



República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial



(11) BR 102019027016-0 B1

(22) Data do Depósito: 17/12/2019

(45) Data de Concessão: 17/10/2023

(54) Título: PROCESSO PARA GERAÇÃO DE CORRENTES RENOVÁVEIS A PARTIR DE BIO-ÓLEO

(51) Int.Cl.: C10G 3/00; C10G 1/06.

(52) CPC: C10G 3/00; C10G 1/06; C10G 3/50; C10G 2300/10; C10G 2300/1011; (...).

(73) Titular(es): PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRAS.

(72) Inventor(es): ADRIANO DO COUTO FRAGA; ANDREA DE REZENDE PINHO; LUIZA TORRES ABRANTES; JEFFERSON ROBERTO GOMES; JOSE LUIZ ZOTIN; IRIS MEDEIROS JUNIOR; VITOR LOUREIRO XIMENES; MARLON BRANDO BEZERRA DE ALMEIDA.

(57) Resumo: PROCESSO PARA GERAÇÃO DE CORRENTES RENOVÁVEIS A PARTIR DE BIO-ÓLEO E SUA UTILIZAÇÃO PARA PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS RENOVÁVEIS. A presente invenção trata de um processo para produção de correntes renováveis, à base de bio-óleo, para composição do pool de diesel ou de querosene de aviação (QAV) através da combinação de tecnologias de hidrocessamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA) e conversão termoquímica de biomassa lignocelulósica para geração de bio-óleo. A integração da matéria prima convencional da rota HEFA com uma fração de bio-óleo possui como vantagens a utilização de uma corrente oriunda da conversão de material lignocelulósico, que apresenta grande disponibilidade no mercado, além da produção de uma corrente renovável contendo aromáticos em sua composição.

RELATÓRIO DESCRITIVO

PROCESSO PARA GERAÇÃO DE CORRENTES RENOVÁVEIS A PARTIR DE BIO-ÓLEO

Campo da invenção

[001]A presente invenção trata de um processo para produção de corrente renovável, a partir de bio-óleo, que, após processamento em unidade de refino, gere produtos com composição adequada para formulação de combustíveis com conteúdo renovável.

[002]A nova carga renovável é produzida integrando uma corrente graxa com uma fração de um bio-óleo, gerado através de pirólise rápida, pirólise catalítica, liquefação hidrotérmica ou outros processos termoquímicos de conversão de biomassa.

[003]Existem diversas possibilidades de inserção de correntes renováveis no refino, onde se destacam as unidades de hidroconversão, de craqueamento catalítico e coqueamento retardado, dentre outras.

[004]Uma das possibilidades de maior destaque são as rotas de hidroconversão. Como exemplo pode-se citar a rota HEFA (hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos) para produção de diesel renovável e bioquerosene de aviação.

[005]A integração da matéria prima convencional da rota HEFA com uma fração do bio-óleo possui como vantagens a utilização de uma corrente oriunda da conversão de material lignocelulósico além da produção de uma corrente renovável contendo compostos aromáticos na sua composição, o que é um diferencial em relação à rota HEFA tradicional, que produz apenas compostos parafínicos.

Descrição do Estado da técnica

[006]Atualmente, o setor de aviação é responsável pela emissão de mais de 700 Mton de CO₂ para a atmosfera. Devido a questões ambientais, o setor estabeleceu como objetivo reduzir essas emissões em pelo menos 50% até

2050, sendo que o desenvolvimento de biocombustíveis para aviação assume papel crucial para o cumprimento dessa meta (IATA, 2014).

[007]Embora o Brasil se destaque pela produção e uso de etanol e biodiesel, estes não possuem propriedades adequadas para uso como combustível para aviação. Um biocombustível ideal deve ter composição química similar à do querosene tradicional, de forma a atender ao conceito *drop-in*. Atualmente, misturas parafínicas livres de oxigênio têm sido obtidas a partir de biomassa, sendo que mais de 200 voos comerciais foram operados com combustíveis alternativos em 2014.

[008]As rotas de obtenção de combustíveis a partir de biomassa que se encontram em estágios mais avançados são as que empregam o processo Fischer-Tropsch (FT), o hidrocessamento de ésteres e ácidos graxos (HEFA – hydroprocessing of esteres and fatty acids), a fermentação de açúcares a hidrocarbonetos (SIP – synthetic iso-paraffins) e a oligomerização de alquenos gerados a partir da desidratação de álcoois (ATJ – alcohol-to-jet)(IATA, 2014).

[009]A rota HEFA consiste no hidrocessamento de ésteres e ácidos graxos, oriundos de óleos e gorduras vegetais, animais ou derivados de algas, na presença de catalisadores heterogêneos. Nesse processo ocorre a hidrogenação das insaturações, a separação das cadeias graxas a partir das moléculas de acilglicerídeos e a desoxigenação das cadeias.

