



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

(11) PI 0815519-4 B1

(22) Data do Depósito: 16/09/2008

(45) Data de Concessão: 06/02/2018



* B R P I 0 8 1 5 5 1 9 B 1 *

(54) Título: "MÉTODO PARA AJUSTAR A DENSIDADE NOMINAL DO COQUE DE CARVÃO"

(51) Int.Cl.: C10B 57/08; C10L 5/04; C10L 5/14; C10L 5/44; C10L 5/48; C10L 9/00

(30) Prioridade Unionista: 18/09/2007 US 11/857,093

(73) Titular(es): NALCO COMPANY

(72) Inventor(es): BO L. TRAN

MÉTODO PARA AJUSTAR A DENSIDADE NOMINAL DO COQUE DE CARVÃO

CAMPO TÉCNICO

A presente invenção refere-se ao controle da densidade nominal do coque. Mais particularmente, a presente invenção diz respeito a composições para controlar a densidade nominal do carvão que compreendem os hidrocarbonetos líquidos derivados de biomassa. Os hidrocarbonetos líquidos de biomassa podem incluir óleos vegetais, gorduras animais, triglicerídeos, ácidos graxos, ésteres metílicos de ácidos graxos, ésteres etílicos de ácidos graxos e glicerina. O hidrocarboneto líquido é aplicado no coque para ajustar a densidade nominal do carvão.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

O coque metalúrgico é preparado pelo aquecimento do carvão em uma atmosfera livre de oxigênio até que todos os componentes voláteis no carvão evaporem. O carvão metalúrgico é utilizado principalmente na indústria do ferro e do aço como combustível para alto-fornos, nas usinas de sinter e nas fundições para reduzir o minério de ferro do ferro.

A coqueificação do carvão ocorre em fornos de coque sem contato com ar, em fornos que são projetados para operar na pressão em uma pressão de parede ideal. Durante a operação, o forno fica sujeito à tensão cíclica de expansão e contração. É essencial que a densidade nominal do carvão seja medida e controlada para evitar uma pressão excessiva dentro dos fornos e para que os fornos funcionem a uma capacidade ideal.

Os carvões de coque brutos raramente possuem a densidade nominal necessária, principalmente devido à presença de umidade de superfície no carvão. A umidade de superfície diminui a densidade nominal do coque secado

anteriormente. A fim de deixar a densidade nominal do coque em um valor desejado, um procedimento amplamente utilizado consiste na aplicação de combustível diesel ao carvão. O combustível aumenta a densidade nominal do carvão e desse modo controla a expansão que pode danificar o forno.

Há diversas desvantagens na utilização do combustível diesel. O combustível diesel é derivado dos hidrocarbonetos de petróleo e emite poluentes durante o processo de coqueificação. O seu custo também tem se elevado recentemente. Portanto, é desejável identificar composições para ajustar a densidade nominal do carvão que sejam derivadas de fontes renováveis, que emitam menos poluição, que sejam menos perigosas à saúde humana e ao meio ambiente e que sejam eficazes em termos de custo.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

A presente invenção diz respeito a métodos e composições para controlar a densidade nominal do coque.

Em uma realização, a presente invenção apresenta um método para ajustar a densidade nominal do coque, o qual compreende a aplicação ao carvão de uma quantidade crescente de densidade nominal eficaz de uma composição de tratamento que compreende de aproximadamente 10 a aproximadamente 99 por cento em peso de um ou mais componentes selecionados de um grupo que consiste em óleos vegetais, gorduras animais, triglicerídeos, ácidos graxos, ésteres metílicos de ácidos graxos, ésteres etílicos de ácidos graxos e glicerina.

As composições de acordo com a presente invenção podem ser utilizadas no lugar do combustível diesel ou conter quantidades substancialmente reduzidas de combustível diesel.

As composições são derivadas de recursos renováveis e compreendem químicos verdes. As composições podem compreender subprodutos dos processos de fabricação de biodiesel e dos processos de fabricação de sabão e detergentes. Isto faz com

que o seu uso seja eficaz em termos de custo.

