



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

(21) **PI0804974-2 A2**



(22) Data de Depósito: 19/11/2008
(43) Data da Publicação: 04/05/2010
(RPI 2052)

(51) *Int.Cl.:*
C10B 51/00 (2010.01)

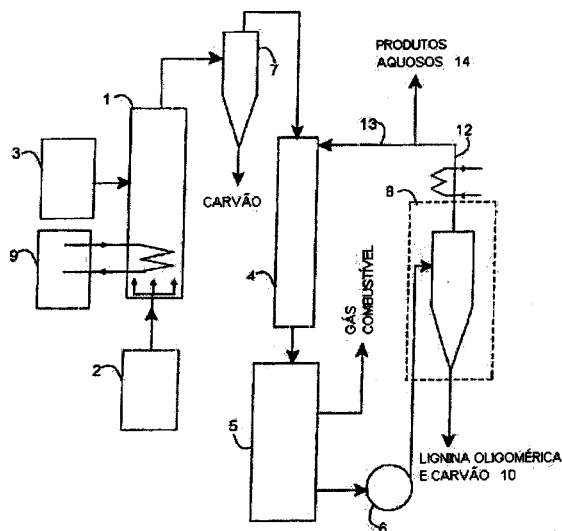
(54) Título: **MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DAS CARBONILAS DE HODGE E DE LIGNINA OLIGOMÉRICA**

(30) Prioridade Unionista: 20/11/2007 US 11/943,422

(73) Titular(es): Jan Piskorz, Piotr Majerski

(72) Inventor(es): Jan Piskorz, Piotr Majerski

(57) Resumo: MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DAS CARBONILAS DE HODGE E DE LIGNINA OLIGOMÉRICA. A presente invenção refere-se a um método para tratamento de uma alimentação de biomassa pela pirólise na presença de vapor superaquecido a uma temperatura selecionada por um tempo suficiente para produzir pelo menos um produto de fluxo.





Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DAS CARBONILAS DE HODGE E DE LIGNINA OLIGOMÉRICA**".

CAMPO DA INVENÇÃO.

5 A presente invenção refere-se a um método para conversão de biomassa pela pirólise de uma alimentação na presença de vapor (termólise hídrica) para produzir (1) um fluxo de carbonilas de Hodge insolúveis em água, (2) um fluxo de lignina oligomérica insolúvel em água (3) um fluxo de partículas de carvão vegetal.

10 ANTECEDENTES DA TÉCNICA.

Desde o final dos anos 70 muitos pesquisadores e desenvolvedores concentraram esforços na pirólise rápida da biomassa, também denominada de pirólise instantânea, pirólise ultra, pirólise rápida e pirólise ablativa da biomassa. Mais freqüentemente, a pirólise instantânea consiste em
15 uma operação na qual uma fração seca, triturada e substancialmente orgânica é combinada com uma fonte de calor sólida particulada e um gás carregador não-reativo ou que não reage deletericamente em relação ao produto da pirólise sob condições de fluxo turbulento em uma zona de pirólise instantânea mantida a uma temperatura entre aproximadamente 315,56°C (600°F)
20 a aproximadamente 1.093,33°C (2000°F) pelo fluxo de uma fonte de calor sólida particulada através da mesma, tal como na Patente U.S. Número 4.260.473 emitida para H.S. Bauer.

Foram feitas tentativas pela Occidental Research Corporation para comercializar um processo de pirólise instantânea de resíduos que fa-
25 lhou.

A maioria das iniciativas envolvendo a pirólise rápida, após aquelas da Occidental Research Corporation, foram direcionadas para a produção de biomassa a base de líquidos homogêneos, considerados como combustíveis líquidos em potencial em utilizações fixas. Após aproximada-
30 mente 25 anos de esforços, o potencial comercial do combustível líquido freqüentemente denominado de "biopetróleo" não foi ainda completamente realizado, embora algumas tentativas de substituição do óleo pesado tipo C

e do óleo de aquecimento número 2 tenham sido relatadas.

Os biopetróleos, quando produzidos por pirólise rápida, não são considerados para utilização como combustíveis para transporte. Eles possuem valores de aquecimento similares àqueles da biomassa original (mais aqueles valores são de aproximadamente 60% do valor mas alto de aquecimento (HHV) do óleo pesado tipo C, em uma base volumétrica). Assim, se esses óleos não forem utilizados como combustível para transporte, então fica difícil compreender por que a biomassa seca e triturada não é utilizada para queima direta (em diversos tipos de queimadores) ao invés de continuar seguindo através de uma etapa certamente mais cara de pirólise inicial para produzir um novo combustível para queima, o biopetróleo. Por outro lado, parece, pode ser uma estratégia válida direcionar o processamento pirolítico na direção de frações particulares ou de produtos químicos específicos. Para tal estratégia, se adotada, algumas exigências críticas como homogeneidade ou um baixo teor de água, de grande importância para aplicações em combustíveis, não são mais tão, relevantes, e nem um pré-requisito.

