



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

**(11) PI 1014004-2 B1**



**(22) Data do Depósito: 29/06/2010**

**(45) Data de Concessão: 27/10/2020**

---

**(54) Título:** MÉTODO PARA CONVERSÃO DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS EM SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS ÚTEIS

**(51) Int.Cl.:** C10G 1/02; C10G 11/00.

**(30) Prioridade Unionista:** 01/07/2009 AU 2009903060.

**(73) Titular(es):** CIRCA GROUP PTY LTD.

**(72) Inventor(es):** GREGORY ROSS COURT; CHRISTOPHER HOWARD LAWRENCE; WARWICK DOUGLAS RAVERTY; ANTHONY JAMES DUNCAN.

**(86) Pedido PCT:** PCT AU2010000811 de 29/06/2010

**(87) Publicação PCT:** WO 2011/000030 de 06/01/2011

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 29/12/2011

**(57) Resumo:** MÉTODO PARA CONVERSÃO DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS EM SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS ÚTEIS A presente invenção se refere a um método de conversão de material lignocelulósico particulado para produzir compostos orgânicos voláteis e carvão vegetal, que compreende formar uma mistura do material lignocelulósico particulado com uma composição catalítica contendo um líquido orgânico polar e um ácido na presença ou ausência de água adicionada, aquecer a mistura até uma temperatura suficientemente alta e por um período suficientemente longo de modo a converter uma porção principal de qualquer fase sólida remanescente da mistura em carvão vegetal, agitando ao mesmo tempo a mistura, e separar os compostos orgânicos voláteis e a composição catalítica como uma fase gasosa da fase sólida.

"MÉTODO PARA CONVERSÃO DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS EM  
SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS ÚTEIS"

Campo da Invenção

5 A invenção diz respeito a um método de tratamento  
termoquímico de materiais lignocelulósicos de modo que  
esses materiais sejam convertidos em uma mistura de  
compostos orgânicos voláteis, água e carvão vegetal.

Antecedentes da Invenção

10 Neste relatório descritivo, quando um documento,  
ato ou item do conhecimento for citado ou discutido, esta  
referência ou discussão não é uma admissão de que o  
documento, ato ou item de conhecimento ou qualquer  
combinação deles, na data de prioridade, era:

- 15 (i) parte do conhecimento geral comum; ou  
(ii) conhecido como relevante a uma tentativa de  
solucionar qualquer problema que estivesse relacionado a  
este relatório descritivo.

20 A grande maioria das substâncias químicas  
orgânicas sintéticas, incluindo-se polímeros, produtos  
farmacêuticos, herbicidas, pesticidas, corantes, pigmentos,  
e combustíveis de transporte líquidos são derivados do  
petróleo cru de fontes fósseis. As reservas de petróleo cru  
são limitadas e a maioria está localizada em regiões  
politicamente instáveis do mundo. Ademais, a combustão dos  
25 combustíveis derivados do petróleo nos motores de combustão  
interna demonstrou ser o principal colaborador para as  
emissões gasosas antropogênicas na atmosfera (os chamados  
"gases estufa"), as quais comprovadamente são a principal  
causa da mudança climática global. A International Panel on  
30 Climate Change (IPCC) recomenda que todas as nações  
trabalhem para a redução das emissões de gases estufa assim  
que possível.

Um dos meios recomendados para a redução da emissão dos gases estufa é a substituição plena ou parcial dos compostos orgânicos derivados do petróleo, como combustíveis de transporte, por compostos orgânicos derivados de fontes renováveis, como silvicultura, agricultura e aquicultura. Esta substituição teria como vantagem adicional reduzir a taxa de uso das limitadas reservas de petróleo fóssil e permitir que sua exploração fosse restringida à produção de substâncias químicas orgânicas sintéticas que não possam ser economicamente viáveis a partir de recursos renováveis. À exceção dos limitados suprimentos anuais de óleos e gorduras vegetais, materiais orgânicos renováveis de grande volume que podem ser coletados de forma econômica são sólidos em geral não voláteis. A esmagadora maioria dos motores de combustão interna existentes requer que seus combustíveis sejam líquidos orgânicos voláteis, sob pressão e temperatura ambientes, ou gases que possam ser condensados em líquidos sob pressões moderadamente aumentadas, como o propano e o butano.

Diversos meios para conversão de materiais orgânicos sólidos renováveis, em líquidos orgânicos, especialmente líquidos orgânicos voláteis e de alto valor energético que utilizam processamento termoquímico, processamento bioquímico e/ou processamento biológico, estão sendo desenvolvidos ativamente ao redor do mundo. Os meios existentes em geral exibem desvantagens significativas, especialmente em relação à produção de combustíveis líquidos úteis que sejam compatíveis com os motores de combustão interna existentes. Estas desvantagens incluem o uso de enzimas de alto custo, a necessidade de processamento em pressões elevadas, a necessidade de uso de instalações de processamento de grande porte associadas com

altos custos referentes ao transporte dos materiais orgânicos renováveis em massa através de grandes áreas de coleta, baixo rendimento energético líquido, complexidade química e instabilidade dos produtos líquidos e demandas  
5 adicionais por recursos em geral escassos de água doce.

Portanto, é preciso desenvolver meios que permitam converter seletivamente os materiais orgânicos renováveis mais abundantes e facilmente coletáveis, a saber, os chamados "materiais lignocelulósicos", em  
10 líquidos orgânicos sem o uso de processamento em alta pressão e sem a necessidade de volumes significativos de água doce. Tais líquidos orgânicos podem ser utilizados diretamente como combustíveis, ou podem ser submetidos a um processamento adicional em combustíveis líquidos  
15 renováveis, polímeros, e outras substâncias químicas orgânicas utilizando a técnica anterior.

A expressão "material lignocelulósico" e formas da expressão "material lignocelulósico" como empregadas nesta descrição se referem a qualquer matéria vegetal,  
20 madeira, ou produto da madeira, papel, papelão, ou produto do papel, fio, artigo têxtil, ou produto têxtil com um teor combinado de celulose e hemicelulose acima de 30% que possa atuar como matéria prima para a invenção aqui descrita, e inclui, mas não se limita a, fibra celulósica, ou pó de  
25 celulose, lasca de madeira, pó de serra, galhos, casca de árvore, folhas, vagens e outros refugos florestais, cereal e palhada de gramíneas e feno, palhada de oleaginosas, bagaço de cana-de-açúcar, refugo de pseudocaule de bananeira, refugos de palma oleaginosa, refugos de jardins,  
30 em geral, "torta" de alga derivada de aquicultura e outras matérias vegetais.

Descrição da Invenção

A invenção fornece em um aspecto um método de conversão de material lignocelulósico particulado para produzir compostos orgânicos voláteis e carvão vegetal, que compreende formar uma mistura do material lignocelulósico  
5 particulado com uma composição catalítica contendo líquido orgânico polar e um ácido,

aquecer a mistura até uma temperatura suficientemente alta e por um período suficientemente longo de modo a converter uma porção principal de qualquer fase  
10 sólida remanescente da mistura em carvão vegetal, agitando ao mesmo tempo a mistura, e

separar os compostos orgânicos voláteis e a composição catalítica como uma fase gasosa da fase sólida.

