 similarmente à literatura existente que a cinética de oxidação do carvão é controlada pela reação química de primeira ordem com o expoente de cinética $0,5 < n < 1$ e que o efeito da difusão pode ser desprezado nas condições experimentais usadas.

$$d\alpha/d\tau = K(1-\alpha)^n$$

onde α é o grau de conversão, τ é tempo, K é a constante de Arrhenius dependente da temperatura, $k = A \exp(-\Delta E\#/RT)$. R é a constante dos gases, os parâmetros de modelo A e $\Delta E\#$ são o fator de frequência e a energia de ativação. O grau de conversão α é dado pela expressão $\alpha = (m_i - m\tau)/(m_i - m_f)$, onde m_i e m_f são as massas percentuais inicial e final e $m\tau$ a massa percentual no tempo τ registrada durante um experimento TG. O tempo e temperatura reais são simplesmente relacionados por meio da taxa de aquecimento constante $T = T_0 + \beta\tau$. Considerando $n=1$, linhas retas podem ser obtidas colocando em gráfico $\ln[-\ln(1 - \alpha)T^2]$ em função de $1/T$. O valor da energia de ativação pode ser deduzido da inclinação das linhas retas obtidas.

O primeiro pico em torno de 100 °C corresponde à perda da água residual, o segundo pico em torno de 300-400 °C corresponde à liberação da matéria volátil. No terceiro estágio, um pico acentuado é observado por causa da combustão de alcatrão.

Os valores de energia de ativação obtidos foram os seguintes:

Lignito sem aditivos e não tratado com H_2SO_4 . $\delta E\# = 16,8$ kJ/mol

Lignito sem aditivo tratado com H_2SO_4 . $\Delta E\# = 16,7$ kJ/mol.

Lignito com aditivo de Fe: $\Delta E\# 11,3$ kJ/mol.

O uso de aditivo de Fe resultou em uma diminuição na energia de ativação em 5,5 kJ/mol, que é 33 % do valor inicial de 16,8 kJ/mol. O teste de aditivo no lignito mostra maior queima de carbono, resultando em maior perda de peso total:

Aditivo	Redução de cinza
Aditivo de Fe	29 %

A perda de peso foi conseguida a menor temperatura, demonstrando a ação catalítica do aditivo.

Aditivo	Perda de peso total
nenhum	87,6 %/850 °C
Aditivo de Fe	91,2 %/800 °C

Dados de regressão linear para as figuras 4-6 estão

apresentados a seguida nas tabelas 1-3.

Regressão linear para lignito puro (figura 4).

$$Y = A + B * X$$

Parâmetro	Valor	Erro
A	-11,90344	0,06974
B	-2020,06766	59,95073

R	SD	N	P
-0,98832	0,03655	29	<0,0001

5

Tabela 1

Regressão linear para lignito com ácido sulfúrico (figura 5)

$$Y = A + B * X$$

Parâmetro	Valor	Erro
A	-12,01109	0,04844
B	-2008,73036	42,37233

Tabela 2

Regressão linear para lignito com aditivo de Fe (figura 6)

10

$$Y = A + B * X$$

Parâmetro	Valor	Erro
A	-12,69025	0,04571
B	-1.259,01275	40,74655

R	SD	N	P
-0,98678	0,02659	32	<0,0001

Tabela 3

Exemplo 2

15 Como para o exemplo 1, mas usando dissulfonato de ftalocianina de cobalto como a porfirina de metal e água destilada em vez de ácido sulfúrico como o carreador fluido.

Os resultados estão mostrados nas figuras 7-11.

20 Embora a presente invenção tenha sido descrita com referência a exemplos específicos, deve-se entender que modificações e variações da invenção podem ser realizadas sem fugir do escopo da invenção definido pelas reivindicações seguintes.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para melhorar as propriedades de combustão de um carvão, caracterizado pelo fato de que compreende tratar o dito carvão com uma ftalocianina de metal.

5 2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o metal é um metal de transição capaz de mais de um estado de oxidação.

10 3. Método de acordo com a reivindicação 1 ou reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o metal é selecionado do grupo que compreende ferro, cobalto, manganês ou uma mistura de todos ou quaisquer dois dos mesmos.

4. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a ftalocianina de metal é ftalocianina de ferro.

15 5. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o carvão é lignito.

20 6. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a etapa de tratar o carvão compreende aplicá-lo a uma solução da ftalocianina de metal dissolvida em um carreador fluido seguido por filtração dos sólidos e sua secagem, ou sua secagem natural.

7. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o carreador fluido compreende ácido sulfúrico concentrado.

25 8. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o carreador fluido é um líquido aquoso.

9. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 8, caracterizado pelo fato de que compreende adicionalmente a etapa de lavar o carvão com água depois da remoção da solução.

10. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

a 5, caracterizado pelo fato de que a etapa de tratar o carvão compreende deposição de vapor da dita ftalocianina de metal.

11. Carvão, caracterizado pelo fato de que tem uma ftalocianina de metal depositada no mesmo.

5 12. Carvão de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o metal é um metal de transição capaz de um ou mais estados de oxidação.

10 13. Carvão de acordo com a reivindicação 11 ou reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o metal é selecionado do grupo que compreende: ferro, cobalto, manganês ou uma mistura de todos ou quaisquer dois dos mesmos.

14. Carvão de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 a 13, caracterizado pelo fato de que a ftalocianina de metal é ftalicianina de ferro.

15 15. Carvão de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 a 14, caracterizado pelo fato de que o carvão é lignito.

16. Carvão de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 a 15, caracterizado pelo fato de que a ftalocianina de metal está presente em uma concentração na faixa de 0,05-0,5 % em peso.

20 17. Carvão de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 a 15, caracterizado pelo fato a ftalocianina de metal está presente em uma concentração de cerca de 0,1-0,3 % em peso.

25 18. Carvão de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 a 15, caracterizado pelo fato de que a ftalocianina de metal está presente em uma concentração de cerca de 0,2 % em peso.

19. Método para produzir calor, caracterizado pelo fato de que compreende queimar um carvão tal como especificado em qualquer uma das reivindicações 11 a 18.

20. Método de redução de emissão de combustão,

caracterizado pelo fato de que compreende a adição de uma ftalocianina de metal ao carvão para formar um carvão tratado, e queimar o dito carvão tratado em uma câmara de combustão com redução do excesso de ar na câmara de combustão.

5 21. Uso de uma ftalocianina de metal, caracterizado pelo fato de que é como um aditivo de melhoria da combustão a um carvão.

