



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

(11) PI 1013792-0 B1

(22) Data do Depósito: 22/06/2010

(45) Data de Concessão: 13/03/2018



(54) Título: PROCESSO PARA BIOREFINARIA.

(51) Int.Cl.: C10G 1/00

(30) Prioridade Unionista: 26/06/2009 DE 10 2009 030 843.1

(73) Titular(es): NEXXOIL AG

(72) Inventor(es): THOMAS WILLNER

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA BIORREFINARIA**".

A presente invenção refere-se a um processo para produção de um produto petroquímico a partir de biomassa, com as etapas de desidratação e secagem de biomassa, produção de óleo bruto por meio de fluidificação direta da biomassa seca, hidrogenação do óleo bruto para formar hidrocarbonetos e refinamento dos hidrocarbonetos para formar o produto petroquímico.

O termo biomassa designa a totalidade das massas de materiais orgânicos inclusive aquelas contidas em substâncias residuais biogênicas e lodos de decantação.

Biomassa vegetal consiste essencialmente nos três biopolímeros celulose, hemicelulose (também designada poliose) e lignina. Sua fração perfaz via de regra 97-99% da substância madeira em madeiras das zonas temperadas. Destes 30-35% são celulose, 15-35% hemicelulose e 20-35% lignina. Frações essencialmente menores apresentam 1-3% de extratos bem como componentes inorgânicos (cinzas) 0,1 – 0,5%. De modo geral a fração de lignina em madeiras resinosas é maior que em madeiras de árvores caducifólias, em madeiras de árvores caducifólias a fração de hemiceluloses é um pouco maior.

A produção de hidrocarbonetos fluidos como base para produtos petroquímicos tal como, por exemplo, óleos combustíveis tecnicamente úteis (isto é, dentro das normas) e combustíveis pode ser efetuada de diferentes modos, por exemplo, por meio de total decomposição da molécula nos elementos ou pequenas moléculas por meio de gaseificação sob temperaturas muito elevadas e subsequente síntese total de novos compostos (esta preparação é seguida por exemplo pela síntese de Fischer-Tropsch) ou por fluidificação direta sob temperaturas moderadas sob condições de redução (isto é, hidrogenação) e/ou catalíticas.

Prescindindo-se da gaseificação dispendiosa de energia e síntese total de novos compostos, então é necessário recorrer à fluidificação direta sob condições de redução. Uma descrição bem abrangente de todos os

processos existentes para fluidificação direta encontra-se no estudo: "Direktverflüssigung von Biomasse – Reaktionsmechanismen und Produktverteilungen" – 114-50-10-0337/05-B do professor Dr. Frank Behrendt (disponível na Internet em

- 5 http://www.fnr-server.de/ftp/pdf/literatur/pdf_253studie_zur_direktverfluessigung_final_komprimiert.pdf).

O desafio que todo processo para fluidificação direta de biomassa precisa passar pode ser descrito por Behrendt pela equação de reação molecular a seguir:



Por um lado, oxigênio precisa ser retirado, por outro lado hidrogênio externo precisa ser introduzido.

- O estudo mostra a necessidade do emprego de hidrogênio. Se nenhum hidrogênio for empregado, então os produtos intermediários e finais
- 15 apresentam elevadas frações de componentes em forma de anel. Para obter hidrocarbonetos lineares a partir destes, precisam ser adotadas outras etapas. Os atalhos reacionais ("Reaktionspfade") representados sem emprego de hidrogênio mostram nitidamente que a gama de produtos contém uma fração não insignificante de átomos de oxigênio. A fração de oxigênio nos
- 20 diferentes componentes é nitidamente mais elevada em comparação com petróleo (10-50%), o que, entre outros, possui como consequência um poder calorífico mais reduzido do produto óleo. Além disso, esta fração elevada de oxigênio significa que o óleo resultante é muito reativo e tende à decomposição ou reações secundárias indesejadas. Um aperfeiçoamento (chamado
- 25 Upgrading) é com isto indispensável. Empregando-se hidrogênio na fluidificação para saturar produtos intermediários reativos (por exemplo, radicais) e eliminar grupos funcionais contendo oxigênio, e além disso efetuando-se um grande número de outras etapas processuais e de separação, então é possível produzir os desejados hidrocarbonetos de determinadas distribuições
- 30 de tamanho. Esta é uma importante condição prévia para produção de combustíveis e óleos combustíveis fluidos de acordo com as normas.