Adequadamente, a mistura é reagida sob pressão sub-atmosférica. A pressão pode ser inferior a 900 milibar.  
15 Pode estar dentro da faixa de 0,1 a 900 milibar. A pressão pode variar convenientemente na faixa de 50 a 150 milibar.

A temperatura da mistura pode ser elevada até um nível suficiente para vaporizar a composição catalítica  
20 durante a conversão da fase sólida em carbono vegetal.

Adequadamente, a mistura é aquecida até uma temperatura na faixa de 190°C a 500°C. A temperatura pode variar ao longo do período em que a mistura é aquecida.

Quando a mistura é reagida em um reator  
25 continuamente carregado, como um reator de parafuso rotativo, a temperatura pode ser controlada ao longo do comprimento do reator, de modo que a temperatura aumenta de uma temperatura mais baixa mais próximo à entrada do reator até uma temperatura mais alta mais próximo à saída.

30 Adequadamente, o ácido compreende de 0,1 a 10 % em peso da composição catalítica.

O peso da composição catalítica na mistura pode compreender 1 a 10 vezes o peso do material lignocelulósico particulado na mistura.

Antes de ser reagido, o material lignocelulósico na mistura pode ser submetido a cisalhamento e compressão por qualquer um ou mais dentre desfibradores mecânicos, dispositivos formadores de polpas termomecânicos ou mecânicos, prensas com um ou dois parafusos, laminadoras, moinhos de britagem, moinhos de fragmentação, e moinhos de martelos.

De acordo com uma forma particular da invenção, é fornecido um método de conversão de um material lignocelulósico, como polpa de madeira lixiviada celulósica, em uma mistura de líquidos orgânicos voláteis, (1S)-6,8-dioxabicyclo[3.2.1]oct-2-en-4-ona ((-)-levoglucosenona), 2-furaldeído (furfural) e ácido 4-cetopentanóico (ácido levulínico),

(a) Suspendendo a polpa de madeira lixiviada em uma mistura de um líquido orgânico polar, que induz a dilatação da lignocelulose, de 0,1 a 90%, em peso, de água e de 0,1 a 10%, em peso, de um ácido forte;

(b) Aquecendo a suspensão da polpa de madeira lixiviada na mistura líquida sob pressão reduzida em um dispositivo que permita elevar progressivamente a temperatura da suspensão de maneira altamente controlada deste a temperatura ambiente até acima do ponto de ebulição do líquido orgânico polar, que está na faixa de 190 a 400 graus centígrados;

(c) Fornecendo um meio de manter os vapores líquidos na fase gasosa de modo que possam ser separados de maneira simples e eficiente de qualquer carvão vegetal carbonáceo sólido que seja formado em b).

(d) Fornecendo um meio de coleta e armazenamento do carvão vegetal carbonáceo;

(e) Fornecendo um meio de resfriar os vapores líquidos de modo que condensem na fase líquida;

5 (f) Fornecendo um meio de coleta e armazenamento do líquido condensado; e

(g) Fornecendo um meio de separação e armazenamento do levoglucosenona, furfural, ácido levulínico, água e líquido orgânico polar, e

10 (h) Fornecendo um meio de reciclagem do líquido orgânico polar recuperado e água e misturar com um ácido forte para o tratamento de quantidades adicionais da polpa de madeira lixiviada, ou outros materiais lignocelulósicos.

De preferência, mas não essencialmente, a etapa  
15 (a) precede a etapa (b), que precede a etapa (c), que precede (d), que precede a etapa (e), que precede a etapa (f), que precede a etapa (g), que precede a etapa (h).

Em outro aspecto, a invenção fornece um aparelho para converter materiais lignocelulósicos em líquidos  
20 orgânicos voláteis e carvão vegetal que compreende,

uma estação de cominuição e mistura para cominuir o material lignocelulósico e misturar o material lignocelulósico com uma composição catalítica,

um reator disposto para receber a mistura da  
25 estação de cominuição através de uma entrada e para descarregar o carvão vegetal de uma saída localizada à jusante da entrada,

uma bomba de evacuação disposta para reduzir pressão no reator,

30 um conjunto de alimentação disposto para mover a mistura da entrada à saída de modo a descarregar o carvão vegetal da saída,

um conjunto de aquecimento para aquecer a mistura no reator até uma temperatura na qual ocorre a pirólise da mistura na medida em que se desloca através do reator, e

um conjunto de condensação de substâncias voláteis para recuperar substâncias voláteis do reator.

As substâncias voláteis podem compreender líquidos orgânicos voláteis, incluindo-se produtos químicos da reação de conversão, água e catalisador.

Adequadamente o reator tem uma seção tubular alongada e o conjunto de alimentação compreende um alimentador de parafuso no interior da seção tubular.

Um conjunto de vapor pode ser disposto para injetar vapor no reator pelo menos em um local à jusante da entrada.

Além disso, um sistema de separação gás-sólido e um sistema de destilação fracionada podem estar localizados à jusante da saída.

A descrição da invenção será agora complementada fazendo referência ao exemplo a seguir que ilustra um método e aparelho específicos para realizar a invenção.

Exemplo 1

O Exemplo 1 fornecido neste documento está em geral dirigido ao tratamento da polpa celulósica de madeira lixiviada mas, como perceberá um indivíduo versado na técnica, a maior parte dos métodos é igualmente aplicável a outros materiais lignocelulósicos, como fibra celulósica, pó de celulose, refugo do papel, lascas de madeira, pó de serra, galhos, cascas, folhas e outros resíduos florestais, palhada de cereais e gramíneas e fenos, palhada de plantas oleaginosas, bagaço da cana-de-açúcar, refugo de pseudocaule de bananeira, refugo de palmas oleaginosas, refugos de jardinagem, "torta" de alga derivada de

aquicultura ou qualquer material vegetal que tenha um teor significativo de celulose e/ou hemicelulose.

A polpa celulósica de madeira lixiviada é colocada através de um moinho de fragmentação, ou algum  
5 outro meio para cominuição da polpa de madeira em tiras, ou partes com espessura não superior a 1 cm, mas preferencialmente na faixa de 3 a 6 mm de espessura. A polpa de madeira cominuída é aspergida com uma mistura de um líquido orgânico polar com alto ponto de ebulição e um  
10 ácido forte. O líquido orgânico pode ser escolhido dentre qualquer líquido orgânico polar que dilate a celulose e seja termicamente e quimicamente estável em uma temperatura de 300 graus centígrados e que desejavelmente não seja tóxico, ou tenha baixa toxicidade. O líquido orgânico pode  
15 ser escolhido dentre líquidos orgânicos polares, como líquidos iônicos à temperatura ambiente que têm a fórmula geral  $A_xM_y$ , onde A é um cátion orgânico, como dialquilimidazólio ou alquil-piridínio e M é um ânion extraído de ânions típicos halogeneto, ou sulfato, ou ânions orgânicos,  
20 como formato, acetato, triflúor-metanossulfonato ("triflato"), ou bis(triflúor-metano) sulfonimida ("bistriflimida") e onde x e y são números inteiros, de modo que a carga eletrônica total da fórmula é zero, ou líquidos apróticos dipolares como dialquil-formamidas,  
25 Óxidos de N-alquil-morfolina, sulfóxidos de dialquila, ou dialquil-sulfonas que tenham uma fórmula química geral  $R_1-SO_2-R_2$ , onde  $R_1$  e  $R_2$  são grupos alquila contendo entre um e dez átomos de carbono, incluindo sulfonas cíclicas, nas quais  $R_1$  e  $R_2$  fazem parte de um anel de polimetileno  
30 cíclico. Preferencialmente, o líquido orgânico é a tetrametileno sulfona ("sulfolana") e o ácido forte com o qual foi misturada é o ácido ortofosfórico adicionado em quantidades entre 0,1 e 10%, mas preferencialmente entre 2