 22. Uso de ftalocianina de ferro, caracterizado pelo fato de que é como um aditivo de melhoria de combustão ao lignito.

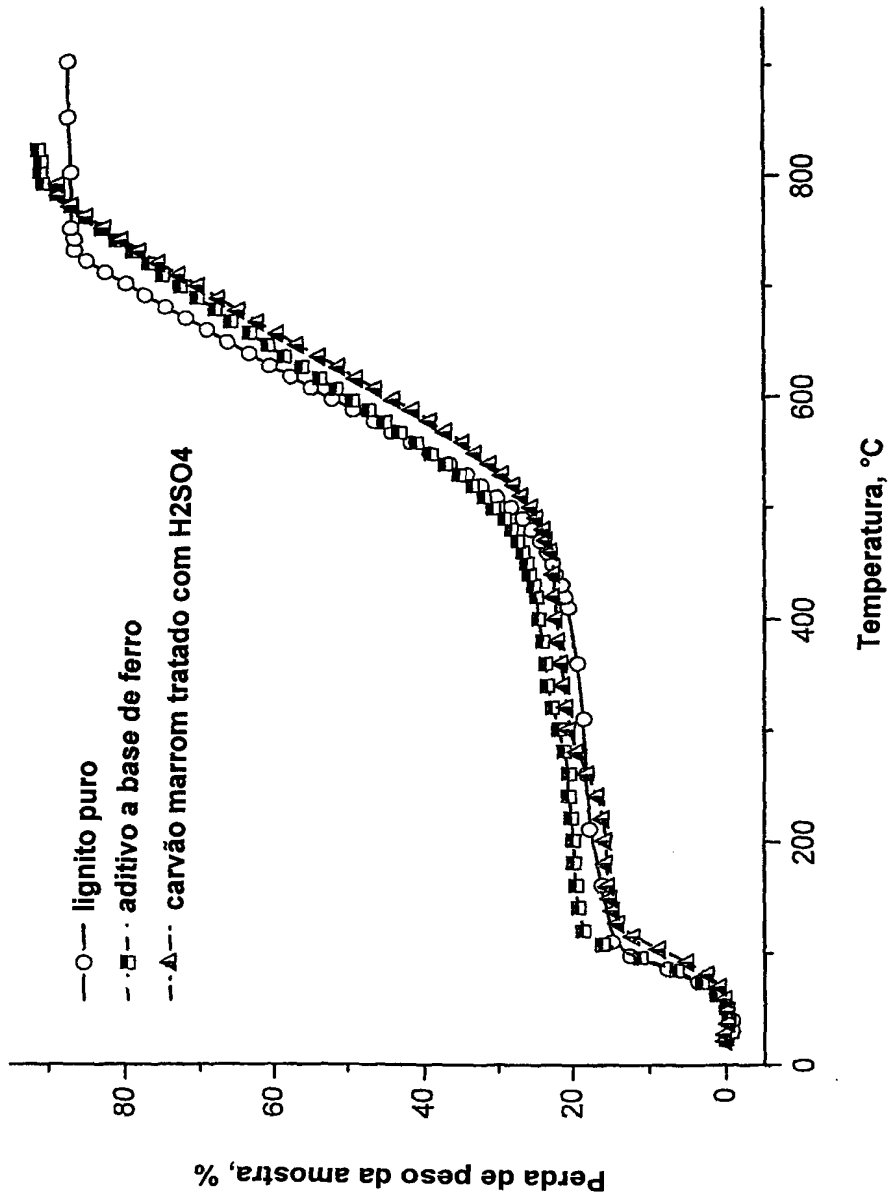


FIG. 1

