



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

(21) **PI 0714322-2 A2**

(22) Data de Depósito: 13/07/2007
(43) Data da Publicação: 19/03/2013
(RPI 2202)



(51) *Int.Cl.:*
B01J 19/12
C10G 3/00
C10G 15/08
C11C 3/00

(54) Título: PROCESSOS PARA PRODUZIR BIOMASSA SUSCETÍVEL A LIQUEFAÇÃO OU DESPOLIMERIZAÇÃO E PARA PRODUZIR BIOLÍQUIDO SUSCETÍVEL A DESPOLIMERIZAÇÃO SOB CONDIÇÕES BRANDAS

(30) Prioridade Unionista: 17/07/2006 US 60/831219

(73) Titular(es): Bioecon International Holding N.V.

(72) Inventor(es): Dennis Stamires, Paul O'Connor

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

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007057273 de 13/07/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/009644 de 24/01/2008

(57) Resumo: PROCESSOS PARA PRODUZIR BIOMASSA SUSCETÍVEL A LIQUEFAÇÃO OU DESPOLIMERIZAÇÃO E PARA PRODUZIR BIOLÍQUIDO SUSCETÍVEL A DESPOLIMERIZAÇÃO SOB CONDIÇÕES BRANDAS. É descrito um processo para produzir uma biomassa suscetível a despolimerização ou liquefação sob condições brandas. O processo compreende introduzir na biomassa um material suscetível a absorção de radiação eletromagnética para formar uma biomassa absorvente de radiação. A biomassa absorvente de radiação é submetida a radiação eletromagnética para formar uma biomassa ativada.

“PROCESSOS PARA PRODUZIR BIOMASSA SUSCETÍVEL A LIQUEFAÇÃO OU DESPOLIMERIZAÇÃO E PARA PRODUZIR BIOLÍQUIDO SUSCETÍVEL A DESPOLIMERIZAÇÃO SOB CONDIÇÕES BRANDAS”

5 FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

1. Campo da Invenção

A presente invenção diz respeito a um processo para o tratamento de uma corrente de biomassa modificada. O tratamento resulta em um material sensibilizado ou ativado que é suscetível a conversão subsequente da biomassa em um gás, combustível líquido e/ou produtos químicos sob condições brandas.

A modificação de biomassa, que é necessária para formar a biomassa suscetível a um campo eletromagnético, pode ser conseguida modificando-se geneticamente a biomassa, ou colocando a biomassa em contato com uma solução compreendendo nanopartículas de material(s) preferivelmente eletromagnético(s).

Uma modalidade separada desta invenção é que a biomassa é convertida em produtos químicos de blocos de construção específicos que podem ser utilizados para produzir combustíveis líquidos ou produtos químicos e/ou polímeros de qualidade especial.

2. Descrição da Tecnologia Relacionada

À medida que os fornecedores de óleo bruto facilmente acessível estão diminuindo, existe uma crescente necessidade de combustíveis líquidos de outras fontes. Certos materiais portadores de energia a base de carbono são abundantemente disponíveis. Exemplos incluem carvão, areia betuminosa, óleo de xisto betuminoso e biomassa. Processos têm sido desenvolvidos para converter esses materiais portadores de energia em combustíveis líquidos. Exemplos de tais processos incluem pirólise e conversão hidrotérmica. Entretanto, esses processos exigem condições

relativamente severas, que afetam adversamente a qualidade dos produtos. Portanto, existe uma necessidade de desenvolver materiais portadores de energia a base de carbono tal como biomassa que são sensibilizados ("ativados"), de maneira a ficar mais suscetível a conversão em um combustível líquido ou produtos químicos sob condições relativamente brandas.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção diz respeito a um processo para fabricar biomassa suscetível a liquefação ou despolimerização sob condições brandas, o dito processo compreendendo as etapas de:

- a) introduzir na biomassa um material suscetível à absorção de radiação eletromagnética para formar uma biomassa absorvente de radiação;
- b) submeter a biomassa absorvente de radiação a radiação eletromagnética para formar uma biomassa ativada.

DESCRIÇÃO DE MODALIDADES ILUSTRATIVAS

A seguir, é dada uma descrição de certas modalidades da invenção apenas a título de exemplo.

Reações químicas em geral exigem que as moléculas envolvidas passem por uma barreira energética, conhecida como energia de ativação. Dessa maneira, reações químicas que exigem uma alta energia de ativação tendem se dar lentamente, já que somente uma pequena fração das moléculas presentes na mistura da reação possui a energia de ativação exigida. Pelo mesmo motivo, reações químicas se dão mais rapidamente à medida que a temperatura da reação aumenta, em virtude de, a temperaturas mais altas, a fração das moléculas que possui a energia de ativação exigida aumentar.

