



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

(11) PI 0719673-3 B1

(22) Data do Depósito: 30/11/2007

(45) Data de Concessão: 18/07/2017



(54) Título: PROCESSO PARA A CONVERSÃO DIRETA DE BIOMASSA LIPÍDICA PARA UM COMBUSTÍVEL DE TRANSPORTE

(51) Int.Cl.: C10G 3/00; C10L 1/04; C10L 1/06; C10L 1/08; C07C 1/22; C10G 45/58; C10G 45/68; C10G 47/00; C07C 1/24; C11C 1/04

(30) Prioridade Unionista: 01/12/2006 US 60/868,278, 23/04/2007 US 60/913,361

(73) Titular(es): NORTH CAROLINA STATE UNIVERSITY

(72) Inventor(es): WILLIAN L. ROBERTS IV; H. HENRY LAMB; LARRY F. STIKELEATHER; TIMOTHY I. TURNER

PROCESSO PARA A CONVERSÃO DIRETA DE BIOMASSA LIPÍDICA PARA UM COMBUSTÍVEL DE TRANSPORTE

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção é direcionada aos processos para conversão de biomassa para combustível. Mais particularmente, os processos da invenção permitem a conversão de fontes de biomassa lipídica em vários hidrocarbonetos úteis, como combustíveis de transporte, especialmente combustíveis de motores a jato, de motores a diesel e de motores a gasolina.

HISTÓRICO

Os combustíveis fósseis (ou combustíveis baseados no petróleo) formaram a base para a produção de energia e transporte nos séculos XX e XXI. A necessidade cada vez maior entre populações crescentes e nações emergentes, como também mercados voláteis propiciados por guerras, política e desastres naturais, chamou atenção para esse recurso não renovável. Em particular, os custos crescentes e ameaças de falta e a carência de fornecimento destacaram recentemente a necessidade por fontes alternativas de combustível aos produtos baseados no petróleo. Os biocombustíveis têm sido um foco especial para combustíveis alternativos.

O biocombustível geralmente é considerado como qualquer combustível derivado de biomassa. O termo biomassa é usado frequentemente para fontes baseadas em vegetais, como milho, grãos de soja, semente de linho, semente de colza, cana-de-açúcar e azeite de dendê, porém o termo pode se estender ordinariamente para quaisquer organismos vivos recentemente, ou

seus subprodutos metabólicos, que tenham função no ciclo de carbono.

A produção de biocombustíveis para substituir os combustíveis fósseis está em desenvolvimento ativo, concentrando-se no uso de matéria orgânica barata (geralmente celulosa, resíduos agrícolas e resíduos de esgoto) para a produção eficiente de biocombustíveis líquidos e gasosos que produzem alto ganho líquido de energia. Os biocombustíveis são vistos como favoráveis ao meio ambiente (especialmente quando comparados com os combustíveis fósseis) porque o carbono nos biocombustíveis foi recentemente extraído do dióxido de carbono da atmosfera crescendo as plantas e queimar os biocombustíveis não resulta em aumento líquido de dióxido de carbono na atmosfera da Terra. É possível que o mais importante seja que os biocombustíveis são uma fonte renovável de combustível e os suprimentos combustíveis potencialmente sem limites deles derivados podem ter um efeito para estabilizar os preços de combustíveis a longo prazo.

Um uso comum de biocombustíveis é em cozinha e aquecimento doméstico (por exemplo, madeira, carvão vegetal e adubo seco). Os alcoóis produzidos biologicamente, mais comumente metanol e etanol, e propanol e butanol em menor âmbito, podem ser produzidos através de fermentação enzimática e microbiológica. Por exemplo, o etanol produzido a partir da cana-de-açúcar é amplamente usado como combustível automotivo no Brasil e o etanol produzido a partir do milho estão sendo usado como combustível aditivo nos Estados Unidos. Gases e óleos também estão sendo produzidos a partir de várias fontes de resíduos. Por exemplo, a despolimerização térmica de materiais residuais (como plantas, comida, papel, plástico, tinta, algodão, tecidos

sintéticos, lama de esgoto, partes de animais e bactérias) permite a extração de metano e outros componentes similares ao possível de serem obtidos do petróleo.

A necessidade por fontes alternativas de combustíveis, particularmente biocombustíveis, também se estende a usos avançados, como combustíveis de automóveis e jatos. Quase todos os combustíveis de usos avançados (tais como combustível de motor a jato, de motor a diesel e de motor a gasolina) são feitos atualmente a partir do petróleo. Sendo assim, tais combustíveis são preparados pela refinação do petróleo bruto. A refinação geralmente engloba três categorias básicas de atividades: separação, aprimoramento e conversão. Durante a separação, a matéria-prima (por exemplo, petróleo bruto) é separada em dois ou mais componentes baseados em alguma propriedade química, geralmente o ponto de ebulição. O método mais comum de separação é a destilação. O aprimoramento usa reações químicas para melhorar a qualidade de produto removendo componentes indesejados que geram propriedades indesejadas. Por exemplo, "adoçar" tem relação com a remoção de mercaptanos e outros compostos organosulfurados, que são corrosivos. O hidroprocessamento usa o hidrogênio e um catalisador para remover componentes reagentes, como olefinas, compostos sulfúricos e compostos nitrogenados. O tratamento com argila remove os componentes polares ao passar o fluxo de combustível por uma camada de partículas de argila. A conversão fundamentalmente muda a estrutura molecular da matéria-prima geralmente craqueando moléculas grandes em moléculas pequenas (por exemplo, craqueamento catalítico e hidrocrackeamento).

A Figura 1 mostra um plano esquemático de uma refinaria moderna e completamente integrada para o preparo de vários

tipos de combustível. Como visto na FIG. 1, o petróleo bruto é abastecido à coluna de destilação onde gasolina, querosene e diesel leves e pesados são separados diretamente em pressão atmosférica. A base da coluna atmosférica é destilada a vácuo para obter gasóleos para craqueamento catalítico de fluído (FCC, *fluid catalytic cracking*) ou suprimento hidrocraqueador. Anteriormente, o resíduo a vácuo foi usado como óleo combustível de baixo valor e alto nível sulfúrico para geração de força em terra firme ou combustível marinho. Para permanecer competitivo hoje, no entanto, os refinadores precisam coletar o máximo de produtos de alto valor possível de todo barril de petróleo bruto e o resíduo a vácuo pode ser enviado para uma unidade de conversão de resíduos, como um craqueador de resíduos, unidade de extração de solvente ou coque. Essas unidades produzem combustíveis ou gasóleos adicionais para transporte, deixando um mínimo irreduzível de resíduo ou coque.

O combustível para motor a jato produzido por uma refinaria pode ser um produto direto ou hidroprocessado, ou pode ser um produto com mistura de direto, hidroprocessado e/ou hidrocraqueado. Pequenas quantidades de componentes de gasolina pesada também podem ser adicionadas. O querosene direto de petróleo bruto com baixo nível sulfúrico pode satisfazer todas as propriedades de especificação do combustível para motores a jato. O querosene direto, no entanto, é normalmente aprimorado por oxidação de mercaptano, tratamento com argila ou hidrotratamento antes de poder ser vendido como combustível a jato. A refinaria pode misturar os fluxos disponíveis para satisfazer todos os requisitos de desempenho, reguladores, econômicos e de inventário. Programas

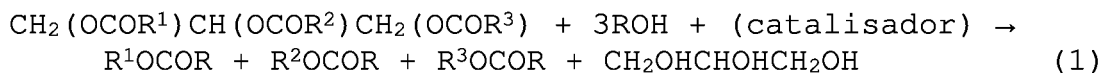
sofisticados de computador foram desenvolvidos para aperfeiçoar todos os aspectos de operação de refinaria, incluindo o passo final de mistura. O refinador tem apenas controle limitado sobre a composição detalhada do produto final de combustível para motor a jato. É determinada principalmente pela composição do suprimento de petróleo bruto, que é geralmente selecionado com base em considerações de disponibilidade e custo. Além disso, as reações químicas que ocorrem nos processos de conversão não são específicas o bastante para permitir que se faça os produtos sob medida.

O consumo de combustíveis de transporte continua a crescer em âmbito mundial, particularmente devido à rápida necessidade crescente por transporte em economias emergentes. Por exemplo, apenas o consumo de combustível para motor a jato nos Estados Unidos aumentou de 32 milhões de galões por dia em 1974 para 70 milhões de galões por dia em 1999. Apesar de a necessidade por combustível estar crescendo, o número de refinarias não acompanhou essa necessidade. De acordo com a Associação Nacional de Petroquímicos e Refinadores, a última refinaria construída nos Estados Unidos foi terminada em 1976. Entre 1999 e 2002, a capacidade de refinação dos Estados Unidos cresceu apenas 3%. Além disso, a percepção pública e preocupações ambientais fazem com que a construção de novas refinarias se torne cada vez mais difícil. Por exemplo, um relatório da Comissão de Energia da Califórnia declara que apesar de 10 refinarias, que representam 20% da capacidade de refinação do estado, terem sido fechadas entre 1985 e 1995, é improvável que novas refinarias sejam construídas na Califórnia. Portanto, não há apenas uma necessidade para maiores quantidades de combustíveis de transporte, mas também para fontes alternativas

(para combater os suprimentos diminuídos de petróleo e as incertezas do mercado de petróleo bruto) e métodos alternativos de preparação de combustíveis.

No seu Aviso Geral de Licitação (BAA, do inglês *Broad Agency Announcement*) 06-43, postado em 5 de julho de 2006, o Escritório de Tecnologia Avançada (ATO, *Advanced Technology Office*) da Agência de Pesquisas em Projetos Avançados (DARPA, *Defense Advanced Research Projects Agency*) começou a solicitar propostas para biocombustíveis para explorar alternativas de energia e esforços de eficiência de combustível para reduzir a dependência do petróleo para fornecer força às suas aeronaves, veículos terrestres e navios não nucleares. O BAA 06-43 da DARPA particularmente procurou esforços para desenvolver um processo que produza eficientemente um substituto para combustível para motor a jato para fins militares baseado no petróleo (como o atual combustível padrão, JP-8) a partir de safras ricas em óleo produzidas por agricultura ou aquacultura (incluindo, mas não limitado a vegetais, algas, fungos e bactérias) e que podem ser alternativas viáveis aos JP-8 derivado do petróleo.

O biodiesel foi proposto como uma fonte alternativa para a produção de combustível para jatos; no entanto, os combustíveis alternativos de biodiesel atuais são produzidos por transesterificação de triglicerídeos extraídos de safras agrícolas de óleo. Especificamente, as gorduras reagem com os alcoóis e transformam-se em alquila ésteres (biodiesel), com posterior por conversão de biodiesel para combustível de motor para jatos. A reação geral está determinada abaixo na Fórmula (1),



onde R^1 , R^2 e R^3 representam cadeias de hidrocarbonetos possivelmente distintas. Como visto na Fórmula (1), uma molécula de triglicerídeos é combinada com três moléculas de álcool para produzir três moléculas de biodiesel e uma molécula de glicerol. Portanto, a reação de transesterificação converte os triglicerídeos triéster para três alquila monoésteres de ácido graxo. Este processo produz inaceitavelmente uma mistura de ésteres metílicos (biodiesel) que tem 25% a menos de densidade de energia que o JP-8 e mostra características inaceitáveis de escoamento a frio no extremo inferior do regime de operação exigido para o JP-8 (-47°C). Por exemplo, a viscosidade cinética em 40°C de combustível preparado desse modo está no intervalo entre 1,9 e 6,0 centistokes, mas a viscosidade de um motor para jatos aceitável deveria estar no intervalo de aproximadamente 1,2 centistokes. Além disso, é comum que tais combustíveis tenham um ponto de congelamento no intervalo de aproximadamente 0°C . Ademais, como o custo da material-prima é o determinante de custo de produção mais importante no preparo de combustível para jatos a partir de biomassa, até agora não havia nenhum processo para o preparo de combustível para jatos a partir de biomassa que fosse acessível e que utilizasse a matéria-prima necessária convenientemente disponível.

Há uma necessidade e um desejo crescentes para estabelecer fontes de combustível alternativas viáveis para outros veículos de transporte, principalmente automóveis. Combustíveis alternativos, conforme definidos pelo Energy Policy Act (Ato de Política de Energia) de 1992 (EPAct), incluem etanol, gás

natural, propano, hidrogênio, biodiesel, eletricidade, metanol e combustíveis da série p. Como dito anteriormente, os biocombustíveis representam um fornecimento de combustível potencialmente ilimitado que até o presente momento não foram virtualmente acessíveis. A capacidade de usar biomassa como uma fonte para combustíveis de automóveis, como gasolina ou diesel, não podia apenas potencialmente oferecer preços mais baixos para a gasolina devido ao aumento de fornecimento, mas também diminuir a demanda por petróleo bruto e acabar com o medo de acabar com as reservas.

Óleos vegetais, gorduras animais e lipídeos de algas podem ser convertidos para uma combinação de hidrocarbonetos líquidos e gasosos por transesterificação, desoxigenação, pirólise e processos de craqueamento catalítico. Todos esses procedimentos foram desenvolvidos para níveis variantes nos últimos 100 anos. Para converter esses estoques de combustível em combustível, algumas combinações desses processos podem ser empregadas; a melhor combinação é uma função tanto do estoque de combustível como das propriedades desejadas do produto combustível. A presente invenção oferece um processo para o preparo de combustível a partir da biomassa.

RESUMO DA INVENÇÃO

A presente invenção oferece processos para o preparo de biocombustíveis. Em um aspecto, a invenção possibilita conversão direta de biomassa para combustível. Em modalidades preferidas, os processos inventivos oferecem conversão direta de biomassa lipídica para combustíveis de transporte, tais como combustíveis para motores a jato, a gasolina e a diesel.

Em uma concretização, o processo inventivo compreende os seguintes passos: (A) realização de hidrólise térmica em uma biomassa lipídica para formar um fluxo de produto compreendendo um ácido graxo livre e formar um fluxo de subproduto composto de glicerol; (B) realização de desoxigenação catalítica no fluxo do ácido graxo livre para formar um fluxo de produto composto por um *n*-alcano; e (C) realização de um ou mais passos de reforma no fluxo do *n*-alcano para formar um fluxo de produto composto por uma mistura de compostos de hidrocarboneto selecionados do grupo que consiste de *n*-alcanos, isoalcanos, aromáticos e cicloalcanos. Preferencialmente, após o passo (C), os compostos de hidrocarboneto estão em uma combinação e razão necessárias para formar uma composição geral útil, como combustível de transporte.

Um ou mais dos passos individuais de processo da invenção podem exigir a aplicação de calor. Processar o aquecimento pode ser um aspecto particularmente custoso de muitos processos. A presente invenção, no entanto, pode fazer uso da reação de subprodutos para processar o aquecimento. Por exemplo, em uma concretização, o processo inventivo compreende adiante a recuperação de ao menos uma porção de fluxo de glicerol do passo de hidrólise e usa o glicerol como combustível para produzir ao menos uma porção do processo de aquecimento. Como o glicerol é um subproduto inevitável da hidrólise de lipídeos que contêm triglicerídeos, o glicerol é uma fonte de combustível especialmente custo-efetiva. Foi apenas de acordo com a presente invenção, contudo, que o uso de glicerol como um combustível para o processo de aquecimento foi reconhecido.

Em uma concretização da invenção, o passo de hidrólise térmica compreende a introdução de biomassa lipídica no fundo de um reator de coluna, introduzindo água próximo ao topo do reator de coluna e aquecendo-o. Preferencialmente, o reator é aquecido a uma temperatura de aproximadamente 220° C até aproximadamente 300° C sob pressão suficiente para evitar que a água no reator vaporize.

O passo de desoxigenação catalítica do processo inventivo pode ser executado em várias concretizações. Por exemplo, em uma concretização, o passo de desoxigenação catalítica compreende desoxigenação em fase gasosa. Em outra concretização, o passo de desoxigenação catalítica compreende a desoxigenação catalítica em fase líquida executada em um solvente de hidrocarboneto. Em ambas as concretizações, o catalisador usado é preferencialmente um metal nobre, como o paládio. A desoxigenação também pode proceder através de vários mecanismos. Em uma concretização, a desoxigenação compreende a descarboxilação. Em outra concretização, a desoxigenação compreende a descarbonilação.

Na concretização de fase líquida, a desoxigenação catalítica é preferencialmente executada em um solvente de hidrocarboneto. Em tais concretizações, a presente invenção novamente oferece um benefício diferenciado. Em particular, a presente invenção percebe a habilidade para recuperar uma porção de fluxo de *n*-alceno formado no passo de desoxigenação catalítica. Este fluxo de *n*-alceno recuperado pode então ser usado como ao menos uma porção do solvente de hidrocarboneto no qual o passo de desoxigenação catalítica em fase líquida é executado. Isto é benéfico por desprezar a necessidade de introdução de um solvente separado e também despreza a

necessidade de se adicionar um calor caro para elevar o solvente à temperatura da reação e evitar a redução de velocidade do processo.

A desoxigenação, de acordo com a presente invenção, pode ser particularmente diferenciada da descarboxilação térmica. Especialmente, em certas concretizações, a desoxigenação catalítica é executada em uma temperatura na qual a desoxigenação não é procedida substancialmente apenas por ação térmica. Além disso, a desoxigenação catalítica, de acordo com a presente invenção, alcança uma taxa de conversão que não é vista na descarboxilação térmica, particularmente quando executada nas temperaturas usadas de acordo com a presente invenção.

O passo de reforma do processo inventivo pode compreender várias reações diferentes. Por exemplo, em certas concretizações, a reforma compreende um ou mais passos selecionados de um grupo que consiste de hidroisomerização, hidrocraqueamento, desidrociclicização e aromatização. Em concretizações específicas, a reforma compreende o uso de um catalisador sólido, o qual preferencialmente compreende um componente funcional de metal e, opcionalmente, um componente ácido funcional. Em outras concretizações, a reforma compreende o uso de dois ou mais catalisadores diferentes. Além disso, as reações diferentes no passo de reforma podem ser executadas no mesmo reator ou em reatores diferentes. Portanto, em uma concretização, a reforma compreende a primeira reação executada em um primeiro reator e ao menos uma segunda reação executada ao menos um segundo reator diferente. Com isso, a reforma pode compreender a separação de fluxo de *n*-alcano em dois ou mais fluxos de reforma e direcioná-los

separadamente no primeiro reator e, ao menos, no segundo reator. Em outra concretização, a reforma compreende a primeira reação executada em um primeiro reator, uma segunda reação executada em um segundo reator diferente e ao menos uma terceira reação executada em ao menos um terceiro reator diferente. Novamente, o fluxo de *n*-alcano pode ser separado em três ou mais fluxos de reforma que são direcionados separadamente em três ou mais reatores. Em outras concretizações, os reatores podem ser alinhados em série de modo que o fluxo de produto de reforma seja formado no primeiro reator e prossiga para o segundo, onde será formado um segundo fluxo de produto de reforma.

A invenção se caracteriza pela habilidade de usar matéria-prima comum e alcançar os combustíveis específicos de transporte. Em concretizações específicas, isso surge da capacidade de reformar os *n*-alcenos para uma variedade de compostos representativos de tipos de compostos que compensam combustíveis comuns de transporte. A combinação e a taxa corretas podem ser alcançadas durante as reações do passo da reforma de modo que o fluxo de produto da reforma já esteja na combinação e na taxa desejadas de compostos. A invenção também abrange a concretização, no entanto, quando vários fluxos de produto são recuperados do processo de reforma e são combinados para formar um produto final que tenha a combinação desejada de compostos de hidrocarboneto na taxa desejada. Em concretizações específicas, o fluxo de produto de reforma compreende compostos de hidrocarboneto em combinação e taxa necessárias para formar uma composição geral útil como combustível para motor a jato, a gasolina ou a diesel. Preferencialmente, a composição geral formada é

substancialmente idêntica ao à contraparte do combustível de transporte derivado do petróleo. Além disso, é desejável que os passos do processo inventivo sejam executados separada e sequencialmente.

A presente invenção também se caracteriza pela capacidade de alcançar o combustível desejado por um modo eficiente de energia. Portanto, em certas concretizações, o processo de invenção exibe uma eficiência geral de energia de aproximadamente 75%. A eficiência de energia pode ser calculada como o valor mínimo de aquecimento do combustível de transporte produzido dividido pela soma do aquecimento mais baixo dos reagentes do processo e da entrada total de energia no processo.

O processo inventivo oferece uma fonte acessível de biocombustíveis através da conversão de biomassa lipídica, como gordura animal, óleos vegetais e lipídeos de algas. Em particular, o baixo custo de matéria-prima de gordura animal supera o determinante de custo de produção mais importante para biocombustíveis. Biocombustíveis preparados conforme a invenção também estão de acordo com as especificações geralmente exigidas para tipos particulares de combustíveis. Por exemplo, um combustível para jatos preparado de acordo com a invenção é receptivo à personalização no local e teste de combustão para maximizar o retorno iterativo. Mais particularmente, o combustível para jatos preparado de acordo com a invenção oferece a densidade de energia e propriedades de escoamento a frio exigidas para combustíveis de motores a jato, como o JP-8 (ou seja, densidade de energia > 44 MJ/kg e escoamento a frio < -47 °C).

