



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 1013885-4 A2



(22) Data do Depósito: 24/03/2010

(43) Data da Publicação Nacional: 25/08/2020

(54) Título: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO DE ALTA QUALIDADE DE ALTO RENDIMENTO

(51) Int. Cl.: C10L 1/16.

(30) Prioridade Unionista: 24/03/2009 US 61/162,734; 24/03/2009 US 61/162,729.

(71) Depositante(es): KIOR, INC..

(72) Inventor(es): DENNIS STAMIREES; MICHAEL BRADY; PAUL O'CONNOR; CORNELIS JACOBUS RASSER.

(86) Pedido PCT: PCT US2010028511 de 24/03/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/111396 de 30/09/2010

(85) Data da Fase Nacional: 16/09/2011

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO DE ALTA QUALIDADE EM ALTO RENDIMENTO. A presente invenção refere-se a um processo que é divulgado para a conversão de um material de biomassa sólida em partícula a um bioóleo de alta qualidade em alto rendimento. O processo compreende uma etapa de pré-tratamento e uma etapa de pirólise. O pré-tratamento compreende uma etapa de desmineralização, pelo menos parcial, da biomassa sólida e aprimoramento da acessibilidade da biomassa sólida mediante abertura da textura das partículas da biomassa sólida. Em uma modalidade preferida, o produto de pirólise líquido é separado no bio-óleo e uma fase aquosa, e a fase aquosa é usada como um solvente na etapa de desmineralização e/ou na etapa de aprimoramento da acessibilidade da biomassa sólida mediante abertura da textura das partículas da biomassa sólida.

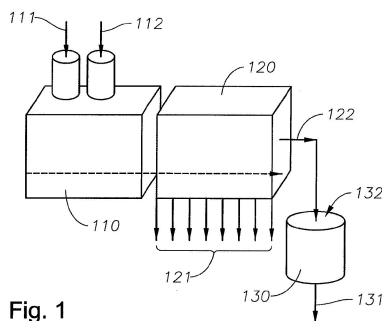


Fig. 1

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSO PARA CONVERSÃO DE UM MATERIAL DE BIOMASSA SÓLIDA COMPREENDENDO MINERAIS A UM BIO-ÓLEO"**.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

5 **1. Campo da Invenção**

A invenção refere-se, de modo geral, a um processo para conversão de material de biomassa sólida em partícula a um bio-óleo de alta qualidade em alto rendimento e, mais particularmente, a um processo pré-tratamento no qual o material de biomassa sólida é pelo menos parcialmente desmineralizado e pelo que a acessibilidade do material de biomassa é intensificada.

2. Descrição da Técnica Relacionada

Processos para a conversão de material de biomassa em produtos de reação líquidos são conhecidos. Pirólise rápida é, em geral, reconhecida como conferindo um alto rendimento de produtos de pirólise líquidos.

A qualidade do produto obtido com pirólise rápida tende a ser pobre, conforme evidenciado pelo alto teor de oxigênio e o alto número ácido total de tais produtos. Como um resultado do alto teor de oxigênio, o óleo de pirólise não se separa espontaneamente em uma fase aquosa e uma fase oleosa. Além disso, em virtude do alto teor ácido, os produtos são altamente corrosivos e é requerido que sejam armazenados e tratados em um equipamento feito de ligas especiais.

Em geral, é reconhecido que minerais presentes em materiais de biomassa sólida afetam os rendimentos de produto de reações de conversão por pirólise. Foi mostrado em artigos acadêmicos que a remoção de minerais de materiais de biomassa sólida resulta em um maior rendimento de líquido à custa do rendimento de coque e do rendimento de gás.

Processos usados na literatura para remover minerais de biomassa sólida não são adequados para operação em uma escala econômica. Por exemplo, HCl e ácido sulfúrico foram propostos como solventes para extração de minerais de materiais de biomassa. O uso desses

ácidos minerais torna o processo caro e requer processos de recuperação problemáticos. Além disso, o uso de ácidos fortes resulta em hidrólise de hemicelulose e, conseqüentemente, uma perda de carbono valioso da matéria-prima.

5 Hidróxido de sódio foi proposto também. Soluções alcalinas, contudo, são conhecidas por solubilizar a lignina. Na verdade, soluções alcalinas são usadas no processo de Kraft para remoção de lignina de fibras de celulose na fabricação de papel. Portanto, o uso de hidróxido de sódio também resulta em uma perda significativa de carbono valioso da matéria-
10 prima.

Assim, há uma necessidade particular por um processo para a mineralização de material de biomassa sólida que utiliza solventes de baixo custo prontamente disponíveis e não resulta em uma perda desnecessária de carbono do matéria-prima de biomassa.

15 **BREVE SUMÁRIO DA INVENÇÃO**

A presente invenção se dirige a esses problemas ao proporcionar um processo para a conversão de um material de biomassa sólida em partícula em um bio-óleo de alta qualidade em alto rendimento, o referido processo compreendendo uma etapa de pré-tratamento e uma
20 etapa de pirólise, a etapa de pré-tratamento compreendendo:

(i) desmineralização pelo menos parcial da biomassa sólida;
e/ou

(ii) aprimoramento da acessibilidade da biomassa sólida por meio de abertura da textura das partículas de biomassa.

25 Outro aspecto da invenção compreende um método para a produção de um bio-óleo tendo um Número Ácido Total de menos de 30.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A figura 1 é uma representação esquemática de uma primeira modalidade do processo da invenção.