Catálise pode ser definida como uma interação com as moléculas reagentes que resulta em uma redução da energia de ativação. Catálise heterogênea funciona pela perturbação da estrutura eletrônica e

propriedades das moléculas pela adsorção dessas moléculas para os sítios superficiais. Infelizmente, certos sítios não podem ser alcançados por moléculas volumosas.

Uma alternativa é ativar seletivamente as ligações químicas dentro de uma molécula que são envolvidas na reação química. Isto pode ser feito "marcando" sítios na molécula com um marcador (por exemplo, $K^+ \rightarrow C=O$), e então usar energia elétrica e/ou magnética para ativar esses sítios marcados.

No seu aspecto mais abrangente, a presente invenção diz respeito a um processo para produzir biomassa suscetível a liquefação ou despolimerização sob condições brandas, o dito processo compreendendo as etapas de:

a) introduzir na biomassa um material suscetível a absorção de radiação eletromagnética para formar uma biomassa absorvente de radiação;

b) submeter a biomassa absorvente de radiação a radiação eletromagnética para formar uma biomassa ativada.

O termo "radiação eletromagnética" na forma aqui usada engloba radiação constituída de campos elétricos e magnéticos oscilantes. O termo inclui ondas de radar e rádio, microondas, aquecimento CA e campos magnéticos oscilantes.

A seleção do material suscetível a absorção de radiação eletromagnética depende do tipo de radiação eletromagnética a ser usada. As formas mais adequadas de radiação incluem ondas de radar, e campos magnéticos oscilantes com uma frequência na faixa de 1 kHz a 5 MHz.

Materiais suscetíveis a absorção de radiação eletromagnética incluem metais, em particular metais de transição. Metais de transição não nobres são preferidos, em virtude de seu custo. Metais adequados incluem Fe, Mn, Zn, terras-raras. Particularmente preferido é Fe.

O metal desejado pode ser introduzido na biomassa

dissolvendo-se um composto solúvel em um solvente adequado, e impregnando-se a biomassa com a solução. O termo "impregnar" na forma aqui usada engloba qualquer processo por meio do qual o metal pode difundir para a biomassa, e inclui técnicas tais como encharque, impregnação a úmido incipiente e similares.

Preferivelmente, o composto metálico é solúvel em água, e água é usada como o solvente.

Em uma modalidade preferida, o metal é introduzido na biomassa pela própria planta da qual a biomassa é derivada. Este processo compreende a etapa de produzir por engenharia genética uma planta de forma que ela incorpore o material suscetível a radiação na sua estrutura de polímero. Biomassa produzida a partir de uma planta produzida por bioengenharia compreende automaticamente o material suscetível a radiação.

Preferido para uso no processo da presente invenção é biomassa de origem fotossintética. Particularmente preferida é biomassa compreendendo celulose e/ou lignocelulose. Acredita-se que o metal impregnado em uma biomassa compreendendo (ligno)celulose fique preferencialmente localizado próximo das ligações beta-1 de (ligno)celulose. Quando esta biomassa absorvente de radiação é submetida a radiação eletromagnética, as ligações beta-1 serão seletivamente ativadas. Como as ligações beta-1 fornecem as ligações entre as unidades de glicopirranose de (ligno)celulose, a ativação dessas ligações leva à despolimerização da (ligno)celulose. Deve-se entender que esta invenção não está limitada por esta teoria.

Em uma modalidade preferida, a radiação eletromagnética usada para ativar a biomassa absorvente de radiação tem uma frequência na faixa de microondas. Preferivelmente, a frequência é na faixa de 300 MHz a 300 GHz, mais preferivelmente de 1 GHz a 10 GHz. A tecnologia para gerar este tipo de radiação é bem desenvolvida, já que esta radiação é amplamente

usada em aplicações tais como radar e fornos de microondas. O assim chamado magnetron usado para gerar radial de microondas pode ser projetado para ter uma eficiência de 65 % ou mais.

Em uma modalidade alternativa, o material suscetível a absorção de radiação eletromagnética compreende nanopartículas de um material magnético, e a radiação eletromagnética compreende um campo magnético oscilante. O material magnético convenientemente é um material paramétrico, um material ferromagnético ou um material superparamagnético. Exemplos de materiais ferromagnéticos incluem Co metálico, Fe metálico e $\text{Fe}_3\text{O}_4(=\text{FeO}.\text{Fe}_2\text{O}_3)$. Materiais superparamagnéticos são materiais ferro(magnéticos) de um tamanho de partícula muito pequeno. Por causa do pequeno tamanho de partícula, a energia exigida para uma mudança na direção do momento magnético da partícula é próxima da energia térmica ambiente. Em decorrência disto, as partículas invertem aleatoriamente a direção a uma velocidade significativa.

Partículas magnéticas podem ser introduzidas na biomassa por meio de contato a úmido (impregnação, encharque ou revestimento) e/ou a seco (mistura, trituração, moagem, fluidização, trituração fluidizada das partículas com a biomassa. Desta maneira, as partículas magnéticas podem ser revestidas na superfície das partículas de biomassa ou podem ainda penetrar nas partículas de biomassa.