No histórico processo do Centro de Pesquisa Energética de

Pittsburg (PERC – Pittsburg Energy Research Center), o qual trabalha sob pressão muito elevada com meio aquoso, catalisador dissolvido, óleo circulante e mistura de monóxido de carbono – gás hidrogênio, verificou-se que o óleo circulante dispõe de muitos componentes aromáticos e contendo oxigênio, de modo que a necessidade de hidrogênio para a produção de combustível não pode ser suprida pelo óleo circulante.

O também histórico processo do Laboratório Lawrence Berkeley (LBL), que é efetuado sem óleo circulante, mas no mais sob as mesmas condições empregadas no processo PERC, igualmente não produz qualquer hidrocarboneto. Ambos os processos não levam a combustíveis de acordo com as normas e, em virtude da enorme complexidade por motivos técnicos e econômicos, não foram continuados.

Em contrapartida, com o processo hidrolítico HTU (Hydrothermal Upgrading), muitas biomassas diferentes (mesmo com elevado teor de umidade) podem ser fluidificadas sob pressão muito elevada. Os produtos resultantes do tipo alcatrão, contendo oxigênio, precisam ser convertidos ainda com auxílio do HDO (hidro-desoxigenação) sob adição de hidrogênio em frações de óleo-hidrocarboneto.

A fluidificação sob pressão catalítica direta segundo o processo BFH decorre sob pressão de hidrogênio e com emprego de caros catalisadores de metal nobre. Os óleos brutos obtidos também no processo BFH não são isentos de oxigênio e necessitam outra hidrogenação com hidrogênio e uma série de etapas de separação para conversão em frações de óleo-hidrocarboneto.

O processo de hidrogenação por pressão / DoS (fluidificação direta de substâncias orgânicas) segundo Willner é igualmente efetuada sob pressão de hidrogênio, mas sem catalisadores. Os óleos brutos obtidos também no processo DoS contêm oxigênio e necessitam outra hidrogenação com hidrogênio e uma série de etapas de processamento para conversão em frações de óleo-hidrocarboneto.

Todos os processos de fluidificação direta até agora mencionados, inclusive os processos históricos, trabalham sob pressão e são, com

isto, muito dispendiosos. Assim, considerando a consistência da biomassa colocada no reator bem como a capacidade de execução, precisão e rentabilidade do processo, a introdução de biomassas sólidas no reator de pressão representa sempre um problema. Além disso, instalações de pressão são, de modo geral, caras e mais fracas que instalações de pressão atmosférica.

Além disso, existem os processos de fluidificação direta a seguir, que trabalham sob pressão atmosférica:

O processo KDV (Katalytische Drucklose Verölung) da firma Alphakat bem como a variante segundo Willner são efetuados em uma fase de óleo pesado como meio reacional sob pressão atmosférica e precisam de catalisadores sólidos pulverizados. O último é um problema econômico, já que catalisadores são caros e perdem rapidamente sua atividade no reator por calcinação. Além disso, o processo KDV precisa ser constantemente alimentado com óleo pesado isento de oxigênio, já que com uso de biomassa a fase óleo de fundo de reator não regenera automaticamente.

A pirólise flash é essencialmente um aquecimento muito rápido até a temperatura reacional sob pressão atmosférica. Com isto, resulta um elevado rendimento de óleo bruto, o qual, sobretudo, possui um poder calorífico extremamente reduzido, na grandeza de apenas 15 até 17 MJ/kg em virtude de um elevado teor de oxigênio superior a 50%. Com isto, a necessidade de hidrogênio para um processamento hidrogenante do óleo de pirólise flash para hidrocarbonetos é tão elevado que o processo total torna-se anti-econômico.

O processo NTK ("Niedertemperaturkonvertierung" – de conversão sob baixa temperatura) do professor Bayer (Uni Tübingen) é um processo simples de pirólise sob pressão atmosférica sem rápido aquecimento. Este processo é, sobretudo, inadequado para fluidificação de biomassas vegetais, mas é preponderantemente empregado para fluidificação de lodo de decantação.