[010]A tecnologia de hidroconversão de ésteres e ácidos graxos (HEFA) já existe em escala comercial, com um grande número de unidades em operação, suprimindo a atual demanda por diesel renovável e bioquerosene de aviação em âmbito mundial.

[011]Além disso, a rota HEFA possui a maior maturidade tecnológica (TRL) entre todas as homologadas na ASTM (*American Society for Testing and Materials*), e permite ainda a produção do bioquerosene de aviação com economicidade em determinados cenários de taxaço de carbono.

[012]Apesar das diversas vantagens da rota HEFA, as matérias-primas utilizadas

como carga são óleos e gorduras, ou seja, são matérias-primas graxas que podem ser de origem residual ou não, o que torna a tecnologia vulnerável a critérios de sustentabilidade, uma vez que não existe grande disponibilidade de matérias-primas consideradas residuais (por exemplo, gorduras animais e gorduras de esgoto).

[013]A ausência de disponibilidade em larga escala também afeta o potencial de ganho de mercado, já que, dessa forma, são impostas limitações para expansão da tecnologia, o que tende, ainda, a elevar o custo de produção.

[014]Outro desafio a ser superado por combustíveis provenientes de biomassa, processados pelas rotas HEFA, são os padrões de qualidade exigidos para o querosene de aviação. Segundo a especificação ASTM 7566, a mistura de querosene fóssil com o bioquerosene deve conter, no mínimo, 8% de aromáticos. No entanto, os biocombustíveis produzidos pela rota HEFA são parafínicos e, portanto, não apresentam compostos aromáticos.

[015]É sabido que a qualidade do querosene de aviação é especificada pelas propriedades de poder calorífico, massa específica, ponto de fuligem e teor de aromáticos. O poder calorífico e a massa específica determinam a autonomia de voo, enquanto que o ponto de fuligem e o teor de aromáticos permitem a geração de uma chama que não ocasione formação significativa de fuligem e de depósitos, preservando a vida útil da câmara de combustão. No entanto, o estado da técnica falha ao propor um combustível, obtível de matéria prima abundante e renovável, que apresente qualidade compatível para uso como querosene de aviação.

[016]No que tange o processamento de biocombustíveis, é válido citar alguns processos descritos no estado da técnica, tais como o documento BR 1120180130311 que descreve um processo de obtenção de combustíveis para transporte. O mencionado processo trata de combustíveis parcialmente desoxigenados a partir de óleo de pirólise derivado de biomassa, em que o referido óleo é aquecido com uma corrente de reciclo e posteriormente

submetida a presença de hidrogênio em um catalisador. O efluente (composto proveniente da reação de hidrogenação) é separado com uma corrente de combustível gasoso e uma corrente de produto combustível. No entanto, o mencionado documento não propõe uma forma de extrair as moléculas de maior interesse presentes no bio-óleo utilizando como solvente a carga potencial de unidades HEFA (carga graxa). Desta forma a invenção descrita na patente BR 1120180130311 trata da hidrogenação direta do bio-óleo, que apresenta desvantagens econômicas relacionadas com a qualidade do bio-óleo (elevado teor de água, acidez e resíduo de carbono) que levam a uma redução do tempo de campanha das unidades de hidrogenação e à necessidade de aumento da severidade das condições de processo, com impacto na engenharia dos reatores. Assim sendo, a presente invenção traz avanços ao conseguir inserir as moléculas de maior interesse presentes no bio-óleo rejeitando, porém, as características negativas deste material como citado anteriormente (elevado teor de água, acidez e resíduo de carbono). Ainda de forma complementar a extração seletiva das moléculas de interesse do bio-óleo com uma carga graxa permite a geração de compostos aromáticos necessários à formulação final do QAV.

[017]O documento WO2017/112717 trata de um método para produzir combustível líquido, em especial, querosene de aviação. Neste documento, é descrito o emprego de ciclo-parafinas na produção de querosene de aviação. São relatadas diversas rotas possíveis para a obtenção das cicloparafinas, incluindo rotas que empregam biomassa lignocelulósica, para a geração de produtos via pirólise. Em seguida, é descrito um processo de hidrogenação e condensação da ciclo-parafina obtida com outra corrente contendo produtos oxigenados. O produto obtido é utilizado na formulação de querosene.