30 A figura 2 é uma representação esquemática de uma segunda modalidade do processo da presente invenção.

A figura 3 é um fluxograma de uma modalidade do processo da

invenção, em particular adequado para a conversão de biomassa tendo baixo teor de minerais.

A figura 4 é um fluxograma de uma modalidade do processo da invenção, em particular adequado para a conversão de biomassa tendo alto
5 teor de minerais.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Em geral é reconhecido que minerais naturalmente presentes no material de biomassa podem ter um efeito catalítico na reação de pirólise da biomassa. Acredita-se que o potássio, o qual é um dos minerais
10 predominantes em muitos tipos de biomassa sólida, aumente o rendimento de alcatrão à custa do rendimento de líquido. Experimentos em escala laboratorial confirmam que uma remoção completa de minerais da matéria-prima de biomassa resulta em um rendimento de líquido maior e um menor rendimento de alcatrão.

15 Contudo, não é economicamente prático submeter a matéria-prima de biomassa a uma desmineralização completa antes de pirólise. Um aspecto importante da presente invenção é a descoberta de que desmineralização parcial é suficiente para obter o aprimoramento desejado no rendimento de líquido e que isso pode ser realizado usando um solvente
20 de extração barato, o qual está prontamente disponível em uma unidade de conversão de biomassa.

Remoção dos minerais da matéria-prima de biomassa reduz a reatividade da matéria-prima de biomassa na reação de pirólise. Para compensar essa perda de reatividade, a acessibilidade do material de
25 biomassa sólida pode ser aprimorada mediante abertura da textura das partículas de biomassa.

Consequentemente, a presente invenção refere-se a um processo para a conversão de um material de biomassa sólida em partícula a um bio-óleo de alta qualidade em alto rendimento, o referido processo
30 compreendendo uma etapa de pré-tratamento e uma etapa de pirólise, a etapa de pré-tratamento compreendendo (i) desmineralização pelo menos parcial da biomassa sólida; e/ou (ii) aprimoramento da acessibilidade da

biomassa sólida mediante abertura da textura das partículas de biomassa.

Adequadamente, o material de biomassa sólida é um material compreendendo celulose. Particularmente preferidos são materiais de biomassa que são lignocelulósicos, uma vez que tais materiais estão disponíveis em baixo custo. Materiais lignocelulósicos não são, em geral, adequados para consumo humano e seu uso como uma matéria-prima para a fabricação de bio-óleo, portanto, não interfere com o fornecimento da alimentação.

Um exemplo adequado da etapa de desmineralização é uma compreendendo contato do material de biomassa sólida em partícula com um solvente de modo a dissolver pelo menos parte dos minerais presentes no material de biomassa sólida e remover pelo menos parcialmente um solvente.

Um solvente preferido para uso na etapa de desmineralização é um solvente aquoso em virtude de seu baixo custo e sua facilidade de manipulação. Água é um exemplo de um solvente aquoso adequado. Se água é usada, ela terá, de preferência, um baixo teor de minerais, de modo a aumentar suas propriedades de desmineralização.

De preferência, o solvente tem um pH de menos de 7. Descobriu-se que um pH ácido ajuda a mobilizar os minerais presentes no material de biomassa. Consequentemente, o solvente aquoso pode compreender um ácido mineral. A desvantagem do uso de um ácido mineral é que ele introduz novos minerais no processo de desmineralização. De preferência, portanto, o solvente compreende um ácido orgânico. Mesmo embora os ácidos orgânicos sejam ácidos fracos, descobriu-se que ácidos orgânicos são muito eficazes na remoção de minerais da biomassa. Além disso, conforme será explicado aqui abaixo, ácidos orgânicos tendem a estar abundantemente disponíveis em unidades de conversão de biomassa.

Pode ser desejável adicionar um quelante ao solvente para ajudar a solubilizar determinados minerais, em particular metais de transição, tal como ferro. Um exemplo de um quelante adequado é ácido cítrico o qual, naturalmente, também serve como um ácido orgânico, além de

suas propriedades de quelação. Outro exemplo adequado de um quelante é um fosfato.

O uso de um quelante adiciona custos consideravelmente ao solvente. O custo extra pode ser economicamente justificado se o material de biomassa tem altos níveis de metais de transição e o uso de um quelante aumenta consideravelmente o rendimento de líquido. O custo do quelante também pode ser justificado se ele pode ser recuperado do produto da reação de pirólise. Por exemplo, cinzas da reação de pirólise podem ser recuperadas para uso como fertilizante. Se fosfato é usado como um quelante, sua presença nas cinzas após a reação de pirólise se soma ao valor do subproduto fertilizante. Na maioria dos casos, contudo, o uso de um quelante não é economicamente atraente.

Em uma modalidade preferida da invenção, o solvente compreende produtos da pirólise ácidos do material de biomassa sólida. Pirólise de material de biomassa sólida, em particular material de biomassa lignocelulósico, produz uma quantidade significativa de ácidos orgânicos solúveis em água, em particular ácido acético. Descobriu-se que esses ácidos são particularmente adequados para desmineralização da biomassa. Sendo ácidos, eles ajudam a mobilizar os minerais no material de biomassa. Sendo tampões, eles mantêm um pH baixo mesmo quando o solvente se torna carregado com minerais; e possuindo grupos carboxila, esses ácidos têm um efeito de quelação. Sob esse ponto, a etapa de pirólise resulta na produção de um produto de reação líquido compreendendo uma fase aquosa e uma fase organofílica. A fase aquosa pode ser isolada do produto de reação líquido e pelo menos uma porção da fase aquosa pode ser reciclada para a etapa de pré-tratamento para uso como o solvente na desmineralização da biomassa sólida da etapa (i) e/ou no aprimoramento da acessibilidade da biomassa sólida mediante abertura da textura das partículas da biomassa sólida na etapa (ii).