A partir dos trabalhos iniciais em campo, os seguintes produtos relatados de pirólise foram descobertos:

20 1. Carbonilas de Hodge - a biomassa principal de polímeros de carboidratos, celulose e hemicelulose (holocelulose) quando submetida a condições de pirólise rápida, cerca de 480°C, se converte em fragmentos de carboidrato do tipo hidroxiacetaldeído, glioxal, metil glioxal, acetol, formaldeído (carbonilas de Hodge). Esses componentes possuem alta afinidade com a água e são solúveis em água. Às carbonilas de Hodge encontrou-se aplicações na indústria de alimentos, na forma de solventes à base de água, como pesticidas, em formulações de tintas para impressora contendo prata, em dessulfurização, ou como agentes para remoção de odores, como precursores de polímeros (poliésteres de alto ponto de ebulição), na produção do ácido glicólico, etc.

30 2. Lignina Oligomérica - o polímero aromático mais abundante na natureza, a lignina, sob condições de pirólise rápida, se quebra em frag-

mentos moleculares oligoméricos, a "lignina oligomérica", contendo cerca de 2 a 20 anéis aromáticos com um peso molecular na faixa de 400 a 2500 Dáltons. Essa atração química é insolúvel em água, sem odor e provavelmente não-volátil. Existe uma forte analogia/similaridade entre a lignina oligomérica e os ácidos húmicos. Os ácidos húmicos são comprovadamente a parte mais importante do solo. Tanto as ligninas oligoméricas quanto os ácidos húmicos são produtos da degradação polimérica da lignina. As estruturas químicas exatas de ambas essas substâncias ainda não foram estabelecidas.

10 3. Carvão Pirolítico - ver na Patente U.S. Número 5.676.727 emitida para Radlein: "O carvão pirolítico, na forma de um subproduto de processo da pirólise, possui o alto teor de grupos funcionais oxigenados e, de fato, representa um carvão parcialmente ativado. Ele pode assim, servir não somente como um absorvente, mas pode se ligar diretamente com o nitrogênio pela reação com os grupos NH_2 ".

15 4. Água Pirolítica - em todos os processos de pirólise (de biomassa) o produto principal é a água pirolítica que na realidade é um produto da desidratação térmica. As reações de desidratação podem levar a produtos altamente indesejáveis tais como os hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH), fuligem e coque.

20 Os métodos para a pirólise rápida da biomassa tal como praticada pelas companhias de energia emergentes utilizam uma alimentação de biomassa quase seca e tipicamente produzem petróleos homogêneos, comumente denominados de biopetróleos. Os óleos contêm principalmente uma diversidade de carbonilas/ácidos, lignina pirolítica e água. O carvão é considerado como um subproduto. A produção de água pirolítica (frequentemente subestimada pelos pesquisadores) está tipicamente acima de 12% em peso a 16% em peso tomando como base a biomassa seca. A produção de água pirolítica indica a ocorrência de reações de desidratação ocorrendo durante a pirólise.

30 Tal como declarado do pedido de patente número US 2004/0108251, a crítica ao esquema de pirólise rápida e a necessidade de

circular volumes muito grandes de gás inerte de modo a poder transportar o material inorgânico fornecedor de calor em uma razão de massa proporcional à alimentação de material à base de carbono em uma faixa de variação de 12:1 a 200:1.

5 Quando o fluxo de gás reciclado em tais volumes de é necessário para transportar a areia e a biomassa, tal transporte de gás aumenta o tamanho e a complexidade do sistema de recuperação total da pirólise. O gasto total de energia necessário para operar sopradores e compressores de reciclo torna a operação de pirólise muito ruidosa, ineficiente em termos de
10 energia, e freqüentemente problemática. A falha dos sopradores de compressores é uma ocorrência comum relatada pela indústria.

A utilização de vapor na pirólise rápida para a produção de produtos energéticos (combustíveis) nunca foi considerada devido ao fato da utilização de água/vapor diluir o combustível líquido, o biopetróleo, causando
15 uma separação de fases, uma não-homogeneidade, um baixo valor de BTU, etc. Entretanto, para um processo que não esteja visando a produção de biopetróleos, tal como que encontrado nesse pedido, a utilização de vapor possui diversas vantagens. Por exemplo, a utilização do vapor melhora a remoção das espécies químicas não-voláteis (lignina oligomérica) da zona
20 de reação/pirólise devido a sua melhorada volatilidade com o vapor. O vapor também tende a minimizar as reações de desidratação/condensação térmicas que ocorre durante a pirólise e durante as etapas de condensação causando perdas na produção da água pirolítica. A produção de hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH), de fuligem e de coque é minimizada. A utilização
25 de vapor aumenta o rendimento das carbonilas de Hodge. Os grandes volumes de gases venenosos e altamente explosivo não estão mais em recirculação.

Descobriu-se também que o carvão pirolítico absorve o produto fundido de lignina oligomérica. Esse é um objetivo para o uso de tal composição como uma base em relação a diversidade de formulações de melhora-
30 dores de solo e de fertilizantes.

Um objeto da presente invenção é o fornecimento de um pro-

cessamento térmico ao mesmo tempo em que minimiza as reações de desidratação.

O objetivo da presente invenção a fornecer o método simplificado de produção das carbonilas de Hodge e da lignina oligomérica com rendimentos melhorados e com baixo custo.

Outro objetivo da presente invenção é melhorar e utilizar as propriedades do carvão pirolítico como um absorvente.

É ainda outro objetivo da presente invenção fornecer um método para utilização da lignina oligomérica e do carvão pirolítico em novas formulações de liberação lenta de fertilizantes contendo carbono pela combinação dos mesmos com fertilizantes comerciais contendo N, P, K, tais como a amônia líquida ou em gás, uréia, poliuréias, ou nitratos ou carbonato de amônio, sódio, potássio e similares, incluindo as lamas, esterco e lixo, ricos em nitrogênio e fósforo.