O termo "impregnar" na forma aqui usada engloba qualquer processo por meio do qual o metal pode difundir para a biomassa ou ser adsorvido na biomassa, e inclui técnicas tais como encharque, impregnação a úmido incipiente e similares.

Quando biomassa que tornou-se suscetível a campos magnéticos é submetida a um campo magnético oscilante de alta frequência, as partículas magnéticas dentro da biomassa produzem um movimento oscilante. Isto resulta em um aquecimento localizado da biomassa, por meio

do que ligações químicas na biomassa tornam-se ativadas.

Uma vez ativada, a biomassa pode ser liquefeita ou despolimerizada sob condições relativamente brandas. O termo "condições brandas" na forma aqui usada refere-se a temperaturas na faixa de 20 a 500°C e uma pressão de 1 a 50 bar. Em uma modalidade preferida, as condições brandas compreendem uma temperatura na faixa da temperatura ambiente até 350°C e uma pressão na faixa de 1 a 25 bar.

Dependendo dos produtos desejados, as condições brandas sob as quais a dita biomassa ativada é submetida podem compreender condições de conversão hidrotérmica, condições de pirólise branda, condições de hidrólise branda, condições de hidroconversão, hidrocrackeamento de hidrotratamento brandas, condições de craqueamento catalítico ou conversão enzimática.

Em uma modalidade alternativa, o material de partida é um biolíquido, tal como o que pode ser obtido na pirólise ou conversão térmica de um material de biomassa ou de um material de biomassa ativada.

Assim, nesta modalidade, a invenção diz respeito a um processo para produzir biolíquido suscetível a despolimerização sob condições brandas, o dito processo compreendendo as etapas de:

a) introduzir no biolíquido um material suscetível a absorção da radiação eletromagnética para formar um biolíquido absorvente de radiação;

b) submeter o biolíquido absorvente de radiação a radiação eletromagnética para formar um biolíquido ativado.

O uso de um biolíquido como o material de partida oferece a vantagem de que a etapa de introduzir no biolíquido um material suscetível à absorção de radiação eletromagnética pode ser realizada misturando-se o biolíquido com uma fonte de líquido do material suscetível a absorção de radiação eletromagnética. Esta fonte de líquido pode ser uma solução ou, por

exemplo, no caso de partículas magnéticas, uma suspensão.

Radiação subsequente converte o biolíquido em um biolíquido ativado, que pode ser convertido em combustíveis úteis ou produtos químicos de aplicação especial por reação sob condições relativamente brandas.

5 Em uma modalidade específica, a biomassa absorvente de radiação é submetida a radiação eletromagnética em um processo contínuo. Por exemplo, a biomassa absorvente de radiação pode ser transferida em uma correia contínua através de uma zona onde uma forma adequada de radiação eletromagnética está sendo gerada. Esta zona pode ser um reator de radiação
10 contínuo, ou uma porção de um reator como este.

 A biomassa ativada pode ser adicionalmente convertida em produtos líquidos e/ou gasosos. Esta conversão adicional pode ser realizada por técnicas conhecidas tal como pirólise ou conversão hidrotérmica, com o entendimento de que, por causa da ativação anterior, essas técnicas podem ser
15 realizadas sob condições mais brandas do que seria o caso se nenhuma ativação da biomassa tivesse ocorrido.

 A pirólise ou conversão hidrotérmica pode ocorrer em uma etapa de processo separada, de preferência imediatamente após a etapa de ativação. Por exemplo, a biomassa absorvente de radiação pode ser colocada
20 em uma correia transferidora que desloca através de uma zona de radiação eletromagnética, e subsequentemente através de uma zona com as condições apropriadas para conversão hidrotérmica ou pirólise.

 Em uma modalidade alternativa, a etapa de ativação e a pirólise ou conversão hidrotérmica ocorrem em um reator. Por exemplo, um
25 reator de conversão hidrotérmica ou um reator de pirólise pode ser equipado com um dispositivo para gerar radiação eletromagnética. O reator é alimentado com biomassa absorvente de radiação. As condições no reator são levadas para faixas apropriadas para conversão hidrotérmica ou pirólise, respectivamente, enquanto a biomassa é submetida a radiação

eletromagnética.

Assim, a invenção foi descrita com referência a certas modalidades supradiscutidas. Percebe-se que essas modalidades são suscetíveis a várias modificações e formas alternativas bem conhecidas pelos versados na técnica.

Muitas modificações além daquelas supradescritas podem ser feitas nas composições e técnicas aqui descritas sem fugir do espírito e escopo da invenção. Dessa maneira, embora modalidades específicas tenham sido descritas, essas são exemplos apenas, e não são limitações do escopo da invenção.