[018]Ainda no que se refere ao documento WO2017/112717, frise-se que o mencionado documento não propõe uma forma de extrair as moléculas de maior interesse presentes no bio-óleo utilizando como solvente a carga potencial de unidades HEFA (carga graxa). Além disso, não é proposta utilização da corrente renovável como carga de unidades HEFA. Desta forma a invenção descrita na

patente WO2017/112717 apresenta um método para obtenção de uma corrente renovável que é posteriormente convertida através do emprego de sistema catalítico e reacional especiais que demandam investimentos adicionais para sua geração. Na presente invenção a corrente renovável gerada pode ser processada em unidades já existentes da tecnologia HEFA sem necessidade de investimentos.

[019]O documento WO2016003892 se refere a processos para transformar termicamente biomassa, incluindo materiais lignocelulósicos, que após a pirólise ou hidropirólise é enviada a um reator de hidrocessamento. No entanto, o mencionado documento não propõe uma forma de extrair as moléculas de maior interesse presentes no bio-óleo utilizando como solvente a carga potencial de unidades HEFA (carga graxa). Desta forma a invenção descrita na patente WO2016003892 trata da hidrogenação direta do bio-óleo, que apresenta desvantagens econômicas relacionadas com a qualidade do bio-óleo (elevado teor de água, acidez e resíduo de carbono) que levam a uma redução do tempo de campanha das unidades de hidrogenação e à necessidade de aumento da severidade das condições de processo, com impacto na engenharia dos reatores. Assim sendo, a presente invenção traz avanços ao conseguir inserir as moléculas de maior interesse presentes no bio-óleo rejeitando, porém, as características negativas deste material como citado anteriormente (elevado teor de água, acidez e resíduo de carbono). Ainda de forma complementar a extração seletiva das moléculas de interesse do bio-óleo com uma carga graxa permite a geração de compostos aromáticos necessários à formulação final do QAV.

[020]O documento PI 10011608 revela um processo de obtenção de bioquerosene de aviação. Assim, o mencionado documento logra êxito em produzir um bioquerosene de aviação a partir de um óleo vegetal. No entanto falha em propor uma rota para incorporar compostos derivados da conversão de biomassa lignocelulósica, tratando-se desta forma de uma invenção estritamente relacionada com o uso de matérias graxas como matéria-prima.

[021]O artigo *“Techno-economic and resource analysis of hydroprocessed*

renewable jet fuel” descreve um combustível de aviação derivado de biomassa, em que o processo de obtenção do mesmo se dá através do método HEFA - hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos. No entanto, o mencionado documento não propõe uma forma de extrair as moléculas de maior interesse presentes no bio-óleo utilizando como solvente a carga potencial de unidades HEFA (carga graxa). Assim sendo, a presente invenção traz avanços ao conseguir inserir as moléculas de maior interesse presentes no bio-óleo rejeitando, porém, as características negativas deste material (elevado teor de água, acidez e resíduo de carbono). Ainda de forma complementar a extração seletiva das moléculas de interesse do bio-óleo com uma carga graxa permite a geração de compostos aromáticos necessários à formulação final do QAV. O documento BR1120170232529 combina a hidropirólise com etapas de hidroprocessamento para a produção de combustíveis a partir de biomassa lignocelulósica. Ocorre que, o mencionado documento não propõe uma forma de extrair as moléculas de maior interesse presentes no bio-óleo utilizando como solvente a carga potencial de unidades HEFA (carga graxa). Desta forma a invenção descrita na patente BR1120170232529 trata da hidrogenação direta do bio-óleo obtido por hidropirólise com a utilização da corrente gasosa gerada no processo. Esta abordagem apresenta desvantagens econômicas relacionadas com a qualidade do bio-óleo (elevado teor de água, acidez e resíduo de carbono) que levam a uma necessidade de elevada severidade, com impacto na engenharia dos reatores. Assim sendo, a presente invenção traz avanços ao conseguir inserir as moléculas de maior interesse presentes no bio-óleo rejeitando, porém, as características negativas deste material como citado anteriormente (elevado teor de água, acidez e resíduo de carbono). Ainda de forma complementar a extração seletiva das moléculas de interesse do bio-óleo com uma carga graxa permite a geração de compostos aromáticos necessários à formulação final do QAV.

[022]Com o intuito de solucionar os problemas expostos no estado da técnica, desenvolveu-se a presente invenção que propõe a produção de uma nova carga

para as rotas HEFA, integrando uma corrente graxa com uma fração de um bio-óleo gerado através de uma tecnologia termoquímica de conversão de biomassa, como por exemplo a pirólise rápida, e seu posterior processamento via hidroconversão, tal como ocorre na rota HEFA, para produção de diesel renovável ou bioquerosene de aviação.

[023] Assim, o mencionado processo permite a geração de cargas para as unidades HEFA, ou outras unidades de refino, a partir de matérias primas de origem lignocelulósica, aumentando a sustentabilidade, o potencial de ganho de mercado e a economicidade das rotas de produção de combustíveis renováveis integradas ao refino.