A etapa de desmineralização em si compreende contato do material de biomassa com o solvente aquoso de uma forma tal que os minerais presentes na biomassa se tornem dissolvidos no solvente; e,

- subsequentemente, remoção de pelo menos parte do solvente. Será apreciado que a remoção do solvente por meio de evaporação não é condutiva à remoção de mineral. Antes, o solvente deve ser removido em sua forma líquida. Isso pode ser realizado através de qualquer meio
- 5 conhecido na técnica para separação de líquido/sólido. Por exemplo, partículas do material de biomassa sólida podem ser misturadas com o solvente para formar uma pasta fluida. O solvente usado em uma pasta fluida com a biomassa sólida compreende, de preferência, água e um ácido compreendendo, consistindo em ou consistindo essencialmente em um
- 10 ácido orgânico, tal como aquele presente na fase aquosa do produto de reação líquido. O solvente usado para desmineralização da biomassa sólida em um sistema sem pasta fluida (tal como embebedimento ou filtração) compreende, de preferência, água e também compreende, consiste em ou consiste essencialmente em um ácido selecionado do grupo consistindo em
- 15 ácido cítrico, ácido fosfórico e misturas dos mesmos. Após um tempo de contato suficientemente longo para realizar extração de minerais do material de biomassa sólida (em geral, de cerca de 15 minutos a várias horas), a pasta fluida pode ser dispersa sobre uma tela foraminosa e o solvente deixado drenar por gravidade.
- 20 De preferência, contudo, o material de biomassa é deixado intumescer com o solvente, após o que o solvente é extraído por meio de ação mecânica. Ação mecânica pode compreender compressão do material intumescido em uma prensa de filtro ou em um amassador.
- Pode ser desejável repetir a etapa de remoção de mineral uma
- 25 vez ou mesmo várias vezes. Embora as etapas repetidas mostrem um retorno reduzido em termos de remoção de mineral, descobriu-se que tais etapas contribuem para a abertura desejada da textura do material de biomassa sólida, o que é importante para o rendimento de conversão da subsequente reação de pirólise.
- 30 A remoção de mineral é aprimorada se o solvente é contatado com o material de biomassa sólida em uma temperatura elevada. Temperaturas adequadas estão na faixa de 40 a 95 °C. Será apreciado que,

nessas temperaturas, os componentes de carbono do material de biomassa, tal como hemicelulose, podem ser parcialmente removidos também. Na maioria dos casos, contudo, a perda no material de hemicelulose é pequena, enquanto que o ganho na remoção de mineral adicional em virtude da
5 temperatura aumentada é significativo.

Embora o processo da invenção seja eficaz na remoção de minerais do material de biomassa sólida, a remoção de minerais está longe de terminada. Descobriu-se que vários minerais, tais como cálcio e silício, estão altamente incrustados dentro da estrutura da biomassa e não se
10 tornam mobilizados sob as condições relativamente brandas do tratamento de desmineralização. Contudo, descobriu-se também que o cálcio e silício não têm um grande efeito catalítico sobre a subsequente reação de pirólise. Outros minerais, tais como potássio e boro, ambos os quais têm um efeito catalítico significativo sobre a reação de pirólise, são removidos do material
15 de biomassa em um grau significativo. Por exemplo, o tratamento de desmineralização do processo da invenção resulta em uma remoção de 40% do potássio nativo, de preferência pelo menos 50% e, mais preferivelmente, pelo menos 60%. Da mesma forma, o tratamento de desmineralização do processo da invenção resulta em remoção de 40% do boro nativo, de
20 preferência pelo menos 50% e, mais preferivelmente, pelo menos 60%. Assim, o processo da invenção proporciona um compromisso economicamente atraente entre o custo da etapa de remoção de mineral e a remoção com sucesso de quantidades significativas daqueles minerais que se acredita serem os mais prejudiciais para o rendimento de líquido da
25 subsequente reação de pirólise.

Mesmo embora a etapa de desmineralização em si venha a contribuir para a abertura da textura das partículas de biomassa, é desejável realizar etapas adicionais para aprimorar adicionalmente a acessibilidade da biomassa sólida.

30 Uma forma muito eficaz de aprimoramento da acessibilidade da biomassa sólida compreende contato da biomassa sólida com um fluido sob pressão e, subsequentemente, liberação da pressão. Quando de contato da

biomassa sólida com o fluido, o fluido penetra nos poros e cavidades no material de biomassa. Quando de liberação da pressão, o fluido migra rapidamente para a superfície da partícula da biomassa, desse modo, rompendo a estrutura da partícula.

- 5 Em uma modalidade preferida, a biomassa é contatada com o fluido em uma temperatura acima do ponto de ebulição do fluido. Quando de liberação da pressão, o fluido evapora rapidamente. Desenvolvimento de pressão de vapor do fluido dentro das partículas de biomassa resulta em uma ruptura muito eficaz da textura da partícula. Essa técnica é, algumas
- 10 vezes, referida como explosão de solvente. Exemplos de fluidos adequados para explosão de solvente incluem água, amônia e dióxido de carbono supercrítico.