Exemplos

Exemplo 1 (Moagem a úmido/Aditivo sólido)

O material de biomassa (cavacos de madeira de pinheiro brando do Canadá) é inicialmente pulverizado com uma misturadora mecânica por 5 minutos para reduzir o tamanho de partícula para cerca de 5 mm. Este material de madeira é moído a úmido (15 % em peso de pasta fluida com base no peso seco (150°C) da madeira) juntamente com bauxita bruta contendo alto ferro (Fe = 40 %) (razão de bauxita para madeira de 5:100) em um moinho planetário de alta energia (Pulverisette 6). A pasta moída é submetida a radiação de microondas, ativando assim o material de biomassa.

As amostras de referência seguintes são preparadas.

Pasta de madeira moída a úmido/bauxita supradescrita sem o tratamento de microondas.

Madeira moída a úmido com tratamento de microondas.

A decomposição térmica de amostras secas das pastas anteriores é realizada usando uma termobalança Mettler – Toledo TGA/SDTA851e. As amostras (10-15 mg) são colocadas em um copo de alumina (70 mL) e aquecidas de 25 a 700°C a uma velocidade de aquecimento de 5°C min⁻¹ em um fluxo de Ar (argônio) (30 mL/min).

Curvas DTG são calculadas a partir da curva peso versus temperatura correspondente. A perda de peso total é determinada como a diferença entre o peso inicial (a 25°C) e o remanescente (a 600°C) da amostra. No caso da mistura madeira – bauxita, a perda de peso total é determinada subtraindo-se a quantidade de bauxita do peso inicial e remanescente, considerando que a bauxita não muda durante o experimento.

A amostra de madeira – bauxita tratada com microondas mostra maior perda de peso do que qualquer das amostras de referência, embora a decomposição de sua amostra de madeira – bauxita tratada por microondas comece a uma temperatura mais baixa do que qualquer um dos materiais de referência.

Depois do tratamento de microondas, a pasta de madeira – bauxita moída é submetida a um tratamento hidrotérmico em uma autoclave a 200°C por duas horas.

Os produtos deste tratamento hidrotérmico resultam em duas fases líquidas, uma fase aquosa contendo componentes orgânicos solúveis, e uma fase de hidrocarbonetos leves, juntamente com algum resíduo sólido. A maior quantidade da fase óleo leve resulta deste material de madeira – bauxita tratado com microondas, comparado com o de qualquer dos materiais de referência.

Exemplo 2 (Moagem a úmido/Aditivo sólido)

O exemplo 1 é repetido, exceto que a bauxita é substituída por "pasta fluida vermelha", que é o produto residual do processo Bayer para produzir alumina a partir de bauxita. Este produto residual deriva seu nome de seu alto teor de ferro oxidado. Ele também contém titânio, sódio, sílica e outras impurezas. Tendo sido submetido a tratamento de hidróxido de sódio durante o processo Bayer, ele é altamente cáustico, com valores de pH superiores a 13,2.

O material de madeira é moído a úmido (15 % em peso de

pasta com base no peso seco (150°C) da madeira) juntamente com "pasta fluida vermelha (razão de "pasta fluida vermelha" para madeira de 5:100) em um moinho planetário de alta energia (Pulverisette 6). A pasta moída é submetida a radiação de microondas, ativando assim o material de biomassa.

5 As amostras de referência seguintes são preparadas:

"Pasta fluida vermelha" de madeira moída a úmido supradescrita sem o tratamento de microondas.

Madeira moída a úmido com tratamento de microondas.

Decomposição térmica de amostras secas das pastas fluidas
10 citadas é realizada usando uma termobalança Mettler-Toledo TGA/SDTA851e. As amostras (10-15 mg) são colocadas em um copo de alumina (70 mL) e aquecidas de 25 a 700°C a uma velocidade de aquecimento de 5°C min⁻¹ com fluxo de Ar (argônio) (30 mL/minuto).

Curvas DTG são calculadas a partir da curva peso versus
15 temperatura correspondente. A perda de peso total é determinada como a diferença entre o peso inicial (a 25°C) e o remanescente (a 600°C) da amostra. No caso da mistura madeira – "pasta fluida vermelha", a perda de peso total é determinada subtraindo-se a quantidade de "pasta fluida vermelha" do peso inicial e remanescente, considerando que a "pasta fluida
20 vermelha" não muda durante o experimento.

A amostra de madeira – "pasta fluida vermelha" tratada com microondas apresenta maior perda de peso do que qualquer das amostras de referência, embora a decomposição desta amostra de madeira – "pasta fluida vermelha" tratada com microondas comece a uma temperatura mais baixa do
25 que qualquer um dos materiais de referência.

Depois do tratamento de microondas, a pasta fluida de madeira moída – "pasta fluida vermelha" é submetida a um tratamento hidrotérmico em uma autoclave a 200°C por duas horas.