Outro benefício importante da invenção é a diversidade única oferecida pela matéria-prima de biomassa lipídica. Em concretizações específicas, a matéria-prima de biomassa lipídica compreende gorduras animais, que por si oferecem uma matéria-prima de aproximadamente 1,5 bilhões de galões/ano nos Estados Unidos. No entanto, a matéria-prima é mais diversa e a invenção pode ser usada com qualquer fonte de fonte biomassa que seja composta de triglicerídeos (tanto como agrícola como aquicultural). O uso de biomassa lipídica como matéria-prima de combustível é ainda mais benéfico por ser geralmente independente de incertezas relacionadas ao clima que podem importunar outras fontes de biomassa de combustível de biomassa, como a cana-de-açúcar, milho e similares, que dependem da conversão da biomassa baseada em carboidrato em vez de biomassa baseada em lipídeo. O benefício da matéria-prima de biomassa lipídica está na robustez do fornecimento de matéria-prima, com diversidade geográfica muito maior de produção animal, oferecendo maior segurança contra sabotagens de estoque de combustível, insensibilidade relativa aos padrões de mudança de clima e vulnerabilidade mais baixa a problemas na colheita por doenças ou infestações. Em outras palavras, variações geográficas nos preços de biomassa lipídica podem ser superadas desde que o processo de produção do combustível seja alterado para acomodar uma fonte de biomassa mais barata em determinada localização. Portanto, é claro que o processo da presente invenção é útil para produzir com êxito um combustível de transporte a partir de matéria-prima de biomassa lipídica quando o combustível alcançar todos os requisitos físicos e químicos do combustível particular enquanto também oferece eficiência e escalabilidade máximos.

DESCRIÇÃO DAS ILUSTRAÇÕES

Tendo, portanto, feito descrições sobre a invenção em termos gerais, agora seguem referências acompanhadas de ilustrações, que não estão necessariamente em escala:

FIG. 1 é uma representação esquemática de um processo de refinaria moderno típico para o preparo de combustível a partir do petróleo bruto;

FIG. 2 é um fluxograma que ilustra os passos para conversão direta de biomassa lipídica para combustível de transporte de acordo com uma concretização da invenção;

FIG. 3 é um gráfico que mostra a conversão de ácido graxo livre de um produto de óleo canola depois de passar por hidrólise térmica de acordo com uma concretização da invenção;

FIG. 4 é um fluxograma que ilustra um resumo de possíveis séries de reações químicas para transformar os ácidos graxos C₁₈ em combustíveis;

FIG. 5 é um gráfico que ilustra as diferenças entre a desoxigenação não-catalisada de ácido esteárico e desoxigenação catalisada de ácido esteárico de acordo com uma concretização de invenção;

FIG. 6 é um gráfico que mostra a conversão de produto de ácido esteárico de *n*-alcano depois de passar por desoxigenação catalítica de acordo com uma concretização da invenção;

FIG. 7 é um gráfico que mostra a conversão total de produtos de ácido esteárico depois de passar por desoxigenação catalítica de acordo com outra concretização da invenção;

FIG. 8 é um gráfico MS de produtos que representa o pico aromático mostrado no gráfico da FIG. 7;

FIG. 9 é um cromatograma GC/MS da produção de reação de desoxigenação de ácido esteárico executado de acordo com a concretização da invenção;

FIG. 10 é um gráfico que mostra a cinética da desoxigenação de ácido esteárico e ácidos oleicos no H_2 de acordo com uma concretização da invenção;

FIG. 11 é diagrama de uma rede típica de isomerização / hidrocraqueamento;

FIG. 12 é um cromatograma que mostra os produtos da reação após três horas do momento da reação em um processo de reforma de acordo com uma concretização da invenção;

FIG. 13 é um cromatograma GC-MS que mostra os produtos da reação de um processo de reforma de acordo com outra concretização da invenção;

FIG. 14 é um gráfico que mostra a distribuição do número de carbonos de um combustível de gasolina obtido após uma hora de hidrotratamento de acordo com uma concretização de reforma da invenção em comparação à distribuição de gasolina sem chumbo regular; e

FIG. 15 é um fluxograma de processo de acordo com uma concretização da invenção que mostra cada passo de processo.

DESCRIÇÃO DETALHADA

A invenção agora será descrita de modo mais completo a seguir através de referência a várias concretizações e particularmente em consideração às figuras anexadas. Essas concretizações são oferecidas para que esta descoberta seja ampla e completa, e sustentará completamente o escopo da invenção para aqueles experientes na arte. De fato, a invenção pode ser adaptada a muitas formas diferentes e não deve ser

construída limitada às concretizações aqui dispostas; pelo contrário, essas concretizações são oferecidas para que esta descoberta satisfaça os requisitos legais aplicáveis. Conforme usado na especificação, e nas reivindicações em anexo, as formas singulares "um", "uma", "o" e "a" incluem correspondem referentes plurais a menos que o contexto claramente indique o contrário.

A presente invenção oferece um processo para o preparo de biocombustíveis através de conversão direta de matéria-prima de biomassa. O termo "biocombustível" usado daqui por diante significa uma composição derivada de uma biomassa que não seja petróleo e composto por uma mistura de hidrocarbonetos em cadeias de comprimento correto, configurações de cadeia e taxas de compostos usados como combustível de transporte. Um "combustível de transporte" usado daqui por diante significa uma composição útil como combustível em motores de combustão interna, como encontrado comumente em veículos de transporte (por exemplo, automóveis, aviões, trens e maquinaria pesada), a composição inclui, mas não está limitada a, uma composição classificável como combustível para motor a jato, a diesel ou a gasolina.

O processo inventivo se caracteriza pela flexibilidade de matéria-prima, eficiência de alto processo, uso eficaz de processos de subprodutos e a capacidade para entregar um biocombustível que seja substancialmente idêntico ao produto combustível derivado do petróleo. Em outras palavras, o biocombustível é formado de classes de compostos nas mesmas proporções necessárias para funcionarem efetivamente da mesma maneira que os combustíveis derivados do petróleo. No processo da presente invenção, os triglicerídeos podem ser convertidos

para ácidos graxos livres (FFAs, do inglês *free fatty acids*) por hidrólise e o subproduto glicerol e a água não reacionada podem ser separados para que o primeiro passo em um processo de vários produza apenas FFAs para uso nos passos subsequentes. As FFAs podem então ser descarboxiladas / desoxigenadas em processo catalítico para produzir o *n*-alcano correspondente ao grupo de deriva do alquila da FFA. Finalmente, a mistura resultante de alcalinos (e alcenos) pode ser hidroisomerizada / hidrocraqueada para produzir uma mistura de isoalcanos (ou seja, alcanos ramificados e *n*-alcanos. A mistura pode ser ainda isomerizada / aromatizada para formar aromáticos, tais como tolueno e naftalinas ou ciclizado para formar cicloalcanos.

A presente invenção particularmente permite a conversão direta de óleos com alto teor de ácidos graxos livres em uma mistura de compostos de hidrocarboneto úteis, como combustíveis, incluindo combustível para jatos, diesel e gasolina. Óleos de matérias-primas, como safras agrícolas (por exemplo, olho de soja, óleo canola e azeite de dendê), safras aquiculturais (por exemplo, algas), safras de energia, gorduras de animais e resíduos de graxa podem ser convertidos para uma combinação de hidrocarbonetos líquidos e gasosos através de vários mecanismos químicos, incluindo transesterificação, desoxigenação, pirólise e craqueamento catalítico, cujos processos foram desenvolvidos para estágios diferentes. No entanto, para preparar um combustível útil, como gasolina, diesel ou de jato, não é possível simplesmente ser exigente na escolha dos processos químicos conhecidos. Em outras palavras, a mera existência de tais processos não conduz para um processo geral para o preparo de um combustível útil. Pelo contrário, é

necessário empregar uma combinação exata de processos em uma ordem exata sob condições específicas e o presente processo é inventivo em parte porque a capacidade de reconhecer a combinação exata de passos processuais e os parâmetros exatos de reação úteis para que converter uma matéria-prima de biomassa lipídica comum no produto combustível desejado, seja gasolina, diesel, combustível de jato ou outro combustível inflamável formado por uma combinação específica de hidrocarbonetos.

Como há um tremendo investimento na atual infraestrutura de combustíveis de transporte, qualquer combustível deve ser compatível com a infraestrutura existente para que tenha penetração em massa no mercado. Os biocombustível produzidos de acordo com o processo da presente invenção são virtualmente idênticos química e fisicamente às suas contrapartes de combustível derivadas do petróleo, fazendo com que sua introdução no mercado de combustíveis seja pacífica. Isto é muito vantajoso sobre as alternativas atuais de combustível (por exemplo, o etanol alternativo da gasolina), que precisam de modificação no motor para uso substancial e também podem precisar de tratamento especial. Por exemplo, o etanol precisa ser transportado para os pontos de distribuição por uma transportadora especial por causa da sua natureza higroscópica e tendência para absorver água. Fornecer combustível a partir de uma biomassa renovável de acordo com a presente invenção não requer estabelecimento de uma nova rede de distribuição, como seria necessário com combustíveis alternativos, como etanol, hidrogênio e outros. Por outro lado, o combustível preparado de acordo com a invenção pode ser diretamente introduzido em

uma rede existente de distribuição e se misturar com o combustível derivado do petróleo.

Os biocombustíveis preparados de acordo com a presente invenção também podem ser personalizados para oferecer propriedades desejáveis, especialmente levando em conta os fatores acima que precisam ser considerados ao preparar um tipo específico de combustível.

Por exemplo, o combustível de jato (Jet-A, Jet A-1 e JP-8) é uma fração média destilada que contém uma mistura de alcanos, aromáticos e cicloalcanos de cadeia linear ou ramificada. São típicos os comprimentos de cadeia de carbono de 10 a 14. Combustíveis de jato derivados do petróleo contêm aproximadamente 20% de aromáticos por volume e essas espécies contribuem diretamente para a produção de problemas particulares na exaustão e um combustível de jato ideal teria um conteúdo menor de aromáticos. No entanto, devido aos selos dos elastômeros nos motores de jatos, os aromáticos são necessários no combustível para evitar que os selos encolham e, portanto, façam com que o combustível escape. Além disso, alta densidade de energia (por peso) e boas propriedades de escoamento a frio são importantes para combustíveis de jatos.

O combustível diesel é composto principalmente por hidrocarbonetos C_{10} - C_{20} . Um combustível diesel se caracteriza especialmente pelo seu Índice de Cetano, que é uma medida da propensão do combustível para ocorrer autoignição na compressão. Ao hexadecano normal (cetano) é atribuído o índice de cetano 100 e alcanos ramificados e compostos aromáticos têm índices de cetano mais baixos. Para aprimorar as propriedades de escoamento a frio, conforme exigido por um combustível diesel, que fica sujeito a todas as variações de

temperatura, faz-se uma troca no índice de cetano introduzindo alguns alcanos ramificados. Um índice de cetano típico para diesel petróleo é aproximadamente 50.

A gasolina é composta principalmente por alcanos, isoalcanos e aromáticos C₅-C₁₂. A gasolina se caracteriza pelo número de octano, que é uma medida da propensão do combustível para resistir à autoignição em compressão (e, portanto, combustível com elevado número de octano têm baixos índices de cetano). Alcanos e aromáticos ramificados têm números de octano maiores do que alcanos normais (lineares). Por exemplo, o iso-octano (2,2,4-trimetilpentano) tem um número de octano 100, onde o *n*-octano tem um número de octano 0.

Em uma concretização específica, um combustível de jato pode ser preparado para ser compatível com a cinética química do combustível Jet-A/JP-8, tendo composição dominante de isoalcano e que oferece densidade de energia de >44 kJ/kg, produz menos ferrugem que o derivado do petróleo JP-8 e tem viscosidade de baixa temperatura equivalente ou melhorada em relação ao JP-8. Um exemplo de uma cinética química substituta para o JP-8 é mostrado na Tabela 1. Espera-se que um combustível de jato com as propriedades físicas compatíveis de JP-8 tenha composição similar (por exemplo, proporções similares de *n*-alcanos, isoalcanos, cíclicos e aromáticos).

Tabela 1

Composto	Massa %
<i>n</i> -dodecano	43%
iso-cetano	27%
metilcicloexano	15%
1-metil-naftaleno	15%

Além disso, a Tabela 2 resume a capacidade do processo da presente invenção, em uma concretização, para oferecer um combustível JP-8 que satisfaça ou exceda o desempenho exigido de acordo com as especificações militares dos EUA.

Tabela 2

Propriedade do combustível JP-8	Especificação militar dos EUA	Combustível de jato preparado pelo processo inventivo
Densidade de energia (gravimétrico)	$> 42.8 \text{ MJ/kg}$	$> 44,0 \text{ MJ/kg}$
Ponto de vaporização	$> 38 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$42 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Ponto de congelamento	$< -47 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$-48 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Viscosidade baixa temperatura (-20°C)	em < 8.0 centistokes	4.5 centistokes
Conteúdo aromático	$< 25.0 \text{ vol. \%}$	ap. 8%
Conteúdo de hidrogênio	$> 13.4\%$ de massa	de 14.7%
Densidade a 15°C	$0.775 - 0.840$ kg/L	ap. 0.8 kg/L
Ponto de fumaça	$> 25,0 \text{ mm}$	$> 25,0 \text{ mm}$
Enxofre, porcentagem de massa total	$< 0.3\%$	ap. 0%

Em outras concretizações, os biocombustíveis preparados de acordo com a invenção também incluem um conteúdo desejável de aromáticos e cicloalcanos para satisfazer todas as propriedades do combustível de jato (como densidade de energia, qualidade de combustão, fluidez de baixa temperatura, volatilidade reduzida e propriedades cinéticas, por exemplo, proporção de carbono:hidrogênio e velocidade de inflamação. As propriedades cinéticas químicas do combustível são muito importantes e o processo da invenção particularmente permite teste interno do

motor a jato, o que pode direcionar a melhor distribuição dos componentes do combustível de jato, como os *n*-alcanos, isoalcanos, cicloalcanos e naftenos.

O processo da invenção compreende três passos consecutivos: (1) hidrólise térmica de triglicerídeos (tal como presente em uma matéria-prima de biomassa lipídica) para produzir ácidos graxos livres; (2) desoxigenação catalítica (por exemplo, descarboxilação) das FFAs do passo (1) para formar *n*-alcanos; e (3) reforma dos *n*-alcanos do passo (2) para produzir a distribuição desejada do produto. Esses passos processuais estão resumidos pelo fluxograma na FIG. 2.

No passo (1), a conversão hidrolítica de triglicerídeos (TG) para ácidos graxos livres, uma matéria-prima de biomassa que contenha triglicerídeos é aquecida na presença de água para separar as ligações na molécula de triglicerídeos entre as cadeias de ácido graxo e a estrutura principal do glicerol. Este passo geralmente resulta em produzir uma mistura das FFAs e do glicerol (GL). A reação geral para este passo processual está mostrada na Fórmula (2).



onde TG representa o triglicerídeo e FFA representa os ácidos graxos livres. A reação de hidrólise inicial permite a acomodação de um grande intervalo de matérias-primas lipídicas.

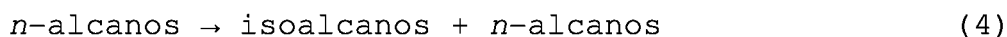
No passo (2), desoxigenação catalítica de ácidos graxos livres para os seus alcanos correspondentes, as FFAs são especialmente reagidas na presença de um catalisador. Conforme descrito abaixo em mais detalhes, desoxigenação pode prosseguir por descarboxilação ou descarbonilação (apesar de a

descarboxilação ser tipicamente a principal série de reações químicas). A reação geral para um processo de descarboxilação é mostrado na Fórmula (3).



Este passo processual pode ocorrer em um solvente de hidrocarboneto e a presente invenção se caracteriza de forma que os n-alcanos preparados possam ser reciclados como solvente para maximizar a eficiência termodinâmica. A desoxigenação em fase gasosa (por exemplo, sem solvente) também pode ser usada. Os parâmetros da reação da desoxigenação catalítica podem ser configurados para oferecer os benefícios adicionais da desidrogenação. Isso pode ser particularmente útil para formar a quantidade desejada de hidrocarbonetos insaturados (por exemplo, alcenos).

No passo (3), os n-alcanos passam por reforma, como hidroisomerização / hidrocraqueamento (HI/HC) e aromatização, para produzir um biocombustível composto pela mistura desejada de isoalcanos, n-alcanos, aromáticos e cicloalcanos. A reforma pode ser completada em um reator de mistura de fluxo contínuo, preferencialmente com o uso de um catalisador. A reação geral para este passo está mostrada na Fórmula (4).



O passo de reforma pode ser ajustado conforme preciso para produzir a mistura adequada de isoalcanos, n-alcanos, aromáticos e cicloalcanos para alcançar as propriedades, físicas, químicas, cinéticas e de interação de material

requeridas úteis para o produto combustível desejado. Em certas concretizações, os passos de reforma são ajustados para produzir uma mistura de hidrocarbonetos onde a maioria é isoalcanos (por exemplo, mais de aproximadamente 50% por peso, mais de aproximadamente 60% por peso, mais de aproximadamente 70% por peso ou mais de aproximadamente 75% por peso, baseados no peso geral da mistura do hidrocarboneto.

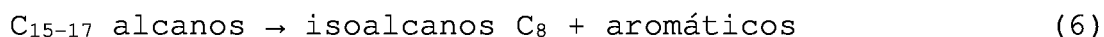
A presente invenção particularmente surge da identificação dos passos específicos úteis para transformar sequencialmente um lipídeo em uma combinação de compostos de hidrocarbonetos no comprimento correto das cadeias, estrutura das cadeias e proporção correta para oferecer um biocombustível útil, como biogasolina, biodiesel ou biocombustível de jato. Outros tentaram transformar óleos em combustíveis, mas tais tentativas anteriores não alcançaram a eficiência controlada e a reprodutibilidade da presente invenção. Por exemplo, ao realizar a desoxigenação e a reforma separadamente de acordo com a presente invenção, é possível aperfeiçoar os diferentes catalisadores usados nos passos individuais e, assim, oferecer a safra necessária de isoalcanos no intervalo C₇-C₁₄ para formar tipos específicos de combustíveis. Além disso, ao realizar a desoxigenação catalítica em um passo diferente, é possível oferecer um fluxo de hidrocarboneto sem oxigenados que podem ser reformados para produzir um vasto intervalo de combustíveis de transporte bio-baseados, incluindo gasolina, diesel e combustível de jato.

A presente invenção é ainda mais benéfica ao ajustar as condições de reação (tal como ao aumentar as temperaturas da reação e ao diminuir as pressões de hidrogênio), o processo poder ser aprimorado para favorecer a formação de estruturas de

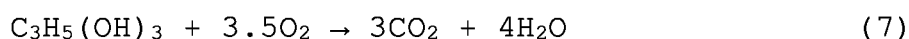
anéis. Por exemplo, em certas concretizações, os parâmetros do processo podem ser controlados de forma que o biocombustível produzido pela conversão matéria-prima da biomassa inclua as proporções corretas de aromáticos e naftenos para que seja compatível com os parâmetros cinéticos do petróleo JP-8. Tal passo processual aprimorado é mostrado na Fórmula (5).



Em outras concretizações, os parâmetros do processo podem ser controlados de modo que o biocombustível produzido inclua as proporções corretas de isoalcanos e aromáticos, particularmente isoalcanos C_8 , para ser compatível com os parâmetros cinéticos da gasolina padrão. Tal passo processual aprimorado é mostrado abaixo na Fórmula (6).



O processo inventivo se caracteriza ainda mais de modo que poder aprimorado para utilizar reações de subprodutos. Por exemplo, como notado acima, os n -alcanos preparados de acordo com a Fórmula (3) acima podem ser reciclados como solvente de hidrocarboneto em concretizações de fase líquida do passo de desoxigenação. Além disso, o glicerol preparado de acordo com a Fórmula (2) acima pode ser usado como fonte térmica para as reações acima. A combustão de glicerol pode ser de acordo com a Fórmula (7) abaixo.



Matéria-prima de biomassa

O processo de acordo com a presente invenção utiliza biomassa como material de início e diretamente a converte em combustível inflamável. O termo "biomassa", usado daqui por diante, significa material biológico vivo e recentemente vivo, ou seus subprodutos metabólicos, que têm parte no ciclo do carbono. A biomassa usada na presente invenção é preferencialmente derivada de fontes renováveis e, como tal, tipicamente exclui combustíveis fósseis normalmente reconhecidos (como petróleo bruto, gás natural e carvão de pedra). Enquanto tais combustíveis fósseis preferencialmente não são usados como biomassa na presente invenção, em certas concretizações, a biomassa usada no processo inventivo pode incluir uma porcentagem menor de compostos diretamente reconhecidos como combustíveis fósseis ou seus derivados.

Preferencialmente, a biomassa usada como matéria-prima na presente invenção é composta por biomassa lipídica. O termo "lipídeo" geralmente se refere aos compostos que são relativamente insolúveis em água e geralmente solúveis em solventes orgânicos não-polares. Conforme usados aqui, os lipídeos incluem gorduras, graxas, óleos e compostos relacionados e derivados. Mais especificamente, os lipídeos incluem monoglicerídios, diglicerídios, triglicerídeos, terpenos, fosfolipídeos, álcoois graxos, esteróis, ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos. Portanto, "biomassa lipídica" de acordo com a invenção inclui qualquer biomassa que contenha material lipídico. Preferencialmente, a biomassa lipídica é composta por material quando é maior parte do conteúdo ou o conteúdo inteiro do material for composta por lipídeos.

Em certas concretizações, a biomassa lipídica usada na invenção é selecionada de um grupo que consiste de óleos vegetais, gorduras animais e lipídeos de algas. Geralmente, qualquer material, no entanto, sujeito à formação de ácidos graxos livres por reações hidrolíticas pode ser usado no processo inventivo. Além disso, qualquer material que ofereça uma fonte de triglicerídeos pode ser usado invenção.