Um objetivo adicional da presente invenção é melhorar a viabilidade econômica dos processos de conversão de biomassa, especialmente como uma parte integrante de uma "biorrefinaria", pelo fornecimento de um método de utilização de diferentes partes de produtos líquidos e sólidos.

É ainda um objetivo adicional da presente invenção fornecer uma nova fórmula para produtos fertilizantes de liberação lenta, conduzindo a uma viabilidade econômica e elevados valores parcialmente orgânicos de "N, P, K, -C" ligados a carbono, que também possam retornar o bio-carbono para o solo (seqüestro de carbono na forma de carbono orgânico sólido).

Um outro objetivo da presente invenção é fornecer uma solução aquosa de carbonilas de Hodge, como matéria-prima potencial para a produção de combustíveis para transporte, através de processos bem conhecidos tais como a co-reforma por vapor do metano, a gaseificação através da síntese Fisher-Tropsch (Sasol), a produção de hidrogênio catalítico (NREL), a reforma em fase aquosa e outros processos similares, ver:

- Czemik, S., French R., Feik, C., Chornet, E., - "Hydrogen by Catalytic Steam Reforming of Liquid By-Product from Biomass Thermo-Conversion Processes", Ind. Eng. Chem. Res. 41, 4209 a 4215 (2002) e

- G.W. Huber, J.A. Dumesic, - "An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery", *Catalysis Today*, 111, 119 a 132 (2006).

SUMÁRIO DA INVENÇÃO.

5 É fornecido um método para tratamento de uma alimentação de biomassa através da pirólise rápida da mesma na presença de vapor superaquecido para a produção de pelo menos um produto em linha de produção.

10 Uma variedade de produtos em linha de produção é produzida em temperaturas selecionadas o que inclui as carbonilas de Hodge, a lignina oligomérica e partículas de biocarvão.

 Em um primeiro exemplo, preferivelmente, os materiais de alimentação da biomassa, são materiais celulose contendo baixos teores de lignina.

15 O material celulósico pode ser selecionado de um grupo consistindo em polpas de celulose, celulósicas microcristalina (por exemplo, Avicel), celulose em pó comercializável (por exemplo, celulose lotech, Schleicher & Shuell, e Whatman) e mesmo lamas de celulose. Para tais produtos de alimentação o produto principal na linha de produção é uma solução de
20 carbonilas de Hodge. Do mesmo modo, para tais produtos de alimentação, os teores de carvão vegetal particulado (biocarvão) e lignina oligomérica são minimizados (rendimentos de 10 % em peso ou menos).

Açúcar Anidro - levoglucosan é um componente inferior (normalmente abaixo de 2 % em peso).

25 O vapor ou uma mistura de gás inerte e vapor é utilizada na temperatura de pirólise em uma faixa de variação de 490°C a 590°C.

 Em um segundo exemplo, a alimentação de biomassa é um material lignocelulósico. O vapor ou uma mistura de gás inerte de vapor é utilizada em temperaturas de pirólise na faixa de 430 °C a 550 °C.

30 Exemplos de materiais lignocelulósicos são biomassas originárias de florestas e agriculturas tais como cavacos, cascas de árvores, palhas, galhos, cascas, resíduos de cereais, capim, podas de videiras, podas

de árvores, papel usado, lignina organosolve s similares. Nesse exemplo os produtos principais da linha de produção são:

1. A lignina oligomérica (molhada); - fase insolúvel em água,
2. A fase rica em água contendo as carbonilas de Hodge, ácido acético e ácido fórmico, e produtos fenólicos parcialmente solúveis em água, tais como os homólogos do siringol e do guiacol,
3. Biocarvão (carvão vegetal, bio-carbono, carvão agrícola).

É avaliada na presente invenção que a lignina oligomérica e a lignina oligomérica em combinação com o carvão podem ser utilizadas para produzir fertilizantes ricos em bio-carbono com liberação lenta de N, P, K - C, melhoradores de solo e produtos similares contendo carbono orgânico sólido (SOC). A utilização de biopetróleo integral originário da pirólise rápida em uma procuração para fertilizantes com liberação lenta de nitrogênio é descrita na Patente U.S. Número 5.676.727 publicada para Radlein, Piskorz e Majerski.

Em um outro aspecto de acordo com a presente invenção é fornecido um produto da pirólise rápida da alimentação de biomassa, compreendendo um vegetal misturado/combinado com a lignina oligomérica.

O produto da pirólise rápida da alimentação de biomassa, também pode ser a lignina oligomérica em combinação com o biocarvão para formar um melhorador de solo.

O produto da pirólise rápida da alimentação de biomassa também pode ser um revestimento fundido da lignina oligomérica sobre fertilizantes com N, P, K a fim de torná-los em um tipo de fertilizante com liberação lenta ou controlável.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS.

Algumas características e vantagens adicionais serão apreciadas pela seguinte descrição detalhada, fornecida como forma de exemplo, de uma modalidade preferida tomada em conjunto com os desenhos que seguem, em que:

A figura 1 é um desenho esquemático de um equipamento para e pirólise hídrica rápida de biomassa, e

A figura 2 é um diagrama de fluxo mostrando o processo da figura 1.