Os produtos deste tratamento hidrotérmico resultam em duas

fases líquidas, uma fase aquosa contendo compostos orgânicos e fase de hidrocarbonetos leves, juntamente com algum resíduo sólido. A maior quantidade da fase óleo leve resulta deste material de madeira – "pasta fluida vermelha" tratada com microondas, comparada com o que é observado para qualquer dos materiais de referência.

Exemplo 3 (Moagem a úmido/Aditivo solúvel)

O exemplo 1 é repetido, exceto que bauxita é substituída por sulfato férrico.

O material de madeira é moído a úmido (15 % em peso de pasta fluida com base no peso seco (150°C) da madeira) juntamente com sulfato férrico (razão de sulfato férrico para madeira de 5:100) em um moinho planetário de alta energia (Pulverisette 6). A pasta fluida moída é submetida a radiação de microondas, ativando assim o material de biomassa.

As amostras de referência seguintes são preparadas:

Pasta fluida de madeira moída a úmido/sulfato férrico supradescritos sem o tratamento de microondas.

Madeira moída a úmido com tratamento de microondas.

A decomposição térmica de amostras secas das pastas fluidas citadas é realizada usando uma termobalança Mettler – Toledo TGA/SDTA851e. As amostras (10-15 mg) são colocadas em um copo de alumina (70 mL) e aquecidas de 25 a 700°C a uma velocidade de aquecimento de 5°C min⁻¹ em um fluxo de Ar (argônio) (30 mL/min).

Curvas DTG são calculadas a partir da curva de peso versus temperatura correspondente. A perda de peso total é determinada como a diferença entre o peso inicial (a 25°C) e o restante (a 600°C) da amostra. No caso da mistura de madeira – sulfato férrico, a perda de peso total é determinada subtraindo-se a quantidade de sulfato férrico do peso inicial e restante, considerando que o sulfato férrico não mudou durante o experimento.

A amostra de madeira – sulfato férrico tratada com microondas

apresenta maior perda de peso do que qualquer das amostras de referência, embora a decomposição destas amostras de madeira –sulfato férrico tratadas com microondas comece a uma temperatura mais baixa que qualquer dos materiais de referência.

5 Depois do tratamento de microondas, a pasta fluida de madeira moída – sulfato férrico é submetida a um tratamento hidrotérmico em uma autoclave a 200°C por duas horas.

Os produtos deste tratamento hidrotérmico resultam em duas fases líquidas, uma fase aquosa contendo compostos orgânicos solúveis e fase
10 de hidrocarbonetos leves, juntamente com algum resíduo sólido. A maior quantidade da fase óleo leve resulta deste material de madeira – sulfato férrico tratado com microondas do que é observada para qualquer dos materiais de referência.

Exemplo 4 (Moagem a úmido/Aditivo sólido)

15 O exemplo 1 é repetido, exceto que a bauxita é substituída por Bastnasita, um mineral de carbonato de terras-raras composto basicamente de cério e lantânio, juntamente com menores quantidades de outras terras-raras.

O material de madeira é moído a úmido (15 % em peso de pasta fluida com base no peso seco (150°C) da madeira) juntamente com
20 bastnasita (razão bastnasita para madeira de 5:100) em um moinho planetário de alta energia (Pulverisette 6). A pasta fluida moída é submetida a radiação de microondas, ativando assim o material de biomassa.

As amostras de referência seguintes são preparadas:

Pasta fluida de madeira moída a úmido/bastnasita
25 supradescrita sem o tratamento de microondas.

Madeira moída a úmido com tratamento de microondas.

A decomposição térmica de amostras secas das pastas fluidas citadas é realizada usando uma termobalança Mettler – Toledo TGA/SDTA851e. As amostras (10-15 mg) são colocadas em copo de alumina

(70 mL) e aquecidas de 25 a 700°C a uma velocidade de aquecimento de 5°C min⁻¹ em fluxo de Ar (argônio) (30 mL/minuto).

Curvas DTG são calculadas a partir da curva de peso versus temperatura correspondente. A perda de peso total é determinada como a
5 diferença entre o peso inicial (a 25°C) e o peso remanescente (a 600°C) da amostra. No caso da mistura de madeira – bastnasita, a perda de peso total é determinada subtraindo-se a quantidade de bastnasita do peso inicial e restante, considerando que a bastnasita não mudou durante o experimento.

A amostra de madeira – bastnasita tratada com microonda
10 apresenta maior perda de peso do que qualquer uma das amostras de referência, embora a decomposição desta amostra de madeira – bastnasita tratada com microondas comece a uma temperatura mais baixa do que qualquer dos materiais de referência.

Depois do tratamento de microondas, a pasta fluida de madeira
15 – bastnasita moída é submetida a um tratamento hidrotérmico em uma autoclave a 200°C por duas horas.