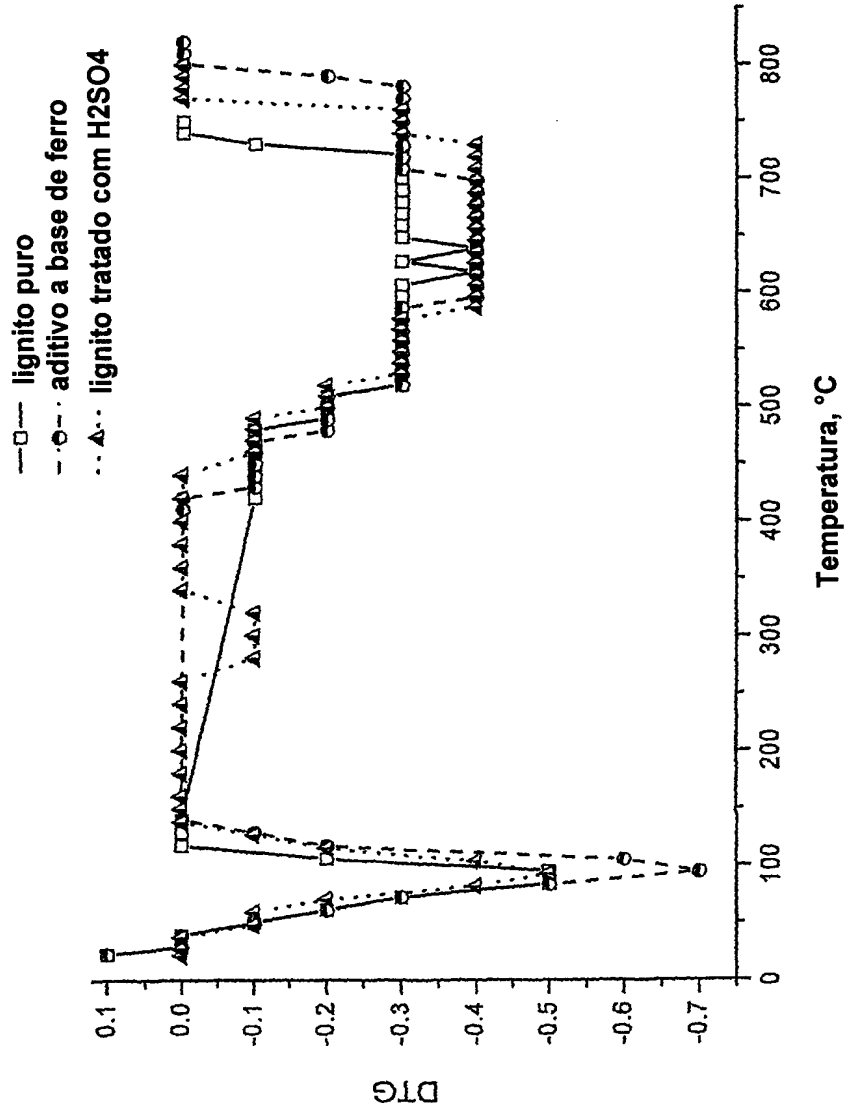


FIG. 2

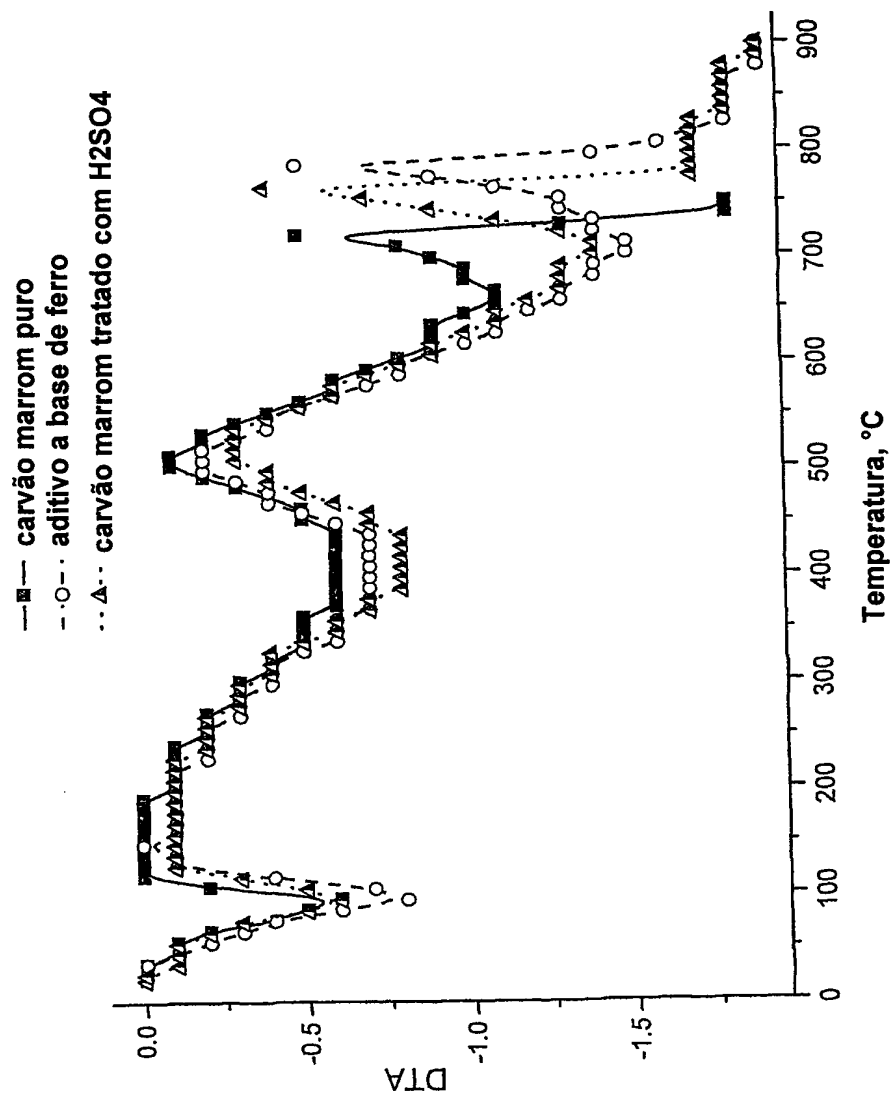


FIG. 3

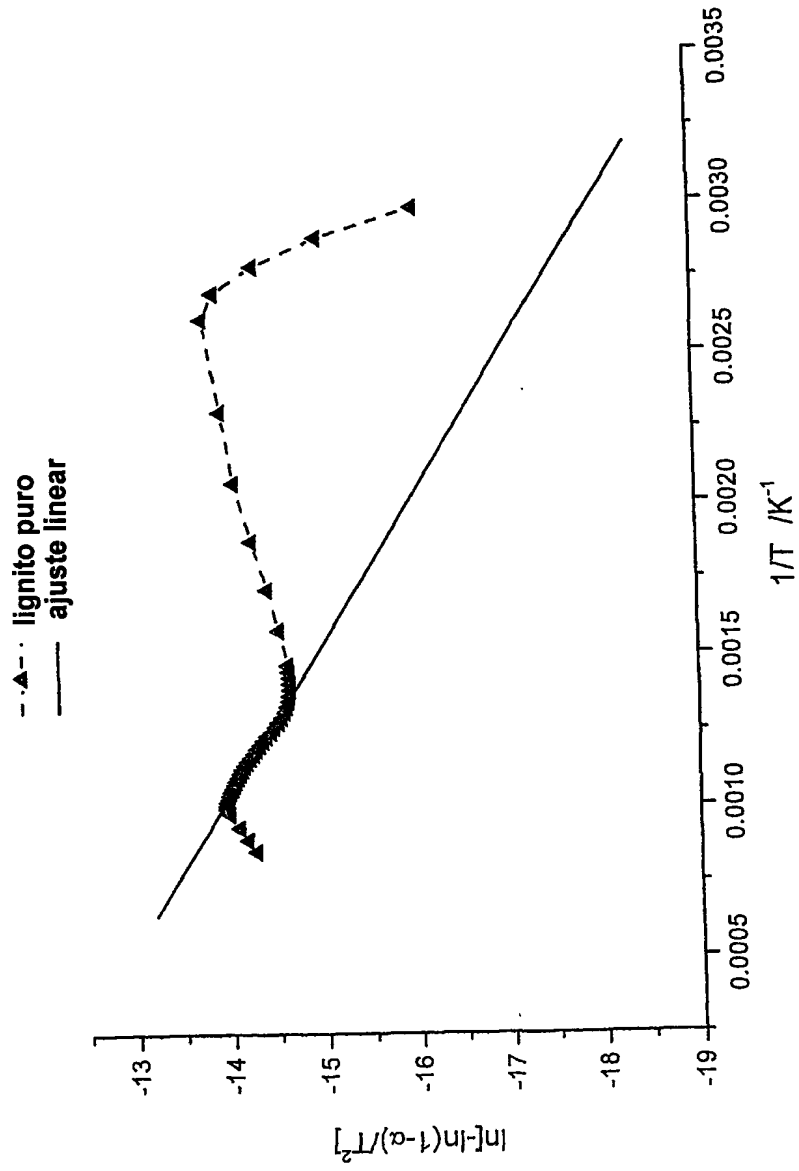


FIG. 4

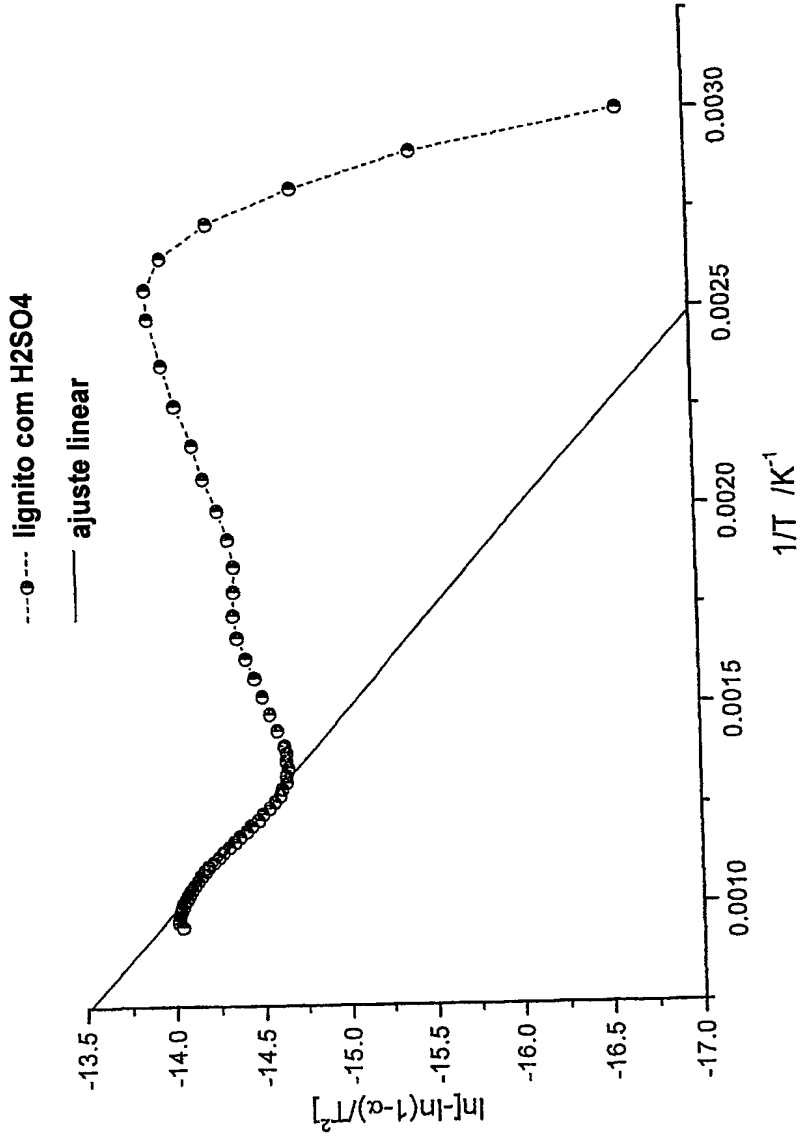


FIG. 5