e 3% do peso da sulfolana. A mistura de sulfolana e ácido é aquecida até uma temperatura entre 50 e 200 graus, mas preferencialmente na faixa de 150 a 170 graus antes de ser aspergida à polpa de madeira para acelerar a penetração e a dilatação da celulose. Outros ácidos fortes, tais como o ácido sulfúrico, ácido metanossulfônico, ácido trifluorometanossulfônico ("ácido triflic"), halogenetos de hidrogênio, ácido nítrico e ácido fórmico também podem ser empregados, mas o ácido ortofosfórico é preferencial nos casos em que o carvão vegetal carbonáceo tiver que ser utilizado como um fertilizante agrícola ou hortícola e um agente sequestrante de carbono. Como uma segunda etapa, a água quente em uma temperatura entre 50 - 100 graus, mas preferencialmente na faixa de 90 - 100 graus, pode ser aspergida sobre a polpa de madeira em taxas entre 0,1 - 5 vezes a taxa de sulfolana utilizada, mas preferencialmente na faixa de 0,5 - 1 vezes a taxa de sulfolana utilizada. O líquido orgânico e a água misturada ao ácido forte ("catalisador de dilatação") é aspergido sobre a polpa de madeira lixiviada em taxas entre 100-1000% da massa da polpa que está sendo processada, mas preferencialmente em uma taxa entre 150-350% da massa da polpa. Para outros materiais lignocelulósicos, a proporção utilizada do catalisador de dilatação deve ser ajustada para que uma quantidade suficiente seja adicionada para que a maior parte da celulose e hemicelulose presentes seja dilatada, e assim o ácido possa penetrar rapidamente no material.

A mistura de polpa de madeira e catalisador de dilatação é em seguida passada por um meio que aplique forças robustas de cisalhamento e compressão que contribuem para garantir que o catalisador de dilatação esteja distribuído da forma mais uniforme possível por todo o material lignocelulósico. Tais meios incluem desfibradores

mecânicos, dispositivos formadores de polpa mecânicos ou termomecânicos, prensas de um ou dois parafusos, laminadoras, moinhos de britagem, moinhos de fragmentação, e moinhos de martelos, no entanto, preferencialmente, um  
5 moinho de fragmentação como é utilizado para o esmagamento da cana-de-açúcar.

A mistura esmagada da polpa e do catalisador de dilatação é então alimentada por meio de um parafuso de tampão na entrada de um reator "auger" no qual um único  
10 parafuso, ou dois parafusos podem ser empregados, mas preferencialmente contra-girando dois parafusos. A saída do reator "auger" é adaptada com um meio de separação de produtos gasosos da reação a partir dos produtos sólidos da reação sob pressão reduzida, como uma série de ciclones  
15 aquecidos, que são conectados por sua vez a uma coluna de destilação fracionada eficiente. A saída do reator "auger", os ciclones e a coluna de destilação fracionada são conectados a um meio de aplicação a uma pressão reduzida entre 0,1 e 500 milibar, mas preferencialmente na faixa de  
20 50 - 150 milibar. O reator "auger" é equipado com um meio que aplica calor de maneira controlada ao cilindro dos parafusos, de modo que a mistura de catalisador de dilatação e polpa de madeira é aquecida rapidamente até uma temperatura de 180 graus centígrados na extremidade de  
25 entrada e em seguida, controladamente, até uma temperatura entre 220 e 500 graus centígrados, mas preferencialmente na faixa de 380 a 450 graus centígrados na medida em que é movida ao longo do comprimento do reator sob a ação dos parafusos. O tempo de residência da mistura no reator  
30 "auger" pode estar na faixa de 1-60 minutos, mas preferencialmente na faixa de 1 - 5 minutos.

A ação do calor e do ácido sobre a polpa de madeira dilatada durante seu período no reator "auger"

promove a desidratação dos resíduos de anidro-hexose e anidropentose os quais constituem a celulose e as hemiceluloses presentes, resultando na formação de levoglucosenona como principal produto volátil com  
5 rendimentos molares de 10-40% com menores volumes de água, furfural, ácido levulínico, 5-hidróxi-metilfurfural, ácido acético e ácido fórmico. Quantidades significativas de carvão vegetal carbonáceo não volátil também são formadas pela desidratação da lignina presente na polpa e ainda,  
10 presumivelmente, pela reação adicional e decomposição térmica de alguns dos produtos voláteis. O tempo de residência e taxa de aquecimento devem ser mantidos sob controle criterioso visando minimizar a perda indesejável de produtos voláteis através do último mecanismo. Sob a  
15 pressão reduzida no reator "auger", a água, sulfolana, levoglucosenona, furfural e outros produtos voláteis atingem o ponto de ebulição rapidamente e a pressão destes vapores colabora para agitar a polpa não reagida e transportar o carvão vegetal carbonáceo através da saída do  
20 reator "auger". O diferencial de pressão criado pela água em ebulição, sulfolana e produtos voláteis da desidrataação faz com que os vapores sejam transmitidos rapidamente ao longo do reator "auger", através da saída até o ciclone. Se as paredes do ciclone forem mantidas em uma temperatura  
25 entre 200 e 250 graus centígrados, sob pressão reduzida, todos os produtos voláteis permanecem na fase de vapor e a separação do carvão vegetal carbonáceo sólida é eficiente e completa. Pode-se deixar que o carvão vegetal carbonáceo caia preferencialmente sobre a superfície de um trocador de  
30 calor que transporta o catalisador de dilatação aos aspersores, de modo que a polpa de madeira lixiviada é aspergida com um catalisador de dilatação quente. Após o resfriamento, o carvão vegetal carbonáceo pode ser

transferido para um recipiente de armazenamento, onde parte dele pode abastecer um gaseificador para fornecer gás combustível que pode ser utilizado para aquecer e manter a temperatura do cilindro do reator "auger". A parte não  
5 utilizada do carvão vegetal carbonáceo pode ser utilizada como um combustível renovável, ou pode ser utilizada como um fertilizante agrícola ou hortícola, e nesse uso também age como um meio de sequestro de carbono no solo.