O óleo de soja recebeu muita atenção como colheita abundante em óleo, apesar de mais de 350 colheitas com óleo foram identificadas até hoje e qualquer óleo vegetal, óleo de semente de plantas ou óleo de nozes pôde ser usado na invenção. Além dessas colheitas de óleo existentes, outras fontes úteis de biomassa lipídica na invenção incluem algas e outras colheitas aquiculturais, como também colheitas estratégicas (como cuphea), colheitas de bactérias e gorduras animais. Essa grande variedade de materiais de primeiro úteis é benéfica porque permite o uso do mais barato e da matéria-prima mais disponível em qualquer momento ou locação. Sendo assim, o processo da invenção pode ser utilizado em uma diversidade de locações e não está limitado à disponibilidade de matéria-prima específica.

Gorduras animais são particularmente vantajosas para uso de acordo com a invenção e contêm uma combinação de ácidos carboxílicos saturados e insaturados, especialmente ácidos carboxílicos C_{16} e C_{18} e tais gorduras animais têm várias vantagens sobre os óleos vegetais. Em particular, as gorduras de animais geralmente são mais baratas que os óleos vegetais. Os exemplos de gorduras de animais que podem ser usadas na invenção incluem a gordura de carne bovina (sebo), de porco (banha), de peru e de galinha, como também qualquer outro óleo

vegetal ou lipídico. Fontes de biomassa lipídica cuja maior parte seja formada por ácidos carboxílicos C_{16} e C_{18} são particularmente úteis no preparo de combustíveis de jato, pois o processo inventivo é particularmente útil para converter tais materiais de início em compostos de C_{10} - C_{14} tipicamente presentes em combustíveis de jatos e outros combustíveis do tipo querosene. De forma semelhante, fontes de biomassa com a maior parte formada por ácidos carboxílicos C_{15} - C_{17} são particularmente úteis no preparo da gasolina, pois o processo inventivo, em certas concretizações, é particularmente útil para converter tais materiais de início em uma maioria de compostos variação C_8 , como tipicamente presente na gasolina. Além disso, o processo inventivo pode aproveitar os resíduos de óleos vegetais como estoque de combustível.

O uso de biomassa lipídica como estoque de combustível na presente invenção também permite uma diversidade de fontes, o que limita as faltas e diminui os efeitos regionais, como o clima. Além disso, o processo pode ter a função de reciclar materiais residuais. O processo não está limitado ao uso de materiais virgens. Pelo contrário a biomassa lipídica também pode ser composta por gorduras, óleos e outros lipídeos reciclados. Por exemplo, as gorduras e graxas usadas para cozinhar em restaurantes e cadeias de *fast-food* podem ser uma fonte de estoque de combustível na presente invenção. Ainda mais, a presente invenção oferece uma alternativa para descartar gorduras animais de instalações de larga escala de produção de carne. Tyson Foods, por exemplo, reportou em 2006 que produz 2,3 bilhões de libras de gordura animal por ano. Além disso, óleos vegetais estão disponíveis em uma quantidade de aproximadamente 5 bilhões de galões por ano. Portanto, a

biomassa lipídica usada como estoque de combustível na presente invenção pode usar uma diversidade de formas e fontes que podem oferecer um fornecimento de biocombustível constante através do processo de conversão direta da invenção.

A composição de ácidos graxos de gorduras e óleos depende da fonte. Como são produtos naturais, há uma variação das composições normalmente encontradas, como consta na Tabela 3 abaixo, que mostra o conteúdo de ácido graxo de algumas gorduras e óleos comuns.

Tabela 3

Gordura/Óleo	Saturado massa %					Monossaturado massa %					Polissaturado massa %	
	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	>C ₁₈	<C ₁₆	C ₁₆	C ₁₈	>C ₁₈	C ₁₈ (2) ^a	C ₁₈ (3) ^b	
Óleo de soja		0.3	7-11	2-5	1-3		0-1	22-34		50-60	2-10	
Milho		0-2	8-10	1-4			1-2	30-50	0-2	34-56		
Sebo	0.2	2-3	25-30	21-26	0.4-1	0.5	2-3	39-42	0.3	2		
Banha		1	25-30	12-16		0.2	2-5	41-51	2-3	3-8		

^aÁcido linoleico; ^bÁcido linoleico

A presente invenção é particularmente proveitosa por acomodar o uso de qualquer um dos tipos de matéria-prima representados na Tabela 3, independente das diferenças de conteúdo dos ácidos graxos.

Em certas concretizações, é útil que a biomassa lipídica passe por um ou mais passos processuais antes de iniciar o processo de produção de combustível descrito abaixo. Tais passos processuais adicionais podem ser diretamente incluídos no processo da invenção (ou seja, poderiam ser inseridos em um processo contínuo descrito aqui imediatamente antes do passo de hidrólise). Em outras concretizações, pode ocorrer

processamento adicional da biomassa separadamente do processo da presente invenção.

Em uma concretização, é útil liberar a biomassa lipídica, particularmente quando é composta por um óleo vegetal, como óleo de soja. As substâncias de mucilagem nos óleos de planta consistem principalmente de misturas de fosfatídeos, com a quantidade e composição sendo dependentes do tipo de óleo de semente e do método de obtenção do óleo. A grande maioria de fosfatídeos pode ser separada das suas soluções micelares através da hidratação e usada para obter lecitina. Esse processo é chamado degumação molhada. Uma pequena porção de fosfatídeos não é hidratizável e permanece no óleo. A natureza química desses "fosfatídeos não-hidratizáveis" (NHP, do inglês *non-hydratizable phosphatides*) não é completamente clara, no entanto, estudos mostraram que consistem de sais de cálcio e magnésio de ácidos fosfatídeos em uma proporção de mais de 50% (veja Hermann Pardun, *Die Pflanzenlecithine* [plantas lecitinas], Verlag für chem. Industrie H. Ziolkowsky KG, Augsburg, 1988, página 181). A meta dos processos técnicos convencionais de degumação é remover os fosfatídeos não-hidratizáveis do óleo o máximo possível.

Exemplos de processos de degumação incluem o "Processo de superdegumação" e o processo "Unidegumação" da empresa Unilever, o "Processo de degumação total (TOP, do inglês *Total Degumming Process*) da Vandemoortele Company, o "Processo Alcon" da empresa Lurgi e o "Processo UF" da empresa Krupp Maschinentechnik GmbH. Em muitas instâncias, a degumação aquosa tradicional para remover fosfatídeos hidratizáveis é integrada a esses processos ou os precede. A degumação pode ser composta particularmente de um estágio de tratamento de

ácido (por exemplo, usando ácido fosfórico ou cítrico) e um estágio de tratamento com água quente seguido por remoção contínua da goma hidratada em uma super centrífuga de degumação. Veja, por exemplo, U.S. Pat. No. 4,698,185, que está incorporada pela referência que aqui se encontra. A degumação também pode ocorrer por processos enzimáticos, conforme descrito na U.S. Patente No. 6,001,640, que está incorporada pela referência que aqui se encontra.

Hidrólise de biomassa lipídica

A biomassa lipídica usada no processo da invenção é submetida primeiramente a um processo de conversão hidrolítica para formar ácidos graxos livres. A biomassa lipídica usada na invenção, e particularmente gorduras animais, podem ter uma grande variação de pureza e qualidade. Além disso, muitas fontes de gorduras contêm água e são misturas de ácidos graxos, alcoóis graxos e ésteres de ácidos graxos. O processo da invenção considera a diversidade dos estoques de combustível de biomassa lipídica e trata essa variação na composição e na qualidade da gordura usando um primeiro estágio de processo de separação de gordura para produzir ácidos graxos de alta qualidade, que então constituem o suprimento principal para os estágios seguintes. Esse primeiro estágio de processo de separação de trouxe benefícios por produzir simultaneamente uma fonte de combustível para conduzir o processo geral da invenção. Como descrito abaixo, o glicerol produzido no passo de hidrólise pode ser recuperado e usado como fonte de aquecimento combustível. O fluxograma da FIG. 2 ilustra a remoção de glicerol deste passo e a transferência para um

queimador de glicerol, que oferecer o calor necessário para ao menos parcialmente conduzir as reações da invenção.

Processos de separação de gordura foram descritos na arte e estão bem estabelecidos na indústria de ácidos graxos. Veja Sonntag, N.O.V., "Fat Splitting (Separação de gordura), *J. AOCS* 56:A729-A732 (1979), que está incorporado aqui em sua integridade. Exemplos de processos de separação de gordura incluem o seguinte: a) o processo Twitchell desenvolvido em 1898, que envolve ebulição atmosférica da gordura na presença de vários reagentes; b) separação com autoclave a pressão média com um catalisador, como o ZnO; c) separação a baixa pressão na presença de um catalisador usando vapor superaquecido para interagir com o óleo em um reator tipo tubo; d) separação de corrente contrária não-catalizada a alta pressão; e e) separação enzimática de gordura. Mais recentemente, estudos demonstraram a separação de gordura com hidrólise da água usando temperaturas em torno de 250°C e água no estado subcrítico em pressões de 5 a 20 MPa e tempos de reação de aproximadamente 20 minutos. Veja Kusdiana, D. e Saka, S. "Efeito catalítico de material reator na transesterificação de óleo vegetal" (*Catalytic effect of metal reactor in transesterification of vegetable oil*), *J. AOCS* 81:103-104 (2004), que está incorporada aqui por referência. Este processo subcrítico pode ser executado tanto em modo lote ou em um reator contínuo, mas grandes quantidades de excesso de água são normalmente exigidas para concluir a reação reversível de hidrólise. Para óleos, como óleo de semente de colza, a proporção molar de água-óleo pode ser de até aproximadamente 217:1 (uma proporção de volume de aproximadamente 4:1). A fase

aquosa e os ácidos graxos saem em forma líquida e podem ser separados.

Em uma concretização particular, o processo contínuo, a alta pressão e não-catalizado de separação de corrente contrária é usado empregando uma torre ou coluna de reação. Este processo de separação de gordura se caracteriza particularmente pelas altas temperaturas e pressões e remoção contínua do glicerol liberado com um fluxo de água. Este processo é particularmente eficiente e barato para produções em larga escala de ácidos graxos saturados a partir de gorduras e óleos.

A separação de corrente contrária é particularmente proveitosa de modo que é possível aproximar-se da reação completa sem o uso de quantidades excessivas de água. Para alcançar esse resultado, é útil manter um tempo de residência no reator de aproximadamente 1 a 4 horas, aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,5 horas ou aproximadamente 2 horas à temperatura da reação. Devido ao tempo de residência, é possível usar as temperaturas da reação no extremo mais baixo da escala de temperatura escolhida. Por exemplo, em certas concretizações, a separação de contra corrente pode ser executada em uma temperatura de aproximadamente 240° C a aproximadamente 260° C, aproximadamente 245° C e aproximadamente 255° C ou aproximadamente 250° C.

Em certas concretizações, é possível executar a hidrólise em um modo quase-lote. Tais concretizações são úteis de forma que o tempo de residência no reator pode ser grandemente reduzido. Preferencialmente, tais concretizações são executadas em temperaturas de reação no extremo mais elevado da escala de temperatura escolhida. Por exemplo, em certas

concretizações, a hidrólise quase-lote ser executada em uma temperatura de aproximadamente 270° C a aproximadamente 290° C, aproximadamente 275° C e aproximadamente 285° C ou aproximadamente 280° C. Sob tais condições, o tempo de reação pode ser reduzido para menos de aproximadamente 1 hora, menos de aproximadamente 45 minutos ou menos de aproximadamente 30 minutos. Preferencialmente, o tempo de reação é de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 30 minutos, aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 20 minutos ou aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 15 minutos.

Ao usar o processo quase-lote, é útil usar uma proporção de volume água-óleo que seja um pouco maior que o exigido no processo de corrente contrária. No processo quase-lote, é útil que a proporção seja aproximadamente 3:1 ou 1,5:1, aproximadamente 2,5:1 para aproximadamente 2:1 ou aproximadamente 2,3:1 v/v (água:óleo). No processo de corrente contrária, no entanto, a proporção água-óleo é, de preferência, menor que aproximadamente 1,5:1, melhor que seja 1,25:1 e melhor ainda que seja menor ou igual a 1:1 v/v (água:óleo).

Também é possível, de acordo com a invenção, combinar os métodos acima para obter um processo aprimorado. Por exemplo, a reação pode ser executada em um processo contínuo e de corrente contrária a uma temperatura mais comumente usada no processo quase-lote (por exemplo, aproximadamente 280° C). Em tal concretização, é possível oferecer um processamento contínuo com um tempo de residência da ordem de aproximadamente 10 minutos para aproximadamente 20 minutos, de preferência aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos.

Em uma concretização, a gordura é introduzida por um anel pulverizador do fundo da coluna do reator com uma bomba de

fornecimento de alta pressão. A água é introduzida próximo ao todo da coluna e a taxa de fluxo de massa da água é, de preferência, entre aproximadamente 25% até aproximadamente 75% da taxa do fluxo de massa da gordura sendo introduzida no fundo da coluna. Ainda melhor, a taxa do fluxo de água é aproximadamente 30% para 60% ou aproximadamente 40% para aproximadamente 50% da taxa de fluxo da massa da gordura. As taxas reais de fluxo de massa podem ser determinadas pelo volume do reator de modo que o tempo de residência da gordura seja da ordem de 2 a 3 horas.

Quando a hidrólise procede em um processo contínuo (por exemplo, fluxo de corrente contrária), é proveitoso que o reator tenha um sensor para detectar o nível da interface entre os volumes de óleo e de água/glicerina. Por exemplo, o sensor pode ser uma sonda de impedância posicionada na interface e útil para detectar uma mudança na impedância se o nível da interface se mover de modo que a sonda esteja água em vez do óleo/gordura (e vice-versa). Se o nível da interface aumentar de modo que a sonda esteja na água, a impedância tenderá a cair para um valor muito mais baixo e isso gera um sinal de controle de que o sistema precisa para permitir que mais água/glicerina da mistura saia do reator enquanto retém as FFAs. Isso pode ser alcançado, em certas concretizações, tendo duas válvulas de alívio de pressão: uma para as FFAs e outra para a mistura de água/glicerina. Essas válvulas de alívio de pressão podem ser instaladas em séries de válvulas liga/desliga controladas pelo sensor de sinal da interface de modo que mantenha o nível desejado da interface no reator durante o influxo (bombeamento) contínuo de óleo/gordura e água reagente. Isso permite a manutenção de controle direto das proporções do fluxo de massa

sem exigir controle preciso e direto das proporções do fluxo de massa por longos períodos de tempo.

A gordura se eleva pela seção quente de coleção de glicerol-água no fundo da coluna e passa pela interface de óleo-água para a fase contínua, a camada de óleo na qual ocorre a hidrólise. A injeção direta de vapor a alta pressão aquece rapidamente a mistura da reação para a temperatura desejada. Em certas concretizações, a hidrólise ocorre em uma temperatura de aproximadamente 220° C até aproximadamente 300° C. Por exemplo, em certas concretizações, a separação de contra corrente pode ser executada em uma temperatura de aproximadamente 240° C a aproximadamente 260° C, aproximadamente 245° C e aproximadamente 255° C ou aproximadamente 250° C até aproximadamente 270° C. Em uma concretização, a temperatura é elevada até aproximadamente 260° C.

O aquecimento do reator de hidrólise pode ser através de qualquer método funcional. Em certas concretizações, o aquecimento pode ser através de indução eletromagnética do vaso do reator. Em certas concretizações, água pré-aquecida pode ser injetada próximo da temperatura de reação no vaso. Em uma concretização específica, é possível pré-aquecer a água para uma pressão de saturação pouco acima da pressão de operação do vaso de hidrólise, o que pode induzir produção de vapor ao entrar no vaso da reação. Em concretizações específicas, o suprimento de produtos da reação entrando no vaso da reação também é aquecido para evitar baixar artificialmente a temperatura do processo do reator de hidrólise. Por exemplo, as linhas de fornecimento para os reagentes (particularmente as seções da linha que são estão imediatamente antes da entrada do

reator de hidrólise) podem ser enroladas pelo exterior do reator de hidrólise, mas dentro do cobertor de isolamento do reator.

Preferencialmente, a pressão da coluna do reator é grande o bastante para impedir que a água no reator vaporize. Portanto, em qualquer temperatura dada durante a execução da hidrólise, a pressão mínima monitora a linha P-T para manter a água entre o ponto triplo e o ponto crítico. Em qualquer temperatura dada, a pressão pode ser maior que esse mínimo, desde que a pressão não exceda as limitações do reator. Portanto, a pressão do reator durante a hidrólise é preferencialmente mantida maior que a pressão de vapor para manter a água em fase líquida. Por exemplo, quando a temperatura do reator está em aproximadamente 260° C, a pressão necessária para manter a água em estado líquido é aproximadamente 700 PSIA (4.8 MPa). Logo, em certas concretizações, a pressão do reator durante a hidrólise é mantida no intervalo de aproximadamente 0.5 Mpa a aproximadamente 20 MPa, aproximadamente 1 MPa a aproximadamente 15 MPa, aproximadamente 2 MPa a aproximadamente 10 MPa ou aproximadamente 4 MPa a aproximadamente 8 MPa.

O processo da invenção separa gorduras com 98-99% de eficiência com pouca ou nenhuma descoloração dos ácidos graxos e um uso eficiente do vapor. Os ácidos graxos vindos do topo da torre de reação podem ser injetados diretamente no estágio dois depois dos ajustes de pressão/temperatura para satisfazer os requerimentos do processo de desoxigenação. Uma mistura de água e glicerol pode ser removida do fundo do reator. Enquanto outros processos podem produzir glicerol como um subproduto, simplesmente remova-o como uma impureza indesejável. O processo

da presente invenção utiliza o glicerol produzido como um produto importante na reação que serve para aumentar grandemente a eficiência geral do processo. A importância do glicerol produzido está descrita abaixo.

Em concretizações preferidas, gorduras e suprimentos de água são desgaseificados/desaerados antes de serem inseridos na torre de separação. A remoção do oxigênio é particularmente desejável para prevenir reações colaterais indesejadas durante o processo inventivo. A desaeração pode ser executada de acordo com qualquer método apropriado. Por exemplo, a desaeração pode ser alcançada pela aplicação de um vácuo por um período de tempo suficiente para remover o oxigênio dos reagentes. A desaeração pode ainda incluir circulação do líquido para ser desaerado para expor todas as suas camadas e possibilitar que os gases presos ultrapassem a tensão da superfície e escapem do líquido. Em concretizações específicas, como quando a biomassa lipídica é composta altamente por materiais saturados, como sebo de carne bovina, a desaeração é preferencialmente realizada depois de pré-aquecer o material para manter um estado líquido. A desaeração é preferencialmente executada antes das bombas de injeção de hidrólise.

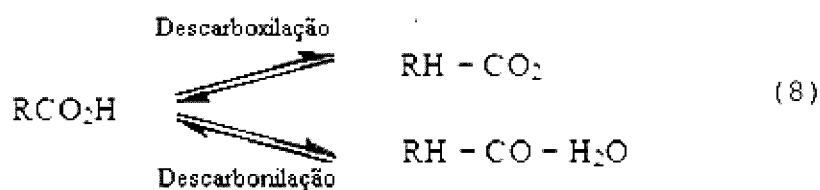
A capacidade de converter biomassa lipídica para ácidos graxos livres através de um passo inicial de hidrólise está ilustrada na FIG 3. Em uma concretização, o óleo canola virgem convertido para FFAs sendo aquecido na presença de água para uma temperatura de aproximadamente 260° C a uma pressão de aproximadamente 5 MPa. A taxa de conversão FFA foi 100%, com os produtos significantes da conversão sendo o ácido oleico (C₁₈) e o ácido palmítico (C₁₆).

Desoxigenação catalítica de FFAs

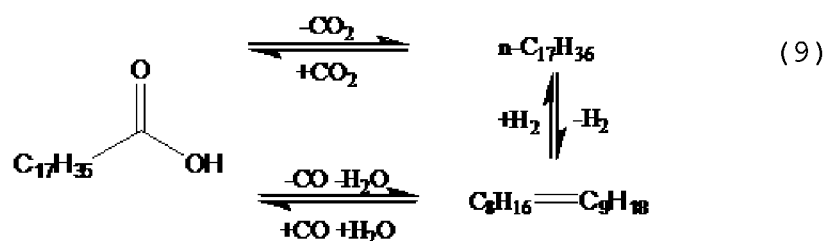
Após a conversão da biomassa lipídica para ácidos graxos livres, as FFAs são convertidas para querosenes de cadeia linear (por exemplo, *n*-alcenos) através de um processo de redução. Este passo pode ser executado na fase gasosa (por exemplo, usando um catalisador de autoclave de mistura com um catalisador de mistura fraca/dispersão).

Apesar de os processos de redução terem sido realizados anteriormente, a presente invenção reconhece que os processos de redução catalítica são necessários para oferecer confiança, desoxigenação constante das FFAs produzidas no passo um do processo inventivo para oferecer um fluxo constante de *n*-alcenos para o passo final do processo inventivo. Sendo assim, o processo de redução de acordo com a invenção geralmente compreende conectar as FFAs com um catalisador apropriado. Em uma concretização, as FFAs podem ser passadas através de um catalisador fixo, como o paládio no carbono (Pd/C). Em outra concretização, as FFAs podem ser combinadas com uma mistura fraca de Pd/C em uma autoclave de mistura usando solvente.

A desoxigenação geralmente é compreendida por ser uma reação química resultando na remoção de oxigênio. Na presente invenção, a desoxigenação de FFAs é uma reação reversível que pode ser executada em qualquer um dos dois mecanismos, que são mostrados abaixo na Fórmula (8), onde R é uma cadeia de hidrocarboneto.