[024] Neste contexto, a presente invenção propõe a produção de combustíveis renováveis a partir de matérias primas abundantes como biomassa lignocelulósica, tais como palha e bagaço de cana de açúcar.

[025] A presente invenção é aplicável às unidades que produzem bioquerosene de aviação ou diesel renovável através de tecnologias de hidroconversão de óleos e gorduras e que tenham o objetivo de inserir compostos aromáticos no produto final; aumentar a sustentabilidade da rota, inserindo junto à matéria prima tradicional, uma fração de uma corrente oriunda da conversão termoquímica de material lignocelulósico (tal como uma fração do bio-óleo de pirólise rápida, pirólise catalítica ou liquefação hidrotérmica) e aumentar o potencial de ganho de mercado da rota, devido à grande disponibilidade de matérias primas lignocelulósicas.

Descrição Resumida da Invenção

[026] A presente invenção diz respeito a um processo para integração entre a tecnologia HEFA, já existente em escala comercial, com as tecnologias de geração de óleos oriundos de biomassa lignocelulósica (bio-óleo).

[027] Não obstante, a carga renovável gerada pela corrente graxa e a fração obtida seletivamente do bio-óleo pode ser empregada como carga em outros processos de refino, de forma dedicada ou em coprocessamento, tais como

craqueamento catalítico, coqueamento retardado e hidroconversão.

[028]A matéria prima lignocelulósica, proveniente de resíduos florestais ou de agricultura, tais como palha e bagaço de cana, gera o bio-óleo a partir de processos de conversão termoquímica de biomassa, tais como pirólise e liquefação.

[029] A integração entre a carga convencional do processo HEFA com a carga oriunda de biomassa lignocelulósica pode ser conduzida através do processo de extração líquido-líquido. A extração permite a geração de cargas para as unidades HEFA contendo moléculas de origem lignocelulósica, aumentando a sustentabilidade, o potencial de ganho de mercado e a economicidade da rota de produção dos combustíveis renováveis.

[030]A extração dos componentes do bio-óleo é realizada pela corrente graxa. Após o processo de extração são formadas duas correntes: refinado e extrato. O refinado é o resíduo do bio-óleo restante após a extração e o extrato é composto pela corrente graxa e pelos compostos extraídos do bio-óleo. A extração pode apresentar um ou mais estágios com o objetivo de aumentar a concentração de compostos vindos do bio-óleo na fase extrato.

[031]Após separação das fases, o extrato é então encaminhado para o reator de hidrogenação onde são produzidas uma corrente gasosa rica em CO₂ e uma corrente líquida de produto hidrogenado que pode ser utilizada na composição do pool de combustíveis do ciclo Otto, Diesel e Brayton (gasolina, diesel e querosene de aviação, respectivamente).

[032]Ademais, o produto gerado pela presente invenção proporciona um combustível com menor emissão de carbono para a atmosfera e um teor de 8-11% v/v de aromáticos renováveis, ou seja, com características desejáveis para formulação de querosene de aviação com conteúdo renovável.

[033]Assim, o objetivo da presente invenção é desenvolver um processo capaz de transformar óleos de origem renovável em um produto que possa ser incorporado ao bioQAV ou a outros combustíveis com conteúdo renovável.

Descrição dos Desenhos

[034]A invenção poderá ser melhor compreendida através da seguinte descrição detalhada, em consonância com as figuras em anexo, onde:

[035]A **FIGURA 1** representa de forma esquemática o processo proposto, em que o primeiro equipamento (3) é onde ocorre a extração dos componentes do bio-óleo (1) pelo ácido graxo (2). A extração pode apresentar um ou mais estágios com o objetivo de aumentar a concentração de compostos vindos do bio-óleo na fase extrato. Após o processo de extração, são formadas as correntes refinado (4) e extrato (5). O refinado é o resíduo de bio-óleo restante após a extração e o extrato é composto pelo ácido graxo e as substâncias extraídas do bio-óleo. A fase extrato (5) que segue então para o reator de hidrogenação (6). No reator de hidrogenação são carregados também catalisador (7) e hidrogênio (8). Após a etapa de hidrogenação, são obtidas uma corrente gasosa (9) rica em CO₂ e uma corrente líquida de produto hidrogenado (10) que pode ser utilizada na composição do pool de combustíveis do ciclo Otto, Diesel e Brayton (gasolina, diesel e querosene de aviação, respectivamente).

[036]A **FIGURA 2** trata de uma representação gráfica da influência das principais variáveis de processo na quantidade de componentes do bio-óleo extraídos pelo ácido graxo (ácido oleico), para tempos de residência de 0 h, 3 h e 6 h. A Figura 2 mostra que a quantidade de compostos extraídos varia conforme as condições de extração empregadas, sendo que a temperatura mostrou ser a variável com maior influência.