Além disso, as emissões de poluentes, incluindo um total de hidrocarbonetos não queimados, monóxido de carbono, particulados, sulfatos, hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH) e PAH nitrados, podem ser mais baixas do que quando o combustível diesel é utilizado para ajustar a densidade nominal durante o processo de coqueificação.

A presente invenção pode apresentar o benefício adicional de que as composições podem reduzir o teor de umidade do carvão, melhorando conseqüentemente as suas características de rendimento.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção utiliza composições de tratamento que compreendem líquidos de biomassa, tais como óleos vegetais, gorduras animais, triglicerídeos, ácidos graxos, ésteres metílicos de ácidos graxos, ésteres etílicos de ácidos graxos e glicerina. Os óleos vegetais, as gorduras animais, os triglicerídeos, os ácidos graxos, os ésteres metílicos de ácidos graxos, os ésteres etílicos de ácidos graxos e a glicerina aqui descritas são "verdes", isto é, não perigosos, atóxicos, biodegradáveis, ambientalmente amigáveis e derivados de fontes renováveis.

Tal como aqui utilizado, os "triglicerídeos" referem-se aos ésteres de glicerol, a um álcool tri-hídrico, com ácidos graxos de diferentes pesos moleculares variáveis associados com um óleo ou uma gordura em particular. Os triglicerídeos são os componentes principais das gorduras, do óleo de sebo, da graxa amarela e/ou dos óleos vegetais. Os ácidos graxos mais comuns originados de gorduras e óleos naturais incluem os ácidos palmítico, esteárico e linoléico.

"Ácidos graxos" significam os ácidos carboxílicos derivados da gordura ou do óleo animal ou vegetal ou então contidos nos mesmos. Os ácidos graxos compreendem um grupo

COOH terminal e uma cadeia alquila saturada ou insaturada de cadeia longa. Os ácidos graxos representativos incluem o ácido butírico, o ácido láurico, o ácido palmítico, o ácido esteárico, o ácido oléico, o ácido linoléico, o ácido linolênico, e outros ainda.

"Glicerina" e "glicerol" significam 1,2,3-propanotriol.

A glicerina, os ácidos graxos, os ésteres metílicos de ácidos graxos e/ou os ésteres etílicos de ácidos graxos podem ser derivados de subprodutos das reações de transesterificação que envolvem os triglicerídeos, incluindo as reações de transesterificação que envolvem os processos de fabricação de biodiesel, tal como aqui descrito.

"Ésteres metílicos" ou "ésteres etílicos" significam os ésteres de ácidos graxos, tal como aqui descrito.

"Óleo vegetal" significa os triglicerídeos extraídos das sementes, frutas ou folhas de plantas, incluindo o óleo de milho, óleo de soja, óleo de canola, óleo de palma, óleo de coco, óleo de colza, e outros ainda.

"Combustível diesel" inclui o óleo de combustível #1 e o óleo de combustível #2, e outros ainda.

"Reações de transesterificação que envolvem triglicerídeos" referem-se à divisão dos ésteres de triglicerídeo derivados de óleos vegetais e/ou de gorduras animais na presença de uma base e de um álcool monohidroxílico, tal como o metanol ou o etanol, para produzir monoésteres de ácidos graxos que compreendem os triglicerídeos originais.

"Tensoativo" é qualquer substância utilizada para baixar a tensão superficial de uma outra substância. Em uma realização, a presente invenção é utilizada com um tensoativo para melhorar a densidade nominal do carvão e melhorar o

fluxo característico do carvão.

Em uma realização, os ésteres metílicos, os ésteres etílicos, a glicerina e os ácidos graxos são derivados das reações de transesterificação que envolvem triglicerídeos.

5 As gorduras e os óleos representativos utilizados nas reações de transesterificação aqui descritas incluem o sebo, o óleo de resinas de polpas bruto, os óleos vegetais virgens, a soja, a mostarda, a canola, o coco, a colza, a palma, as sobras de aves domésticas abatidas, os óleos de
10 peixes, a graxa amarela, os óleos de cozinha usados e/ou as graxas de vedação, e outros ainda.