A tarefa da invenção é, pois, prover um processo energeticamente favorável, com o qual qualquer tipo de biomassa possa ser processado sem resíduos e sem água residual em produtos hidrocarbonetos petro-

químicos de alto valor. O processo deve ser efetuado particularmente sob pressão atmosférica e sem adição de catalisadores.

Esta tarefa é solucionada pelo processo com as etapas mencionadas na reivindicação 1. As reivindicações secundárias reproduzem aperfeiçoamentos vantajosos da invenção.

A invenção é melhor elucidada por meio de um dos decursos do processo desenvolvidos de modo particularmente preferido representados na figura 1.

Na figura 1 representa um fluxograma em bloco do processo de acordo com a invenção.

Pela combinação e reticulação de um processo apropriado de fluidificação direta para obtenção de óleo bruto com produção de biogás, central de aquecimento em bloco, produção interna de hidrogênio, hidrogenação e refinamento de óleo bruto para produtos de hidrocarbonetos petroquímicos bem como processamento de substâncias minerais para componentes fertilizantes, é possível pela primeira vez produzir produtos de hidrocarbonetos petroquímicos e fertilizantes a partir de biomassas sem uso de pressão e de catalisadores na etapa de fluidificação, sem produção de resíduos e águas servidas bem como sem adição de hidrogênio externo.

O termo biomassa designa aqui a totalidade das massas de materiais orgânicos inclusive aquelas contidas em substâncias residuais biogênicas e lodos de decantação.

Os produtos petroquímicos podem abranger aqui, por exemplo, substâncias químicas de alto valor, combustíveis e óleos combustíveis.

O conceito de biorrefinaria de acordo com a invenção combina um processo de fluidificação direta especial, o qual processo biomassa seca e substâncias residuais em uma fase de óleo pesado, a chamada fase de fundo, para óleos brutos, com as unidades processuais a seguir:

1. Produção de biogás a partir de substratos contendo água e uma parte da água servida da fluidificação direta;

2. Central de aquecimento em bloco, na qual o biogás bem como o gás de produtos secundários da fluidificação direta é processado para cor-

rente e calor para suprir a necessidade de energia de todos os processos da biorrefinaria;

3. Produção interna de hidrogênio a partir dos produtos secundários água residual e resíduos sólidos da fluidificação direta para suprir a necessidade total de hidrogênio para a hidrogenação do óleo bruto;

4. Hidrogenação do óleo bruto para hidrocarbonetos com regeneração integrada de catalisadores, que são necessários aqui;

5. Refinamento dos hidrocarbonetos para produtos petroquímicos como produtos químicos, combustíveis e óleos combustíveis; e

6. Processamento das substâncias minerais remanescentes dos efluentes para componentes fertilizantes.

As características principais das etapas processuais da fluidificação direta empregadas no processo de acordo com a invenção são:

- uso da fase de fundo de óleo pesado como meio reacional, sendo que a fase de fundo de óleo pesado se autorregenera no uso contínuo;

- uma circulação de óleo não é necessária;
- princípio processual da destilação reativa (reator é simultaneamente a primeira etapa de destilação, isto é os produtos reacionais são retirados do reator por destilação);

- o processo decorre sob pressão atmosférica; e
- não são necessários catalisadores.

Além disso, os produtos secundários, resíduo sólido e água residual, no emprego do processo de fluidificação direta de acordo com a invenção na fase de fundo de óleo pesado precipitam surpreendentemente de modo tão favorável em quantidade e proporção que, considerando o reduzido teor de oxigênio indesejado no óleo bruto em comparação com a pirólise flash, a necessidade total de hidrogênio para a hidrogenação do óleo bruto pode ser suprida.

Foi igualmente inesperado que a fase aquosa de produto da preparação do óleo bruto, apesar de seu elevado teor de ácidos orgânicos, tal como, por exemplo, ácido fórmico e ácido acético, bem como de aldeídos

tóxicos, derivados de furano e de fenol, pudesse ser processada em um dispositivo de biogás para a produção de biogás.