Descrição Detalhada da Invenção

[037]Como mencionado acima, a presente invenção diz respeito a um processo para integração entre a tecnologia HEFA, já existente em escala comercial, com as tecnologias de geração de óleos oriundos de biomassa lignocelulósica (bio-óleo). O bio-óleo é gerado a partir de processos de pirólise rápida da biomassa ou de qualquer outro processo conhecido do estado da técnica.

[038]O mencionado bio-óleo é submetido a um processo de extração com uma

corrente graxa, em temperaturas na faixa de 30 a 100°C, tempos de residência de 0 a 12 h e razões corrente graxa:bio-óleo entre 0,1 e 5 (p/p).

[039]Para a execução da extração uma massa conhecida de bio-óleo é inserida no reator, seguindo-se uma adição de corrente graxa de modo a atender a relação mássica corrente graxa:bio-óleo determinada. A mistura é aquecida até a temperatura de extração desejada. Após a temperatura de extração ser atingida, inicia-se a contagem do tempo de residência.

[040]A fase extrato fica na seção superior do reator e é majoritariamente composta por corrente graxa e os compostos extraídos do bio-óleo. Na fase inferior, conhecida como refinado, concentram-se os produtos restantes do bio-óleo.

[041]Opcionalmente, a fase extrato, rica em compostos graxos, pode ser utilizada novamente em outra extração substituindo os compostos graxos puros, visando aumentar a concentração de compostos oriundos do bio-óleo na fase extrato.

[042]O extrato renovável obtido na etapa anterior (extração) pode ser hidrogenado em condições de processo e sistemas catalíticos tipicamente utilizados na rota HEFA para conversão de cargas graxas puras. Nessa etapa do processo ocorrem reações de desoxigenação, descarboxilação e decarbonilação, com significativa redução de acidez.

[043]O produto final apresenta um conteúdo de compostos aromáticos renováveis que pode ser ajustado em função das condições e número de passos de extração

[044]Assim, em uma primeira concretização, a presente invenção trata de um processo para produção de um produto renovável, com qualidade adequada para incorporação ao pool diesel renovável ou bioquerosene de aviação, que compreende as etapas:(a) extração do bio-óleo e (b) conversão do extrato via processamento no refino, tal como processo de hidrogenação.

[045]A presente invenção descreve ainda um processo de obtenção de produto

renovável contendo parafinas e aromáticos a partir de duas cargas distintas (bio-óleo e corrente graxa). Frise-se que o bio-óleo é proveniente de processos de conversão de biomassa lignocelulósica tais como pirólise ou liquefação ou ainda misturas dos bio-óleos obtidos por estas rotas. As biomassas empregadas podem ser, dentre outras, a palha e o bagaço de cana-de-açúcar.

[046]Em uma segunda concretização, a presente invenção, considera uma formulação de diesel renovável ou bio-QAV que compreende a utilização de uma corrente obtida pela conversão de compostos graxos e compostos extraídos do bio-óleo, conforme processo descrito anteriormente.

[047]Um aspecto relevante da segunda concretização trata do fato de que a formulação à base da corrente renovável obtida proporciona a presença de aromáticos de origem renovável em percentual ajustável conforme condições de processo empregadas.

[048] A invenção será melhor compreendida através da breve descrição de seus exemplos.

Exemplos

Exemplo 01

[049]Foi realizado um conjunto de experimentos em faixas de interesse das variáveis de processo de forma que fossem conhecidas as influências das principais variáveis no teor de produtos extraídos pelo ácido oleico. A avaliação realizada mostrou que a quantidade de compostos extraídos varia conforme as condições de extração empregadas.

[050]Foram avaliadas temperaturas na faixa de 30-70°C, tempos de residência de 0-6h e razões ácido oleico: bio-óleo entre 0,5-2 (p/p).

[051]A partir dos dados gerados no planejamento experimental foi obtido um modelo preditivo empírico do percentual de extração, utilizando regressão polinomial multivariável. O modelo gerado apresentou bom ajuste aos dados experimentais sendo considerado dessa forma uma ferramenta de seleção de

condições de processo para ajuste do teor de compostos extraídos do bio-óleo.

[052]A temperatura mostrou ser a variável com maior influência no teor de compostos extraídos. Maiores temperaturas apresentam maiores teores de compostos extraídos para todos os tempos e razões ácido graxo:bio-óleo avaliados. Já o tempo e a razão ácido graxo:bio-óleo apresentaram pontos de máximo intermediários e efeito de interação entre as variáveis.

[053]Sendo assim, o exemplo 01 mostrou que o ácido oleico é efetivo na extração de moléculas que compõe o bio-óleo.