Os vapores da água, sulfolana e os produtos  
10 voláteis da desidratação química passam através de um ciclone e chegam à base do recipiente de destilação adaptado com uma coluna de destilação fracionada eficiente mantida sob uma pressão reduzida na faixa de 1 - 300 milibar, mas preferencialmente na faixa de 90 - 110  
15 milibar. Nestas condições, o aquecimento e o resfriamento controlados e progressivos do recipiente de destilação fornecem uma separação eficiente da água, ácido fórmico, ácido acético, furfural, levoglucosenona e sulfolana que podem estar em purezas acima de 90%. A água, ácido fórmico,  
20 ácido acético, furfural e levoglucosenona são coletados e bombeados para separados tanques de armazenamento para venda e distribuição. Se a procura for por combustíveis líquidos renováveis, tanto a levoglucosenona quanto o furfural podem ser convertidos em levulinato de etila, 2-  
25 metil-tetra-hidrofuran (MTHF) e outros combustíveis líquidos voláteis utilizando métodos conhecidos na técnica.

Os produtos voláteis secundários, incluindo-se o ácido levulínico e o hidróxi-metil-furfural, são combinados com a sulfolana recuperada. Resíduos da destilação, que  
30 incluem substâncias húmicas comumente denominadas "huminas" e substâncias do alcatrão, são combinadas com a proporção de carvão vegetal que é alimentado no gaseificador.

Exemplo 2

O Exemplo 2 aqui fornecido ilustra a versatilidade do aparelho e do processo que é bastante similar ao Exemplo 1 acima, exceto por não incluir o ácido ortofosfórico no catalisador, porém, o ácido sulfúrico é adicionado em seu lugar em quantidades que variam entre 0,1 - 5%, mas preferencialmente na faixa de 2 - 4%. Neste caso, se a polpa de madeira, ou outro material celulósico ou lignocelulósico for misturado ao catalisador como descrito no Exemplo 1 e a mistura for processada como descrito no Exemplo 1, o principal produto orgânico volátil é o ácido 5-cetopentanóico (ácido levulínico) seguido de quantidades menores de levoglucosenona que podem ser separadas com o uso da destilação fracionada a vácuo.

Os aspectos de um aparelho para executar a invenção e as condições operacionais específicas do aparelho serão descritos neste momento fazendo referência aos desenhos em anexo, onde

A Figura 1 é uma vista diagramática de uma porção de pirólise de um aparelho de acordo com a invenção;

A Figura 2 é um vista diagramática de um sistema de separação/destilação a ser utilizado junto com o aparelho da Figura 1; e

A Figura 3 mostra uma equação simplificada da via da reação de acordo com a presente invenção.

Os vários elementos identificados pelos numerais nos desenhos são listados na listagem de números inteiros adiante.

#### Listagem de Números Inteiros

- 1 Aparelho de pirólise
- 2 Computador de controle de processo
- 3 Conduto de alimentação
- 5 Mistura de sólidos/catalisador
- 7 Parafuso de alimentação

	9 Motor
	11 Tanque de alimentação
	13 Agitador fixado ao parafuso de impulso
	positivo
5	15 Motor
	17 Tampão do fluido
	19 Válvula
	21 Reator em parafuso
	22 Parafuso de alimentação
10	23 Motor
	25 Aquecedor
	27 Porta de inspeção
	29 Câmera
	31 Cobertura transparente
15	33 Fonte de vapor
	35 Linha de purga de vapor
	37 Linha de purga de vapor
	39 Linha de purga de vapor
	41 Linha de purga de vapor
20	43 Válvula
	45 Válvula
	47 Válvula
	49 Válvula
	51 Grade
25	53 Grade
	55 Eixo de acionamento
	57 Motor
	58 Caixa de engrenagem
	59 Barra raspadora
30	61 Barra raspadora
	62 Parede de saída
	63 carvão vegetal
	65 Recipiente de carvão vegetal

	67	Válvula
	69	Fonte de vácuo
	71	Prensa de pelotização
	73	Motor
5	74	Pelotas
	75	Recipiente de pelotas
	77	Fonte de nitrogênio
	79	Válvula
	81	Válvula
10	83	Válvula
	85	Fonte de fluido pneumático
	87	Válvula
	89	Saída
	91	Duto de saída de substâncias voláteis
15	100	Complexo de separação/destilação
	101	Ciclone
	102	Saída
	103	Ciclone
	104	Válvula
20	105	Prensa de carvão vegetal
	107	Motor
	109	Tremonha de pelotas
	110	Saída
	111	Fonte pneumática
25	113	Válvula
	115	Coluna de destilação fracionada a vácuo
	117	Ponto de descolamento
	118	Recipiente de armazenamento
	119	Ponto de descolamento
30	120	Recipiente de armazenamento
	121	Ponto de descolamento
	122	Recipiente de armazenamento
	124	Fonte de vácuo

126 Válvula

128 Válvula

130 Válvula

132 Válvula

5 134 Válvula

136 Válvula

138 Válvula

Descrição Detalhada das Figuras 1 e 2 dos  
Desenhos

10 Em referência à Figura 1 dos desenhos, é mostrado um aparelho de pirólise, genericamente designado como 1, que é controlado por um computador de controle de processo 2.

15 O aparelho tem um conduto de alimentação 3 disposto para liberar uma mistura de sólidos/catalisador 5 a um parafuso de alimentação 7.

O parafuso de alimentação 7 que é acionado pelo motor 9 é disposto para direcionar a alimentação ao tanque de alimentação 11.

20 Um agitador 13 fixado a um parafuso de impulso positivo acionado pelo motor 15 é fornecido no tanque de alimentação para misturar a alimentação. A alimentação forma um tampão do fluido 17 no fundo do tanque de alimentação.

25 Uma válvula 19 que é operada pelo computador de controle de processo 2 controla a liberação da mistura ao reator em parafuso 21.

O parafuso de alimentação 22 do reator em parafuso é acionado pelo motor 23.

30 As paredes tubulares do reator são cercadas por uma série de aquecedores elétricos 25 dispostos em anéis ao redor do reator em parafuso. Os aquecedores também podem ser controlados pelo computador de controle de processo 2.

Uma porta de inspeção 27 é localizada em uma posição intermediária ao longo do comprimento do reator de parafuso 21. Inclui uma cobertura transparente 31 acima da qual uma câmera 29 pode ser montada.

5           As linhas de purga de vapor 35, 37, 39 e 41 supridas pela fonte de vapor 33 são fornecidas em diversas posições ao longo do comprimento do reator de parafuso. As válvulas 43, 44, 47 e 49 que também são controladas pelo controle do processo 2, são dispostas para controlar a  
10           liberação de vapor através das linhas de purga até o reator de parafuso.

          No caso em que for utilizado um reator contendo um único parafuso, grades 51 e 53 são fornecidas em vários pontos dentro do reator com a finalidade de torná-lo  
15           aparente.

          A extremidade do reator de parafuso é fornecida com uma saída definida pelas paredes de saída 62 através da qual cai o carvão vegetal 63.

          Uma haste 55 fornecida com barras raspadoras 59 e  
20           61 se estende através da saída tubular e é acionada por um motor 57 que atua através da caixa de engrenagem 58.

          Um recipiente de carvão vegetal 65 se comunica com a saída e é disposto para receber o carvão vegetal que cai na saída.