Os produtos deste tratamento hidrotérmico resultam em duas fases líquidas, uma fase aquosa contendo compostos orgânicos solúveis e fase de hidrocarbonetos leves, juntamente com algum resíduo sólido. A maior
20 quantidade de fase óleo leve resulta deste material de madeira – bastnasita tratado com microondas, comparado com o que se observa para qualquer dos materiais de referência.

Exemplo 5 (Moagem a úmido/aditivo solúvel)

O exemplo 3 é repetido, exceto que a madeira é substituída por
25 um outro material de biomassa, forragem de milho. O material de forragem de milho é moído a úmido (15 % em peso de pasta fluida com base no peso seco (150°C) da forragem de milho) juntamente com sulfato férrico (razão de sulfato férrico para forragem de milho de 5:100) em um moinho planetário de alta energia (Pulverisette 6). A pasta fluida moída é submetida a radiação de

microondas, ativando assim o material de biomassa.

As amostras de referência seguintes são preparadas:

Pasta fluida de forragem de milho moída a úmido/sulfato férrico supradescrita sem o tratamento de microondas.

5 Forragem de milho moída a úmido com tratamento de microondas.

A decomposição térmica de amostras secas das pastas fluidas citadas é realizada usando uma termobalança Mettler – Toledo TGA/SDTA851e. As amostras (10-15 mg) são colocadas em copo de alumina
10 (70 mL) e aquecidas de 25 a 700°C a uma velocidade de aquecimento de 5°C min⁻¹ em fluxo de Ar (argônio) (30 mL/min).

Curvas DTG são calculadas a partir da curva de peso versus temperatura correspondente. A perda de peso total é determinada como a diferença entre o peso inicial (a 25°C) e o peso remanescente (a 600°C) da amostra. No caso
15 da mistura forragem de milho – sulfato férrico, a perda de peso total é determinada subtraindo-se a quantidade de sulfato férrico do peso inicial e remanescente, considerando que o sulfato férrico não mudou durante o experimento.

A amostra de forragem de milho – sulfato férrico tratada com microondas apresenta maior perda de peso do que qualquer das amostras de
20 referência, embora a decomposição desta amostra de forragem de milho – sulfato férrico tratada com microondas comece a uma temperatura mais baixa que qualquer dos materiais de referência.

Depois do tratamento de microondas, a pasta fluida de forragem de milho – sulfato férrico moída é submetida a um tratamento
25 hidrotérmico em uma autoclave a 200°C por duas horas.

Os produtos deste tratamento hidrotérmico resultam em duas fases líquidas, uma fase aquosa contendo compostos orgânicos solúveis e fase hidrocarbonetos leves, juntamente com algum resíduo sólido. A maior quantidade da fase óleo leve resulta deste material de forragem de milho –

sulfato férrico tratado com microondas, comparado com o que se observa para qualquer dos materiais de referência.

Exemplo 6 (Moagem a seco/aditivo sólido)

O material de biomassa (cavacos de madeira de pinheiro
5 branco do Canadá) é inicialmente pulverizado com uma misturadora mecânica por 5 minutos para reduzir o tamanho de partícula para cerca de 5 mm. Este material de madeira é moído a seco juntamente com pó de bauxita bruto contendo alto ferro ($\text{Fe} = 40 \%$) (razão de bauxita para madeira de 5:100) em um moinho planetário de alta energia (Pulverisette 6). A mistura
10 moída a seco resultante é empastada e submetida a radiação de microondas, ativando assim o material de biomassa.

As amostras de referência seguintes são preparadas:

Pasta fluida de madeira pulverizada a seco/bauxita
supradescrita sem o tratamento de microondas.

15 Madeira moída a seco com tratamento de microondas.

Com o uso do método de decomposição térmica descrito no exemplo 1 anterior, a perda de peso para a amostra de madeira moída a seco – bauxita tratada com microondas é maior que qualquer das amostras de referência, embora a decomposição da amostra de madeira moída a seco –
20 bauxita tratada com microondas comece a uma menor temperatura do que qualquer dos materiais de referência.

Depois do tratamento de microondas, o pó de madeira moída a seco – bauxita é submetido a um tratamento hidrotérmico em uma autoclave a 200°C por duas horas.

25 Os produtos deste tratamento hidrotérmico resultam em duas fases líquidas, uma fase aquosa contendo compostos orgânicos solúveis e fase hidrocarbonetos leves, juntamente com algum resíduo sólido. A maior quantidade de fase óleo leve resulta deste material de madeira – bauxita tratada com microondas, comparada com o que se observa para qualquer dos

materiais de referência.

Exemplo 7 (impregnação)

Partículas de madeira impregnadas com solução de sulfato
férico são submetidas a radiação de microondas, ativando assim o material de
5 biomassa.

As amostras de referência seguintes são preparadas:

Partículas de madeira impregnadas com sulfato férrico
supradescritas sem o tratamento de microondas.

Madeira com tratamento de microondas.