Enquanto tanto a descarboxilação como a descarbonilação serão executadas em um catalisador Pd/C, a série de reações principal da descarboxilação e a taxa de descarboxilação geralmente são ao menos uma ordem de magnitude mais rápida do que a da descarbonilação. Quando o produto de reação do *n*-alcano da reação de desoxigenação é usado como solvente da reação (que está descrito melhor abaixo) e a reação da desoxigenação é realizada sob hidrogênio, a série de reações da descarbonilação é mais significativa, pois não é retardada devido à reversibilidade microscópica. É notório, no entanto, que a descarboxilação do ácido esteárico é muito mais lenta em solvente heptadecano com 10% H₂ atm. A reação é direcionada ao produto da reação com borribo constante de 10% H₂, o que elimina o CO₂ formado no reator. Isso está ilustrado na Fórmula (9) e também está melhor descrito abaixo. A taxa de descarboxilação é retardada em heptadecano devido às limitações de equilíbrio, como visto no esquema. A série de reações da descarbonilação não é afetada pela mudança do solvente, pois tanto o CO como o heptadecano são mantidos em concentrações baixas para que sejam mínimas as reações de descarbonilação.



De acordo com a presente invenção, esta série de reações do "passo 2" pode ser chamada genericamente de reação de redução ou reação de desoxigenação. Ambos os termos são para

englobar tanto a reação de descarboxilação e a reação de descarbonilação. Como a descarboxilação é série mais importante de reações, particularmente ao usar catalisadores preferidos, a discussão relacionada à conversão de FFAs para *n*-alcanos pode ser especialmente descrita nos termos da reação de descarboxilação. No entanto, a invenção não deve ser considerada como limitada à descarboxilação. Pelo contrário, um mecanismo de descarbonilação está completamente abrangido pela invenção, particularmente em concretizações nas quais o produto *n*-alcano é reciclado como solvente da reação.

Apesar de a descarboxilação poder ser alcançada através da aplicação de calor elevado na presença de um solvente em ebulição alta, tal descarboxilação térmica é ineficaz para a reação completa e consistente de FFAs para os seus *n*-alcanos correspondentes. Em comparação, no entanto, a descarboxilação catalítica, de acordo com a presente invenção, oferece seletividade muito boa e uma taxa de conversão de quase 100%. Em concretizações específicas, a descarboxilação catalítica tem uma taxa de conversão para o *n*-alcano correspondente de aproximadamente 70%, ao menos aproximadamente 75%, ao menos aproximadamente 80%, ao menos aproximadamente 85%, ao menos aproximadamente 90%, ao menos aproximadamente 92%, ao menos aproximadamente 95%, ao menos aproximadamente 96%, ao menos aproximadamente 97% ou ao menos aproximadamente 99%.

A capacidade para chegar à conclusão da conversão está particularmente ilustrada na FIG. 5, que mostra os resultados de uma avaliação de descarboxilação catalisada versus não-catalisada. Especialmente, o ácido esteárico foi descarboxilado em heptadecano em um reator de autoclave de

mistura de 50 mL continuamente usando dodecano como solvente sob condições catalíticas ou não-catalíticas. Em ambos os testes, o ácido esteárico foi aquecido para 300° C a pressão de 1,5 MPa para variar os tempos de residência. Nenhum catalisador foi usado no primeiro teste. Foi usado um catalisador de 5% Pd/C no segundo teste.

Como mostrado na FIG. 5, o gráfico superior mostra uma taxa pequena de conversão de ácido esteárico para heptadecano com uma grande quantidade residual de ácido esteárico remanescente. Em particular, o gráfico da descarboxilação não-catalisada é mostrado em aumento de 100X para que gráfico de conversão seja significativo visualmente (ou seja, mostrando uma abundância de heptadecano de aproximadamente 40.000). Em contraste, o gráfico inferior mostra uma conversão de quase 100% de ácido esteárico para heptadecano. Observe que o gráfico de descarboxilação catalisada é mostrado em aumento de 1X e abundância de heptadecano na reação catalisada está em excesso de 4.000.000 (ou seja, conversão mais de 100 vezes maior do que a reação não-catalisada). Portanto, a FIG. 5 claramente ilustra os resultados superiores obtidos usando descarboxilação catalítica em oposição à descarboxilação apenas.

A descarboxilação de ácidos carboxílicos foi anunciada pela primeira vez por (*Chemische Berichte* 115: 225-229, 1982) usando catálise de gás-sólido (heterogênea) em vez dos apoiados catalisadores de paládio e níquel na presença de hidrogênio. O paládio era preferido em relação ao níquel para ácidos carboxílicos de cadeia linear. O ácido de maior cadeia linear investigado por Maier et al. Foi o ácido octanoico (C₈). De acordo com a presente invenção, no entanto, é possível

descarboxilar com sucesso uma cadeia maior de ácido carboxílico (por exemplo, compostos C₁₈, ácido esteárico ou compostos ainda maiores) na fase gasosa. Tal descarboxilação na fase gasosa geralmente engloba vaporização da matéria-prima lipídica. Por exemplo, em uma concretização usando matéria-prima composta por ácido esteárico, é necessário aquecer a uma temperatura de aproximadamente 361° C (o ponto de ebulição do ácido esteárico).

A desoxigenação catalítica em fase gasosa pode ser executada injetando as FFAs do passo de hidrólise em um vaso adequado de reator no fluído de comunicação com uma câmara de catalisador e aquecendo a uma temperatura adequada para vaporizar as FFAs. As FFAs vaporizadas se movem pela câmara do catalisador onde é obtida a conversão na ordem de 100% para o *n*-alcano correspondente. O produto pode então prosseguir pela área de resfriamento para condensação dos *n*-alcanos. Em certas concretizações, pode ser útil purificar o sistema com H₂ para remover o oxigênio antes de aquecer para a temperatura de vaporização da FFA.

Os resultados da descarboxilação de ácido esteárico em fase gasosa de acordo com uma concretização da presente invenção estão ilustrados da FIG. 6 até a FIG. 8. Especialmente, o ácido esteárico foi aquecido para uma temperatura de ao menos 361° C na presença de um catalisador de 5% de Pd/C par alcançar a descarboxilação em fase gasosa. Como mostrado na FIG. 6, o produto desejado, *n*-heptadecano, foi formado como o produto maior de reação. Acredita-se que as pequenas quantidades de hexadecano e pentadecano formadas surgem das impurezas presentes no material de início, o que

ilustra ainda mais a capacidade de efetivamente formar *n*-alcanos no passo de descarboxilação da invenção.

Em outra concretização, o ácido esteárico foi aquecido novamente para uma temperatura de ao menos 361° C na presença de um catalisador de 5% de Pd/C para alcançar a descarboxilação em fase gasosa. Como mostrado na FIG. 7, o produto desejado, *n*-heptadecano, foi formado novamente. A descarboxilação em fase gasosa neste caso também efetuou craqueamento, ciclização e aromatização. O pico mais elevado na FIG. 7 (mostrado no momento 24.05) pertence a um grupo de derivados de benzeno e o espectrômetro de massa (MS, do inglês *mass-spectrometer*) corresponde desse topo está mostrado na FIG. 8. O pequeno pico em 77 indica o íon benzeno, com o peso molecular do benzeno sendo aproximadamente 78 da. A capacidade de efetuar essas reações posteriores pode ser particularmente útil dependendo do tipo de combustível desejado para a produção. Por exemplo, como o combustível de jato normalmente contém aproximadamente 20% de componentes aromáticos, tal reação pode ser útil para formar um fluxo de produto que seja especificamente designado para produção de combustível de jato. Isso poderia reduzir a quantidade de reações posteriores necessárias no passo de reforma da presente invenção para obter o produto combustível desejado. Além do ácido esteárico, a descarboxilação em fase gasosa de acordo com a presente invenção se mostrou eficaz em outros ácidos C₁₈, tais como ácido oleico e linoleico.

A desoxigenação em fase líquida também é eficaz de acordo com a presente invenção. Por exemplo, a FIG. 9 é um cromatograma GC/MS do produto de reação de descarboxilação de ácido esteárico executada usando um reator de autoclave de mistura de 50 mL. O ácido esteárico em um solvente dodecano

foi aquecido a aproximadamente 300° C enquanto conectado a um catalisador de 5% de Pd/C. Como visto na FIG. 9, o heptadecano é formado como o produtor maior da reação. Como também visto na FIG. 9, o solvente dodecano também está presente na reação do produto. Portanto, quando um solvente normal é usado, é necessário isolar o produto da reação do solvente de introduzi-lo no passo três do processo inventivo.

Snåre, et al. (*Industrial Engineering Chemistry Research* 45(16): 5708-5715, 2006) investigou a desoxigenação do ácido esteárico como um processo alternativo para a produção de biodiesel a partir de FFAs usando um processo de lote em fase líquida com dodecano como solvente (necessitando de uma proporção solvente - FFA de 19:1). Como mostrado acima, era necessário um processo de separação para recuperar os produtos e remover o solvente. De acordo com a presente invenção, no entanto, é possível executar a descarboxilação em fase líquida do ácido esteárico no heptadecano, que é o produto da descarboxilação do ácido esteárico. Logo, em certas concretizações, a presente invenção prepara a descarboxilação catalítica em fase líquida de um FFA de cadeia longa em seu *n*-alcano correspondente enquanto recicla uma porção do produto de reação como solvente. Empregar o produto da reação como solvente aumenta grandemente a eficiência termodinâmica, pois a necessidade de aquecer um fluxo de solvente separado é eliminada. Isso é ainda mais proveitoso porque elimina a necessidade um processo de separação adicional, pois o produto e o solvente são os mesmos. Portanto, a natureza contínua do processo inventivo é conservada reciclando uma porção do fluxo de reação de descarboxilação como solvente de descarboxilação em uma reação em fase líquida.

Como apontado anteriormente, a desoxigenação é um processo reversível e pode haver limitações de equilíbrio nas reações de descarboxilação e/ou na descarbonilação que estiverem ocorrendo. Por exemplo, ao usar um produto de reação de n-alcano como solvente da reação, a desoxigenação pode ser retardada tanto em séries de reações de descarboxilação como descarbonilação. Sendo assim, em certas concretizações, é proveitoso incluir um passo de purificação para facilitar a reação. Por exemplo, a remoção de CO_2 (um produto de descarboxilação) pode ser útil para prover equilíbrio entre os reagentes, como ilustrado na Fórmula (8).

Como a descarboxilação é a série de reações dominante sobre um catalisador Pd/C, geralmente não se precisa se hidrogênio para a reação. Todavia, em concretizações específicas, pode ser particularmente útil introduzir hidrogênio na reação. A Tabela 4 abaixo mostra os resultados de uma avaliação da descarboxilação em fase líquida de FFAs C saturadas e insaturadas C_{18} usando um catalisador Pd/C na presença e na falta de H_2 . Como visto na Tabela 4, a descarboxilação de FFAs insaturadas, como ácido oleico, somente procede para nível significativo na presença de H_2 . Nessa avaliação, a descarboxilação foi executada a uma temperatura de 300°C e uma pressão de 15 atm usando 1,6 g de cada reagente e 350 mg de catalisador Pd/C. Os cinco primeiros testes foram executados usando 23 g de solvente de dodecano. O teste final com ácido esteárico foi executado usando 23,6 g de heptadecano como solvente. Portanto, a presente invenção é ainda mais proveitosa de modo que os parâmetros de reação de descarboxilação possam ser aprimorados, como inclusão ou exclusão de H_2 , dependendo da composição da matéria-prima e do

produto final desejado. Além disso, o aspecto útil de usar produto de descarboxilação como solvente de descarboxilação (Teste 6 na Tabela 4) não afeta negativamente a conversão da FFA para o seu *n*-alcano correspondente. Ademais, a presente invenção é ainda mais proveitosa, como ilustrado na FIG. 2, de modo que uma porção de H₂ usada neste passo de descarboxilação possa ser oferecida como fluxo de resíduo reciclado do passo de forma descrito no detalhe abaixo.

Tabela 4

Número do teste	Reagente FFA	Atmosfera de reação	Conversão do reagente (%)	Produção de heptadecano (massa %)	Produção de outros C ₁₇ (massa %)
1	Esteárico	He	92	76	16
2	Esteárico	10% H ₂	100	100	0
3	Oleico	He	12	1	7
4	Oleico	10% H ₂	100	100	0
5	Linoleico	10% H ₂	100	100	0
6	Esteárico	10% H ₂	100	100	0

A cinética da desoxigenação do ácido esteárico e do ácido oleico em H₂ são muito similares, como mostrado na FIG. 10, com conversão completa da FFA ocorrendo em aproximadamente 30 minutos e oferecendo essencialmente 100% de produção de *n*-heptadecano. Os resultados das reações de descarboxilação dos ácidos esteáricos e oleicos em 10% H₂ e solvente dodecano a 300° C em catalisador Pd/C de 5% para tempos diferentes de reação estão mostrados especificamente na FIG. 10. Estão sendo mostradas a conversão de ácido oleico (Δ), a produção de heptadecano de ácido oleico (□), produção de heptadecano de ácido esteárico (o) e resultado de ácido oleico com ½ catalisador (◇).

Os resultados mostrados na FIG. 10 indicam que o ácido oleico primeiro é hidrogenado para ácido esteárico antes da descarboxilação em *n*-heptadecano. Isso é mostrado abaixo na Fórmula (10).



Outros processos conhecidos que pretendem formar os combustíveis dependem grandemente do uso de H_2 como reagente, particularmente no processo de hidrotratamento, para conseguir a remoção do oxigênio. A presente invenção, no entanto, não é tão limitada. Pelo contrário, como apontado acima, a desoxigenação de acordo com o presente processo é obtida cataliticamente e a quantidade de H_2 usado geralmente é uma função da matéria-prima de biomassa lipídica.

Por exemplo, ao usar materiais altamente saturados, o H_2 pode ser alterado para um estado praticamente não-reativo, sendo usado principalmente como material de purificação, como descrito acima em relação à desoxigenação catalítica em fase gasosa.

Ao usar uma matéria-prima menos saturada (ou seja, menos olefínica), pode-se usar H_2 adicional para estimular a produção de *n*-alcanos.

Enquanto o Pd/C é preferido como catalisador de descarboxilação de FFA eficaz, o uso de outros catalisadores não está excluído da invenção. Pelo contrário, qualquer catalisador eficaz para facilitar a descarboxilação de FFA pode ser usado como um catalisador na presente invenção. Em particular, qualquer metal nobre pode ser usado, particularmente a platina e o paládio. Além disso,

catalisadores bimetálicos também podem ser usados de acordo com a invenção e podem ter a fórmula M_N-X , onde M_N é um metal nobre e X é um metal complementar, que pode incluir outros metais nobres ou metais de transição. Ademais, suporta outros além do carbono que podem ser usados de acordo com a invenção. Os exemplos sem limite de suportes proveitosos de acordo com a invenção além do carbono inclui silicato, como também qualquer outro material do tipo suporte que, preferencialmente, é não-acídica e substancialmente ou completamente inerte (ou seja, tem pouca nenhuma função catalítica). Exemplos não limitadores de mais catalisadores que poderiam ser usados de acordo com a invenção incluem os catalisadores metais Ni, Ni/Mo, Ru, Pd, Pt, Ir, Os, e Rh.

A presente invenção é particularmente diferenciável de métodos conhecidos que dependem de descarboxilação térmica, o que exige temperaturas acima de 400° C para obter a descarboxilação apreciável. Pode-se precisar de temperaturas ainda maiores (por exemplo, acima de 500° C) para obter níveis úteis de descarboxilação. A presente invenção, no entanto, beneficia-se da natureza catalítica da desoxigenação. Particularmente, é possível proceder com temperaturas de reação significativamente mais baixas e mesmo assim obter uma desoxigenação excelente (como mostrado na referência à FIG. 5 acima). Em certas concretizações, ao executar desoxigenação em uma reação em fase líquida, as FFAs da hidrólise do passo um são aquecidas para uma temperatura de até aproximadamente 325° C. Em outras concretizações, as FFAs são aquecidas, na presença de um catalisador adequado, para uma temperatura no intervalo de aproximadamente 200° C até aproximadamente 320° C, aproximadamente 250° C até aproximadamente 320° C,

aproximadamente 270° C até aproximadamente 320° C ou aproximadamente 290° C até aproximadamente 310° C. A pressão da reação pode estar no intervalo de aproximadamente 400 kPa até aproximadamente 800 kPa, de preferência de aproximadamente 500 kPa até aproximadamente 700 kPa.

Como particularmente ilustrado em relação à FIG. 5, a descarboxilação ocorre a 300° C em fase líquida sob condições nas quais não há reação térmica na falta de um catalisador. Além disso, a seletividade da reação para *n*-alcanos é muito alta no processo catalítico da presente invenção. Por exemplo, em certas concretizações, a desoxigenação catalítica ocorre de um modo que mais de 90% dos produtos da reação de hidrocarbonetos sejam *n*-alcanos. Em outras concretizações, a desoxigenação ocorre de modo que mais de 92%, mais de 95%, mais de 97% ou mais de 98% dos produtos da reação de hidrocarboneto sejam *n*-alcanos. Tal seletividade não é vista nas reações de descarboxilação térmica.

Em certas concretizações, a desoxigenação catalítica pode ser descrita como sendo executada a uma temperatura na qual não é substancialmente processada apenas por ação térmica. Em outras palavras, as condições de reação catalítica são tais que, na falta de um catalisador, o processo resultaria em menos de 50% por conversão de massa das FFAs para o seu produto de reação *n*-alceno.

O maior custo de uma energia única no processo da invenção é o custo de aquecer o solvente à temperatura da reação. Sendo assim, em concretizações preferidas, o processo inventivo pode ser aprimorado para minimizar ou eliminar o uso de um solvente adicional no processo de reação. Em uma concretização particular, a reação pode ser processada em *n*-alceno líquido

(sem solvente adicional) que é reciclado do processo de reação. Em tal concretização, o catalisador pode ser usado em uma mistura fraca/dispersão com as FFAs. Além disso, como a descarboxilação está ocorrendo cataliticamente e não depende apenas da temperatura, precisa-se de menos calor para manter o calor mais baixo no processo usado no processo de descarboxilação catalítica.

Os benefícios da descarboxilação catalítica de acordo com a presente invenção são particularmente vistos na fase líquida da reação usando *n*-alcano reciclado como o solvente da reação. Como apontado acima, a descarboxilação térmica tradicional normalmente é executada em fase líquida usando um solvente hidrocarboneto, como o dodecano. Tal esquema de reação não seria normalmente considerado de forma geral como sendo combinado com um processo de desoxigenação catalítica. Por exemplo, se uma pessoa habilidosa simplesmente tentasse introduzir um catalisador em um esquema de descarboxilação térmica, o processo geral seria atrasado pelo requisito adicionado para separar o produto *n*-alcano do solvente e também do catalisador. Na presente invenção, no entanto, essas dificuldades foram superadas. Por exemplo, em certas concretizações, é possível usar uma mistura fraca/dispersão catalisadora com um solvente que seja produto reciclado da reação da descarboxilação de *n*-alcano.

Em outras concretizações, a reação pode ser executada em uma autoclave contínua de mistura com reciclagem dos componentes da reação. Além disso, os reatores fixos em fase gasosa, como também reatores de mistura fraca em fase líquida, podem ser usados. Certamente, esses são meramente representantes dos tipos de reatores e não é a intenção limitar

o escopo da invenção. Um exemplo de um método de desoxigenação catalítica heterogênea está divulgado em Snare et al., *I. & E. Chem. Res.* 45(16) 5708-5715 (2006), que está incorporado aqui pela referência em sua integridade.

Reforma de alcanos de cadeia longa

Após a formação dos *n*-alcanos, como descrito acima, os compostos resultantes podem ser reformados em compostos típicos do combustível que está sendo preparado. Por exemplo, a gasolina geralmente é uma mistura de compostos C₅-C₁₂ e o querosene normalmente é uma mistura de compostos C₁₂-C₁₅. Combustíveis de jato, que são baseados no querosene, são preparados através da reforma de *n*-alcanos para oferecer uma mistura de compostos que têm comprimentos de cadeia de carbono, estrutura de cadeia e proporção de compostos (por exemplo, a mistura descrita na Tabela 1) pré-definidos. Da mesma forma, o diesel e a gasolina são misturas de compostos de hidrocarbonetos no comprimento de cadeia, estrutura de cadeia e proporção de compostos desejados. Sabendo essas composições desejadas, é possível estabelecer a(s) reação(ões) de reforma para formar os compostos que tenham os comprimentos de cadeia, as estruturas e as proporções de compostos necessários para ser considerado o tipo de combustível desejado (ou seja, ou um combustível de motor a jato, a diesel ou a gasolina).

Por exemplo, como notado anteriormente, combustíveis de jato geralmente são compostos por *n*-alcanos, isoalcanos, cíclicos e aromáticos nas proporções específicas. Combustíveis de motor a gasolina são compostos de proporções variantes de aromáticos, *n*-alcanos, isoalcanos, cíclicos e alcenos. Combustíveis de motor a diesel normalmente têm uma estrutura

menos complexa, exibindo peso molecular acima da média e um menor conteúdo aromático. Os padrões para as composições de combustível são conhecidos e é particularmente possível de acordo com a presente invenção preparar um combustível em especial para satisfazer a composição alvo específica, que pode ser baseada nos padrões de composição de combustível.