- Outra etapa eficaz para aprimoramento da acessibilidade do material de biomassa sólida compreende aquecimento da biomassa sólida
- 15 para uma temperatura na faixa de 60 a 300 °C. De preferência, o aquecimento é realizado em uma atmosfera pobre em oxigênio ou substancialmente sem oxigênio. O termo "pobre em oxigênio" refere-se a uma atmosfera contendo menos oxigênio do que o ar ambiente. Em uma modalidade, o aquecimento é realizado em uma temperatura na faixa de 110
- 20 a 300 °C. Esse tratamento térmico é, algumas vezes, referido como torrefação, o qual se refere, em geral, a uma temperatura na faixa de 200 a 300 °C. Foi descoberto que torrefação em uma temperatura menor, na faixa de 110 a 200 °C, pode ser muito eficaz no aprimoramento da acessibilidade do material de biomassa sólida. Esse tratamento foi referido como
- 25 "tostagem".

- Em uma modalidade alternativa, a torrefação é realizada em uma temperatura na faixa de 200 a 300 °C. Essa é referida como "torragem". Quando comparado à tostagem, a torragem requer uma maior entrada de energia e resulta em uma perda ligeiramente maior de material em virtude de
- 30 volatilização de material lignocelulósico. Por outro lado, a torragem rompe mais gravemente a estrutura do material de biomassa.

 Em uma modalidade específica, o material de biomassa sólida

compreende água e o aquecimento é realizado sob pressão autógena. Nesse caso, a temperatura de aquecimento é limitada pela classificação de pressão do equipamento no qual o aquecimento é realizado. Na maioria dos casos, a temperatura de aquecimento terá de estar abaixo de 200 °C.

- 5 Descobriu-se que tal aquecimento é muito eficaz na abertura da estrutura do material de biomassa.

Nessa modalidade, a acessibilidade do material de biomassa sólida pode ser aprimorada adicionalmente por meio de liberação precipitada da pressão autógena. Será apreciado que isso resulta em uma forma de
10 explosão de solvente.

É ainda desejável realizar a temperatura parte da etapa de pré-tratamento sob pressão. Pressão pode ser aplicada mediante a adição de um gás, em particular um gás que é pobre em oxigênio (isto é, tendo um teor de oxigênio menor do que o ar) ou substancialmente sem oxigênio.

- 15 Em geral, a etapa de desmineralização e a etapa de aprimoramento da acessibilidade da biomassa sólida são mais eficazes se o material de biomassa está presente em um tamanho de partícula pequeno. Tamanhos de partícula na faixa de 50 µm a 5 mm são preferidos. Trituração da biomassa para um tamanho de partícula de significativamente menos de
20 5 mm, contudo, requer uma quantidade não ordenada de energia mecânica. Descobriu-se que torrefação resulta em um material que é frágil e pode ser triturado em um tamanho de partícula muito menor sem requerer grandes quantidades de energia mecânica. Por essa razão, se torrefação é uma das etapas de pré-tratamento, é preferido realizar a etapa de pré-tratamento
25 sobre partículas tendo um tamanho de partícula na faixa de 1 a 50 mm e submeter o material de biomassa sólida a uma outra etapa de trituração após a etapa de torrefação e antes da etapa de pirólise.

Em geral, o pré-tratamento global é, de preferência, realizado em um equipamento projetado para exercer ação mecânica sobre o material,
30 tal como um misturador, um moinho, um triturador ou um amassador.

A etapa de pirólise é, de preferência, realizada na presença de um catalisador. O catalisador pode ser um material solúvel em água, o qual

pode ser adicionado ao material de biomassa como partículas secas sólidas ou através de impregnação do material de biomassa sólida com uma solução do material catalítico. Foi observado ser contraprodutivo remover primeiro os minerais do material de biomassa e, então, reintroduzir os minerais na forma de um material catalítico dissolvido. Contudo, desmineralização seguida por impregnação permite que o operador exerça um controle sobre a composição dos minerais presentes na biomassa e, desse modo, sobre a atividade catalítica, o qual não está presente se a atividade catalítica é orientada pela composição dos minerais nativos.

10 Em outra modalidade, o catalisador é insolúvel em água. O uso de materiais catalíticos solúveis em água oferece a vantagem de separação fácil do catalisador de produto de reação. Também é possível usar uma combinação de um catalisador solúvel em água e um insolúvel em água.

15 Em uma modalidade, o mineral catalítico é um ácido. Exemplos de ácidos sólidos adequados incluem zeólitos, em particular zeólitos-Y, ZSM-5 ou uma mistura dos mesmos.

 Em uma modalidade alternativa, o catalisador compreende uma alumina, em particular gama-alumina.

20 Em ainda outra modalidade, o catalisador compreende uma base sólida. Exemplos adequados incluem hidrotalcita; um material semelhante à hidrotalcita; uma argila; um sal de hidróxi em camadas; um óxido de metal; um hidróxido de metal; um óxido de metal misto; ou uma mistura dos mesmos. O termo "material semelhante à hidrotalcita" refere-se a argilas aniônicas em camadas tendo a estrutura de hidrotalcita e em que
25 todo ou parte do metal divalente não é Mg; ou todo ou parte do metal trivalente não é Al; ou ambos.

 A combinação da desmineralização parcial da biomassa sólida e do pré-tratamento resulta em aprimoramento da acessibilidade da biomassa sólida em um alto rendimento de líquido da reação de pirólise, bem como
30 uma alta qualidade do produto de reação líquido.

 Produtos de pirólise rápida da técnica anterior são caracterizados por um alto teor de oxigênio do produto líquido, conforme

evidenciado por um alto número ácido total (TAN). O número ácido total é definido como a quantidade de KOH, em miligrama, requerida para neutralizar 1 g do produto líquido. Embora o número se correlacione com o teor de oxigênio do líquido, ele não é totalmente proporcional ao teor de oxigênio, uma vez que nem todos os compostos oxigenados presentes no líquido são ácidos.