Particulares vantagens da invenção em relação ao estado da técnica são a elevada eficiência associada com a possibilidade de funcionamento econômico descentralizado, a perfeita flexibilidade de substâncias brutas, evitar substâncias estranhas como catalisadores na etapa de fluidificação, evitar hidrogênio externo e energia de fora, garantia de isenção de resíduos e águas residuais, produção de produtos petroquímicos bem como o limite armazenável e adaptação dos produtos à situação do mercado. Finalmente, são possibilitados constantes circuitos fechados de substâncias mesmo considerando substâncias minerais e fertilizantes.

Uma execução particularmente vantajosa da invenção consiste em utilizar na fluidificação direta um processo para produção de óleo bruto a partir de biomassa sob pressão atmosférica, o qual consiste das etapas a seguir:

- introdução de biomassa seca em um reator contendo óleo pesado para formação de uma fase de óleo de fundo consistindo de biomassa e óleo pesado;
- têmpera da fase de óleo de fundo a uma temperatura reacional pré-determinada;
- condensação e recebimento dos produtos reacionais voláteis; e
- separação e recebimento do óleo bruto,

sendo que a fase de óleo pesado apresenta pelo menos 5% em peso de oxigênio organicamente ligado.

A invenção é demonstrada a seguir pelo exemplo de processamento de madeira como biomassa.

Neste caso, obtêm-se em torno de 35-40% em peso de óleo bruto com relação à substância seca de biomassa empregada com um teor de oxigênio de apenas aproximadamente 20-25%. A necessidade de hidrogênio para a hidrogenação do óleo bruto para hidrocarbonetos fluidos perfaz apenas aproximadamente 2,5-3,0% em relação à substância seca de biomassa empregada. Esta necessidade de hidrogênio pode ser totalmente suprida

- pelo produto secundário resíduo sólido (aproximadamente 10-20% em peso em relação à substância seca de biomassa empregada) e água residual (aproximadamente 25-30% em peso em relação à substância seca de biomassa empregada) por uma vaporização do vapor d'água e conversão do monóxido de carbono. Com isto, a necessidade de energia da gaseificação pode ser reduzida em casos favoráveis até mesmo pelo funcionamento em parte autotérmico por introdução de oxigênio, de modo que o dispêndio energético da obtenção de hidrogênio pode ser reduzido para apenas aproximadamente 5-10% da energia de biomassa original. A água em excesso precipitada é conduzida para a produção de biogás e com isto contribui para a produção de energia do processo.

LISTAGEM DE REFERÊNCIA PARA A FIGURA 1

- BR = resíduo da produção de biogás
W = fase aquosa de produto da produção de óleo bruto
15 R = resíduo orgânico da produção de óleo bruto
A = resíduo inorgânico da produção de óleo bruto e hidrogênio
H₂ = hidrogênio
Kat = catalisador
GKat = catalisador empregado
20 CO₂ = dióxido de carbono

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produção de um produto petroquímico a partir de biomassas, com as seguintes etapas:

- a) desidratação e secagem de biomassa;
- 5 b) produção de óleo bruto por meio de fluidificação direta da biomassa seca;
- c) hidrogenação do óleo bruto para formar hidrocarbonetos; e
- d) refinamento dos hidrocarbonetos para o produto petroquímico, caracterizado pelo fato de que o hidrogênio empregado para hidrogenar o
- 10 óleo bruto foi obtido da água servida proveniente da desidratação e secagem da biomassa e/ou da fluidificação direta e do resíduo proveniente da fluidificação direta.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o hidrogênio é produzido por meio de gaseificação de vapor d'água e conversão de monóxido de carbono de água servida e resíduos.

15

3. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a fluidificação direta é efetuada em uma fase de fundo de óleo pesado.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a fluidificação direta é efetuada em uma fase de fundo de óleo pesado autorregenerativa.

20

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o resíduo é retirado da fase de fundo de óleo pesado resultante da fluidificação direta.

25 6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a fluidificação direta é efetuada como destilação reativa sob pressão atmosférica e sem catalisadores.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o resíduo inorgânico resultante da obtenção de hidrogênio é empregado para produção de fertilizante.

30

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a água servida proveniente da

desidratação e secagem de biomassas e/ou da fluidificação direta é empregada para produção de biogás.