25           Uma fonte de vácuo 69 regulada pela válvula 67 é fornecida para assegurar que o recipiente de carvão vegetal e o reator de parafuso 21 sejam mantidos em pressão reduzida. Nota-se que a recipiente de carvão vegetal 65 e as paredes de saída 62 também são fornecidas com  
30           aquecedores 25 para manter as temperaturas dentro das faixas desejadas.

          Uma prensa de pelotização 71 acionada pelo motor 73 é disposta para comprimir o carvão vegetal que encheu o

recipiente e para fazer com que as pelotas 74 caiam dentro do recipiente de pelotas 75.

5 Tanto o recipiente de carvão vegetal 65 quanto o recipiente de pelotas 75 se comunicam com uma fonte de nitrogênio 77 controlada pelas válvulas 81 e 79 respectivamente.

10 Similarmente, a parede de saída 62 também se comunica com a fonte de nitrogênio 77 através da válvula 83. Adequadamente, as válvulas 83 e 79 são controladas pelo computador de controle de processo 2, enquanto as válvulas 67 e 81 podem ser operadas manualmente.

O fundo do recipiente de pelotas que termina na saída 89 se comunica com uma fonte de fluido pneumático 85 através da válvula manualmente operável 87.

15 O duto de saída de substâncias voláteis 91 se comunica com o complexo de separação/destilação 100 agora descrito com referência à Figura 2.

O duto 91 se comunica com o ciclone 101 que por sua vez está em comunicação com o ciclone 103 em série.

20 Ambos os ciclones 101 e 103 conjuntamente têm uma saída 102 para o material sólido separado pelos ciclones.

25 Uma válvula 104 operada pelo computador de controle de processo 2 pode ser utilizada para regular o fluxo de substâncias finas para a prensa de carvão vegetal 105 acionada pelo motor 107.

30 Uma tremonha de pelotas 109 é disposta para receber as pelotas da prensa de carvão vegetal e a saída 110 da tremonha de pelotas é fornecida com uma fonte pneumática 111 controlada pela válvula manualmente operável 113.

O ciclone 103 está em comunicação com a coluna de destilação fracionada a vácuo 115. Os dois ciclones 101 e 103, bem como a coluna de destilação fracionada a vácuo,

são fornecidos com aquecedores 25 controlados pelo computador de controle de processo 2.

5 A coluna de destilação fracionada tem pontos de descolamento 117, 119 e 121 que conduzem aos recipientes de armazenamento 118, 120 e 122 respectivamente.

10 O recipiente de armazenamento 122 está em comunicação com uma fonte de vácuo 124 por meio da válvula 126. Similarmente, as válvulas 128 e 130 podem ser utilizadas para regular o fluxo de substâncias voláteis para os recipientes de armazenamento, bem como a pressão não conjunto.

15 As válvulas 132, 134 e 136 fornecidas nas saídas dos recipientes de armazenamento, bem como a válvula 138 na saída da coluna de destilação fracionada permitem a remoção regulada de substâncias voláteis condensadas da coluna ou dos recipientes de armazenamento.

#### **Sumário do Processo**

20 A Figura 3 mostra um breve resumo de algumas das equações químicas envolvidas na operação do processo da invenção utilizando o aparelho descrito com referência às Figuras 1 e 2. A reação pode ocorrer de forma contínua com os produtos da reação que são formados rapidamente e extraídos usando uma série de sólidos/vapores/líquidos das etapas de separação.

25 Começando com o aparelho da Figura 1, deixa-se que uma mistura do material lignocelulósico sólido e de um líquido catalisador, "a mistura", caia na abertura de alimentação 3 do primeiro parafuso rotativo de alimentação. Se necessário, o material lignocelulósico sólido é  
30 adequadamente reduzido a uma forma particulada em uma estação de cominuição a montante da abertura de alimentação.

O parafuso 7 é disposto de modo que a mistura 5 seja alimentada na entrada do tanque de alimentação 11. O próprio parafuso pode agir para cominuir o material lignocelulósico sólido em uma forma particulada menor.

5 O tanque de alimentação 11 é equipado com um meio de agitação e um parafuso de impulso positivo 13 de modo que a mistura é forçada pela pressão positiva do parafuso a formar um tampão do fluido dentro do tanque de alimentação.

10 O tampão do fluido da mistura é forçado por uma combinação da pressão do ar e do impulso do parafuso através de uma válvula aberta 19 para dentro da entrada de um reator de parafuso rotativo 21. O parafuso de impulso positivo é acionado através de uma caixa de engrenagem 58 pelo motor 15 que também permite ao parafuso de impulso ser  
15 erguido acima da válvula 19 nos momentos em que a válvula 19 precisa ser fechada no começo ou ao término de um ciclo de processamento.

O reator de parafuso pode ser um parafuso único ou um parafuso duplo. O parafuso é acionado por um motor de  
20 velocidade variável 23 controlado pelo computador 2 de maneira a mover a mistura desde a entrada do reator até o começo da zona aquecida onde começam os aquecedores 25.

O começo da zona aquecida do reator é adequadamente mantido em uma temperatura dentro de uma  
25 faixa de 10 graus, que é dependente da pressão do vapor do líquido catalisador específico que é utilizado. A temperatura média pode estar na faixa de 0 - 250°C, mas preferencialmente está na faixa de 170 - 180°C quando o catalisador compreender uma mistura de ácido ortofosfórico,  
30 água e tetrametileno sulfona (sulfolana).

O interior do reator é mantido em uma pressão absoluta na faixa de 0,1 - 900 milibar através da conexão de uma bomba de vácuo na Figura 2 à jusante da saída do

reator. Quando o catalisador compreender uma mistura de ácido ortofosfórico, água e tetrametileno sulfona (sulfolana), a pressão dentro do reator está mais preferencialmente na faixa de 80 - 120 milibar.

5 A pressão e a temperatura dentro do reator são controladas por um computador de controle de processo 2, ou manualmente, de modo que o catalisador começa a entrar em ebulição rapidamente assim que atinge a zona aquecida, criando um vapor que é extraído em alta velocidade em  
10 direção ao duto de saída 91 pelo diferencial de pressão que é criado pelo catalisador em ebulição.

A energia cinética da corrente de vapor faz com que a mistura remanescente seja fragmentada em partículas na faixa de tamanho de 0,1 - 10 mm. Estas partículas são  
15 carregadas em alta velocidade em uma trajetória predominantemente espiral ao redor das ranhuras do parafuso do reator 21. Na medida em que as partículas colidem umas com as outras, com a parede do reator e com as voltas do parafuso, elas são fragmentadas em fragmentos cada vez  
20 menores. Este processo é mais eficiente quando são utilizados dois parafusos contra-giratórios na medida em que as partículas são aprisionadas na mordida entre os parafusos, com seus tamanhos sendo diminuídos mais rapidamente. Simultaneamente, o vapor ferve da superfície  
25 das partículas fazendo com que a lignocelulose remanescente seja cada vez menos coesiva e permitindo que as partículas sejam ainda mais fragmentadas, e com isso a transferência de calor para as partículas é bastante rápida e eficiente.