Descobriu-se que o processo da invenção pode produzir bio-óleos tendo um TAN de menos de 30, mesmo menos de 10 e, em alguns casos, mesmo menos de 5. Isso está em contraste com processos da técnica anterior, os quais resultam em produtos de pirólise líquidos tendo um TAN de 60 ou maior.

Em geral, é possível melhorar a qualidade do bio-óleo sacrificando o rendimento de líquido. Com o processo da presente invenção, é possível produzir um bio-óleo de alta qualidade (isto é, um bio-óleo tendo um baixo TAN) em um alto rendimento. Assim, é possível equilibrar o rendimento x (em %) e o TAN y (em mg de KOH por g de bio-óleo), de modo que a proporção x/y seja maior do que 1,5. Em contraste, processos da técnica anterior que produzem um bio-óleo tendo um TAN de 60 em um rendimento de líquido de 80% (o qual é considerado um rendimento muito alto) têm uma proporção x/y de menos de 1,35.

Em modalidades preferidas, o processo da invenção produz uma proporção x/y de mais de 2 ou mesmo mais de 3.

A capacidade de produzir bio-óleos tendo baixos valores de TAN oferece muitas vantagens. Em geral, um bio-óleo tendo um TAN de menos de 30 pode ser processado em um equipamento de aço inoxidável ou mesmo aço macio, enquanto que óleos de pirólise da técnica anterior são corrosivos e é requerido que sejam armazenados e/ou processados em um equipamento feito de ligas especiais (e caras).

Bio-óleos de baixo TAN também requerem menos melhoramento ("upgrading") antes de serem utilizáveis como substitutos de combustível e consomem menos hidrogênio no processo de melhoramento. Tais bio-óleos de alta qualidade servem, em si, para processamento em equipamento de

refinaria convencional, uma vez que eles são miscíveis com correntes de refinaria. Como uma regra, um bio-óleo pode ser misturado com uma corrente de refinaria, tal como um gasóleo, se o TAN está abaixo de 10 e pode ser misturado ou processo em si se o TAN está abaixo de 5.

5 Um bio-óleo de baixo TAN tem a vantagem adicional de que o produto de pirólise líquido se separa espontaneamente no bio-óleo em si e uma fase aquosa. A fase aquosa contém ácidos solúveis em água produzidos na reação de pirólise. A fase aquosa se comporta extremamente bem para uso como um solvente na etapa de desmineralização. A fase
10 aquosa é baixa em teor de mineral, devido à etapa de desmineralização. Minerais que permanecem na biomassa após a etapa de desmineralização tendem a formar cinzas insolúveis, as quais terminam como cinzas em suspensão na corrente de produto gasosa e como sólidos na corrente de produtos sólidos da reação de pirólise.

15 Em contraste, processos de pirólise da técnica anterior produzem produtos de pirólise líquidos com uma única fase, da qual a fase aquosa não se separa espontaneamente. Separação de fase pode ser induzida mediante a adição de mais água, o que aumenta os volumes a serem manipulados e dilui os ácidos presentes na fase aquosa.

20 Em uma modalidade preferida da invenção, a etapa de desmineralização compreende contato da matéria-prima de biomassa sólida com a fase aquosa isolada do produto de pirólise líquido.

Adequadamente, a reação de pirólise é realizada em um reator de ciclone, um reator de leito fluido estacionário ou um reator de leito
25 transportado.

Modalidades específicas do processo de pré-tratamento são representadas nas figuras. Será entendido que essas são a guisa de exemplo apenas. Muitas variações são possíveis dentro do escopo da presente invenção.

30 A **figura 1** é uma representação esquemática de uma primeira modalidade do processo de pré-tratamento. Solvente aquoso **111** e partículas de biomassa **112** são introduzidas no vaso de embebedimento **110**.

O solvente aquoso contém, de preferência, ácidos, por exemplo, ácidos orgânicos. Adequadamente, a fase aquosa é um subproduto líquido da reação de pirólise. As partículas de biomassa **112** têm um tamanho de partícula acima de 1 mm, por exemplo, na faixa de 1 a 50 mm, de preferência 1 a 10 mm. Lascas de madeira e pó de serragem são exemplos de partículas de biomassa adequadas. As partículas de biomassa são embebidas com solvente aquoso no vaso de embebimento **110**.

O material de biomassa úmido é transferido para a caixa de filtro **120**. A fase líquida **121** é removida da biomassa, por exemplo, pela gravidade mas, de preferência, por ação mecânica. Em uma modalidade preferida, a caixa de filtro **120** é uma prensa de filtro.

Da caixa de filtro **120**, a biomassa parcialmente desidratada **122** é transferida para o triturador **130**. Opcionalmente, partículas de catalisador **132** são adicionadas nesse estágio. Opcionalmente, partículas de catalisador **132** estão quentes de modo a proporcionar um tratamento de secagem e/ou térmico às partículas de biomassa. Não se pretende que as partículas de biomassa sejam convertidas a produtos líquidos ou gasosos nesse estágio. A proporção de partículas de biomassa **122** e partículas de catalisador **132** e a temperatura das partículas de catalisador **132** são escolhidas de modo a produzir uma temperatura na faixa de 90 a 200 °C no triturador **130**.