Exemplo 02

[054]Foi realizada extração dupla, sequencial, utilizando ácido oleico e bio-óleo na primeira extração. O extrato da primeira extração substituiu o ácido oleico na segunda extração. Os dados do experimento encontram-se na tabela abaixo. Observa-se que o % extraído é reduzido da primeira (9,2%) para a segunda etapa de extração (5,7%), indicando que o extrato já se encontrava parcialmente saturado (ou seja, próximo ao limite de solubilização) por moléculas que poderiam ser extraídas do bio-óleo. Além disso, o mecanismo de extração pode ser influenciado pela quantidade de moléculas de ácido oleico livres para a solvatação dos compostos oriundos do bio-óleo, pois, o extrato 1 já continha moléculas de ácido oleico solvatando as moléculas oriundas do bio-óleo.

Tabela 1- Condições do experimento de extração dupla

Condições	1ª Extração	2ª Extração
Temperatura	50°C	50°C
Tempo	3h	3h
Razão corrente graxa (ou extrato1):bio-óleo	1	1

% Extraído	9,2%	5,7%
------------	------	------

[055] Apesar da redução relativa do percentual extraído de bio-óleo, o processo com duas etapas consecutivas de extração mostrou-se efetivo no sentido de elevar a concentração de compostos do bio-óleo no extrato. A tabela 2 mostra as principais características das matérias-primas e extratos.

Tabela 2 – Características dos extratos após 1^a e 2^a extrações

Análise	Bio- óleo	Ácido oleico	1 ^a Extração	2 ^a Extração
Teor de oxigênio	47,2	11,3	13,6	14,3
Acidez (mgKOH/g)	75	203	199	184
Teor de água (%)	25,0	0,1%	0,9	1,1
Densidade (g/ml)	1,2261	0,8950	0,9116	0,9208
Viscosidade cP @20°C	190,2	25,6	33,5	38,2

[056] Os resultados indicam que o método de extração foi efetivo no sentido de reduzir drasticamente o teor de água nos extratos. O teor elevado de água do bio-óleo é uma das principais dificuldades para o seu processamento no refino, portanto a efetividade do processo em reduzir essa concentração tem grande valia. Além disso, também se observa a partir do ácido oleico um incremento do teor de oxigênio nos extratos, característico da incorporação de moléculas

oxigenadas do bio-óleo ao extrato.

[057]Já a acidez dos extratos é reduzida porque a acidez das moléculas de bio-óleo que estão sendo incorporadas ao extrato é inferior àquela observada para o ácido oleico, provocando então a redução.

[058]A técnica de cromatografia gasosa acoplada com espectrometria de massas foi utilizada para identificar os principais compostos, oriundos do bio-óleo, presentes nos extratos. A tabela 3 sumariza os resultados obtidos. Os mesmos compostos foram observados para os dois extratos analisados. Os resultados obtidos estão de acordo com o esperado, sendo observado um maior número de compostos das classes cetona e fenol, tipicamente formados em processos de decomposição térmica das frações celulósica e lignina respectivamente.

Tabela 3- Classe de compostos presentes nos extratos de bio-óleo

Classe	Compostos
Cetonas	2-Pentanona
	1-hidroxi-2-propanona
	4-Hidroxi-4-metil-2-pentanona
	4-Hidroxi-2-pentanona
	4-metil-3-pente-2-ona
	Ciclopentanona
	Metilciclopentenolona
	3-Etil-2-ciclopenten-1-ona
	2-Ciclopenten-1-ona
	Hidroxi-2-butanona
	2-Metil-2-ciclopenten-1-ona

	3-Metil-2H-furan-5-ona
	Acetilfurano
	3-Etil-2-hidroxi-2-ciclopenten-1-ona
Aldeídos	Hidroxiacetaldeído
	Propanal
	Furfural
Ácidos carboxílicos	Ácido acético
	Ácido propanoico
Hidrocarbonetos	1-Etil-3metil benzeno
	Trimetil benzeno
	Xileno
	Tolueno
	Limoneno
Fenólicos	Fenol
	Metoxifenol
	Trimetilfenol
	Creosol
	4-propenilguaiacol
	Metilfenol
	Etil-metil-fenol
	Etilfenol
	Xilenol

	4-Etil-2-metoxifenol
	Eugenol
	Vanilina
	Apocinina

[059]Os resultados da cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas confirmaram que as moléculas tipicamente presentes no bio-óleo foram extraídas pelo ácido oleico. Além disso, confirmou-se a hipótese da obtenção de uma carga contendo ácidos graxos, além de compostos contendo anéis aromáticos de origem renovável, oriundos do bio-óleo, e que podem ser de interesse para a produção de correntes para composição de pool de querosene de aviação (QAV).