10 Com o uso do método de decomposição térmica descrito no
exemplo 1 anterior, a perda de peso para a amostra de madeira impregnada
com sulfato férrico tratada com microondas é maior do que qualquer das
amostras de referência, embora a decomposição da amostra de madeira
impregnada com sulfato férrico tratada com microonda comece a uma menor
15 temperatura do que qualquer dos materiais de referência.

Depois do tratamento de microondas, a amostra de madeira
impregnada com sulfato férrico é empastada e submetida a um tratamento
hidrotérmico em uma autoclave a 200°C por duas horas.

Os produtos deste tratamento hidrotérmico resultam em duas
20 fases líquidas, uma fase aquosa contendo compostos orgânicos solúveis e fase
de hidrocarbonetos leves, juntamente com algum resíduo sólido. A maior
quantidade de fase óleo leve resulta desta madeira impregnada com sulfato
férrico tratada com microondas, comparada com o que se observa para
qualquer dos materiais de referência.

Exemplo 8 (mistura)

25 Uma suspensão de bauxita em água (20 % de bauxita) é
adicionada juntamente com cavacos de madeira de pinheiro branco do Canadá
(aproximadamente 1/2 polegada (12,7 milímetros) de largura por 1/32
polegada (0,79 milímetro) de espessura) obtido de uma serraria comercial a

uma misturadora Kneadmaster 5USG. A câmara da misturadora é encamisada usando duas pás sigma sobrepostas horizontais, e é capaz de operar até 148°C a uma pressão de trabalho de 50 psig (0,34 MPa man.). Suspensão de bauxita suficiente é adicionada para fazer uma torta trabalhável. A razão de madeira para bauxita é 85:15. A torta resultante é misturada a uma temperatura de 150°C por duas horas. A torta misturada é empastada e submetida a radiação de microondas, ativando assim o material de biomassa.

As amostras de referência seguinte são preparadas:

Pasta fluida de madeira misturada/bauxita supradescrita sem o tratamento de microondas.

Madeira misturada com tratamento de microondas.

A decomposição térmica de amostras secas das pastas fluidas citadas é feita usando uma termobalança Mettler – Toledo TGA/SDTA851e. As amostras (10-15 mg) são colocadas em copo de alumina (70 mL) e aquecidas de 25 a 700°C a uma velocidade de aquecimento de 5°C min⁻¹ com fluxo de Ar (argônio) (30 mL/min).

Curvas DTG são calculadas a partir da curva de peso versus temperatura correspondente. A perda de peso total é determinada como a diferença entre o peso inicial (a 25°C) e remanescente (a 600°C) da amostra.

No caso da mistura de madeira misturada – bauxita, a perda de peso total é determinada subtraindo-se a quantidade de bauxita do peso inicial e remanescente, considerando que bauxita não mudou durante o experimento.

A amostra de madeira misturada – bauxita tratada com microondas apresenta maior perda de peso do que qualquer das amostras de referência, embora a decomposição desta amostra de madeira misturada – bauxita tratada com microondas comece a uma temperatura mais baixa do que qualquer dos materiais de referência.

Depois do tratamento de microondas, a madeira misturada – bauxita é submetida a um tratamento hidrotérmico em uma autoclave a 200°C

por duas horas.

Os produtos deste tratamento hidrotérmico resultam em duas fases líquidas, uma fase aquosa contendo compostos orgânicos solúveis e uma fase hidrocarbonetos leves, juntamente com algum resíduo sólido. A maior quantidade da fase óleo leve resulta deste material de madeira misturada – bauxita tratado com microondas, comparada com o que se observa para qualquer dos materiais de referência.

Exemplo 9 (mistura)

O exemplo 8 é repetido, exceto que a bauxita é substituída por "pasta fluida vermelha".

As amostras de referência seguintes são preparadas:

Pasta fluida de madeira misturada/"pasta fluida vermelha" supradescrita com o tratamento de microondas.

Madeira misturada com tratamento de microondas.

Com o uso do método de decomposição térmica descrito no exemplo 1 anterior, a perda de peso para a amostra de madeira misturada – "pasta fluida vermelha" tratada com microondas é maior do que qualquer das amostras de referência, embora da decomposição da amostra de madeira misturada – "pasta fluida vermelha" tratada com microondas comece a uma temperatura menor do que qualquer dos materiais de referência.

Depois do tratamento de microondas, a amostra de madeira misturada – "pasta fluida vermelha" é submetida a um tratamento hidrotérmico em uma autoclave a 200°C por duas horas.

Os produtos deste tratamento hidrotérmico resultam em duas fases líquidas, uma fase aquosa contendo compostos orgânicos solúveis e fase de hidrocarbonetos leves, juntamente com algum resíduo sólido. A maior quantidade de fase óleo leve resulta deste material de madeira misturada – "pasta fluida vermelha" tratada com microondas, comparada com o que se observa para qualquer dos materiais de referência.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produzir biomassa suscetível a liquefação ou despolimerização sob condições brandas, caracterizado pelo fato de compreende as etapas de:

5 a) introduzir na biomassa um material suscetível a absorção de radiação eletromagnética para formar uma biomassa absorvente de radiação;

b) submeter a biomassa absorvente de radiação a radiação eletromagnética para formar uma biomassa ativada.