A reforma, de acordo com a invenção, pode geralmente englobar uma ou mais reações que alterem os *n*-alcanos mudando o comprimento da cadeia de carbono dos *n*-alcanos, mudando a sua estrutura (por exemplo, convertendo de uma cadeia linear para uma cadeia ramificada ou estrutura anelar) ou alterando os ligamentos intramoleculares dos *n*-alcanos (por exemplo, convertendo ligamentos únicos para ligamentos duplos). Por exemplo, o hidrocraqueamento pode ser usado para alterar o comprimento da cadeia de alcanos e a hidroisomerização pode ser usada para mudar a estrutura dos alcanos para formar um conteúdo especificado de cicloalcanos e isoalcanos no combustível preparado. Da mesma forma, a aromatização pode ser usada para alterar o ligamento intramolecular dos alcanos para produzir um conteúdo específico de compostos aromáticos no combustível preparado. Em certas concretizações, a reforma compreende dois ou mais processos catalíticos separados, cada um realizado usando parâmetros de reação diferentes (como tipo de catalisador, temperatura, pressão ou reagentes). O produto dos passos de reforma separados pode então ser misturado para obter a mistura necessária de compostos para formar a composição de combustível desejada.

Por exemplo, em uma concretização, o fluxo de *n*-alcano do passo de desoxigenação descrito acima é separado ao entrar no estágio de reforma. Parte do fluxo pode ser direcionada para

dois mais reatores separados estabelecidos para executar uma ou mais dentre hidroisomerização, hidrocraqueamento, aromatização e ciclização. Em tal concretização, cada reator estaria estabelecido de acordo com os parâmetros de reação exigidos (por exemplo, catalisadores, temperatura do reator e pressão do reator) para executar a reação desejada. Cada reator de reforma reformaria o fluxo de *n*-alcano no(s) composto(s) desejado(s) e produto da reação poderia ser retirado do reator. Os fluxos de reação de cada reator de reforma poderiam então ser combinados de modo que o produto combustível final seja formado tendo os compostos necessários na proporção necessária para ser considerado um tipo específico de combustível (por exemplo, combustível de motor a jato, a diesel ou a gasolina).

Por exemplo, em uma concretização (como no preparo de um combustível de jato ou de combustível de motor a gasolina), aproximadamente 10-15% do fluxo do *n*-alcano poderia ser desviado para reator de temperatura elevada para formar aromáticos e a porção remanescente do fluxo de *n*-alcano poderia ser direcionada em um reator HI/HC para formar os compostos necessários do comprimento da cadeia exigida (por exemplo, no intervalo C₅-C₁₂ para gasolina) e a estrutura correta (por exemplo, cicloalcanos e olefínicos). Os parâmetros de reação HI/HC, como aqui discutidos, poderiam variar com base na composição do combustível desejado para oferecer a proporção correta de alcanos, cicloalcanos e alcenos.

Em outras concretizações, no entanto, é possível preparar a composição final do combustível usando apenas um reator único de reforma. Por exemplo, em combustíveis, um combustível de motor a diesel, para o qual os aromáticos não são necessariamente exigidos, toda a reforma necessária poderia ser

executada em um único reator HI/HC usando os parâmetros de reação adequados, como aqui descritos.

Em mais outras concretizações, é proveitoso usar dois ou mais reatores reforma em série para obter a composição de combustível final desejada. Por exemplo, em uma concretização, os *n*-alcanos do passo de desoxigenação podem prosseguir para um reator catalítico carregando reações HI/HC. Ao menos uma porção dos produtos de HI/HC pode então prosseguir diretamente para um segundo reator catalítico para produzir aromáticos e cicloalcanos. Tal série de reator pode ser particularmente útil no nos processos de acordo com a invenção para o preparo de produto de biogasolina.

Como ilustrado pelo precedente, a presente invenção caracteriza-se particularmente pela sua ampla aplicabilidade no preparo de vários produtos combustíveis. Logo, a presente invenção é especialmente útil por causa de sua personalização, que surge do reconhecimento de uma série de processos que, quando executados em série, permitem ao usuário identificar um produto combustível desejado e então ajustar os parâmetros da reação conforme necessário para obter a produção do combustível desejado. Por exemplo, conforme aqui descrito, os parâmetros de reação do processo podem ser ajustados para favorecer a reforma de *n*-alcanos em compostos normais de hidrocarbonetos de um combustível desejado. A facilidade de formar compostos em comprimento de cadeia de carbono, estruturas de cadeia e proporções de compostos necessários para equacionar com um tipo específico de combustível pode, em parte, depender do comprimento da cadeia dos *n*-alcanos no processo de reforma. Portanto, para preparar um tipo específico de combustível, pode ser desejável que os *n*-alcanos no processo de reforma tenham

predominantemente de um comprimento de cadeia específico (por exemplo, predominantemente *n*-alcanos C₁₅-C₁₇). De acordo com a presente invenção, é possível personalizar o passo de desoxigenação para que os *n*-alcanos nele produzidos tenham predominantemente a variação de comprimento de cadeia desejada. Essa personalização do passo de desoxigenação pode ser facilitada ao executá-la em FFAs que já têm cadeias de hidrocarbonetos no comprimento desejado (por exemplo, uso de um FFA C₁₈, como o ácido esteárico, para preparar um alcano C₁₇, como um heptadecano). As FFAs desejadas podem ser fornecidas iniciando o processo com uma biomassa lipídica que seja rica nas FFAs desejadas (por exemplo, triglicerídeos com prolongamentos de ácidos graxos do comprimento de cadeia apropriado). Portanto, é claro que o processo inteiro da presente invenção pode ser personalizado para preparar um combustível específico. Por exemplo, se a meta é biogasolina, a biomassa lipídica pode ser escolhida por ser um material rico em triglicerídeos e passará por hidrólise para produzir FFAs que passarão por desoxigenação para produzir *n*-alcanos que podem ser reformados em uma combinação de compostos do comprimento de cadeia de carbono, estrutura de cadeia e proporção de compostos necessários para satisfazer os padrões para ser considerado um combustível de motor a gasolina. As mesmas considerações podem ser feitas para preparar um combustível que satisfaça os requisitos padrão para um combustível de motor a jato ou um combustível de motor a diesel.

Em certas concretizações, o processo da invenção pode ser descrito por incluir um passo de compostos de recuperação de hidrocarboneto. O dito passo de recuperação tem o objetivo de

abranjer quaisquer dos vários métodos aqui descritos para obter a combinação correta de compostos para produzir o produto combustível desejado. Por exemplo, em uma concretização, a reforma pode compreender usar reatores diferentes para formar isoalcanos, aromáticos e cicloalcanos e o passo de recuperação pode compreender a obtenção de isoalcanos, aromáticos e cicloalcanos de cada reator separado, incluindo opcionalmente *n*-alcanos e combinando todos os fluxos de produto de reforma na proporção *n*-alcanos:isoalcanos:aromáticos:cicloalcanos correta para ser o combustível desejado. Em outras concretizações, no entanto, como quando a reforma é executada usando reatores em série ou quando a reforma compreende o uso de um único reator, o passo de recuperação pode simplesmente compreender a coleta de um único fluxo de compostos de hidrocarboneto que já esteja na proporção *n*-alcanos:isoalcanos:aromáticos:cicloalcanos correta para ser o combustível desejado. Portanto, em concretizações diferentes, a recuperação pode exigir um passo específico de mistura de fluxo produto individual ou pode simplesmente exigir a recuperação de um fluxo que já esteja em forma de produto final.

Em várias concretizações da invenção, a reforma inclui o uso de catalisadores que são escolhidos com base no produto final desejado. Para hidrotratamento, prefere-se o Pt suportado e se prefere Pt-X bimetálicos ($X = \text{Ir}, \text{Re}, \text{Sn}$) suportados em uma alumina acídica (modificado por Cl) para desidrociclicização (aromatização). A medida desejada de HI/HC da mistura de *n*-alcano do passo de desoxigenação do processo da invenção pode depender do biocombustível alvo (biodiesel, biogasolina ou biocombustível de jato. Para um biodiesel, pode ser desejável um baixo nível de HI (por exemplo, formação de

compostos ramificados) para melhorar as propriedades de escoamento a frio do combustível. Ramificação extensiva, no entanto, não é desejável, pois reduzirá o índice de cetano. Para um biocombustível de jato, HI/HC moderado do suprimento de alcano $C_{15}-C_{17}$ pode ser útil para reduzir o número médio de carbono e melhorar as propriedades de escoamento a frio do combustível. Para a biogasolina, hidrocraqueamento extensivo de alcanos com várias ramificações pode ser útil para obter os alcanos C_4-C_8 ramificados desejados com elevado número de octano. Evita-se, no entanto, o over-cracking para alcanos leves ($<C_4$).

Um equilíbrio delicado entre as funções de metal e ácido determina o desempenho dos catalisadores de hidrotratamento. Na presente invenção, os catalisadores preparados a partir de óxidos amorfos (por exemplo, sílica-alumina, aluminossilicatos cristalinos (por exemplo, zeólitos) e silicoaluminofosfatos (por exemplo, SAPO 11) com várias cargas Pt de metal podem ser usados.

A hidroisomerização/hidrocraqueamento (HI/HC) dos n -alcanos geralmente compreende conectar os n -alcanos preparados no passo de redução com um catalisador sob condições apropriadas para formar os compostos desejados nas proporções desejadas e o processo de reforma pode ser particularmente executado usando um catalisador sólido monofuncional ou bifuncional. A reforma é particularmente útil, pois o processo pode ser direcionado para o preparo de compostos específicos dependendo do combustível produto final desejado. Em particular, os processos podem ser ajustados para oferecer a mistura desejada de isoalcanos, cicloalcanos e aromáticos normalmente presente em um tipo específico de combustível.

Geralmente, isso pode ser obtido através do controle dos seguintes parâmetros de processo: estrutura de composição do catalisador, temperatura da reação, pressão de reação, tempo de residência no reator e proporção de hidrogênio para *n*-alcanos. Por exemplo, tanto altas temperaturas como a pressão diminuída de hidrogênio favorecem a aromatização. O controle dos parâmetros e os seus efeitos estão descritos inteiramente abaixo. Geralmente, o hidrocrackeamento é favorecido usando mais catalisadores de ácido e maiores tempos de residência. As condições normais da reação podem compreender uma temperatura de aproximadamente 350° C a aproximadamente 380° C e uma pressão de aproximadamente 1 MPa a aproximadamente 10 MPa.

O passo de reforma da reação pode ser usado para preparar compostos de uma variedade de comprimentos de cadeia, geralmente dependendo do produto final desejado do conteúdo do material de início (a biomassa lipídica). Como notado anteriormente, as gorduras animais geralmente são compostas em sua maioria de ácidos graxos C₁₆ e C₁₈. Logo, a maioria dos *n*-alcanos resultantes do passo de redução descrito acima tem comprimentos de cadeia de carbono similar. Certamente, o conteúdo da biomassa lipídica pode ser personalizado para resultar na produção de *n*-alcanos que sejam particularmente receptivos à reforma para combustível tendo composições específicas. Geralmente, a mistura de *n*-alcanos introduzida no passo de reforma da invenção pode ser composta de hidrocarbonetos C₆-C₂₀. Em concretizações específicas, a mistura de *n*-alcanos introduzida no passo de reforma da invenção pode ser composta por hidrocarbonetos C₁₅-C₁₇.

Em uma concretização, a reforma é particularmente personalizada para formar o combustível de jato. Em tal concretização, a reforma pode ser personalizada para preparar uma mistura de combustível de jato composta principalmente por hidrocarbonetos C_9-C_{18} . Preferencialmente, a mistura é composta por hidrocarbonetos $C_{10}-C_{14}$ e particularmente de isoalcanos $C_{10}-C_{14}$. Em outras concretizações, o passo de reforma pode ser personalizado para favorecer a formação de comprimentos de cadeia de carbono de modo que seja possível obter as proporções específicas dos compostos. A composição do catalisador e as condições do reator podem ser ajustadas para favorecer produtos de hidrocraqueamento (compostos de baixo peso molecular) ou produtos de hidroisomerização (isômeros mais ramificados), particularmente isoalcanos $C_{10}-C_{14}$.

Em outra concretização, a reforma é particularmente personalizada para a formação de gasolina. Em tal concretização, a reforma pode ser personalizada para preparar uma mistura de compostos composta principalmente por hidrocarbonetos C_7-C_{11} . Preferencialmente, a mistura é aprimorada para abranger a maioria dos hidrocarbonetos C_8 e particularmente isoalcanos C_8 .

Diversos catalisadores podem ser usados de acordo com a presente invenção, incluindo catalisadores monofuncionais e bifuncionais. Catalisadores monofuncionais preferencialmente são compostos por um metal nobre e podem incluir bimetálicos com a fórmula M_N-X , onde M_N é um metal nobre e X é um metal complementar, incluindo outros metais nobres. Em concretizações preferidas, o catalisador é composto por platina. Um catalisador bifuncional é composto por um componente funcional de um metal e componente funcional não-

metal. O componente funcional de metal de um catalisador bifuncional, de acordo com a presente invenção, pode ser composto de um metal nobre (ou bimetálico) como descrito acima em reação aos catalisadores monofuncionais. O componente funcional não-metal de um catalisador bifuncional, de acordo com a invenção, preferencialmente é composto por um material de ácido sólido, tal como um óxido de metal de ácido. Em certas concretizações, a porção funcional de ácido do catalisador bifuncional pode ser selecionada a partir de óxidos amorfos (por exemplo, sílica-alumina), zeólitos aluminossilicados (por exemplo, γ e β) e silicoaluminofosfatos (por exemplo, SAPO 11). Certamente, os materiais dispostos acima foram oferecidos apenas como exemplos e não limitam o escopo da invenção. Pelo contrário, outros materiais sólidos com locais de reação de ácido e capazes de realizar funções catalíticas como aqui descrito podem ser usados de acordo com a invenção.

Além o conjunto químico, os catalisadores, de acordo com a invenção, também pode ter estruturas físicas diferentes. Por exemplo, um catalisador bifuncional, de acordo com a invenção, pode ser oferecido como partículas funcionais de metal distinto e partículas funcionais acídicas distintas separadas. Em uma concretização preferida, o componente acídico funcional forma um substrato para o componente funcional de metal (por exemplo, Pt suportado em sílica/alumina). Além disso, um catalisador monofuncional, de acordo com a invenção, pode ser composto por partículas distintas de apenas um componente funcional de metal ou suportado em um substrato não-funcional.

Ações de reforma geralmente são executadas em temperatura e pressão elevadas. Em certas concretizações, a reforma de HI/HC de *n*-alcanos pode ser executada a uma temperatura de até

aproximadamente 600° C, até aproximadamente 550° C ou até aproximadamente 525° C. Em concretizações específicas, as reações de reforma são realizadas em um intervalo de temperatura de aproximadamente 300° C até aproximadamente 600° C, aproximadamente 325° C até aproximadamente 550° C, aproximadamente 350° até aproximadamente 500°C, aproximadamente 350° C até aproximadamente 450° C ou aproximadamente 400° C até aproximadamente 450° C. A pressão do vaso do reator durante a reforma normalmente está no intervalo de aproximadamente 0,5 MPa até aproximadamente 20 MPa, aproximadamente 1 MPa até aproximadamente 15 MPa ou aproximadamente 1 MPa até aproximadamente 10 MPa. Preferencialmente, as reações são executadas em uma atmosfera de hidrogênio. Em reações como a desidrociclicização, a pressão máxima de hidrogênio pode ser variada conforme necessário para conter o acúmulo de cocaína (principalmente dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos), conduzindo à desativação do catalisador.

A seletividade da(o) hidroisomerização/hidrocraqueamento pode ser controlada de acordo com a invenção através do controle de equilíbrio entre as funções de ácido e metal do catalisador HI/HC bifuncional. Em particular, o conteúdo da porção funcional de metal do catalisador bifuncional pode variar em um limite de carregamentos de metal. Por exemplo, em um catalisador bifuncional, o componente funcional de metal pode ser composto de até aproximadamente 50% de peso do catalisador, até aproximadamente 40%, até aproximadamente 30%, até aproximadamente 20%, até aproximadamente 10% ou até aproximadamente 5% por peso do catalisador. Em concretizações específicas, o componente de metal funcional é composto de aproximadamente 0,01% até aproximadamente 10% por peso do

catalisador, aproximadamente 0,02%, até aproximadamente 9% por peso, aproximadamente 0,05% até aproximadamente 8% por peso, aproximadamente 0,1% até aproximadamente 7% por peso, aproximadamente 0,1% até aproximadamente 6% por peso ou até aproximadamente 5% por peso do catalisador.

O efeito de reforma também pode ser controlado alterando a temperatura e a pressão da reação dentro dos intervalos descritos anteriormente. Por exemplo, as temperaturas mais elevadas da reação (no intervalo 400-450° C) e pressões mais baixas de hidrogênio normalmente favorecerão a desidrociclicização de alcanos para formar aromáticos. Além disso, as temperaturas e conversões mais elevadas normalmente favorecerão o hidrocrackeamento em vez da hidroisomerização.

Os combustíveis derivados do petróleo (especialmente combustível de jato e gasolina) contêm cicloalcanos e compostos aromáticos. Consequentemente, para garantir a completa compatibilidade dos biocombustíveis de segunda geração com os motores atuais, pode ser necessário produzir cicloalcanos e aromáticos de gorduras e óleos biorrenováveis. Sendo assim, os parâmetros de reação da reforma podem ser ainda mais controlados para favorecerem a desidrociclicização (DHC, do inglês *dehydrocyclization*) em fase de vapor de alcanos para aromáticos. A aromatização e a ciclização de *n*-alcanos pode ser obtida, de acordo com certas concretizações da invenção, usando catalisadores de metal suportados (preferencialmente catalisadores que contenham Pt). Temperaturas elevadas (como aproximadamente 400-450° C) são úteis para a desidrociclicização (DHC) de alcanos para aromáticos, pois a reação é fortemente endotérmica. O mecanismo DHC pode envolver apenas o metal de transição (série de reações catalíticas monofuncionais) ou o

metal de transição e os locais ácidos do suporte (série de reações catalíticas bifuncionais) dependendo da composição do catalisador. Por exemplo, Pt suportado em um zeólito com troca de K por L não-acídico (uma série de reações monofuncional) é elegível para a formação de benzina a partir do n-hexano através da catálise monofuncional (fechamento do anel 1-6). O metilciclopentano resultante do fechamento do anel 1-5 também ocorre em Pt e a proporção de produtos de fechamento de anel 1-6 para 1-5 a partir do n-hexano pode ser controlada administrando a geometria do poro para suportes não-acídicos.

Em outras concretizações, a DHC de alcano pode ser executada através de uma série de reações bifuncional pelo uso de catalisadores de reforma convencionais, como PT ou um PtX bimetalico (particularmente quando $X = Ir, Re, Sn$) suportados em um suporte ácido de alumina (como suportes modificados por Cl). Por exemplo, catalisadores convencionais de reforma de nafta petróleo que são usados para produzir gasolina sem chumbo com octano elevado catalisam a desidrociclicização através de uma série de reações bifuncionais. Como descrito anteriormente, os locais catalíticos de metal (por exemplo, metais nobres) oferecem uma função de desidrogenação/hidrogenação e a absorção das olefinas resultantes em locais ácidos do suporte gera íons de alquil-carbênio. O íon secundário de carbênio mais estável passa pelo fechamento do anel 1-5 para produzir metilciclopentano. As reações subsequentes catalisadas de ácido e metal conduzem ao ciclohexano e, por fim, à benzina. Isso é particularmente útil de acordo com a invenção de modo que permite que a reforma de matéria-prima de alcano $C_{15}-C_{17}$ para um combustível JP-8 substituto. Especificamente, a desidrociclicização de alcanos mais elevados, como os compostos

C₈-C₉ no petróleo nafta, em catalisadores bifuncionais resulta diretamente em produtos de fechamento de anel 1-6, como benzinas substituídas por alquila. Os testes usando *n*-tridecano e *n*-hexadecano como compostos de modelo mostraram que os aromáticos (como tolueno, xileno e metil e dimetilnaftalenos) podem ser preparados juntamente com os produtos de hidroisomerização. A pressão mais elevada de hidrogênio para a desidrociclicização é determinada pela necessidade de conter o acúmulo de cocaína (principalmente hidrocarbonetos aromáticos policíclicos), conduzindo à desativação do catalisador.

Em uma concretização, a(o) hidroisomerização/hidro craqueamento de *n*-alcanos produzidos no passo de desoxinagem catalítica anterior pode ser obtida(o) usando um catalisador sólido bifuncional que consista de platina suportada em um óxido de metal ácido. Os locais de Pt oferecem uma função de desidrogenação/hidro craqueamento e a absorção de alcanos resultantes (olefinas) nos locais de ácidos geram íons carbênio secundários. Esses intermediários de íon carbênio passam por isomerização de esqueleto para gerar mais íons carbênio terciários estáveis antes de doar um próton (H⁺) para regenerar o local do ácido. A hidrogenação subsequente do alceno resultante (em um local Pt) produz alcanos mono, di e tri ramificados. O hidro craqueamento é um processo muito relacionado resultante da divisão β do íon carbênio intermediário. O escopo do hidro craqueamento pode ser controlado para dar propriedades particulares ao produto de combustível resultante. Por exemplo, uma quantidade limitada de craqueamento de suprimento de alcano pode ser executada para reduzir o número médio de carbono conforme necessário para

aprimorar as propriedades de escoamento a frio do combustível. Há um esquema de uma rede típica de isomerização/hidrocraqueamento na FIG. 11.