DESCRIÇÃO DE UMA MODALIDADE PREFERIDA.

Com referência à figura 1, o sistema utilizado para a pirólise, em
 5 linha de produção, consiste em um equipamento para pirólise 1 ligado a uma
 fonte de alimentação 3 e uma fonte de vapor superaquecido 2. o vapor e os
 aquecedores externos 9 aquecem o material de alimentação até uma tempe-
 ratura alta o suficiente para que ocorra degradação. A entrada de energia
 para a fonte de vapor 2 e para o equipamento de pirólise 1 pode ser realiza-
 10 da pelos aquecedores 9 funcionando com o gás produzido, a partir de uma
 mistura propano/butano/gás natural, combustíveis sólidos ou eletricidade. A
 linha de produção produzida a partir do equipamento de pirólise 1 é direcio-
 nada para um ciclone separador 7 que separa o carvão e para um borbulha-
 dor 4 que remove todos os condensados incluindo água. A saída do borbu-
 15 lhador 4 é direcionada para um tanque de onda 5 de onde o produto gasoso
 (freqüentemente monóxido de carbono e dióxido de carbono) é removido.

A lama líquida do tanque de onda é direcionada para uma bom-
 ba 6 para um dispositivo de separação de fases 8 tal como um hidrociclone,
 ou uma centrífuga formando uma linha de produção de lignina oligomérica
 20 (fase de alcatrão, mais pesada) 10 e a linha da fase aquosa 12 contendo as
 carbonilas de Hodge/ácidos e produtos fenólicos solúveis em água. Uma
 parte dessa linha de produção aquosa 13, após um resfriamento extra pelo
 trocador de calor 11, é direcionada ao borbulhador 4.

O processo de pirólise de biomassa na presença de vapor supe-
 25 raquecido é mostrado na figura 2. A alimentação de biomassa é direcionada
 a partir de uma fonte de alimentação 3 para o equipamento de pirólise 1 na
 etapa 20. Ao mesmo tempo o vapor superaquecido a partir de uma fonte de
 vapor 2 é direcionado ao equipamento de pirólise 1 na etapa 22. Na etapa
 24 é o aquecimento a partir de uma fonte externa de aquecimento 9 é apli-
 30 cado para aquecer o material da alimentação de modo a aumentar a tempe-
 ratura tem um nível suficientemente alto para que ocorra degradação. Na
 etapa 26 os produtos na linha de produção são extraídos e alimentados a

um ciclone separador 7 que separa o carvão (biocarvão) 28 e envia a linha de produto que permanece na forma de aerossol para o borbulhador 4. Na etapa 30, gotas, particulados, vapores são removidos da fase gasosa pelo borbulhador 4. A linha de produção gasosa (na maior parte das vezes monóxido de carbono e dióxido de carbono) é extraída a partir de um tanque de onda 5 na etapa 32 enquanto que na etapa 34 a linha de produção rica em lignina oligomérica (alcatrão) e nas carbonilas de Hodge (aquosa) é completada. A separação desses dois fluxos é atingida pelo direcionamento de todos os condensáveis para os borbulha a dores a partir do tanque de onda 5 pela bomba 6 e pelo dispositivo de decantação 8. A lignina oligomérica e algum carvão são removidos a partir do decantador 8 em uma extremidade e um fluxo de produto aquoso 14 é removido em uma outra extremidade. Um resfriamento adicional 11 é aplicado ao fluxo de produto acuso 14 antes que ele retorne para o borbulhador 4 juntamente com a linha 13.

Existem diversas montagens adicionais desse processamento. É possível processar uma biomassa possuindo o alto teor de umidade na forma de folhas, galhos, resíduos de quintal e arbustos. Também resíduos agrícolas com altos teores de cinzas e de nitrogênio podem ser processados. É bem conhecido que tais produtos de alimentação não são produtos ótimos para que as conversões desejadas de biopetróleos em energia térmica.

Existem vantagens adicionais de engenharia pelo uso de vapor no presente pedido. Por exemplo, não há necessidade de reciclar o gás através de dispositivos de limpeza tais como filtros, precipitadores eletrostáticos, borbulhadores e eliminadores de névoa de leito empacotado. Tais dispositivos demandam numa necessidade de energia adicional (parasita) para sopradores/compressores. A presença de água e vapor modula as propriedades pirolíticas do carvão e dos sólidos facilitando remoção/transporte seguros. Os atributos de autolimpeza do vapor são de extrema importância para manter todo o circuito de recuperação desbloqueado. Existe uma simplicidade geral de operação que necessita somente de o nível técnico de sofisticação tecnológica. Não existe nenhum tipo de meio líquido inicial para partida. As altas temperaturas do equipamento de vapor e os acessórios ne-

cessários possuem alta disponibilidade do comércio.

- 5 As conseqüência tecnológicas do uso de vapor, independentemente de uma mais baixa produção de água pirolítica, é uma mais baixa produção de gás. Do mesmo modo, algo melhora a estabilidade térmica de ambas as frações líquidas. A presença da água minimiza as reações de condensação do tipo fenol-formaldeído e as reações de condensação de aldol.

Pirólise da celulose.

Exemplo 1.

- 10 O objetivo desse exemplo é demonstrar um rendimento argumentado do produto chave carbonilas de Hodge, hidroxiacetaldeído em glioxal, resultante da pirólise da celulose Avicel em um processamento com vapor em comparação com um processamento sem vapor.