Em uma realização, a glicerina, os ácidos graxos, os ésteres etílicos e os ésteres metílicos são derivados de um processo de fabricação de biodiesel.

15 O biodiesel é um combustível para substituição do diesel de queima de acabamento feito de fontes naturais, renováveis. Por exemplo, o biodiesel pode incluir os ésteres alquílicos de ácidos graxos utilizados como combustível para substituição do diesel de queima de acabamento obtido a
20 partir de fontes tais como óleos vegetais e gorduras animais novos e já usados.

De acordo com o American Fuel Data Center, do Departamento de Energia dos Estados Unidos, aproximadamente 55% do biodiesel são produzidos atualmente a partir de
25 gordura ou óleo reciclados como material de partida, incluindo a graxa do óleo de cozinha reciclado. A outra metade da indústria fica limitada aos óleos vegetais, menos caros do que o óleo de soja. A indústria da soja foi a força impulsora por trás da comercialização do biodiesel por causa
30 da capacidade de produção adicional, do excesso do produto e dos preços declinantes. Questões similares se aplicam à indústria da graxa e das gorduras animais recicladas, mesmo que esses materiais de partida sejam menos caros do que os

óleos de soja. Com base nos recursos combinados de ambas as indústrias, há material de partida suficiente para gerar 1,9 bilhão de galões de biodiesel.

O biodiesel é tipicamente produzido por um processo químico chamado transesterificação, em que o óleo vegetal ou as gorduras animais são convertidos em ésteres alquílicos de ácidos graxos e em subprodutos da glicerina. Os ácidos graxos e os ésteres alquílicos de ácidos graxos podem ser produzidos a partir de óleos e de gorduras por transesterificação catalisada por base do óleo, por esterificação catalisada por ácido direta do óleo e por conversão do óleo em ácidos graxos e subsequente esterificação em biodiesel.

A maior parte dos ésteres alquílicos de ácidos graxos é produzida pelo método catalisado por base. Em geral, qualquer base pode ser utilizada como catalisador para transesterificação do óleo a fim de produzir o biodiesel; no entanto, o hidróxido de sódio ou o hidróxido de potássio são utilizados na maioria dos processos comerciais.

No processo de fabricação do biodiesel, os óleos e as gorduras podem ser filtrados e pré-processados para remover a água e os contaminantes. Se ácidos graxos livres estiverem presentes, eles podem ser removidos ou transformados em biodiesel ao utilizar tecnologias de pré-tratamento especiais, tal como a esterificação catalisada por ácido. Os óleos e as gorduras pré-tratados podem então ser misturados com um álcool e um catalisador (por exemplo, uma base). A base utilizada para a reação é tipicamente o hidróxido de sódio ou o hidróxido de potássio, que são dissolvidos no álcool utilizado (tipicamente etanol ou metanol) para formar o alcóxido correspondente, com agitação ou misturação padrão. Deve ser apreciado que qualquer base apropriada pode ser utilizada. O alcóxido pode então ser carregado em um vaso de reação fechado e os óleos e as

gorduras são adicionados. O sistema pode então ser fechado e mantido a aproximadamente 71°C (160°F) por um período de aproximadamente uma a oito horas, embora alguns sistemas recomendem que as reações ocorram à temperatura ambiente.

5 Uma vez que as reações estejam completadas, as moléculas de óleo (por exemplo, triglicerídeos) são hidrolisadas e dois produtos principais são produzidos: 1) uma fase de ésteres alquílicos de ácidos graxos brutos (isto é, a fase de biodiesel) e 2) uma fase de um subproduto da
10 glicerina. Tipicamente, os ésteres alquílicos de ácidos graxos brutos formam uma camada no topo da fase de subproduto da glicerina mais densa. Uma vez que a fase de subproduto da glicerina é mais densa do que a fase de biodiesel, as duas podem ser separadas pela gravidade. Por exemplo, a fase de
15 subproduto da glicerina pode simplesmente ser extraída do fundo de um vaso com sedimento. Em alguns casos, um centrífugador pode ser empregado para apressar a separação das duas fases.