O perfil de temperatura ao longo do reator de  
30 parafuso 21 é controlado com o uso de aquecedores 25. Estes aquecedores têm uma geometria anular e circundam o reator. Portanto, os reagentes que atingem um local ao longo do reator nas proximidades da porta de inspeção 27 compreendem

abundantemente uma mistura de partículas sólidas de lignocelulose em rápida movimentação que contêm ácido ortofosfórico residual e um pouco de tetrametileno sulfona com tamanhos na faixa de 0,1 - 3 mm e uma corrente de vapor de alta velocidade que compreende principalmente água, tetrametileno sulfona e produtos voláteis da desidratação química, incluindo-se a levoglucosenona.

A porta de inspeção selada 27 que permite a verificação visual ou automatizada da composição dos reagentes é desejavelmente equipada com purgas de vapor que são capazes de manter a cobertura de vidro 31 e o eixo da porta livres do material sólido que irá obscurecer a visão da corrente em movimento das partículas sólidas e do vapor.

Uma segunda série de aquecedores 25 de geometria anular montados ao redor da periferia do reator é fornecida à jusante da porta de inspeção 27. Estes são controlados pelo computador de controle de processo ou por meios manuais, de modo que a faixa de temperatura começa em 300°C +- 10°C subindo até 440°C +- 10°C avançando na direção da saída do tubo do reator. No caso em que um único reator de parafuso é empregado, uma série de grades metálicas 51 e 53 é fornecida entre a periferia das voltas entre os pontos do parafuso. As grades são dispostas de modo que a largura do vão através do qual a corrente de vapor deve passar seja reduzida de cerca de 3 mm a cerca de 1 mm impedindo desta forma que as partículas de lignocelulose e de catalisador com tamanhos maiores que 1 mm saiam da zona aquecida. Quando as condições de temperatura, pressão, velocidades de rotação dos parafusos e da composição catalítica são corretamente ajustadas é constatado que as superfícies externas das partículas de lignocelulose são pirolisadas em uma mistura de um carvão vegetal friável e uma mistura simples de produtos gasosos voláteis que se unem a corrente

de vapor e saem da zona aquecida com tempos de residência tipicamente na faixa de 0,1 - 1 segundo. Ademais, é constatado que em condições apropriadas, uma combinação da corrente de vapor em rápida movimentação com as partículas de carvão vegetal aprisionadas e a evolução de produtos voláteis causa a remoção contínua da camada superficial do carvão vegetal das partículas de lignocelulose, expondo a lignocelulose fresca e reduzindo o tamanho das partículas para que possam passar através de vãos progressivamente menores. Sob estas condições de remoção, substancialmente todas as partículas de lignocelulose podem ter seu tamanho reduzido a menos de 1 mm e são carregadas para fora da zona do aquecedor e as partículas mais densas caem por gravidade em um recipiente de coleta do carvão vegetal aquecido 65.

Como alguns dos produtos da pirólise promovem a aderência de um pouco de carvão vegetal às superfícies do parafuso, as grades 51, 53 (se presentes) e as paredes do reator, as purgas de vapor 35, 37, 39 e 41, que podem ser controladas por computador, ou manualmente, são fornecidas para limpar o carvão vegetal acumulado das superfícies periodicamente durante a operação do reator. A frequência e a duração da operação das purgas de vapor podem ser variadas dependendo da forma do material lignocelulósico que é alimentado e um indivíduo versado na técnica será capaz de determinar estes parâmetros de modo a possibilitar que uma operação contínua do reator perdure diversos dias.

Uma limpeza adicional do carvão vegetal acumulado das paredes 62 da saída do reator é fornecida por uma série de barras raspadoras 59, 61 que são fixadas a uma barra 55 que gira e executa movimentos alternados para cima e para baixo acionada através da caixa de engrenagem 58 do motor 57.

O calor é aplicado através dos aquecedores 25 ao redor das paredes da saída 62, do recipiente de carvão vegetal 65 e do duto de substâncias voláteis 91 para controlar a temperatura de modo que o vapor do catalisador, os produtos da desidratação química desejados na fase de vapor e o vapor d'água não condensem na fase líquida. Tipicamente são mantidas temperaturas na faixa de 200 - 250°C.

As partículas finas do carvão vegetal que caem no recipiente de coleta 65 podem ser coletadas, transportadas e utilizadas diretamente como um combustível sólido renovável, ou como um agente de sequestro de carbono e fertilizante em solos agrícolas e hortícolas. Opcionalmente as partículas finas do carvão vegetal podem ser submetidas a um processo adicional de extrusão em parafuso para convertê-las em pelotas de carvão vegetal que serão coletadas no recipiente 75. Desejavelmente, quando o carvão vegetal ocorre na forma de partículas finas, deve ser mantido sob uma atmosfera de um gás inerte, como o nitrogênio de uma fonte de nitrogênio 77, ou dióxido de carbono a fim de evitar o risco de combustão espontânea do carvão vegetal e explosões de pó.

Sob as condições descritas acima, a corrente de vapores, incluindo-se água, tetrametileno sulfona e os produtos gasosos da pirólise do material lignocelulósico junto com algumas partículas sólidas aprisionadas e extremamente finas do carvão vegetal fluem em alta velocidade para fora do reator através do duto de saída de substâncias voláteis 91 até o interior do sistema de separação gás-sólido 100 mostrado na Figura 2.

Um diferencial de pressão fornecido pela fonte de vácuo 124 faz com que a mistura de vapor e o carvão vegetal sólido penetrem em um sistema de separação gás-sólido que

compreende dois ciclones 101 e 103 mostrados em série. As paredes dos ciclones são mantidas em uma temperatura na faixa de 150 - 300°C, mas preferencialmente na faixa de 260 - 270°C pelos aquecedores 25, a fim de evitar a condensação de quaisquer dos vapores na corrente.

Sob estas condições, tipicamente mais de 99% das partículas finas do carvão vegetal sólida são carregadas por gravidade ao tubo de coleta 102 na base dos ciclones de onde são alimentados no controle de nível automático a uma prensa de pelotização 105 acionada pelo motor 107. As pelotas de carvão vegetal são coletadas em uma tremonha de pelotas 100 e podem ser combinadas com as pelotas de carvão vegetal armazenadas no recipiente de pelotas 75.

Os vapores remanescentes, livres do carvão vegetal, passam por fora do topo do segundo ciclone 103 e penetram na zona inferior de uma coluna de destilação fracionada a vácuo 115 eficiente. A coluna de destilação fracionada pode ser operada em batelada, ou preferencialmente no modo contínuo.

A superfície externa da coluna de destilação é aquecida pelos aquecedores 25 e resfriada pelos trocadores de calor de modo que um gradiente de temperatura finamente controlado seja mantido e monitorado ao longo do comprimento da coluna, variando de 220-240°C na base da coluna a 80-90°C no topo da coluna. A posição dos trocadores de calor não é mostrada, mas será óbvia para qualquer indivíduo versado na técnica.

Os pontos de descolamento 117 e 119 são mantidos a 195 - 200°C e 180 - 185°C respectivamente, e nestas temperaturas uma fração contendo 50 - 60% de levoglucosenona pode ser coletada do ponto 117. Uma fração contendo cerca de 98% de tetrametileno sulfona e menos de 2% de levoglucosenona pode ser coletada do ponto 119 e

armazenada em um recipiente 120 de onde pode ser bombeada para um recipiente de armazenamento de tetrametileno sulfona.