Tabela 1.

Pirólise da celulose e Avicel.

- 15 I. Utilizando vapor.

Rendimentos de hidroxiacetaldeído e glioxal em % em peso, em relação a uma base seca de alimentação.

Temperatura °C	Hidroxiacetaldeído	Glioxal
575	16,9	4,2
550	19,2	2,9
525	16,3	4,4

II. Não utilizando vapor.

Temperatura °C	Hidroxiacetaldeído	Glioxal
600	12,1	3,4
550	10,9	4,0
525	10,6	3,7
475	4,9	0,3

Particularmente, os rendimentos de hidroxiacetaldeído são consistentemente maiores quando a celulose é processada a vapor.

- 20 Exemplo 2

O objetivo desse exemplo é demonstrar o rendimento argumentado das carbonilas de Hodge a partir de polpas branqueadas.

Tabela 2

Alimentação da pirólise - polpa branqueada (Tembec).

Temperatura de 550°C.

Rendimentos em % em peso, em relação a uma base seca de

5 alimentação.

	Processamento com vapor	Processamento sem vapor
Corrida N°	220	222
Hidroxiacetaldéido	18,0	10,7
Glioxal	4,1	1,5
Acetol	2,0	2,0
Formaldeído	5,1	3,6

Os rendimentos dos produtos chave carbonilas de Hodge são consistentemente maiores do processamento a vapor.

Exemplo 3

10 O objetivo do exemplo 3 é demonstrar os elevados rendimentos argumentados das carbonilas de Hodge em uma temperatura especificada acima de 490°C.

Tabela 3.

Alimentação da pirólise: polpa não-branqueada e lama de celulose a partir de um clarificador (Tembec) com o processamento a vapor.

15 Rendimentos em % em peso em base seca.

Alimentação	Polpa	Polpa	Polpa	Lama
Temperatura °C	450	500	550	500
Glioxal	Traços	2,1	1,8	0,9
Metil glioxal	Traços	0,9	0,8	-
Hidroxiformaldeído	6,4	12,0	12,0	11,0
Formaldeído	6,7	7,7	5,9	-
Acetol	2,8	4,7	Nd	2,5

A tabela mostra que as polpas e as lamas de celulose podem ser pirolisadas, preferivelmente de 500 °C a 550 °C, para fornecer as carbonilas de Hodge.

Pirólise de material lignocelulósico

20 Exemplo 4

O objetivo do exemplo 4 é demonstrar os rendimentos elevados das

carbonilas de Hodge e de lignina oligomérica a partir de materiais lignocelulósicos, quando se aplica vapor de processamento utilizando como alimentação a mistura de pinhos British Columbia (madeira suave).

Tabela 4

5 Rendimentos em % em peso em base seca.

Corrida Nº	224	226
Temperatura °C	485	460
Atmosfera	Nitrogênio	Vapor, nitrogênio
Carvão	10,9	11,8
Lignina oligomérica	19,6	22,3
Glioxal	0,8	1,4
Hidroxiacetaldeído	12,5	15,0
Formaldeído	2,2	2,4

Novamente, o processamento a vapor produziu relativamente mais carbonilas de Hodge e, também agora no caso do material lignocelulósico, mais de lignina oligomérica.

Exemplo 5

10 O Exemplo 5 compara o processamento com o vapor de madeiras duras (faia) com o processamento sem vapor para diferentes temperaturas.

O tempo de residência aparente do vapor é de 1 segundo.

Tabela 5

15 Rendimentos em % em peso em base de alimentação seca.

Temperatura, °C	435	425
Atmosfera	Nitrogênio	Vapor, nitrogênio
Carvão	15,1	10,9
Lignina oligomérica	16,5	23,0
Glioxal	2,0	2,2
Hidroxiacetaldeído	7,1	8,6

Temperatura, °C	485	475
Atmosfera	Nitrogênio	Vapor, nitrogênio
Carvão	9,3	8,3
Lignina oligomérica	18,0	28,0
Glioxal	2,0	2,0
Hidroxiacetaldeído	9,5	9,5

Temperatura, °C	530	545
Carvão	6,3	6,0
Lignina oligomérica	25,0	25,0
Glioxal	7,7	8,0
Hidroxiacetaldeído	2,2	1,0

Novamente, para madeiras duras, o processamento a vapor aumenta o rendimento das ligninas oligoméricas, particularmente quando processadas a uma temperatura de 475 °C. O rendimento das carbonilas de Hodge é somente muito pouco afetado.

5 Exemplo 6

Processamento de palha de arroz

Objetivo desse exemplo é ilustrar os efeitos vantajosos do uso do vapor na limitação da reação de desidratação (menor produção de água pirolítica) e elevados rendimentos globais de condensáveis pirolíticos (água e menos produtos orgânicos).

Tabela 6

Rendimentos em % em peso em base livre de cinzas.

Corrida Nº	236	238
Atmosfera	Nitrogênio	Vapor, nitrogênio
Temperatura °C	490	475
Água pirolítica	21,5	18,1
Condensáveis orgânicos	37,9	43,2
Gases	19,0	16,6
Carvão	18,2	17,5

O processamento com o vapor baixou a produção de água pirolítica e de gás.