Com o equilíbrio apropriado de Pt e locais de ácidos, os produtos mais importantes da reação são alcanos monorramificados. Alcanos com várias ramificações são produtos secundários e os produtos do hidrocraqueamento (uma mistura de espécies de peso molecular médio e baixo, relativa aos *n*-alcanos originais) são formados em série a partir das espécies com várias ramificações. Consequentemente, a conversão de *n*-alcano elevado favorecerá os produtos do hidrocraqueamento.

Em uma concretização específica, um catalisador útil em um passo de reforma do processo inventivo compreende 1% por peso de Pt no zeólito Y (Pt/Y) produzido por troca de íon. Tal catalisador foi usado, em uma concretização, para a reação de *n*-heptadecano líquido a 300° em um reator de autoclave de mistura de 50 mL sob 500 psig H₂. Os produtos da reação depois de três horas de tempo de reação estão ilustrados no cromatograma mostrado na FIG. 12. Como nele visto, os produtos mais importantes são alcanos ramificados C₁₇ (incluindo isômeros metil, dimetil e trimetil ramificados). Também se observam produtos de hidrocraqueamento C₅-C₁₄. Devido ao mecanismo base de íon carbênio (separação β), as produções de espécies C₁₆ e C₁₅ a partir da matéria-prima C₁₇ são desprezíveis. Espectometria de massa GC e quadripolar dos produtos em fase gasosa revelaram pequenas quantidades de metano, etano, propano e butano. Avaliações usando um catalisador com 1% de massa de Pt modernite (Pt/M) demonstraram produções maiores de produtos de hidrocraqueamento sob condições similares.

Em certas concretizações, é possível, de acordo com a invenção, prover catálise e condições que sejam particularmente úteis para a produção de biogasolina, particularmente a partir do fluxo de reação de desoxigenação composto por *n*-alcanos C₁₇. Em uma concretização, foi executada uma avaliação usando *n*-heptadecano líquido e um catalisador Pt em um reator de lote de 100 mL a 300° e 1000 psig H₂. A conversão de heptadecano após 30 minutos foi praticamente 100% e mais que 95% por massa foi convertido para produtos líquidos. A análise do cromatógrafo de gás/espectrômetro de massa (GC/MS), como mostrado na FIG. 13 indicam que os produtos foram uma mistura de alcanos ramificados e lineares. Não foram encontrados aromáticos e nem cicloalcanos. Os produtos em fase gasosa consistiam principalmente de hidrocarbonetos C₁-C₄.

A distribuição do número de carbono obtido após uma hora de hidrotreatamento em lote usando o mesmo catalisador e as mesmas condições foi similar ao de uma gasolina sem chumbo comum, especialmente considerando a falta de cicloalcanos e compostos aromáticos (C₆ e acima). Isso está ilustrado na FIG. 14. Essa imagem também ilustra o hidrocraqueamento de natureza progressiva. Um lote em 30 minutos produz uma média maior de peso molecular e mais produtos no intervalo de meio destilado (querosene ou combustível de jato) comparado a um lote em uma hora.

Recuperação de energia

O processo da invenção também se caracteriza pelas várias opções disponíveis para aprimorar a eficiência convertendo o máximo possível do conteúdo da energia de biomassa lipídica em combustível usável. Isso é alcançado pelos métodos que

incluem, mas não estão limitados a, recuperar e reaproveitar o excesso de fluxo do processo de hidrólise, combustão de subproduto de glicerol do processo de hidrólise com troca de calor para todos os três processos químicos e recuperação de energia interna do produto combustível de saída por troca de calor para todos os três processos químicos.

Uma figura de mérito relacionada ao equilíbrio de energia é a eficiência de conversão de energia, conforme definido abaixo na Fórmula (11), onde LHV é o valor de aquecimento mais baixo.

$$\text{Eficiência de Energia} = \frac{\text{LHV do combustível produzido}}{(\text{LHV dos reagentes} + \text{energia de entrada})} \quad (11)$$

Vários fatores devem ser considerados para determinar a eficiência de conversão. A Tabela 5 abaixo mostra exemplos de propriedades de materiais de que podem ser usados de acordo com uma concretização da invenção para preparar combustível de jato para calcular a eficiência de energia do processo inventivo. Certamente, considerações similares influenciariam em outras concretizações do processo inventivo, como no preparo de biogasolina ou biodiesel.

Material	Conteúdo de energia (kJ/kg)	Calor específico (kJ/Kg·K)	Densidade (kg/m ³)
Triglicerídeo	39,000	2.21	925
Ácido graxo livre	39,000	2.00	847
Água	0	4.20	1,000
Glicerol	16,700	2.38	1,261
Hidrogênio	120,911	14.50	0.089
n-alcanos	47,279	1.90	777
JP-8	44,000	2.00	820

Um fluxo detalhado de processo de acordo com uma concretização da invenção mostrando cada passo processual está disponível na FIG. 15. A Tabela 6 abaixo resume a entrada e saída de energia do processo (sem implantação dos métodos de conservação de energia esquematizados abaixo) para a produção de 100 litros de bio-JP8 preparados de acordo com esta concretização da invenção.

Tabela 6

Processo No.	Descrição	Composição	Energia adicionada	Processo No.	Descrição	Composição	Energia adicionada
1		Água		17	Passo 2 aquecimento da estrutura do reator/linha	n-alcanos	1,10 kW
2	Bomba de força	Água	0,08 kW	18	Energia de entrada no H ₂	He/H ₂	1,68 kW
3	Trocador de calor	Água		19	Força de compressão adiabática	He/H ₂	0,05 kW
4	Força do aquecedor	Água	0,17 kW	20	He/H ₂ não reciclado	He H ₂ , CO ₂	
5	Energia de entrada na matéria-prima	Triglicerídeos	54,93 kW	21		n-alcanos	
6	Bomba de força	Triglicerídeos	0.13kW	22	Passo 2 produto armazenado no ambiente	n-alcanos	
7	Trocador de calor	Triglicerídeos		23	Bomba de força	n-alcanos	0,10 kW
8	Força do aquecedor	Triglicerídeos	0,28 kW	24	Trocador de calor	n-alcanos	
9	Passo 1 aquecimento da estrutura do reator/linha	Água / Glicerina	0,70 kW	25	Força do aquecedor	n-alcanos	0,25 kW
10		Ácidos graxos livres		26	Passo 3 vazamento de calor do reator/linha	JP-8	1,70 kW
11	Subproduto de glicerina	Água / Glicerina		27	Energia de entrada no H ₂	He/H ₂	1,68 kW
12		Ácidos graxos livres		28	Força de compressão adiabática	He/H ₂	0,05 kW

13	Passo 1 produto armazenado no ambiente	Ácidos graxos livres		29	He/H ₂ não reciclado	He/H ₂	
14	Bomba de força	Ácidos graxos livres	0,12 kW	30	Hidrocarb onetos leves não usados	Hidrocarb onetos leves	
15	Trocador de calor	Ácidos graxos livres		31	45,1 kW em 100 L de JP8	JP-8	
16	Força do aquecedor	Ácidos graxos livres	0,29 kW				

A energia total adicionada ao sistema mostrado na Tabela 6 (63,13 kW) é o denominador na Fórmula (10) acima. O numerador é apenas a energia que está contida nos 100 litros do combustível bio-JP8 produzido (45,1 kW). O cálculo de acordo com a Fórmula (10) mostra uma eficiência de energia de 71,2% sem a inclusão de quaisquer passos de conservação de energia, como descrito abaixo. Portanto, isso representa uma eficiência de energia conservativa, pois todos os cálculos de energia são baseados em curvas reais de consumo de força de ferramentas (bombas e compressores), valores de eficácia de transferência de calor (trocadores de calor = 0,7), valores R de isolamento (aquecedores de linha e perda calor nos reatores) e reator através de perda material de rendimento (glicerol no Passo 1, CO₂ no Passo 2 e hidrocarbonetos leves no Passo 3).

Em concretizações particulares, o processo da invenção exige uma entrada térmica total de aproximadamente 2,3 MJ/kg de gordura animal usada como matéria-prima de biomassa lipídica. Para minimizar essa entrada de calor, o processo geralmente é planejado para maximizar a recuperação de calor dos produtos finais no primeiro estágio de pré-aquecimento da gordura e da

água. O passo de hidrólise pode ser particularmente aprimorado de acordo com a invenção para recuperar energia para uso no processo. Por exemplo, uma mistura quente de glicerol/água preparada por hidrólise de gordura pode ser separada por evaporação parcial da água para produzir glicerol com pureza suficiente para queimar eficientemente em uma câmara de combustão e a água quente pode ser reciclada para o processo de hidrólise. Considerando as perdas de energia devido aos processos não-ideais, tais abordagens podem restaurar até aproximadamente dois terços da energia térmica de entrada necessária.

Portanto, em certas concretizações, o processo da presente invenção abrange a recuperação de ao menos uma porção do glicerol preparado no passo de hidrólise e a reciclagem do glicerol como uma fonte de energia. O conteúdo de energia do glicerol produzido no passo de hidrólise é suficiente para oferecer o calor necessário para o reator para todos os três passos do processo inventivo, como também para oferecer calor para os reatores para aliviar a perda de calor para o ambiente durante a operação. A realização da energia de aquecimento disponível no subproduto de glicerol pode ser particularmente através de método e aparelhagem proprietários fornecidos pelos inventores da presente invenção.

A combustão de glicerol pode, em uma concretização, ocorrer através de método e aparelhagem proprietários fornecidos pelos inventores da presente invenção. Por exemplo, a combustão de glicerol pode ser executada em um queimador isolado com uma câmara de combustão de glicerol. Preferencialmente, a câmara de combustão de glicerol é pré-aquecida e o glicerol recuperado do passo de hidrólise da

presente invenção é introduzido diretamente na câmara de combustão de glicerol pré-aquecida. Opcionalmente, o glicerol pode ser tratado para reduzir a viscosidade do glicerol. O glicerol pode ser aprimorado antes da sua introdução na câmara de combustão de glicerol. Após a introdução de glicerol no trocador de combustão, o glicerol atomizado é combinado com ar e queimado para produzir calor.

O pré-aquecimento da câmara de combustão de glicerol pode ser executado de acordo com vários métodos, como combustão com uma fonte combustível ou uso de aquecimento de resistência. Em uma concretização, o passo de pré-aquecimento é composto pela combustão de um combustível não-glicerol (por exemplo, uma fonte de combustível de início) dentro da câmara de combustão de glicerol. Isso é preferencialmente executado por um período de tempo suficiente para aquecer a câmara de combustão para uma temperatura ao menos igual à temperatura de autoignição de glicerol. Após obter a temperatura desejada, a introdução da fonte de combustível não-glicerol pode ser descontinuada e completamente substituída por glicerol. A transição entre a fonte de combustível de início e o glicerol pode ser gradual ou separada.

Em concretizações específicas, o passo de tratamento de glicerol para reduzir a sua viscosidade compreende reduzi-la para menos que uma viscosidade especificada. Preferencialmente, a viscosidade do glicerol é reduzida para menos de aproximadamente 20 centistokes. Em concretizações específicas, o passo de tratamento de glicerol compreende o aquecimento da fonte de glicerol ao menos até a temperatura de 91° C. Em outra concretização, o passo de tratamento compreende combinar o glicerol com um líquido redutor de

viscosidade, que preferencialmente também seja combustível (por exemplo, querosene).

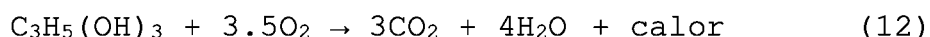
Em mais outra concretização, o passo de combinar o glicerol atomizado com ar compreende oferecer um fluxo de ar aerodinamicamente restrito de forma que o glicerol atomizado seja introduzido na câmara de combustão de glicerol com padrão de fluxo e mistura de ar definidos. Em uma concretização específica, tal fluxo de ar aerodinamicamente restrito é oferecido por um componente de giro.

A combustão de glicerol para fornecer calor no presente processo inventivo pode ser particularmente executada usando um aparelho planejado especificamente para a combustão de glicerol. Em uma concretização, o aparelho compreende o seguinte: uma câmara isolada de combustão de glicerol sendo formada para fornecer aquecimento radiante e que conduza calor de retorno; um linha de entrada de glicerol para a sua introdução na câmara de combustão de glicerol, onde a linha inclui um ou mais componentes para aquecimento ou manutenção do glicerol dentro da linha a uma temperatura de ao menos aproximadamente 91° C; um atomizador anexado à linha de entrada de glicerol capaz de atomizar o glicerol antes da introdução do glicerol na câmara de combustão de glicerol; e um componente de fluxo de ar para combinar o ar com a fonte de glicerol atomizado, onde o componente de fluxo de ar tem restrições aerodinâmicas úteis para oferecer o padrão de fluxo desejado quando combinado com o glicerol atomizado.

Um queimador de glicerol, como o descrito acima, pode ser integrado ao reator do processo na presente invenção e usado para produzir fluxo de processo (por exemplo, aproximadamente 400° C), que pode então ser medido com um prumo para os

trocadores dedicados de calor nos fluxos e para os reatores isolados para mitigar perda de calor para o ambiente.

A combustão de glicerol geralmente ocorre de acordo com a Fórmula (12),



e o calor de combustão é aproximadamente 16 MJ/kg de glicerol. Portanto, é claro que a combustão de glicerol exige o fornecimento do próprio glicerol, como também de uma quantidade de oxigênio que suporte a combustão (geralmente fornecida pelo ar ambiente). A arte anterior, no entanto, não reconheceu até o momento a combinação de variáveis que precisam ser estabelecidas e combinadas para alcançar a combustão limpa e eficiente de glicerol e, então, possibilitar retirar o glicerol como um fluxo adicional de um processo industrial e usar o subproduto do glicerol como uma fonte de combustível para gerar calor.

Geralmente, um queimador de óleo combustível padrão não pode queimar o glicerol facilmente devido à alta viscosidade do material. Do mesmo modo, a temperatura de autoignição relativamente alta do glicerol também reduz a capacidade de queimar um queimador de óleo padrão. Tentativas anteriores de queimar glicerol tiveram as dificuldades associadas. Por exemplo, vários queimadores não queimam Em uma temperatura suficientemente alta para manter a combustão, o que resulta na formação de resíduos pegajosos que podem bloquear o queimador e extinguir a combustão. Tentativas de queimar glicerol usando um aparelho padrão de queimar combustível, como um queimador de querosene, provou-se falho, mesmo ao tentar queimar o glicerol

usando uma fonte contínua de ignição de faíscas. Na verdade, o glicerol não queima de modo homogêneo e eficiente mesmo na presença de uma chama prolongada. Isso é demonstrado ao colocar uma tocha de propano em um pulverizador de glicerol. O glicerol nas proximidades da chama alimentada pelo propano queimar, mas há combustão incompleta de todo o pulverizador de glicerol e a queima de glicerol não continua após a remoção da tocha alimentada por propano. Tal método de queimar glicerol também é potencialmente perigoso por causa da presença de variações localizadas no campo de fluxo do glicerol, onde o glicerol está acima de sua temperatura de decomposição térmica, mas abaixo da temperatura de autoignição. Tal ambiente pode resultar na formação de espécies indesejáveis, como a acroleína.

A combustão de glicerol, no entanto, é possível de acordo com o método e o aparelho que está descrito na íntegra na Candidatura para patente temporária dos Estados Unidos Nº 60/942.290 copendente do candidato, que consta aqui incorporada para referência. Sendo assim, a combustão de glicerol no processo da presente invenção é possível pelo fornecimento de um aparelho que compreende a combustão adequada de glicerol, introdução do glicerol na câmara de combustão em um estado planejado para maximizar a sua combustibilidade e fornecimento de ar por uma também planejada para maximizar a combustibilidade do glicerol.

A presente invenção também engloba mais processos que podem ser úteis para aumentar a eficiência da conversão para até 90% ou ainda mais. Exemplos de processos incluem aprimoramento de catalisador, processos enzimáticos,

processamento de plasma e reforma de glicerol para produtos alto valor (por exemplo, propileno glicóis).

Em certas concretizações, o processo da presente invenção é executado como um processo de fluxo contínuo. Em outras palavras, todos os passos no processo inventivo são executados sequencialmente, com o produto da reação do passo de hidrólise (ou seja, os ácidos graxos livres) removido diretamente para o passo de desoxigenação catalítica e o produto da reação catalítica (ou seja, os *n*-alcanos) removidos diretamente para o passo de reforma. Tal fluxo contínuo oferece uma eficiência de energia melhorada, pois pode ser realizado em um único sistema de pressurização. Se os passos forem realizados em três lotes de processos separados, no entanto, serão necessários três ciclos de pressão separados, o que aumenta a entrada de energia.

O hidrogênio gerado no passo de reforma do processo inventivo pode ser usado no passo de desoxigenação catalítica do processo inventivo, como descrito acima. Recircular o produto de hidrogênio em vez de se desfazer aumenta ainda mais a eficiência de energia do processo.

Além disso, como descrito anteriormente, o desempenho aprimorado do catalisador também pode aumentar a eficiência de energia. Por exemplo, o passo de reforma do processo pode resultar na formação de um certo conteúdo de hidrocarbonetos leves (LHC, por exemplo, C₁-C₅). Tal LHC normalmente não é desejado para os combustíveis de transporte, como combustível de jato, diesel e gasolina. O uso de catalisadores preferidos, como os aqui descritos, pode reduzir o conteúdo de LHC. Preferencialmente, o catalisador usado no passo de reforma conduz à produção de conteúdo de LHC de menos de 20% por peso,

com base no peso geral do produto de reação do processo de reforma. Em certas concretizações, o passo de reforma conduz ao conteúdo de LHC produzido de menos de aproximadamente 15% por peso, menos de aproximadamente 12% por peso, menos de aproximadamente 10% por peso, menos de aproximadamente 8% por peso, menos de aproximadamente 5% por peso, menos de aproximadamente 4% por peso, menos de aproximadamente 3% por peso, menos de aproximadamente 2% ou menos de aproximadamente 1% por peso, com base no peso geral do produto de reação do processo de reforma.

Ao combinar os vários passos de conversão de energia aqui descritos, é possível aumentar grandemente a eficiência geral de energia do processo inventivo. Por exemplo, a Tabela 7 abaixo resume várias melhorias processuais que podem ser usadas para aumentar a eficiência de energia. A Tabela 7 demonstra melhor uma concretização da invenção na qual é possível obter mais de 86% de eficiência para o processo geral da invenção.

Tabela 7

Melhoria de eficiência processual	Economia de energia (kW)	Eficiência cumulativa Energia	Massa
Processos sem melhoria de energia	--	71.2%	72.8%
O fluxo contínuo remove as bombas no início do passo de desoxigenação catalítica e do passo de reforma	0.22	71.5%	72.8%
Queima de glicerol do passo de hidrólise na caldeira de recuperação e uso de fluxo para substituir os aquecedores	0.99	72.6%	72.8%
Queima de glicerol do passo de hidrólise na caldeira de recuperação e uso nos reatores isolados para eliminar a perda de calor	3.50	77.0%	72.8%
Novo uso do H ₂ /He recuperado no passo de reforma, de modo que a energia do H ₂ não seja desperdiçada	1.68	79.2%	72.8%
Novo uso do H ₂ /He recuperado			

no passo desoxigenação, de modo que a energia do H ₂ não seja desperdiçada	1.68	81.6%	72.8%
Implantação das melhorias no catalisador no passo de reforma para reduzir a geração de LHC para 5%	0.22	86.2%	76.8%

A Tabela 7 começa com a eficiência real de um processo não-otimizado, como descrito acima em reação à Tabela 6. No entanto, através da implantação de vários passos de conservação de energia aqui descritos, é claramente possível aumentar a eficiência geral do processo inventivo para mais de 86%, Sendo assim, em concretizações específicas o processo da invenção é útil para preparar um biocombustível, onde o processo geral mostra uma eficiência de energia de ao menos aproximadamente 75%, ao menos aproximadamente 80%, ao menos aproximadamente 85%, ao menos aproximadamente 86% ou ao menos aproximadamente 90%, onde a eficiência de energia é calculada de acordo com a Fórmula (10).

Caracterização de biocombustível

Biocombustíveis preparados de acordo com a presente invenção preferencialmente satisfazem várias das propriedades físicas e químicas, indicando equivalência funcional ao óleo combustível refinado destilado de hidrocarboneto. Em particular, a volatilidade, o ponto de congelamento e a viscosidade devem, geralmente, estar dentro de limites especificados. As propriedades de combustão importantes incluem autoignição, conteúdo de energia e força de chama (caracterizada pela taxa de extinção de tensão e velocidade de queima laminada pré-misturada).

Para garantir a segurança operacional de combustíveis de jato, a volatilidade precisa ser baixa. Em uma concretização,

a volatilidade pode ser medida pelo ponto de ebulição, a temperatura mais baixa na qual a aplicação de uma chama de teste faz com que o vapor acima da amostra queime. Preferencialmente, os combustíveis de jato preparados de acordo com a invenção têm um ponto de ebulição de ao menos 38° C, como exigido pelo MIL-DTL-83133E. O ponto de ebulição pode ser particularmente medido usando o testador copo fechado Pensky-Martens (ASTM Método D de teste 93-00 *Ponto de ebulição por testador fechado*). Para satisfazer o baixo requisito de volatilidade, o processo inventivo pode ser executado para prevenir a geração de alcanos curtos (ou seja, menos de aproximadamente 8 carbonos) durante a síntese do alcano.

Devido às baixas temperaturas associadas com as operações de voo de alta altitude, o ponto de congelamento, definido como a temperatura abaixo da qual cristais sólidos de hidrocarbonetos podem se formar, de combustível de jato preparado de acordo com a invenção deve ser no máximo -47° C. O ponto de congelamento pode ser medido usando uma técnica manual simples de acordo com o procedimento de teste ASTM D 2386 *Ponto de congelamento de combustíveis de aviação*.