A fase de subproduto da glicerina consiste
20 tipicamente em uma mistura de glicerina, ésteres metílicos, metanol, de sais de mong e inorgânicos e água. Mong é uma "matéria orgânica que não glicerol".

O mong normalmente consiste em sabões, ácidos graxos livres e outras impurezas. Os ésteres metílicos ou os
25 ésteres etílicos estão normalmente presentes em uma quantidade de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5 por cento em peso.

O metanol pode estar presente no subproduto de glicerina em uma quantidade de aproximadamente 0,1 por cento
30 em peso a aproximadamente 35 por cento em peso.

O subproduto que contém glicerina pode compreender de aproximadamente 30 a aproximadamente 95 por cento em peso de glicerina. Em determinados exemplos, pode ser necessário

refinar ainda mais o subproduto da glicerina antes do uso, por exemplo, por meio de lavagem, acidulação ou destilação para ajustar a concentração de glicerina e/ou para remover as impurezas.

5 Os subprodutos do ácido graxo podem se originar do refinamento da fase de ésteres alquílicos de ácidos graxos brutos e/ou da fase de glicerina bruta durante o processo de fabricação do biodiesel. Por exemplo, a fase de ésteres alquílicos de ácidos graxos brutos inclui tipicamente uma
10 mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos, água e um componente dos sais de ácidos graxos. Esses componentes dos sais de ácidos graxos geralmente formam uma solução com a fase de água (por exemplo, água e sabão) onde podem ser ainda separados dos componentes de ésteres alquílicos de ácidos
15 graxos. Uma vez separados dos componentes de ésteres alquílicos de ácidos graxos, qualquer ácido apropriado tal como, por exemplo, o ácido clorídrico, pode ser adicionado à fase de água que contém o componente dos sais de ácidos graxos para produzir os subprodutos de ácidos graxos da
20 presente invenção.

O subproduto do ácido graxo pode estar em uma forma de cera ou sólido. Ele também pode conter ésteres de ácidos graxos. Os ésteres são os componentes benéficos da presente invenção. Os ésteres metílicos ou os ésteres etílicos são
25 algumas vezes concentrados através de processamento adicional, incluindo lavagem ou destilação. Os subprodutos do éster metílico ou etílico podem conter outros componentes, incluindo triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, esterol, ácidos graxos, tocoferol e outras impurezas.

30 Do mesmo modo, a fase de glicerina bruta inclui tipicamente uma mistura de glicerina, água e componente dos sais de ácidos graxos. Esse componente dos sais de ácidos graxos forma uma solução ou uma suspensão com a fase de água

onde pode ainda ser separado do componente de glicerina pela adição de qualquer ácido apropriado para recuperar os subprodutos de ácidos graxos apropriados para a presente invenção.

5 Deve ser apreciado que os subprodutos de ácidos graxos da presente invenção podem ser derivados da acidulação de quaisquer correntes/estágios do processo de fabricação de biodiesel que contém o componente dos sais de ácidos graxos (por exemplo, água e sabão), incluindo, por exemplo, a água
10 de lavagem. Esses subprodutos do ácido graxo derivados de quaisquer correntes/estágios do processo de fabricação de biodiesel podem ser utilizados como composições para ajustar a densidade nominal do carvão.

 A produção do coque de carvão ocorre em fornos, na
15 ausência de ar. Esses fornos são herméticos durante a operação e ficam sujeitos à tensão cíclica de expansão e contração. Cada forno consiste em três áreas: câmaras de coqueificação, câmaras de aquecimento e câmaras regenerativas. Todas as câmaras são revestidas com tijolos
20 refratários. As câmaras de coqueificação têm portas no alto para carregamento do carvão.

 A fabricação de coque consiste na preparação, carregamento e aquecimento do carvão; remoção e resfriamento do produto de coque; e resfriamento, limpeza e reciclagem do
25 gás do forno. Aproximadamente 40 por cento do gás do forno limpo (após a remoção de seus subprodutos) são utilizados para aquecer os fornos de coque.