15 Exemplo 7

Os rendimentos da lignina oligomérica (análogos/precusores do humus) e do carvão são de interesse quando da formação proposta dos melhoradores de solo/fertilizantes contendo carbono orgânico.

A tabela seguinte apresenta um resumo de um trabalho experimental mostrando os rendimentos tipos de carvão e de lignina oligomérica durante a pirólise rápida com processamento com vapor a uma temperatura de aproximadamente 500 °C.

Tabela 7

Rendimentos em % em peso (em base de umidade e livre de cinzas).

Biomassa	Carvão pirolítico	Lignina oligomérica
Farelo de milho	11	9
Cascas de espiga	11	12
Cartão corrugado	12	12
Bagaço da cana de açúcar	12	13,5
Junco gigante	14	14
Salgueiro do bosque	12	17
Palha de linho	15	15
Cascas de aveia	13	18
Gramma de ponta	14	16
Cânhamo	16	16
Miscanthus	13	19
Forragem de milho	15	20
Cereais de destilaria	17	20
Linho	16	22
Caroço de azeitona	16	24
Resíduos de café	16	24
Lama de esgoto	20	34
Galhos de pinheiro	18	35
Ponteiras de pinheiro	25	29

Exemplo 8

- 5 O exemplo 8 lida com uma pirólise rápida de uma mistura de madeiras de pinho a vapor. O produto obtido, ou seja, carvão e lignina oligomérica, foram misturados em conjunto em uma proporção ponderal de 30 a 70, respectivamente. Em uma temperatura de aproximadamente 45 °C o produto fundido de lignina oligomérica foi absorvido totalmente pelo carvão
- 10 vegetal. O carvão vegetal manteve o tamanho de partícula original. Sua densidade volumétrica aumentou em mais de três vezes.

- Tal produto de duplo componente, carvão vegetal + lignina oligomérica, pode ser considerado como uma matriz flexível para a formulação de fertilizantes, uma matriz em que uma faixa de variação de nutrientes e de
- 15 aditivos poderia ser incluída. Assim, um único e valioso fertilizante para aplicações em agricultura e horticultura pode simplesmente ser especificado e então formulado.

Avaliando-se a partir dos exemplos 7 de 8 pode-se concluir que 20 a 50% da biomassa poderia ser convertida em novos compostos de ligni-

na oligomérica e de carvão vegetal em que a lignina e o carvão estivessem fisicamente combinados. O composto poderia ser utilizado como um novo tipo de melhorador de solo rico em SOC (carbono orgânico do solo). Tal composto pode ser também utilizado, através da adoção de técnicas conhecidas, na formulação de diversos tipos de fertilizantes com teores especificados de nitrogênio e fósforo e potássio. Particularmente, o composto fundido de lignina oligomérica é adequado para ser utilizado como um revestimento para fertilizantes sólidos de N, P, K comercialmente disponíveis fazendo com que eles se tornem fertilizantes do tipo de liberação lenta ou liberação controlada. Uma nova fórmula de fertilizante, nesse momento, incluindo um elemento carbono é descrita então por quatro letras, "N, P, K e C".

Exemplo 9

O presente exemplo também envolve a pirólise rápida de uma mistura de madeiras e pinho em vapor. Entretanto, nesse caso, um ciclone com uma unidade sequestradora de condensado foi utilizado na série de recuperação para separar as partículas de carvão.

Proporção de vapor para biomassa (seca) = 1:1.

As duas linhas seguintes separadas de produto de processamento foram atingidas:

1. Carbonilas de Hodge em um rendimento de 50% em peso em uma base de madeira seca, em água. O teor de água do produto real estando em aproximadamente 50% em peso.

2. Sólidos de carvão vegetal e lignina oligomérica. Os rendimentos de carvão + lignina oligomérica em uma base de biomassa seca é de 32% em peso. Tal como produzido esse fluxo de produtos ainda é molhado com aproximadamente 27% em peso de água.

O exemplo nos ensina que, mesmo um processamento mais simplificado, sem o ciclone para a separação das partículas de carvão, poderia ser adotado, havendo uma avaliação suficiente para o espectro de produtos desejados.

Desse modo, embora a presente invenção tenha sido descrita com referência à modalidades ilustrativas, as descrições não tiveram inten-

ção de serem construídas com um sentido de limitação. Várias modificações da modalidade ilustrativa serão evidentes para aqueles versados na técnica quando em referência a essa descrição. Desse modo é contemplado que as reivindicações em anexo cobrirão quaisquer tais modificações ou modalidades quando caírem dentro do alcance da presente invenção.

5

REIVINDICAÇÕES

1. Método para tratamento de uma alimentação de biomassa, compreendendo: pirólise rápida de uma alimentação de biomassa na presença de vapor superaquecido a uma temperatura selecionada para produzir
5 pelo menos um produto em linha.
2. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que o fluxo de produto inclui as carbonilas de Hodge, lignina oligomérica e biocarvão particulado.
3. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que a primeira
10 linha de produção inclui uma lama aquosa de carvão vegetal particulado e lignina oligomérica.
4. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que as carbonilas de Hodge são solúveis em água, carbonilas originárias de carboidratos.
5. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que a temperatura
15 excede os 400 °C.
6. Método, de acordo com a reivindicação 4, em que as carbonilas de Hodge incluem pelo menos um composto entre hidroxiacetaldeído, gliceraldeídos, acetol, pirovaldeído, glioxal, 5-hidroximetilfurfural, furfurais e formaldeído.
7. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que a alimentação
20 de biomassa é composta de material celulósico com baixo teor de lignina.
8. Método, de acordo com a reivindicação 7, em que a temperatura está em uma faixa de variação de 490 °C a 590 °C.
9. Método, de acordo com a reivindicação 7, em que o material
25 celulósico é selecionado de um grupo consistindo em polpas e lamas celulósicas, e pós de celulose microcristalina.
10. Método, de acordo com a reivindicação 7, em que o fluxo de produtos inclui uma mistura solúvel em água de carbonilas de Hodge com
30 hidroxiacetaldeído, glioxal, metilglioxal, formaldeído, acetol, furfurais e 5-hidroximetilfurfural.
11. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que a alimen-

tação de biomassa é de material lignocelulósico.