O triturador **130** pode ser qualquer dispositivo adequado para redução do tamanho de partícula do material de biomassa e, se partículas de catalisador **132** estão presentes, conferem contato íntimo entre as partículas de biomassa e as partículas de catalisador. Exemplos adequados de triturador **130** incluem moinhos de esferas, amassadores, moedores planetários e semelhantes. Em uma modalidade particularmente preferida, o triturador **130** é um leito fluidizado em que colisões entre as partículas de biomassa e as partículas de catalisador realizam a redução desejada de tamanho de partícula da biomassa.

Partículas de biomassa **131** que saem do triturador **130** têm, em geral, um tamanho médio de partícula de menos de 300 µm.

Na modalidade da **figura 2**, partículas de biomassa **212** e solvente aquoso **211** são misturados no vaso de embebedimento **210**. A biomassa intumescida é transferida para a caixa de filtro **220**, a qual compreende dois estágios. No primeiro estágio, solvente aquoso **221** é removido da biomassa intumescida. No segundo estágio, gás quente **223** é introduzido na caixa de filtro **220**. Gás quente **223** é, de preferência, um subproduto do produto de pirólise, tal como gás combustível de um regenerador de catalisador ou vapor produzido com o calor em excesso recuperado do regenerador de catalisador, por exemplo, em um resfriador de catalisador. Gás quente **223** serve para proporcionar um tratamento de secagem e/ou térmico à biomassa.

Partículas de biomassa **222** são transferidas para o triturador **230**, onde elas são opcionalmente misturadas com partículas de catalisador **232** para produzir partículas de biomassa triturada **231**.

Fazendo referência à **figura 3**, é mostrado um fluxograma de uma modalidade do processo da invenção que é particularmente adequado para a conversão de materiais de biomassa sólida tendo um baixo teor de mineral.

O bloco **310** representa a etapa pré-tratamento. Corrente de biomassa **311** é alimentada à etapa de pré-tratamento **310**. A alimentação de biomassa **311** tem um baixo teor de mineral, por exemplo, menos de 2% em peso. A etapa de pré-tratamento pode compreender intumescimento/desidratação; ação mecânica; aquecimento; e/ou explosão de solvente, conforme descrito acima. Vapor **312** é a fase aquosa reciclada do bloco de separação de fase **330**.

A modalidade mostrada compreende o tratamento opcional de intumescimento/desidratação. A corrente aquosa **313** contém quaisquer minerais removidos da biomassa. A corrente **313** pode ser combinada com a corrente **323** ou pode ser melhorada ("upgraded") separadamente.

Biomassa ativada **321** é transferida para o bloco de pirólise/regeneração **320**, onde ela é contatada com a corrente de catalisador em partícula quente (não mostrado, conforme ela é gerada

dentro do bloco de pirólise/regeneração). Pirólise e regeneração produzem produtos gasosos. Para a regeneração, parte do gás combustível consiste primariamente de CO₂. O gás da pirólise compreende gases tendo um potencial de redução, tais como CO, CH₄ e H₂. Esses gases podem ser

5 reciclados ao reator de pirólise de modo a reduzir adicionalmente o teor de oxigênio do produto de pirólise líquido.

A regeneração produz partículas de catalisador quente, as quais são alimentadas de volta ao reator de pirólise. Parte da corrente de catalisador quente pode ser esfriada e reciclada para o bloco pré-tratamento

10 **310** como corrente de catalisador "frio" (temperatura abaixo de 300°C) **324**. O regenerador ainda produz a corrente de cinzas e minerais **323**, a qual pode ser usada para fertilizantes.

O processo de pirólise/regeneração pode produzir calor em excesso, o qual pode ser reciclado ao bloco de pré-tratamento **310**, por

15 exemplo, via a corrente de catalisador **324** "frio" ou como vapor (não mostrado).

Produto de reação líquido **331** é transferido para o bloco de separação de fase **330**. Em virtude da boa qualidade (baixo teor de oxigênio) do produto de pirólise líquido, separação de fase pode ocorrer

20 espontaneamente, requerendo apenas um tanque de desespumação para recuperação da fase aquosa e da fase organofílica. O teor de água da fase organofílica pode ser ainda reduzido mediante a adição de desmulsificantes e/ou aplicando-se ação mecânica, tal como centrifugação.

A fase aquosa **333** é reciclada, pelo menos em parte, para pré-

25 tratamento **310**.

A **figura 4** mostra o diagrama em bloco de uma modalidade alternativa do processo, particularmente adequada para biomassa sólida tendo um alto teor de mineral.

Biomassa sólida **411** é alimentada ao bloco de desmineralização

30 **440**, onde ela é misturada com a fase aquosa **442** do bloco de separação de fase **430**. A desmineralização compreende intumescimento da biomassa sólida com a fase aquosa **442** e desidratação do material de biomassa

intumescido. O tratamento de intumescimento/desidratação pode ser repetido uma ou mais vezes.

Biomassa desmineralizada **441** é alimentada ao bloco pré-tratamento **410**, onde ela é submetida a uma combinação de ação mecânica; aquecimento; e/ou explosão de solvente, opcionalmente na presença de catalisador **424** "frio" a partir do bloco de pirólise/regeneração **420**.

A biomassa pré-tratada **421** é alimentada ao bloco de pirólise/regeneração **420**. Emanando do bloco de pirólise/regeneração **420** está gás combustível **422**, corrente de cinzas/mineral **423** e (opcionalmente) catalisador **424** frio. Conforme na primeira modalidade, o calor em excesso do bloco de pirólise/regeneração **420** pode ser reciclado ao bloco de pré-tratamento **410** como catalisador **424** "frio" ou como vapor (não mostrado).