 A preparação do carvão para coqueificação envolve a pulverização para induzir a transferência através de uma tela
30 de 3,2 milímetros. Diversos tipos de carvão podem ser misturados para produzir as propriedades desejadas, ou para controlar a expansão da mistura de carvão no forno. A água ou o óleo, incluindo o combustível diesel, podem ser adicionados

ao carvão para ajustar a sua densidade. A finalidade é controlar a expansão, evitando danos ao forno.

O carvão é adicionado a fornos secos ou úmidos. As temperaturas da parede são de aproximadamente 2.000 graus Fahrenheit durante o carregamento e a coqueificação efetiva. As portas são fechadas depois que o carvão é carregado, e o carvão é aquecido por aproximadamente doze a vinte horas.

Poluentes do ar, incluindo particulados, compostos orgânicos voláteis, monóxido de carbono e outros compostos são emitidos da operação de coqueificação diferente, isto é, preparação de carvão, pré-aquecimento do carvão, carregamento do carvão, retirada do forno, remoção do coque, resfriamento brusco do coque quente e chaminés de combustão.

A presente invenção utiliza novas composições de tratamento que compreendem líquidos de biomassa derivados de recursos renováveis para ajustar a densidade nominal do carvão. Em comparação com o uso do combustível diesel para ajustar a densidade do carvão, a invenção utiliza as composições verdes, que emitem menos poluentes e que são eficazes em termos de custo.

Em uma realização, a composição de tratamento compreende um ou mais ésteres metílicos de ácidos graxos, ésteres etílicos de ácidos graxos ou uma combinação dos mesmos para ajustar a densidade nominal do carvão.

Tal como discutido acima, os ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos também são conhecidos como biodiesel, e têm sido utilizados para substituir o combustível diesel para uso nos motores dos veículos e nas caldeiras. As emissões dessas aplicações são, segundo consta, menores quando o biodiesel é utilizado no lugar do combustível diesel. O National Biodiesel Board relata a redução de 67% do total de hidrocarbonetos não queimados, a redução de 48% de monóxido de carbono, a redução de 47% de

matéria particulada, a redução de 100% de sulfatos, a redução de 80% de hidrocarbonetos poliaromáticos, a redução de 90% de PAHs nitrados e a redução de 50% do potencial de ozônio de hidrocarboneto específico.

5 Em uma realização, a composição de tratamento compreende de aproximadamente 30 a aproximadamente 99 por cento em peso de ésteres metílicos de ácidos graxos, de ésteres etílicos de ácidos graxos ou uma combinação dos mesmos.

10 Em uma realização, a composição de tratamento compreende de aproximadamente 40 a aproximadamente 85 por cento em peso de ésteres metílicos de ácidos graxos, de aproximadamente 3 a aproximadamente 50 por cento em peso de ácidos graxos, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 por
15 cento em peso de tocoferóis, e de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 por cento em peso de esteróis.

 Em uma realização, a composição de tratamento compreende de aproximadamente 10 a aproximadamente 99 por cento em peso de glicerina.

20 Em uma realização, a composição de tratamento compreende de aproximadamente 95 a aproximadamente 99 por cento em pesos de glicerina, de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1 por cento em peso de metanol, e de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1 por cento em peso de
.25 água.

 Em uma realização, a composição de tratamento compreende ainda o combustível diesel.

 Em uma realização, a composição de tratamento compreende de aproximadamente 30 a aproximadamente 70 por
30 cento em peso de combustível diesel.

 Tal como observado acima, o combustível diesel pode ser aplicado ao carvão para ajustar a densidade nominal do carvão e para compensar a umidade de superfície no carvão.

Por conseguinte, em uma realização, a composição de tratamento compreende ainda o combustível diesel.

Em uma realização, a composição de tratamento compreende de aproximadamente 30 por cento em peso a
5 aproximadamente 70 por cento em peso de combustível diesel.

Em uma realização, a composição de tratamento compreende de aproximadamente 30 a aproximadamente 99,9 por cento em peso de ésteres metílicos de ácidos graxos e de
10 aproximadamente 0,1 a aproximadamente 70 por cento em peso de combustível diesel.