A viscosidade pode ser medida usando um viscosímetro capilar padrão de referência de acordo com o procedimento de teste conhecido como ASTM D 4451 *Viscosidade cinemática de líquidos transparentes e opacos*. Preferencialmente, o combustível de jato preparado de acordo com a invenção tem uma viscosidade que não é maior do que 8,0 mm²/s a -20° C. Isso pode ser particularmente obtido aumentando o conteúdo de isoalcanos no produto combustível.

A autoignição de um combustível é uma função da temperatura e do campo de fluxo. Para compreender a cinética

química fundamental, a temperatura de ignição como uma função da taxa de tensão hidrodinâmica é medida em uma chama monodimensional simples. Na prática, o combustível é vaporizado em nitrogênio quente e então passa por advecção para um queimador de chama de difusão de contrafluxo, fluindo contra um fluxo de ar aquecido. A taxa de tensão hidrodinâmica escala linearmente com as velocidades do combustível e do fluxo oxidante. Um fluxo de combustível vaporizado flui contra um fluxo aquecido de ar em uma dada temperatura a uma taxa de tensão inicialmente alta. A essa taxa de tensão, o tempo de residência é muito curto para ocorrerem reações de cadeia ramificadas e o combustível não queima. Como as taxas de combustível diminuem, a taxa de tensão também diminui, diminuindo a taxa escalar de dissipação, aumentando o tempo de residência e isso continua até que a ignição ocorra abruptamente. As medidas são então repetidas a uma temperatura de ar diferente, construindo uma curva de ignição. A curva de ignição determinada para um biocombustível preparado de acordo com a invenção pode ser comparada com as curvas de ignição de vários estoques de JP-8. A curva de ignição é uma função forte do conteúdo aromático e pode ser relacionada ao índice de cetano.

Outro parâmetro cinético químico importante é a taxa de tensão na extinção. Isso é similar à correção taxa de tensão da ignição e da temperatura, mas uma chama é queimada em uma geometria de contrafluxo em uma baixa taxa de tensão e a taxa de tensão é aumentada aos poucos até que a chama se extinga por completo. Essa medida é feita como uma função de temperatura do ar e pode ser comparada com os resultados para o JP-8.

Um terceiro parâmetro cinético químico importante é a velocidade de queima laminar, que pode ser medida em uma bomba de combustão com acesso ótico usando uma câmera intensificada de alta velocidade. Um quarto parâmetro químico a ser medido é o ponto de fumaça, uma medida fundamental da propensão dos combustíveis para se cobrirem de fuligem. Isso é importante não apenas do ponto de vista de emissões (capacidade de um adversário localizar e mirar na nave), mas também como medida indireta do conteúdo aromático do combustível.

O conteúdo de energia, em kJ/kg, pode ser medido em um calorímetro de bomba usando o método ASTM D 4809 *Calor de combustão de combustíveis líquidos de hidrocarboneto por calorímetro de bomba*. Preferencialmente, um combustível de jato preparado de acordo com a invenção tem um conteúdo de energia de ao menos aproximadamente 42.800 kJ/kg.

Muitas modificações e outras concretizações das invenções aqui determinadas serão consideradas por alguém com habilidade na arte, para o qual estas invenções têm o benefício das instruções apresentadas nas descrições anteriores. Portanto, deve ser entendido que as invenções não devem se limitar às concretizações específicas aqui reveladas e se pretende que modificações e outras concretizações sejam incluídas no escopo das reivindicações em anexo. Embora aqui sejam empregados termos específicos, eles são usados apenas no sentido genérico e descritivo e não com o propósito de limitação.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a conversão direta de biomassa lipídica para um combustível de transporte, caracterizado por ser composto por:

(A) realização de hidrólise térmica em uma biomassa lipídica para formar um fluxo de produto composto por um ácido graxo livre e formar um fluxo de subproduto composto por glicerol;

(B) realizar desoxigenação catalítica no fluxo de ácido graxo livre para formar um fluxo de produto composto por um *n*-alcano; e

(C) realizar um ou mais dos passos de forma no fluxo de *n*-alcano para formar um fluxo de produto composto por uma mistura de compostos de hidrocarboneto selecionados a partir de um grupo que consiste de *n*-alcanos, isoalcanos, aromáticos e cicloalcanos;

onde, após o passo (C), os compostos de hidrocarboneto no fluxo do produto estão em uma combinação e proporção necessárias para formar uma composição geral útil como combustível de transporte.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a biomassa lipídica é composta por um material selecionado do grupo que consiste de triglicerídeos, diglicerídeos, monoglicerídeos, ácidos graxos livres e suas combinações.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a biomassa lipídica é composta

por um material selecionado do grupo que consiste de gordura animal, óleo vegetal, lipídeos de algas, graxa de resíduos ou suas misturas.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a fonte de biomassa lipídica é composta por gordura animal selecionada do grupo que consiste de gordura de carne bovina, gordura de porco, gordura de peru e gordura de galinha.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que um ou mais dos passos processuais exige a aplicação de calor e onde o processo é composto por recuperação de ao menos uma porção do fluxo de glicerol e uso do glicerol como combustível para produzir ao menos uma parte do calor do processo.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o citado passo de hidrólise térmica compreende a introdução de biomassa lipídica no fundo de uma coluna do reator, introdução de água próximo ao topo da coluna do reator e aquecimento do reator para uma temperatura de aproximadamente 220° C até aproximadamente 300° sob uma pressão suficiente para evitar que a água no reator evapore.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o citado passo de desoxigenação catalítica é composto por desoxigenação em fase gasosa.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o citado passo de desoxigenação catalítica é composto pelo uso de um catalisador fixo.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o catalisador fixo é composto por um metal nobre.

10. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o catalisador fixo é composto por paládio.

11. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o citado passo de desoxigenação catalítica compreende a desoxigenação catalítica em fase líquida executada em um solvente de hidrocarboneto.

12. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a citada desoxigenação catalítica em fase gasosa é executada a uma temperatura de até 325° C.

13. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o citado passo de desoxigenação catalítica é composto pelo uso de uma mistura fraca catalisadora ou dispersão catalisadora.

14. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o catalisador na mistura fraca

catalisadora ou dispersão catalisadora é composto por um metal nobre.

15. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o catalisador na mistura fraca catalisadora ou dispersão catalisadora é composto por paládio.

16. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que é ainda composto pela recuperação de uma parte do fluxo de *n*-alcano formado no citado passo de desoxigenação catalítica e pelo uso do fluxo de *n*-alcano como ao menos uma parte do solvente de hidrocarboneto no qual a fase líquida da desoxigenação catalítica ocorre.

17. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o citado passo de desoxigenação catalítica também é composto pela adição de H₂.

18. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que a citada desoxigenação catalítica é executada em uma temperatura na qual a desoxigenação não é procedida substancialmente apenas por ação termal.

19. Processo de acordo com reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que um ou mais dos passos de reforma são selecionados a partir de um grupo que consiste de hidroisomerização, hidrocraqueamento, desidrociclicização e aromatização.

20. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a citada reforma é composta pelo uso de um catalisador sólido.

21. Processo de acordo com a reivindicação 20, caracterizado pelo fato de que o catalisador sólido é composto por um componente metal funcional.

22. Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que o catalisador sólido é composto por um componente acídico funcional.

23. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a citada reforma é composta pelo uso de dois ou mais catalisadores diferentes.

24. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o passo (C) compreende a primeira reação executada em um primeiro reator e ao menos uma segunda reação executada ao menos um segundo reator diferente.

25. Processo de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que o passo (C) também compreende a separação de fluxo de *n*-alcano em dois ou mais fluxos de reforma e direcioná-los separadamente ao primeiro reator e, ao menos, ao segundo reator.

26. Processo de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que o primeiro reator e ao menos o segundo reator estão série, de modo que o fluxo do primeiro

produto de reforma seja formado no primeiro reator e o prossiga ao menos para o segundo reator, onde é formado um segundo fluxo de produto de reforma.

27. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o passo (C) compreende a primeira reação executada em um primeiro reator, uma segunda reação executada ao menos em um segundo reator diferente e ao menos uma terceira reação executada em um terceiro reator diferente.

28. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os compostos de hidrocarboneto no fluxo do produto estão em uma combinação e proporção necessárias para formar uma composição geral útil como um combustível motor a jato.

29. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os compostos de hidrocarboneto no fluxo do produto estão em uma combinação e proporção necessárias para formar uma composição geral útil como um combustível de motor a gasolina.

30. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os compostos de hidrocarboneto no fluxo do produto estão em uma combinação e proporção necessárias para formar uma composição geral útil como um combustível de motor a diesel.

31. Processo de acordo com reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a composição geral formada é substancialmente idêntica a um combustível de transporte derivado do petróleo selecionado do grupo que consiste de um combustível de motor a jato, motor a gasolina e motor a diesel.

32. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os passos (A) - (C) são executados separada e sequencialmente.