O líquido de pirólise **431** é separado em uma fase oleosa **432** e uma fase aquosa **433**, a última sendo reciclada ao bloco de desmineralização **440**.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para conversão de um material de biomassa sólida compreendendo minerais a um bio-óleo de alta qualidade em alto rendimento, caracterizado pelo fato de que compreende:

5 (a) submeter a referida biomassa sólida à uma etapa de pré-tratamento para produzir uma biomassa sólida pré-tratada, a referida etapa de pré-tratamento compreendendo um método selecionado do grupo consistindo em: (i) desmineralização pelo menos parcial da referida biomassa sólida; (ii) aprimoramento da acessibilidade da referida biomassa sólida por
10 meio da abertura da textura das partículas da referida biomassa sólida; e (iii) uma combinação das etapas (i) e (ii);

(b) submeter pelo menos uma porção da referida biomassa sólida pré-tratada à uma etapa de pirólise para produzir um bio-óleo tendo um Número de Acidez Total (TAN) de menos do que 30, em que a referida etapa
15 de pirólise é realizada na presença de um catalisador.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a referida biomassa sólida é um material de biomassa lignocelulósico.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado
20 pelo fato de que a desmineralização da etapa (i) compreende contato da referida biomassa sólida com um solvente de modo a dissolver pelo menos parte dos minerais presentes na referida biomassa sólida; e remoção, pelo menos parcial, do referido solvente da referida biomassa sólida.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo
25 fato de que o referido solvente compreende um ácido.

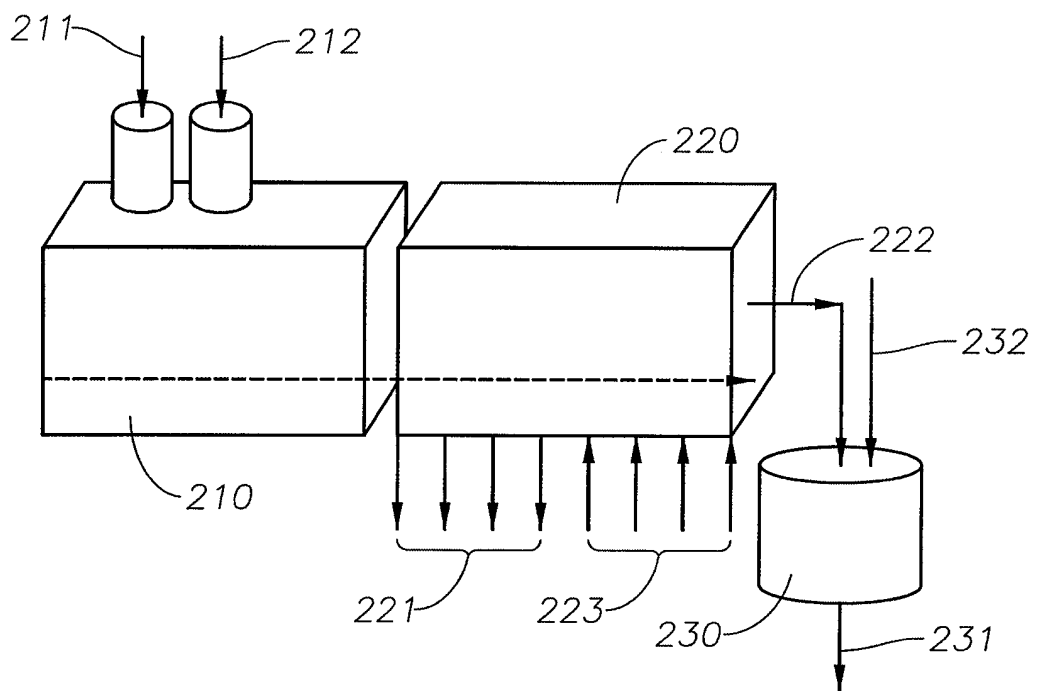
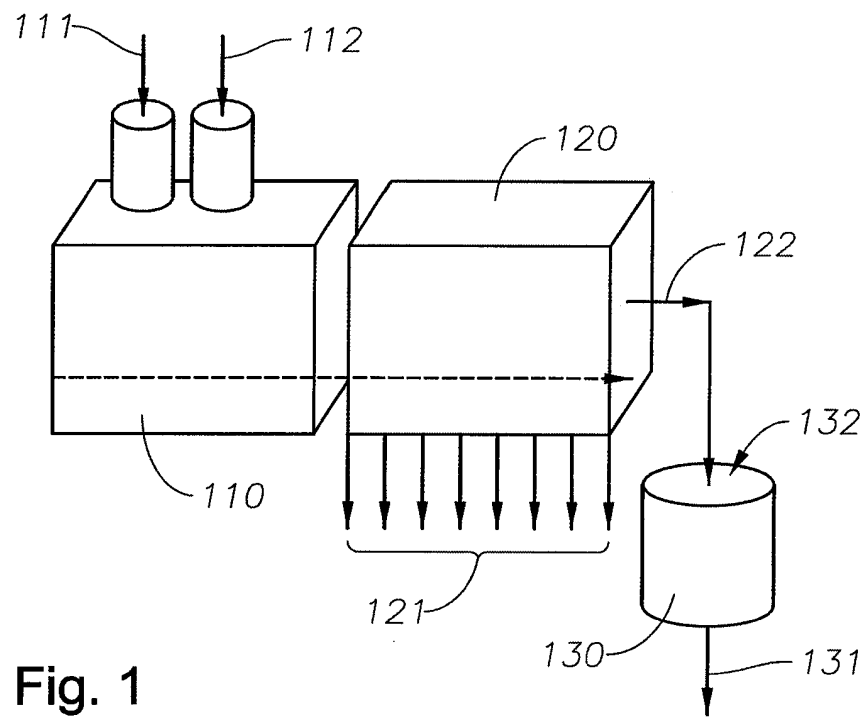
5. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o referido solvente compreende um ácido mineral, um ácido orgânico, ácido cítrico ou um fosfato.

6. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo
30 fato de que o referido solvente compreende produtos de pirólise ácidos da referida biomassa sólida.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo

•

14. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a referida fase aquosa reciclada para a referida etapa de pré-tratamento compreende água e um ácido orgânico.



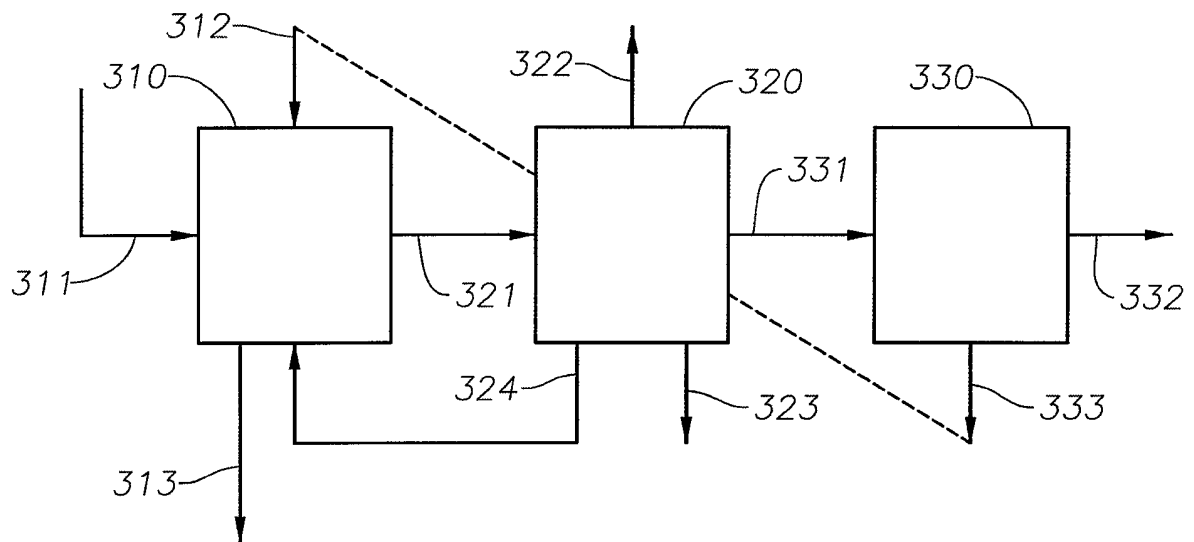


Fig. 3

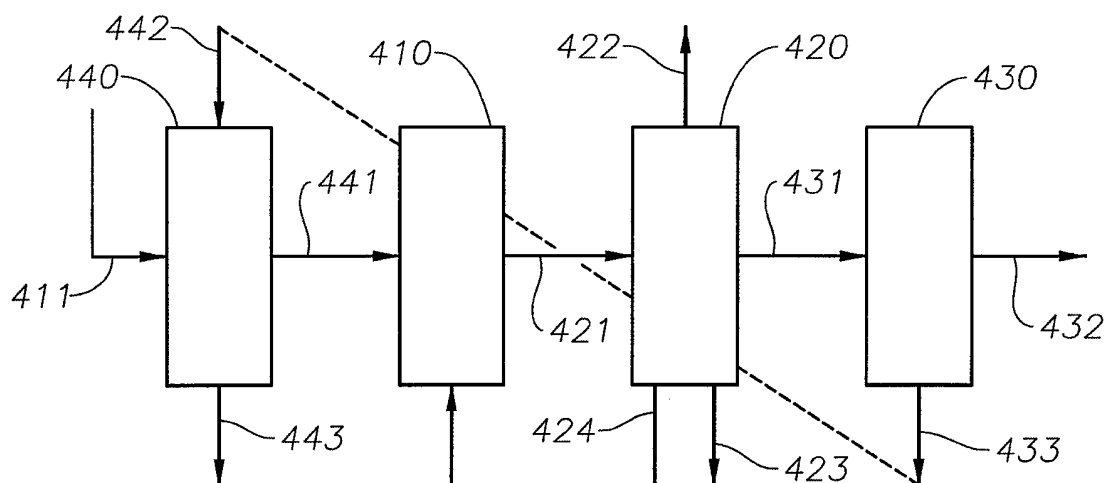


Fig. 4

RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO PARA CONVERSÃO DE UM MATERIAL DE BIOMASSA SÓLIDA COMPREENDENDO MINERAIS A UM BIO-ÓLEO"**.

5 A presente invenção refere-se a um processo que é divulgado para a conversão de um material de biomassa sólida em partícula a um bio-óleo de alta qualidade em alto rendimento. O processo compreende uma etapa de pré-tratamento e uma etapa de pirólise. O pré-tratamento compreende uma etapa de desmineralização, pelo menos parcial, da biomassa sólida e aprimoramento da acessibilidade da biomassa sólida mediante abertura da textura das partículas da biomassa sólida. Em uma modalidade preferida, o produto de pirólise líquido é separado no bio-óleo e uma fase aquosa, e a fase aquosa é usada como um solvente na etapa de desmineralização e/ou na etapa de aprimoramento da acessibilidade da biomassa sólida mediante abertura da textura das partículas da biomassa sólida.

10

15