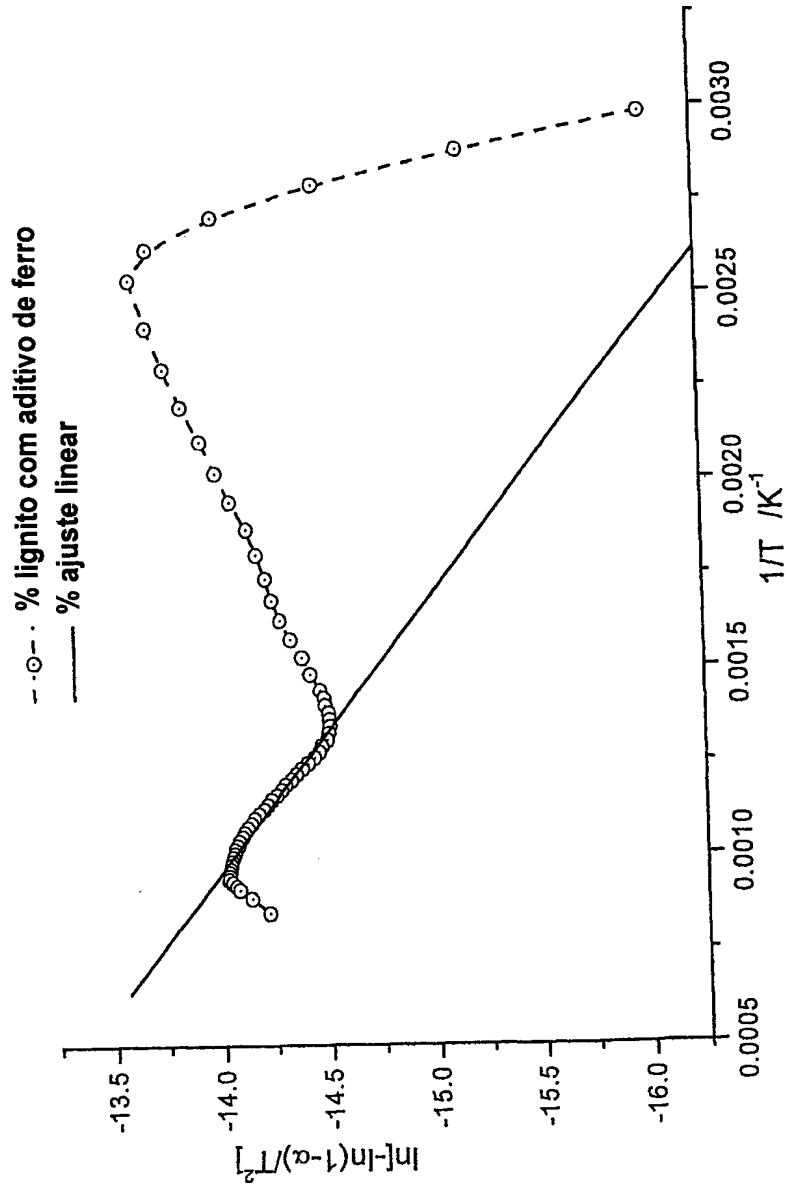


FIG. 6

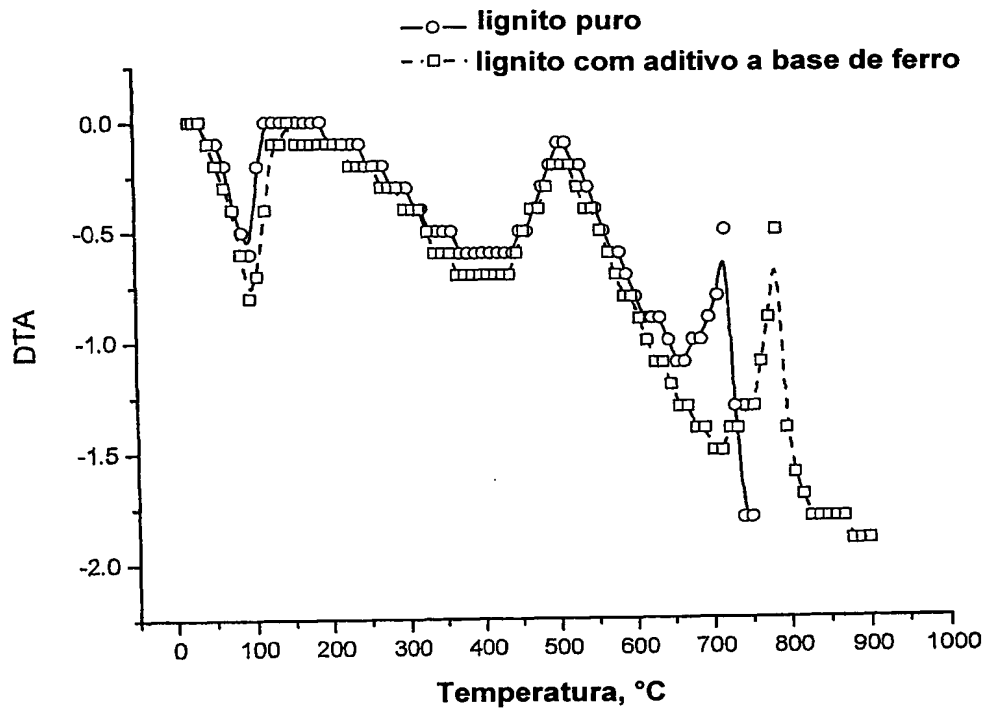


FIG. 7

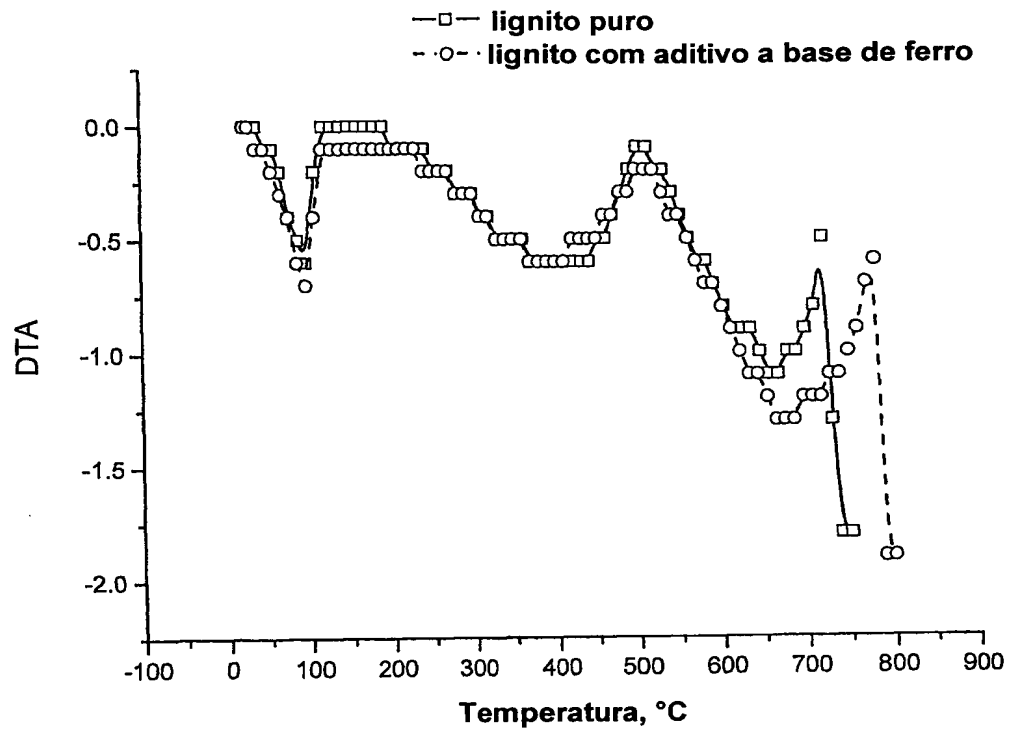


FIG. 8

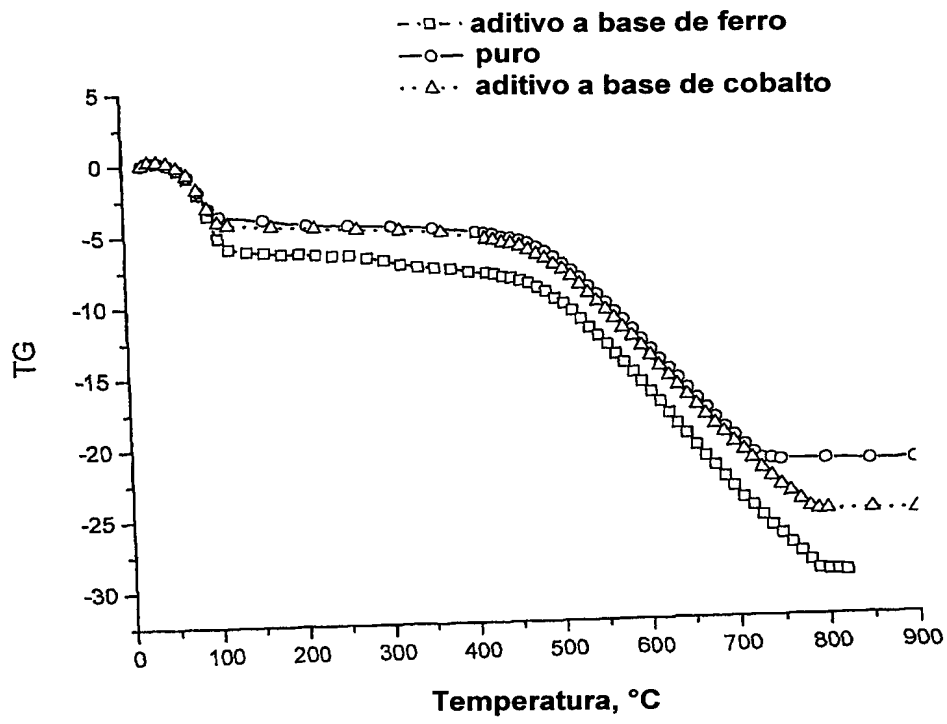