- 5 9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o gás proveniente da produção de óleo bruto é empregado para obtenção de energia.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a biomassa tem origem vegetal ou animal.

- 10 11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o produto petroquímico é um combustível ou um óleo combustível.

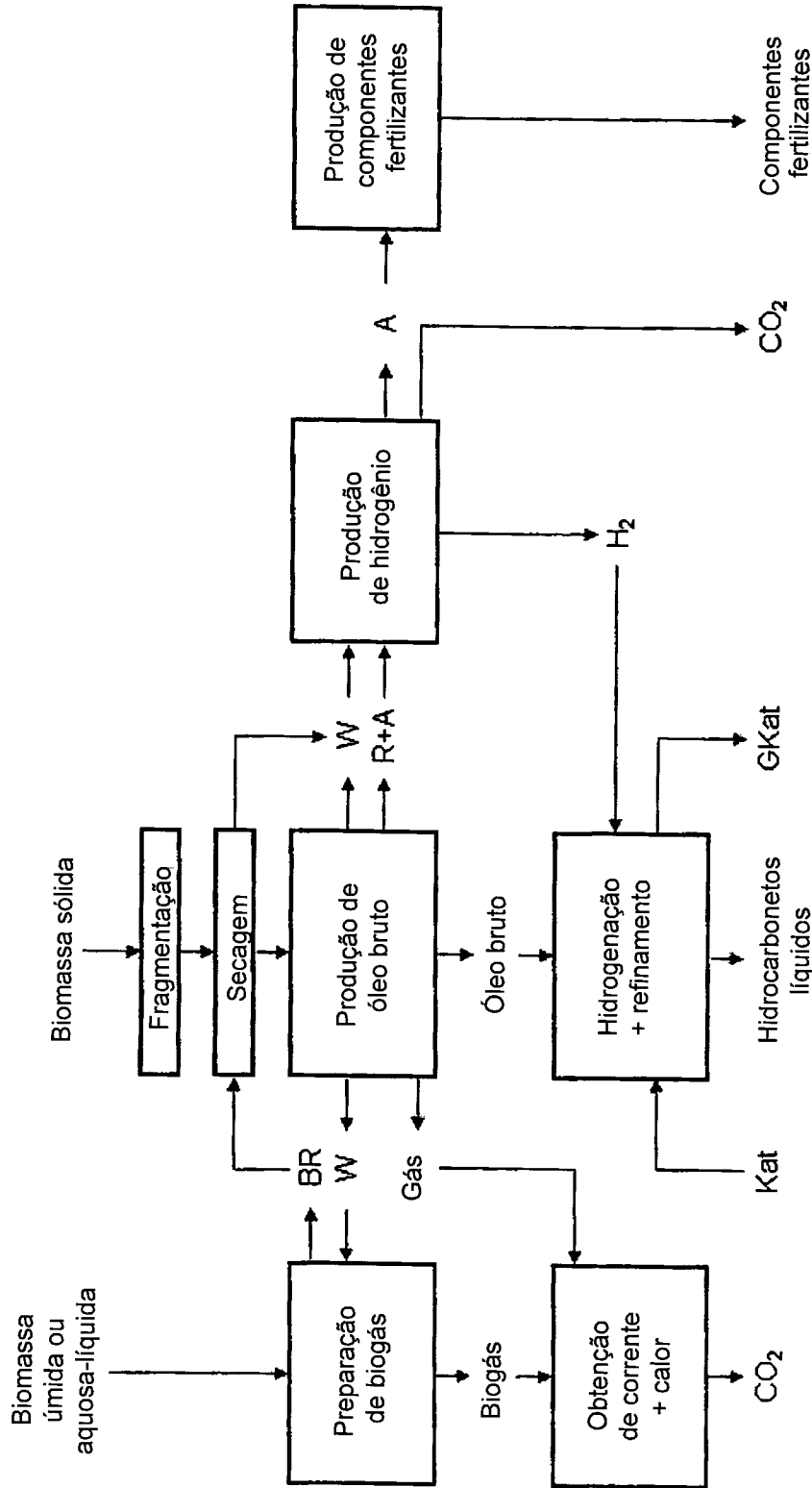


FIG. 1