Os vapores que passam por fora do topo da coluna no ponto de descolamento 121 compreendem >97% de água. Estes vapores são condensados e coletados no recipiente 122 de onde parte dele pode ser reciclada para a preparação do catalisador, parte dele é utilizada para resfriar a água (os circuitos da água de resfriamento não são mostrados nas figuras, já que a colocação dos mesmos será evidente para um indivíduo versado na técnica) e o excedente pode ser ajustado a um pH neutro e vendido para irrigação de lavouras e para outros mercados de água não potável.

A solução concentrada contendo 50 - 60% de levoglucosenona e 40 - 50% de tetrametileno sulfona, denominada LGN bruta, é coletada em um recipiente 118 de onde pode ser bombeada e adicionalmente purificada.

Apesar de a descrição acima incluir as modalidades preferenciais da invenção, é preciso compreender que diversas variações, alterações, modificações e/ou adições podem ser introduzidas nas construções e arranjos das partes previamente descritas sem desviar das características essenciais ou do espírito ou do âmbito da invenção.

Será ainda compreendido que quando a palavra "compreender" e suas variações como "compreende" e "que compreende" forem utilizadas neste relatório descritivo, a menos que exigido pelo contexto em contrário, tal uso pretende implicar na inclusão de um recurso ou recursos declarados, mas não deve ser considerado como a exclusão da presença de outro recurso ou recursos.

A referência a qualquer técnica anterior neste relatório descritivo não é, e não deve ser considerada

como, um reconhecimento ou qualquer forma de sugestão de que tal técnica anterior faz parte do conhecimento geral comum na Austrália.

### REIVINDICAÇÕES

1. Método para converter material particulado lignocelulósico para produzir levoglucosenona e carvão vegetal, compreendendo formar uma mistura de material particulado lignocelulósico com uma composição catalítica  
5 seguido da pirólise da mistura,

**caracterizado** pela composição catalítica conter um líquido orgânico polar e um ácido;

pela mistura ser aquecida para converter uma  
10 porção maior de uma fase sólida da mistura a carvão vegetal e para vaporizar a fração volátil da composição catalítica durante a conversão da fase sólida a carvão vegetal;

pela pirólise ser realizada em um reator de parafuso rotativo a uma pressão menor que 0,09 Mpa (900  
15 milibar) e a uma temperatura variando de 190°C a 500°C enquanto a mistura é submetida a cisalhamento e compressão pelo reator de parafuso rotativo para produzir levoglucosenona;

por vapor ser injetado no reator de parafuso  
20 rotativo durante o cisalhamento e compressão;

pela levoglucosenona e pela fração volátil da composição catalítica serem separadas, como uma fase gasosa, da fase sólida durante o cisalhamento e compressão; e

pelo líquido orgânico polar ser um líquido iônico  
25 a temperatura ambiente, tendo fórmula geral  $A_xM_y$ , em que A é um cátion orgânico; M é um ânion extraído de haleto, sulfato ou ânions orgânicos; e x e y são números inteiros,

ou pelo líquido orgânico polar ser líquido aprótico dipolar.

30 2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por A ser dialquilimidazólio ou alquilpiridínio e por M ser um haleto, sulfato, formato,

acetato, trifluorometanosulfonato ou bis(trifluorometano) sulfonimida.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo líquido aprótico dipolar compreender uma dialquilmformamida, um óxido de N-alquilmorfolina, sulfóxido de dialquila ou dialquilsulfona tendo a fórmula química geral  $R_1-SO_2-R_2$ , em que  $R_1$  e  $R_2$  são grupos alquila contendo entre 1 e 10 átomos de carbono, incluindo sulfonas cíclicas, nas quais  $R_1$  e  $R_2$  fazem parte de um anel cíclico de polimetileno.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo líquido orgânico polar compreender tetrametilenosulfona.

5. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo ácido ser selecionado a partir do grupo que consiste em ácido ortofosfórico, ácido sulfúrico, ácido metanosulfônico, ácido trifluorometanossulfônico, haletos de hidrogênio, ácido nítrico e ácido fórmico

6. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo ácido compreender de 0,1% a 10%, em peso, da composição catalítica.

7. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo peso da composição catalítica na mistura ser de uma a dez vezes o peso do material particulado lignocelulósico.

8. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pela mistura ser submetida a cisalhamento e compressão por meio de prensas de um ou dois parafusos.

9. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo reator de parafuso rotativo ter uma entrada para a mistura e uma saída para o carvão vegetal, e pela pressão no reator ser mantida na faixa de 0,005 MPa (50 milibar) a 0,015 Mpa (150 milibar), com a temperatura no reator sendo controlada ao longo do comprimento do reator de

tal modo que a temperatura do reator aumente a partir de uma temperatura inferior mais próxima à da entrada até uma temperatura mais alta próxima à da saída.