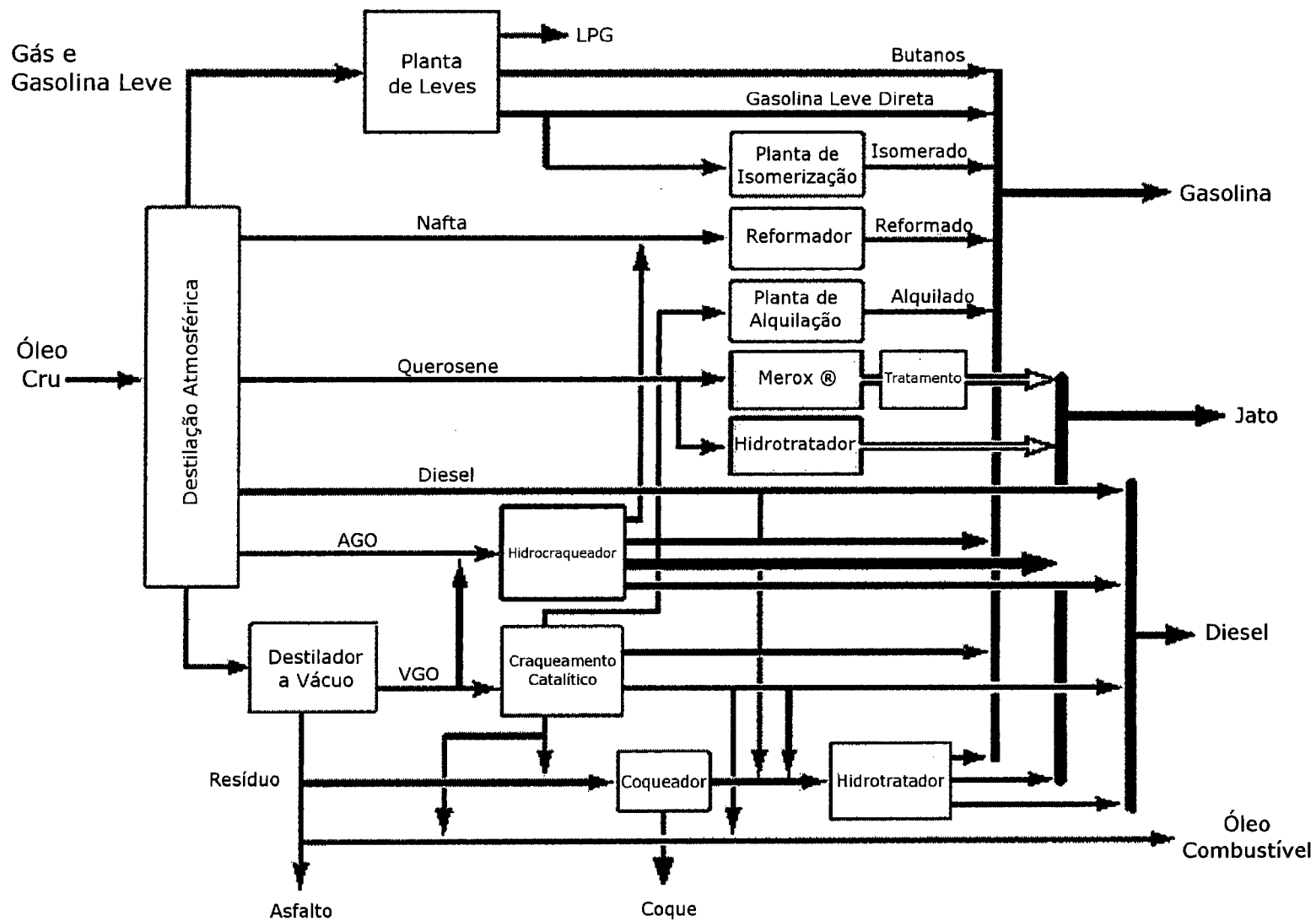


FIGURA 2

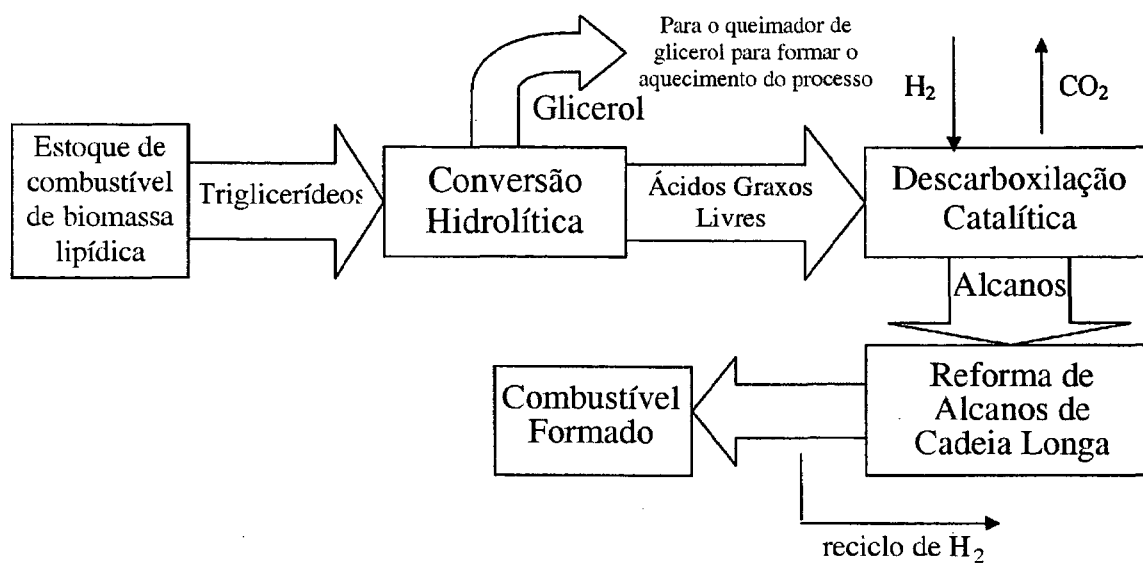


FIGURA 3

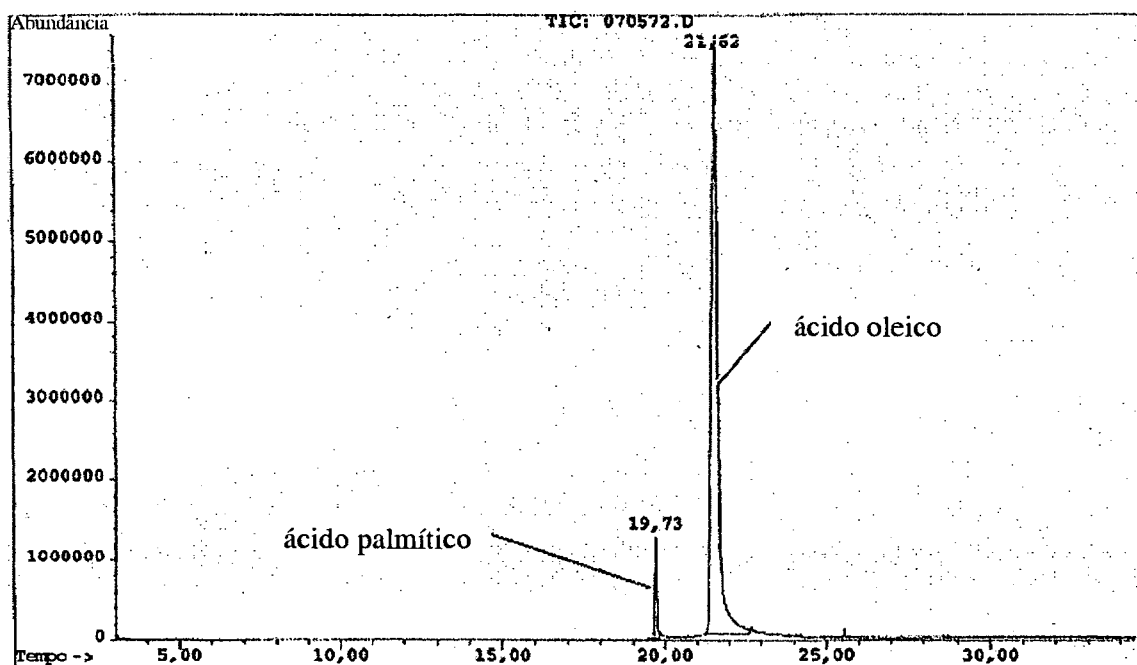


FIGURA 4

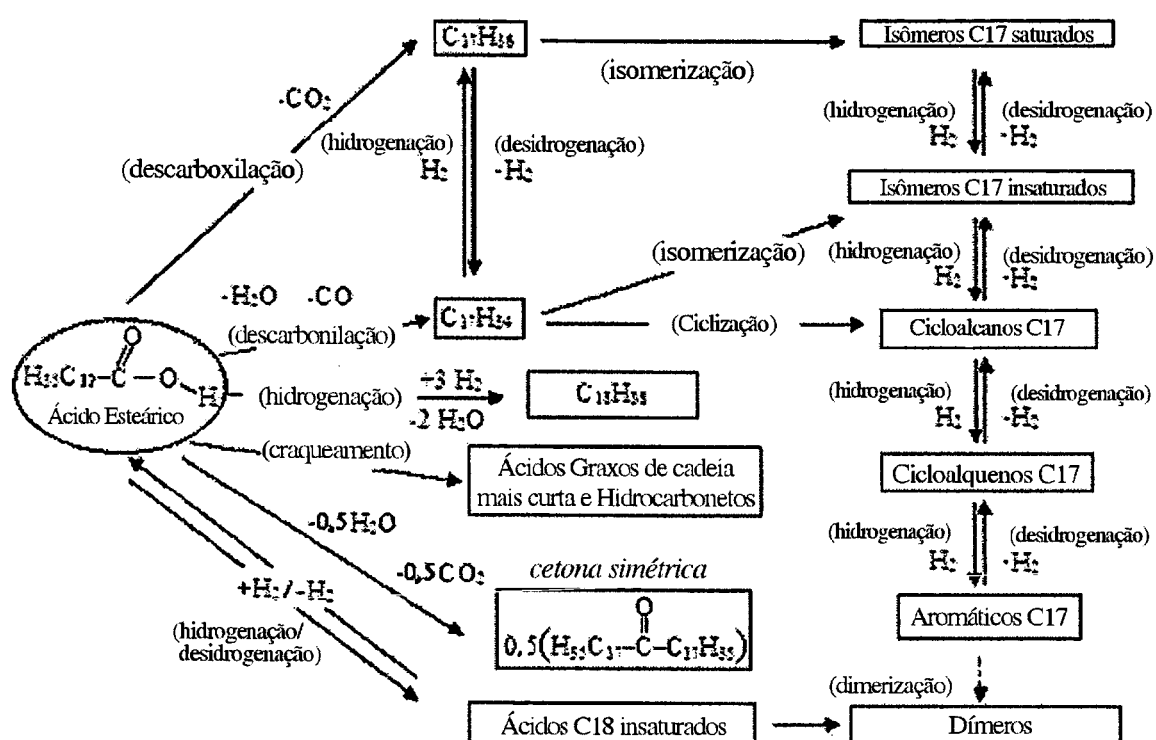


FIGURA 5

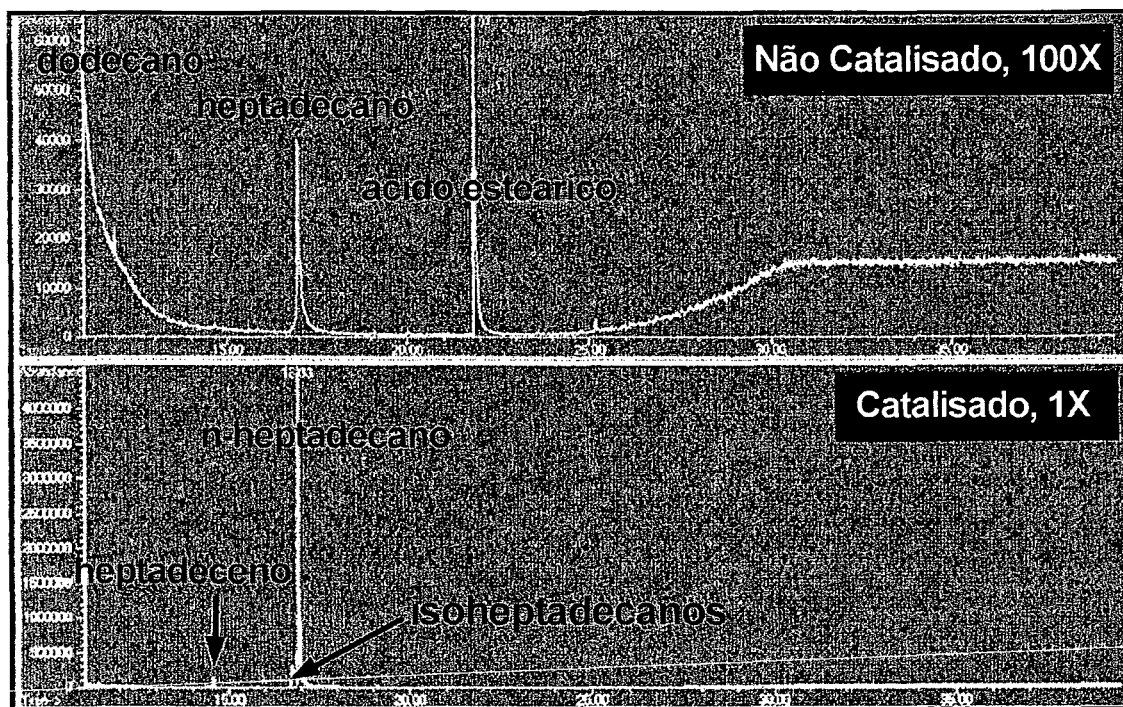


FIGURA 6

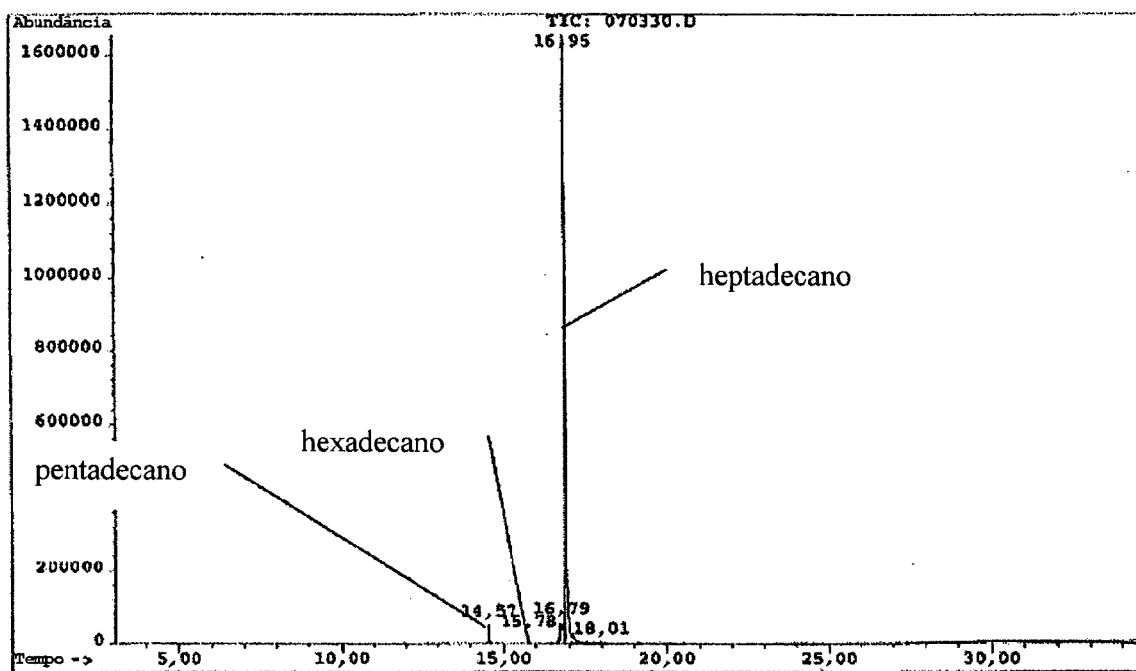


FIGURA 7

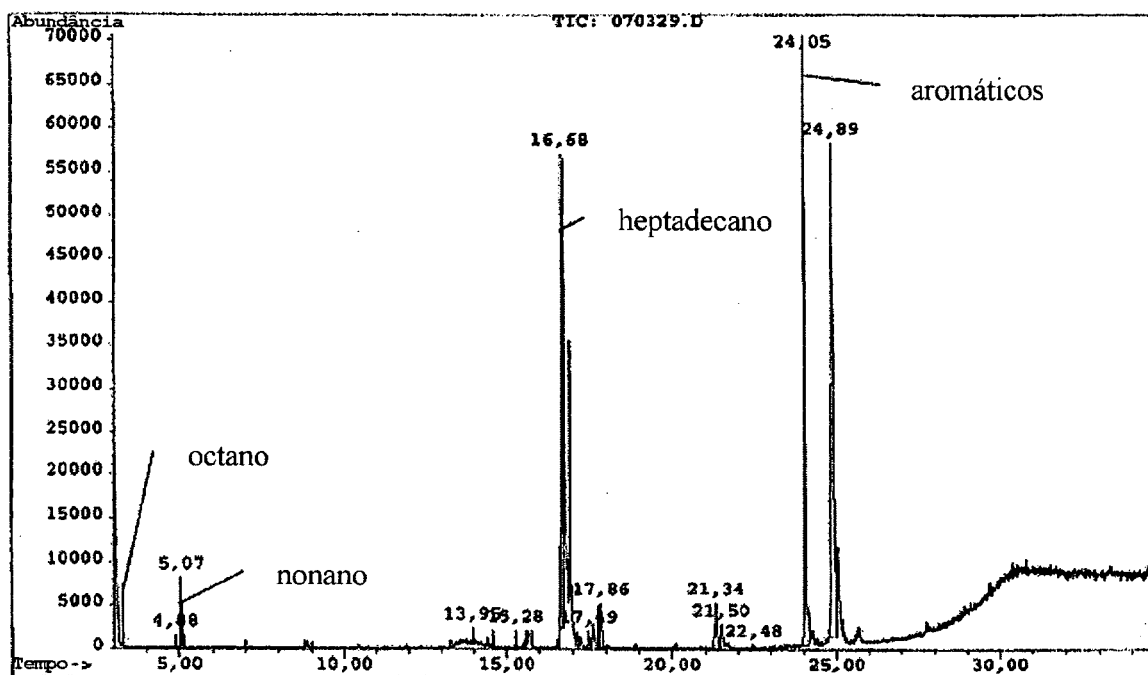


FIGURA 8

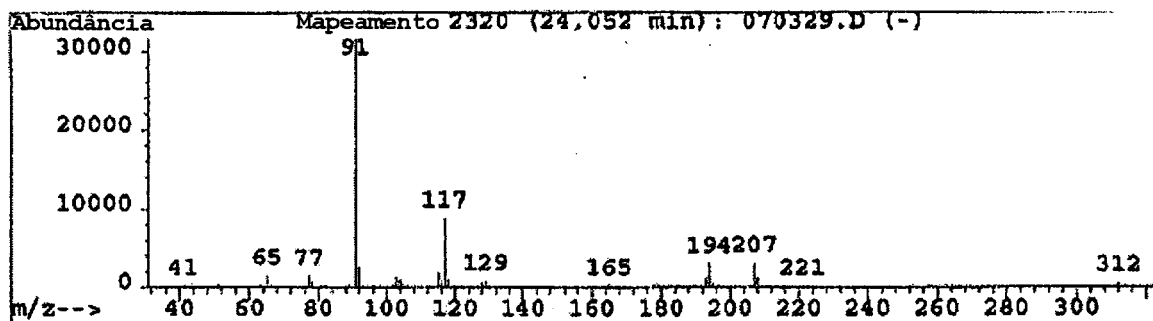


FIGURA 9

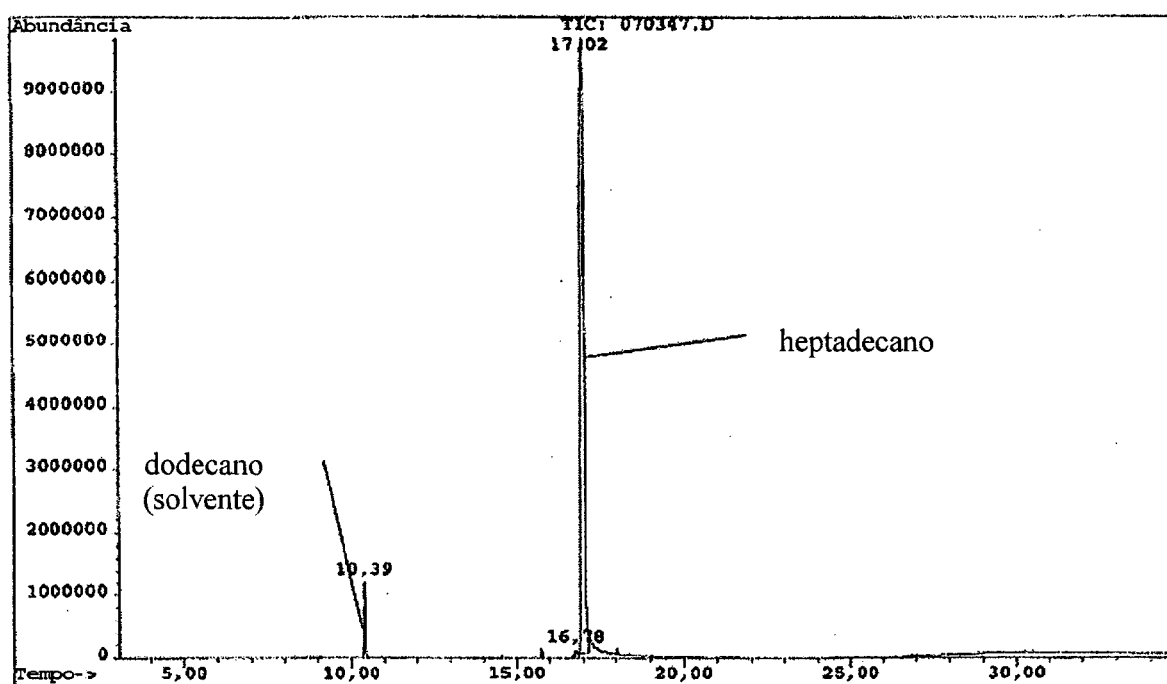


FIGURA 10

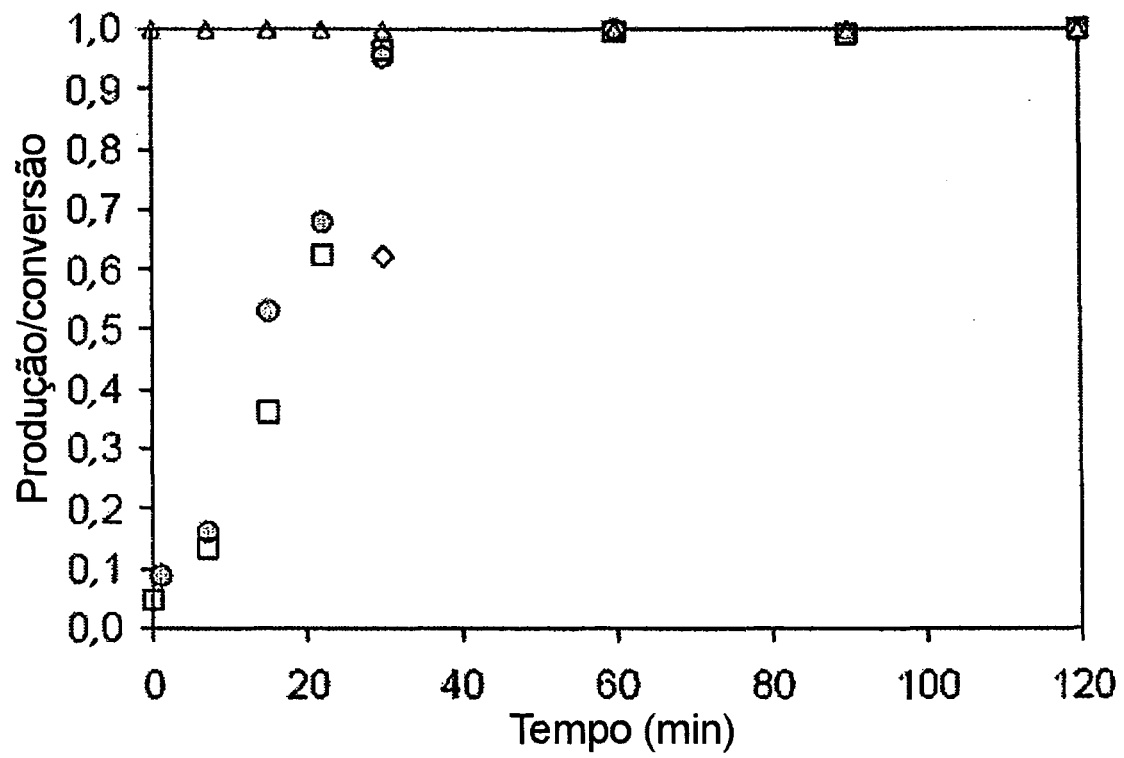


FIGURA 11

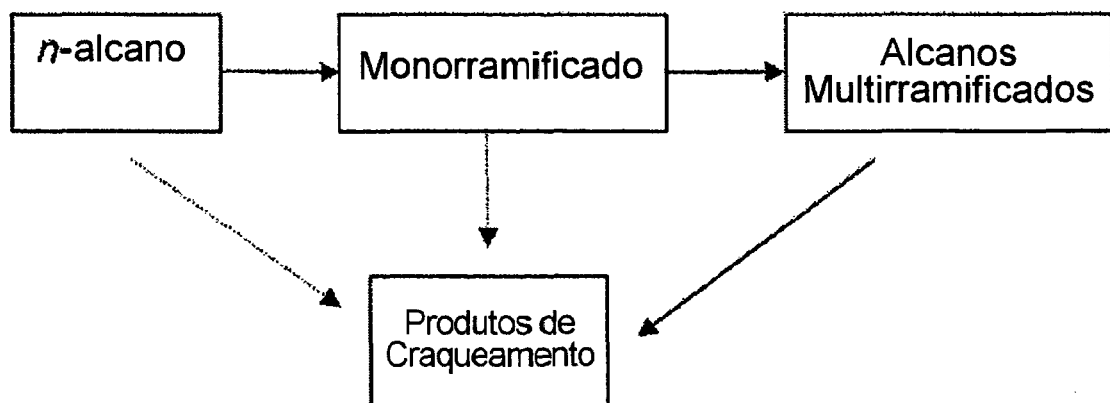


FIGURA 12

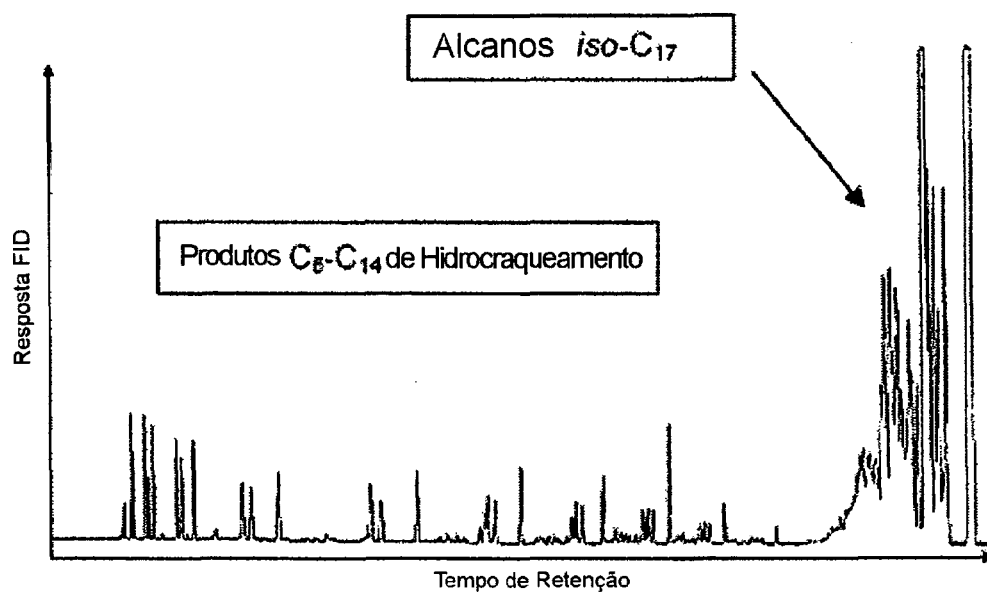


FIGURA 13

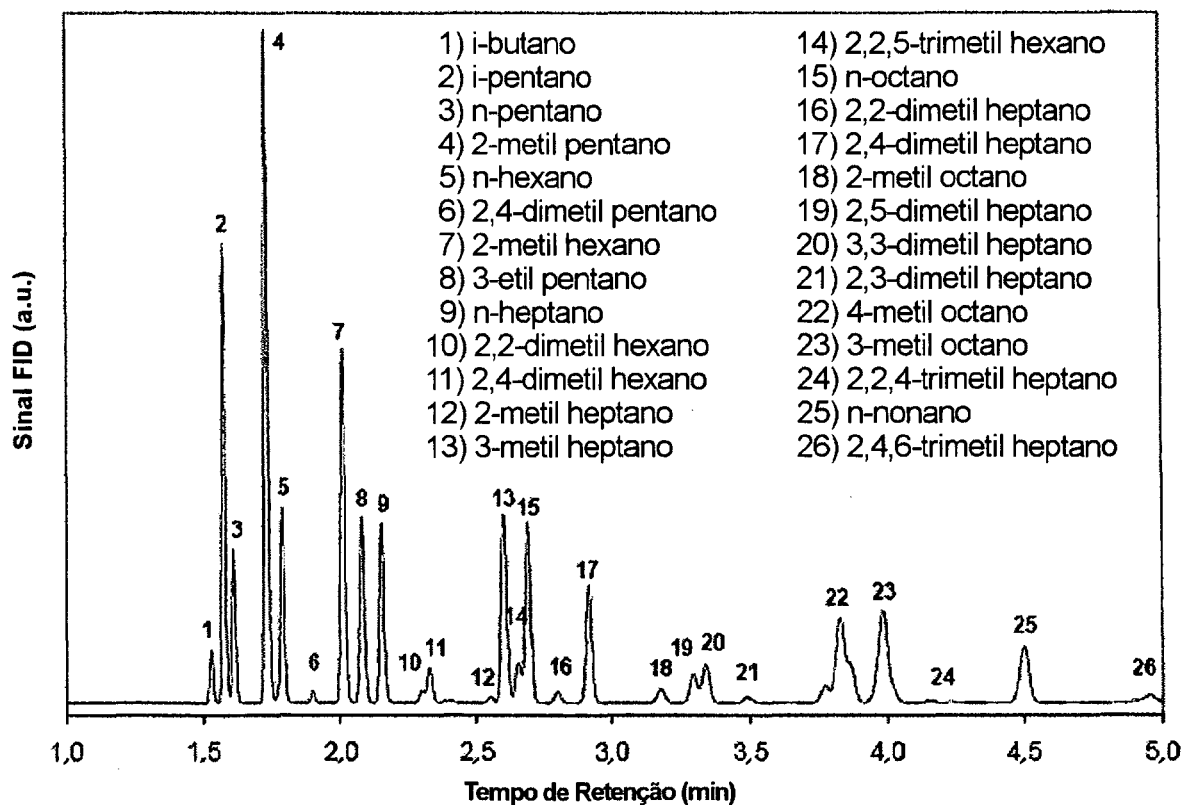


FIGURA 14

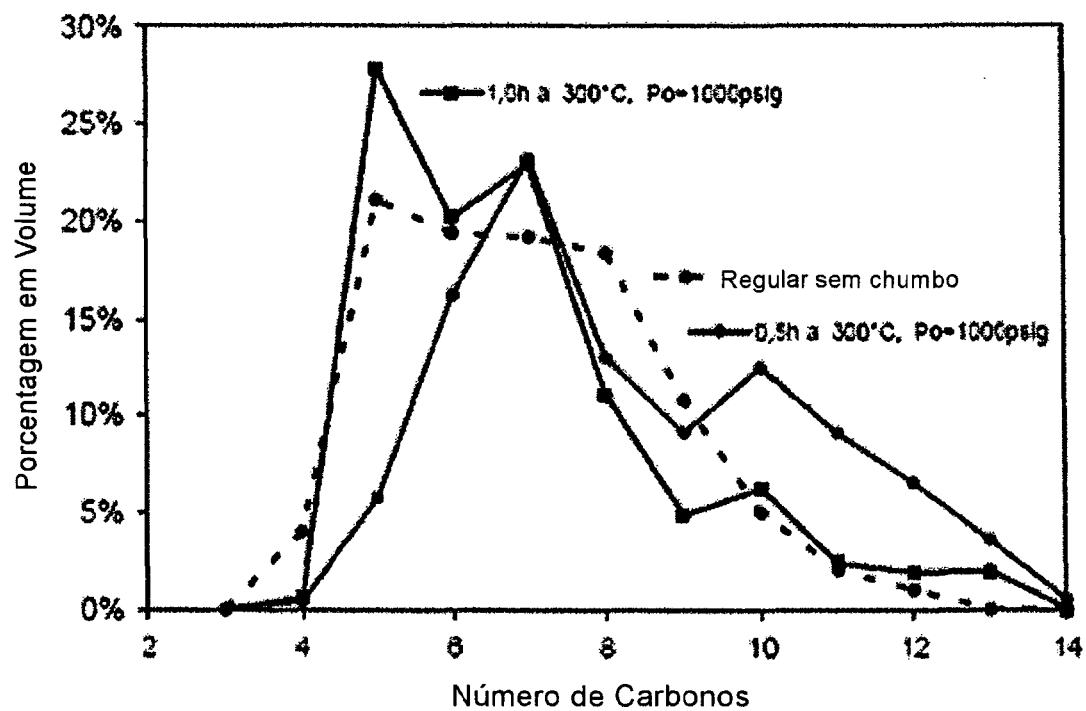


FIGURA 15