Exemplo 03

[060]O extrato obtido no exemplo 2 (após segunda extração) sofreu processo de hidrogenação catalítica objetivando:

- 1-Obter parafinas a partir da hidrogenação/descarboxilação/descarbonilação dos ácidos graxos presentes.
- 2- Reduzir o teor global de oxigênio
- 3- Converter os compostos fenólicos oriundos do bio-óleo a hidrocarbonetos contendo anéis aromáticos.

[061]Para tanto, os testes foram realizados conforme procedimento de hidrogenação descrito abaixo.

[062]O extrato renovável foi diluído 1:1 m/m com mistura de parafinas lineares (C14-C18). Foi empregado catalisador do tipo NiMo (3g para 80ml de extrato renovável). Dimetil-dissulfeto foi empregado como agente sulfetante na relação de 2ml para 3g de catalisador. A mistura de parafinas e extrato renovável, catalisador e agente sulfetante foi carregada simultaneamente ao reator.

[063]Foi empregado reator do tipo autoclave com agitação mecânica e controle de temperatura. Após fechamento do reator e execução de procedimento para verificação de estanqueidade o reator foi pressurizado com 30bar de H₂. O

aquecimento foi iniciado com a agitação magnética desligada. Quando a temperatura atingiu o valor de 360°C a agitação foi então acionada para 660rpm. O reator foi mantido na temperatura desejada durante o tempo de residência planejado (4h). Após esse período, o aquecimento foi desligado e os isolamentos removidos para um rápido resfriamento. Com o reator resfriado foi coletada amostra da fração gasosa para análise, e o reator foi despressurizado e aberto. O meio reacional foi filtrado para separação do catalisador e o produto líquido encaminhado para análises.

[064]As características do extrato renovável utilizado e do produto obtido após hidrogenação podem ser observadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Características do extrato após 2ª extração e do produto da hidrogenação

Análise	2ª Extração	Produto da hidrogenação
Teor de oxigênio (%)	14,3	2,8
Acidez (mgKOH/g)	184	26
Teor de água (%)	1,1	0,18

[065]Observa-se uma elevada redução da acidez. A partir destes dados estima-se uma conversão dos ácidos da ordem de 85,9%. Já a remoção de oxigênio atingiu 80,4%. Ambos os dados de conversão indicam que o objetivo de promoção de reações de desoxigenação do extrato renovável foi atingido pelo processo proposto. Adicionalmente a análise da fração gasosa indicou elevado percentual de CO₂ e CH₄, além de hidrogênio presente na carga. Com estes dados estimou-se em 74% o consumo de hidrogênio durante a reação. A formação de CO₂ é tipicamente derivada de reações de descarboxilação de ácidos graxos, enquanto a formação de metano pode ser advinda da hidrogenação de monóxido de carbono, oriundo da descarbonilação de cetonas

presentes no extrato renovável. A cromatografia gasosa com espectrometria de massas acoplada foi utilizada para determinar a composição química do produto de reação, conforme Tabela 5.

Tabela 5 - Classe de compostos presentes no produto hidrogenado

Classe	Compostos
Cetonas	4-Hidroxi-2-pentanona
	1-(2,4-dimetilfenil)-etanona
Hidrocarbonetos	Etil benzeno
	Trimetil benzeno
	Xileno
	Tolueno
	4-Isopropiltolueno
	Indano
	Metil etil benzeno
	Metil indano
	1-Metil-4(1-metilpropil)-benzeno
	Dimetil etil benzeno
	Aromáticos alquilados
	nParafinas C8-C18
	Naftaleno
2-Isopropil-10-metilfenantreno	
Fenólicos	Etilmetil fenol
	Dimetil fenol

	Etil fenol
	Propil fenol
	2-Metil fenol

[066]A partir dos dados da Tabela 5 observa-se uma extensa redução nos compostos das classes cetona e fenólicos. De fato, apenas duas cetonas foram detectadas. Já entre os fenóis, observa-se uma conversão completa dos grupos metoxi, classicamente derivados da conversão de lignina, além de uma considerável redução no número de compostos detectados.

[067]Por outro lado, um grande número de hidrocarbonetos foi observado, com destaque para parafinas C8-C18 oriundas da hidrogenação e craqueamento do ácido oleico, além de uma grande diversidade aromáticos alquilados, oriundos da conversão dos fenóis e metóxi-fenóis presentes no extrato renovável. Vale destacar que não foi observada presença de ácidos graxos, indicando, portanto, uma conversão de 100% destes ácidos em parafinas e outros produtos. Os resultados obtidos estão de acordo com as demais caracterizações do produto, que indicaram profunda desoxigenação, com elevada redução da acidez e extensa ocorrência de reações de descarboxilação e descarbonilação.