10 2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o material suscetível a absorção de radiação eletromagnética compreende um metal de transição.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o material suscetível a absorção de radiação eletromagnética compreende uma terra-rara.

15 4. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o metal de transição é um metal de transição não nobre.

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o metal de transição não nobre é selecionado do grupo que consiste em Fe, Mn, Zn, Cu, Ni e misturas dos mesmos.

20 6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o metal de transição não nobre compreende Fe.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o material suscetível a absorção de radiação eletromagnética é introduzido na biomassa impregnando-se a
25 biomassa com uma solução de um composto do dito material.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que a solução é uma solução aquosa.

9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a etapa a) compreende produzir por engenharia genética uma

planta de forma que ela incorpore o material suscetível a radiação na sua estrutura de polímero, e produzir biomassa a partir da planta produzida por engenharia genética.

5 10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
pelo fato de que a etapa a) compreende alimentar plantas com nutrientes ricos em material suscetível a radiação de forma que o material suscetível a radiação fique incorporado na estrutura de polímero das plantas, e converter as plantas em material de biomassa.

10 11. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
pelo fato de que a biomassa é de origem fotossintética.

 10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
pelo fato de que a biomassa compreende celulose e/ou lignocelulose.

15 11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a radiação eletromagnética tem uma
frequência na faixa de microondas.

 12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado
pelo fato de que a radiação eletromagnética tem uma frequência na faixa de 300 MHz a 300 GHz.

20 13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado
pelo fato de que a radiação eletromagnética tem uma frequência na faixa de 1 GHz a 100 GHz.

 14. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
pelo fato de que o material suscetível a absorção de radiação eletromagnética compreende nanopartículas de um material magnético.

25 15. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado
pelo fato de que o material magnético é um material paramagnético, um material ferromagnético, ou um material superparamagnético.

 16. Processo de acordo com a reivindicação 14 ou 15, caracterizado pelo fato de que o material magnético é um óxido de ferro.

17. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que a etapa b) compreende aquecer a biomassa, submetendo a biomassa a um campo magnético CA com uma frequência na faixa de 1 kHz a 5 MHz.

5 18. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a biomassa ativada é submetida a liquefação sob condições brandas.

10 19. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que as condições brandas compreendem uma temperatura na faixa de 150 a 500°C e uma pressão de 1 a 50 bar.

20. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que as condições brandas compreendem uma temperatura na faixa da temperatura ambiente até 350°C e uma pressão na faixa de 1 a 25 bar.

15 21. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que as condições brandas compreendem condições de conversão hidrotérmica.

20 22. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que as condições brandas compreendem condições de pirólise branda.

23. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que as condições brandas compreendem condições de hidrólise.

25 24. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que as condições brandas compreendem condições de hidroconversão, hidrocraqueamento ou hidrotratamento.

25. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que as condições brandas compreendem condições de craqueamento catalítico.

26. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado

pelo fato de que as condições brandas compreendem condições de conversão enzimática.

27. Processo para produzir biolíquido suscetível a despolimerização sob condições brandas, caracterizado pelo fato de que o dito processo compreende as etapas de:

a) introduzir no biolíquido um material suscetível a absorção de radiação eletromagnética para formar um biolíquido absorvente de radiação;

b) submeter o biolíquido absorvente de radiação a radiação eletromagnética para formar um biolíquido ativado.

28. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a etapa b) compreende um processo contínuo para converter biomassa absorvente de radiação em biomassa ativada, compreendendo a etapa de converter biomassa absorvente de radiação através de uma zona em que a radiação eletromagnética é gerada.

29. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende a etapa adicional de converter a biomassa ativada em produtos líquido e/ou gasoso.

30. Processo de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo fato de que a radiação eletromagnética da biomassa absorvente de radiação e a conversão da biomassa ativada são realizadas em um processo de uma etapa.

RESUMO

“PROCESSOS PARA PRODUZIR BIOMASSA SUSCETÍVEL A LIQUEFAÇÃO OU DESPOLIMERIZAÇÃO E PARA PRODUZIR BIOLÍQUIDO SUSCETÍVEL A DESPOLIMERIZAÇÃO SOB
5 CONDIÇÕES BRANDAS”

É descrito um processo para produzir uma biomassa suscetível a despolimerização ou liquefação sob condições brandas. O processo compreende introduzir na biomassa um material suscetível a absorção de radiação eletromagnética para formar uma biomassa absorvente de radiação.
10 A biomassa absorvente de radiação é submetida a radiação eletromagnética para formar uma biomassa ativada.