12. Método, de acordo com a reivindicação 11, em que a temperatura está em uma faixa de variação de 430 °C a 550 °C.

13. Método, de acordo com a reivindicação 11, em que os material lignocelulósicos são selecionados de material de áreas florestais, e biomassa produzida da agricultura incluindo refugos e resíduos.

14. Método, de acordo com a reivindicação 11, em que é produzida uma linha de fluxo de lignina oligomérica.

15. Método, de acordo com a reivindicação 11, em que é produzida uma segunda linha de fluxo de uma mistura solúvel em água de carbonilas de Hodge com hidroxiacetaldeído, glioxal, metilglioxal, formaldeído, acetol, furfurais e 5-hidroximetilfurfural e inclui ácido fórmico, ácido acético e compostos fenólicos solúveis em água.

16. Método, de acordo com a reivindicação 1, em que a lignina oligomérica e o biocarvão estão fisicamente combinados.

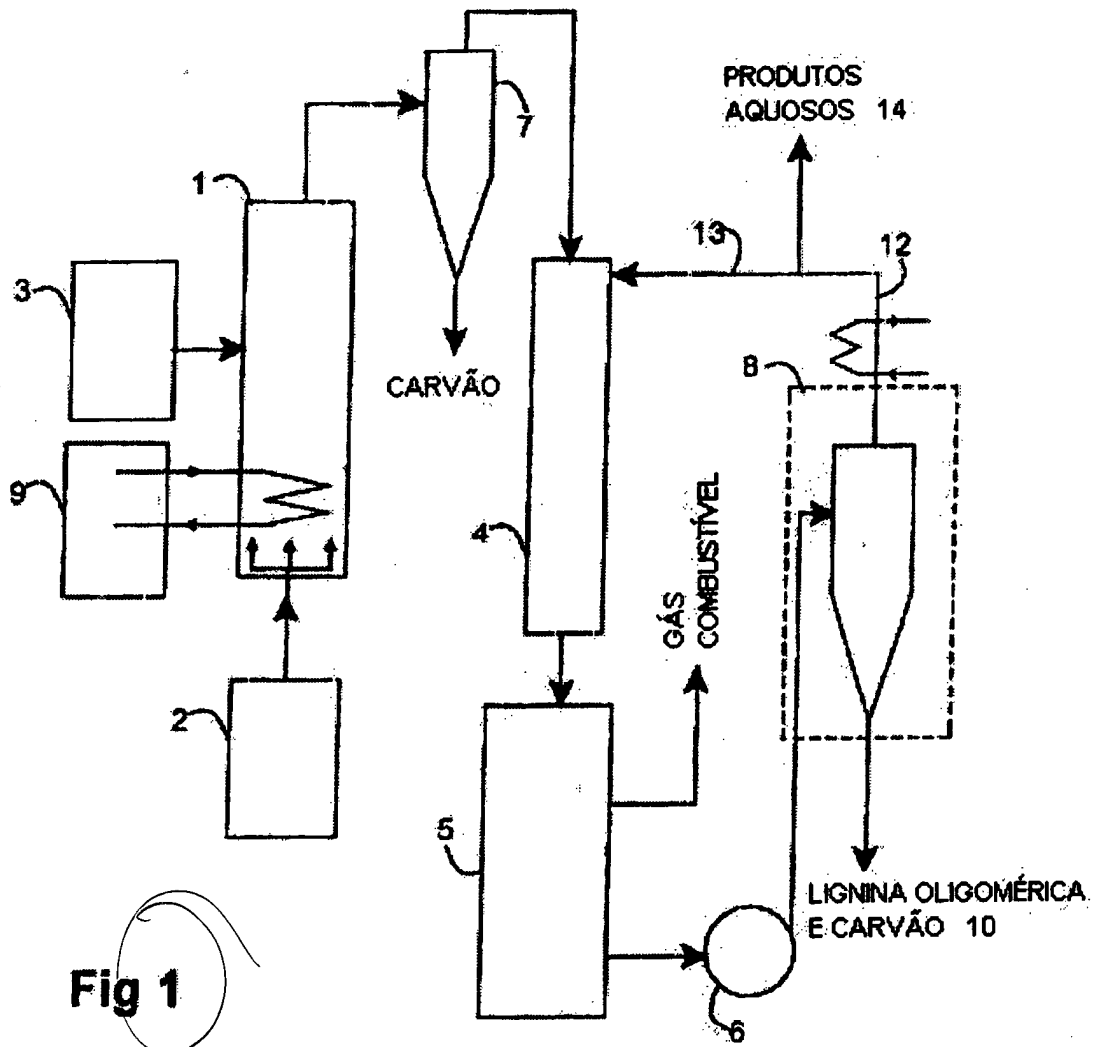
17. Método de acordo com a reivindicação 16, em que o dito carvão possui um alto teor de grupos funcionais oxigenados e funciona não somente como um absorvente, mas também se liga diretamente ao nitrogênio pela reação com grupos NH_2 .