FIG. 9

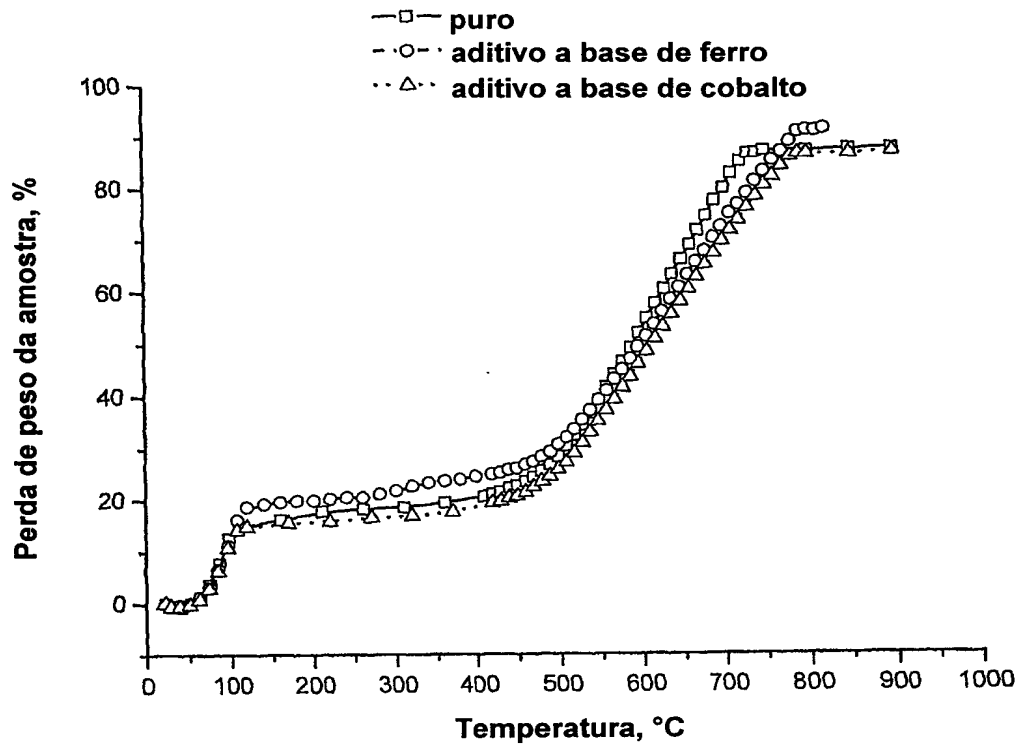


FIG. 10

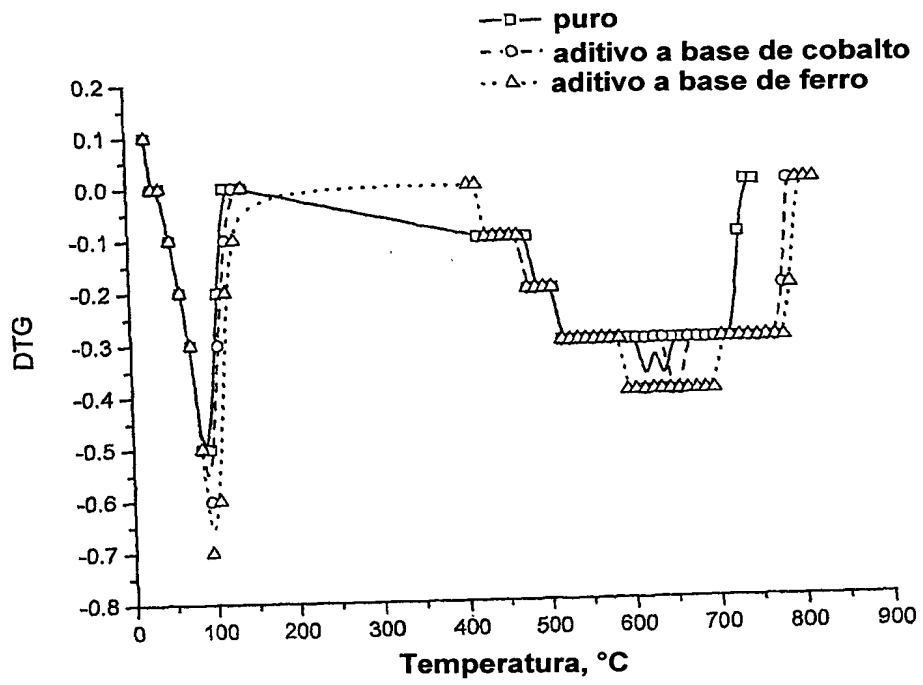


FIG. 11

RESUMO

“MÉTODOS PARA MELHORAR AS PROPRIEDADES DE COMBUSTÃO DE UM CARVÃO, E DE REDUÇÃO DE EMISSÃO DE COMBUSTÃO, E, CARVÃO”

5

A presente invenção diz respeito a um método para melhorar as propriedades de combustão de um carvão, que compreende tratar o dito carvão com uma porfirina de metal. A invenção também fornece um carvão com uma porfirina de metal depositada no mesmo, e um método para produzir calor compreendendo queimar o carvão.