[068]Visando quantificar o teor de aromáticos gerados no produto do processo em questão foi utilizada a técnica de cromatografia líquida em fluido supercrítico. Observa-se na Tabela 6 a presença de mono, di e tri-aromáticos, que somados superam 11%.

Tabela 6 – Classes de compostos aromáticos no produto hidrogenado

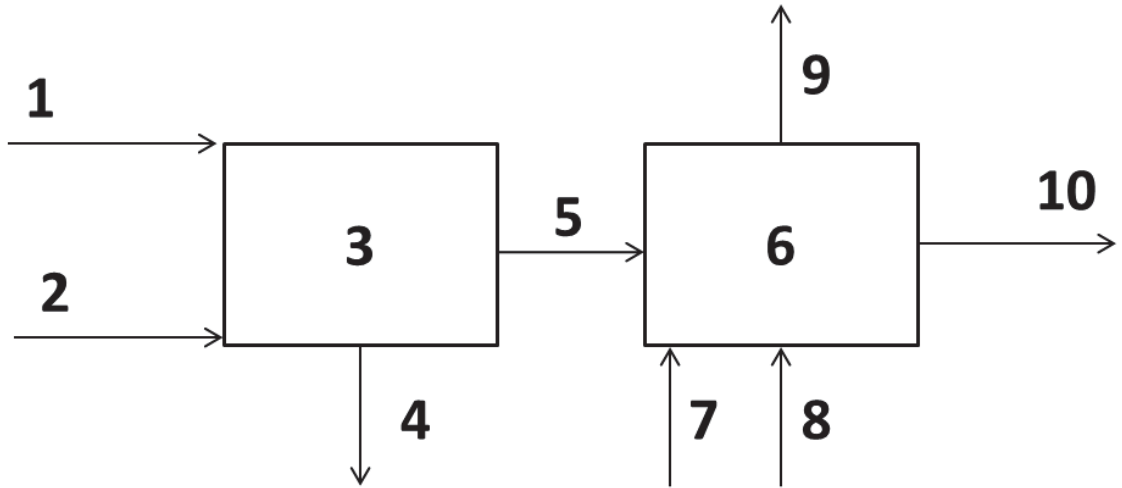
Classe de composto	%
Saturados	88,5
Monoaromáticos	7,4
Diaromáticos	3,3
Triaromáticos	0,7
Poliaromáticos	<0,5 (0,0)

[069] Desta forma, é possível concluir que o processo proposto na presente invenção foi capaz de gerar um produto renovável contendo parafinas e aromáticos a partir de duas cargas distintas (bio-óleo e ácidos graxos). Tal produto pode ser utilizado após fracionamento para a composição do pool de combustíveis dos ciclos Otto, Diesel e Brayton, trazendo característica renovável a estes combustíveis e, portanto, reduzindo sua pegada de carbono. Mais especificamente em relação aos combustíveis do ciclo Brayton destaca-se a importante combinação obtida com a presença concomitante de parafinas e aromáticos de origem renovável.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO PARA GERAÇÃO DE CORRENTES RENOVÁVEIS A PARTIR DE BIO-ÓLEO caracterizado por produzir uma nova carga para processos de conversão do refino, incluindo a hidroconversão através de tecnologias HEFA, integrando uma corrente graxa com uma fração de bio-óleo através do seguinte esquema de processo:
 - (a) extração de componentes do bio-óleo de origem lignocelulósica por uma corrente de ácidos graxos em temperaturas na faixa de 30 a 100°C, tempos de residência de 0 a 10 h e razões corrente graxa:bio-óleo entre 0,1 e 5 (p/p);
 - (b) separação das fases extrato e refinado, onde o extrato contém compostos graxos e as substâncias extraídas do bio-óleo;
 - (c) processo de conversão do extrato, tal como a hidrogenação da fase extrato em condições tipicamente empregadas em processos HEFA.
2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a separação de fases extrato e refinado ocorrer por diferenças de densidade.
3. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o extrato contém compostos graxos e compostos extraídos do bio-óleo.
4. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o refinado é composto por produtos restantes do bio-óleo.
5. PROCESSO, de acordo a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a fase extrato pode ser utilizada novamente em outras extrações, substituindo a corrente graxa pura e aumentando a concentração de compostos oriundos do bio-óleo.

6. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o bio-óleo utilizado na fase de extração é obtido via processos de conversão termoquímica de biomassa lignocelulósica.
7. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que na etapa de hidrogenação são geradas duas correntes: uma corrente gasosa, rica em CO₂, e uma corrente líquida orgânica composta pelo produto hidrogenado que pode ser utilizada na composição do pool de combustíveis do ciclo do Otto, Diesel e Brayton.

Figura 01**Figura 02**