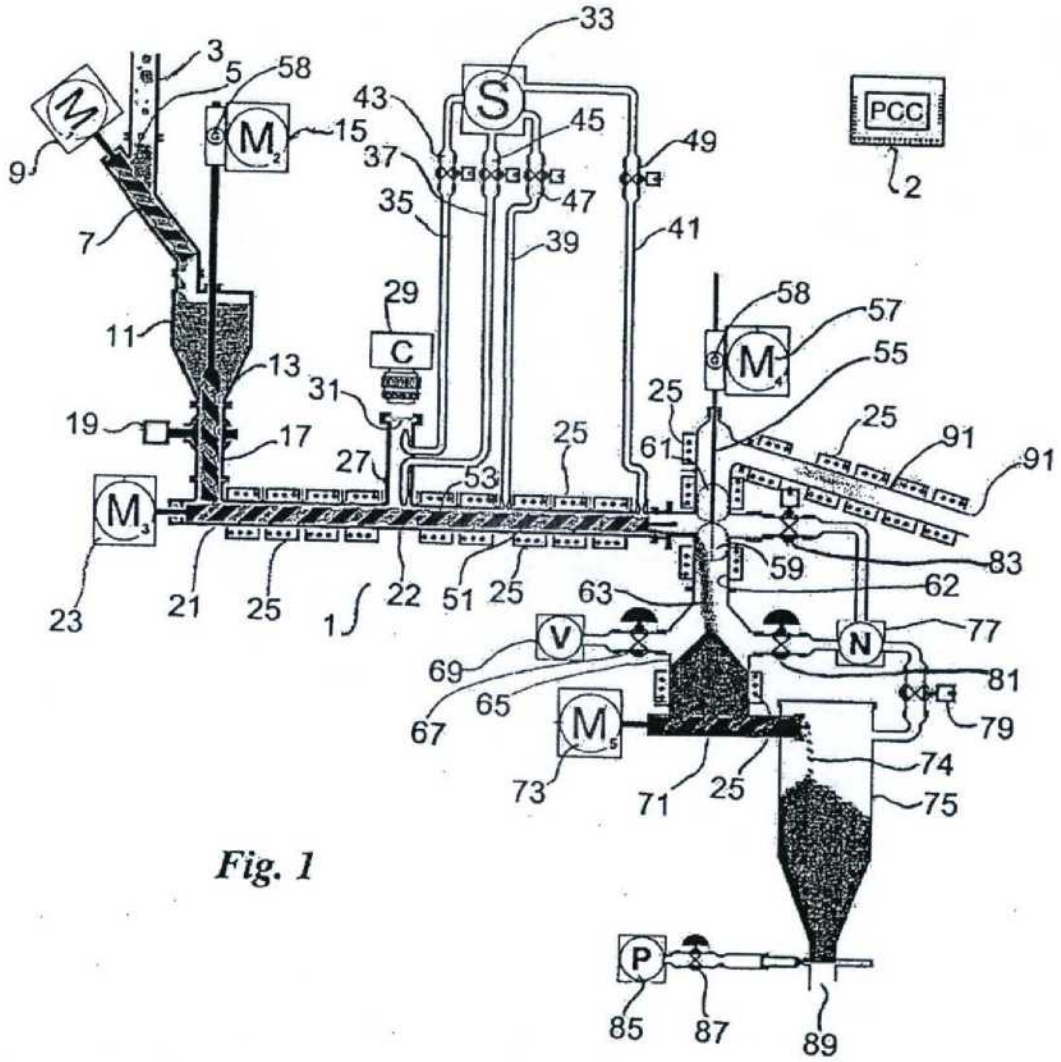


Fig. 1

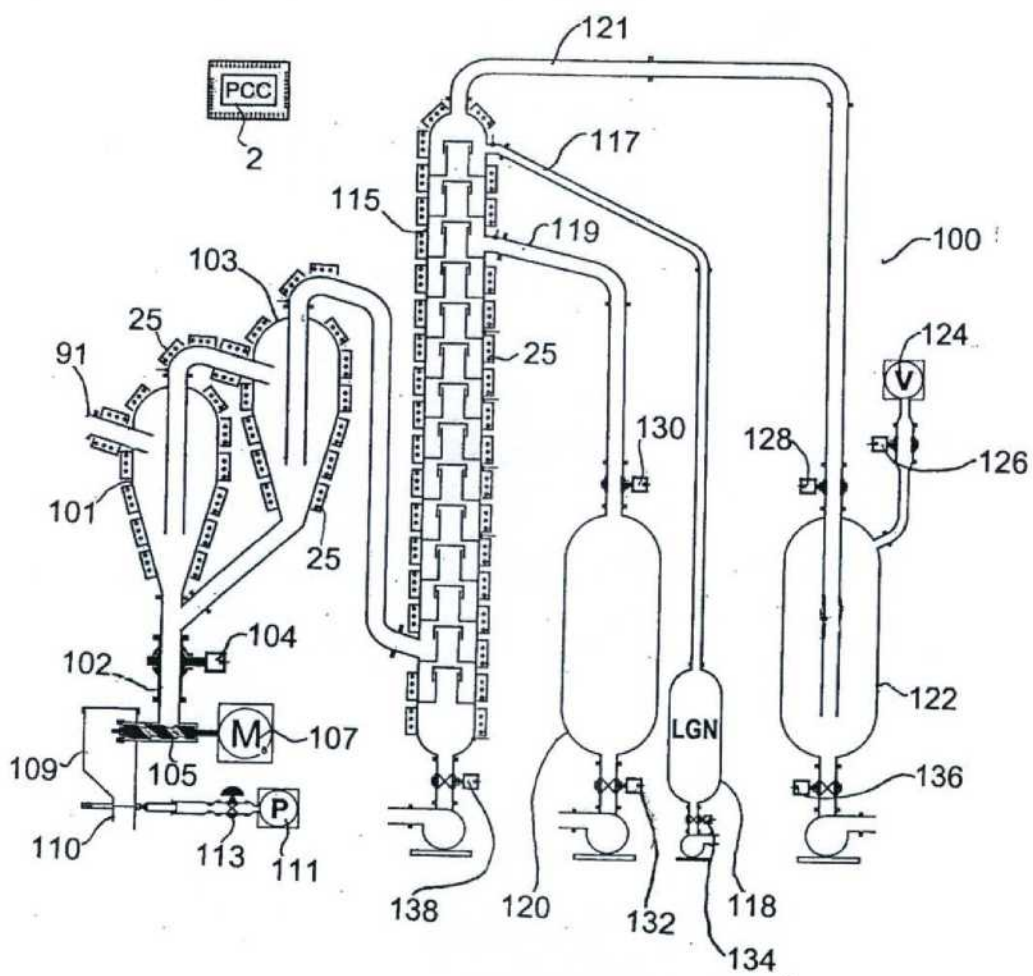


Fig. 2

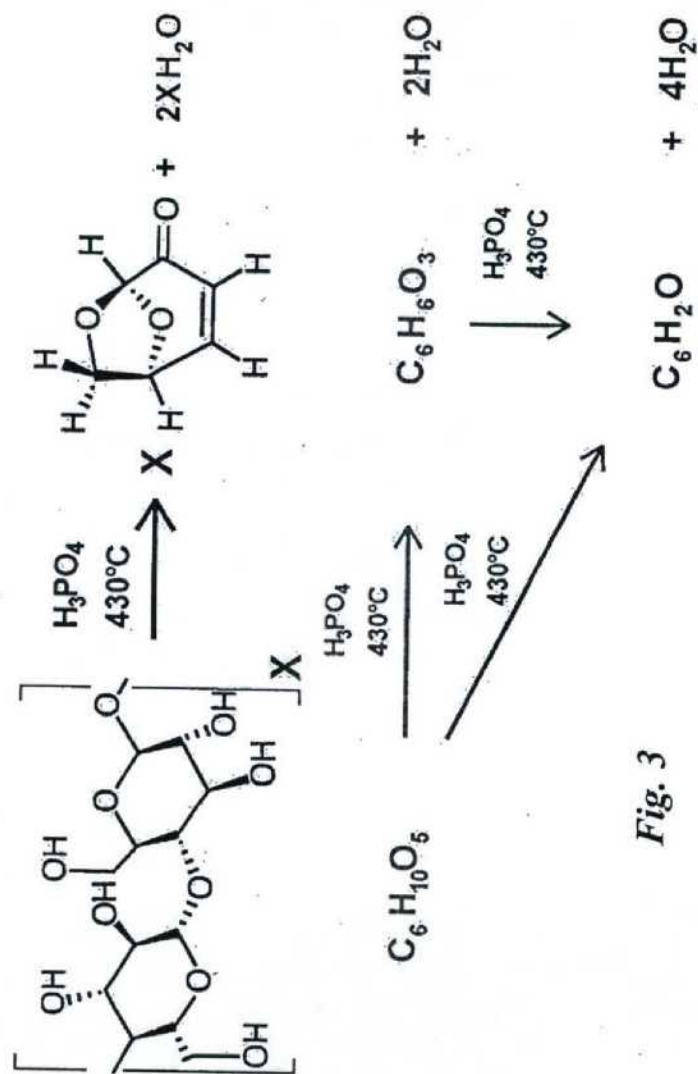


Fig. 3