18. Produto da pirólise rápida de uma alimentação de biomassa compreendendo o carvão vegetal combinado com a lignina oligomérica.

19. Produto da pirólise rápida de uma alimentação de biomassa compreendendo a lignina oligomérica e a lignina oligomérica em combinação com o biocarvão para formar um melhorador de solo.

20. Produto da pirólise rápida de uma alimentação de biomassa compreendendo um material fundido de lignina oligomérica revestindo fertilizantes de N, P, K, fazendo com que se tornem fertilizantes do tipo com liberação lenta ou com liberação controlada.

21. Produto, de acordo com a reivindicação 20, incluindo o bio-carbono e descrito pelas 4 letras N, P, K, C.



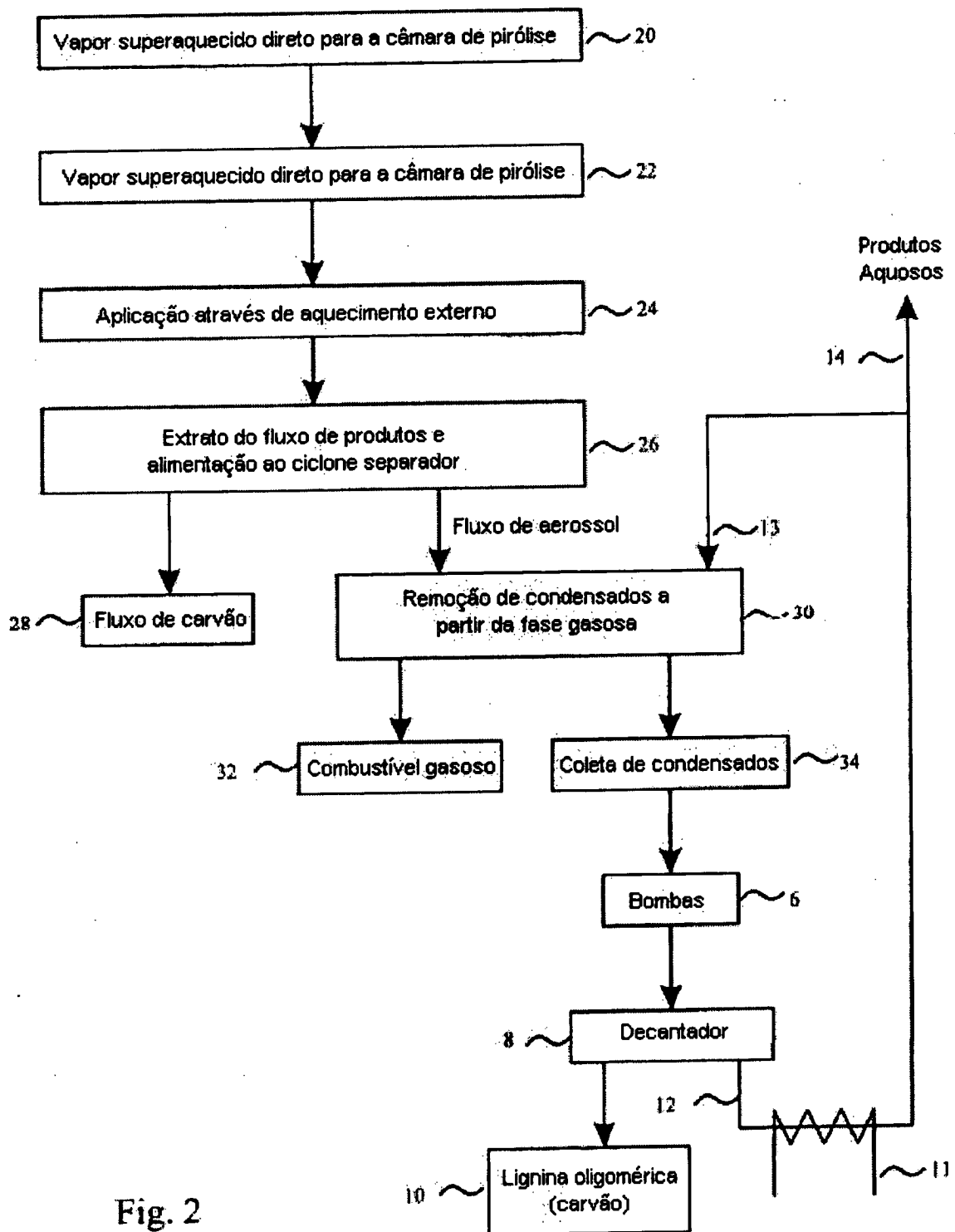


Fig. 2

RESUMO

Patente de Invenção: "**MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DAS CARBONILAS DE HODGE E DE LIGNINA OLIGOMÉRICA**".

- 5 A presente invenção refere-se a um método para tratamento de uma alimentação de biomassa pela pirólise na presença de vapor superaquecido a uma temperatura selecionada por um tempo suficiente para produzir pelo menos um produto de fluxo.