Um ou mais tensoativos podem ser adicionados à composição de tratamento a fim de aumentar o coeficiente de difusão dos componentes. Os tensoativos podem ser solúveis em óleo ou solúveis em água, dependendo se a composição de
15 tratamento é aquosa ou não-aquosa. Os tensoativos representativos incluem os álcoois principais e secundários de cadeia longa, os álcoois lineares, os sulfonatos de alquilarila e as suas misturas devem ser utilizados para composições de tratamento não-aquosas.

20 Nos casos em que um tensoativo solúvel em óleo é utilizado, um ou mais alcoóis C_1-C_8 podem ser vantajosamente incluídos na composição de tratamento. Os alcoóis C_1-C_8 representativos incluem metanol, etanol, isopropanol, octanol, e outros ainda. Para uma discussão detalhada acerca
.25 dos tensoativos e alcoóis apropriados, consultar a patente número 4.304.636, aqui incorporada a título de referência.

Em uma realização, a composição de tratamento compreende de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 por cento em peso de tensoativos, de aproximadamente 70 a
30 aproximadamente 95 por cento em peso de ésteres metílicos de ácidos graxos e de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 25 por cento em peso de combustível diesel.

A composição de tratamento pode ser aspergida,

despejada ou então aplicada ao carvão em qualquer estágio antes de o carvão ser colocado no forno de coqueificação.

A quantidade de composição de tratamento necessária por tonelada de carvão para obter o aumento desejado na densidade nominal pode ser determinada empiricamente por um elemento versado na técnica ao levar em consideração o tipo de carvão que está sendo tratado e o seu teor de umidade de superfície. Em uma realização, de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 pints da dita composição de tratamento por tonelada de carvão são aplicadas ao carvão.

O acima exposto pode ser mais bem compreendido mediante referência ao exemplo a seguir, que é apresentado para fins de ilustração e não se presta a limitar o âmbito da invenção.

15 Exemplo: Ajuste da densidade nominal de carvão

Uma solução de glicerina bruta é obtida de um processo de síntese do biodiesel. Nesta realização, o componente de glicerina bruta compreende de aproximadamente 80 por cento em peso de glicerina, aproximadamente 10-11 por cento em peso de água, aproximadamente 7 por cento em peso de cloreto do sódio, e aproximadamente 1-2 por cento em peso de ácidos graxos e ésteres metílicos dos mesmos. O produto é diluído com 42 por cento em peso de água para obter uma solução de 58 por cento em peso do subproduto de glicerina bruto. A composição é aplicada ao carvão a 2 pints por tonelada (ppt). Duas amostras são criadas: uma com o carvão tratado; e uma sem o tratamento de glicerina. O óleo n° 2 foi então adicionado a ambas as amostras com uma concentração de óleo idêntica. Na faixa de concentração de óleo do ppt 4, a amostra tratada com a glicerina exibiu uma densidade nominal mais elevada de aproximadamente 1 libra por pé cúbico.

Mudanças podem ser feitas na composição, na operação e no arranjo do método da invenção aqui descrita sem

que se desvie do conceito e do âmbito da invenção, tal como definido nas reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. MÉTODO PARA AJUSTAR A DENSIDADE NOMINAL DO COQUE DE CARVÃO, caracterizado por compreender a aplicação ao carvão de uma quantidade crescente de densidade nominal eficaz de uma composição de tratamento consistindo em água, cloreto de sódio, 0,58% a 1,16% em peso de ácidos graxos e seus ésteres metílicos, 10% a 99% em peso de glicerina; e a aplicação de combustível diesel ao carvão.

2. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por 473 mL (*1 pint*) a 9463 mL (*20 pints*) da dita composição de tratamento por tonelada de carvão serem aplicados ao carvão.

3. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela dita glicerina ser derivada de um processo de fabricação do biodiesel ou de uma reação de transesterificação.

4. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo combustível diesel ser óleo de combustível #2.

5. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 4, caracterizando pela composição de tratamento ser aplicada ao carvão em 946 mL (*2 pints*) por tonelada de carvão e o óleo de combustível #2 ser aplicado ao carvão em 1892 mL (*4 pints*) por tonelada de carvão.