



República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial



(11) BR 112017007616-0 B1

(22) Data do Depósito: 14/10/2015

(45) Data de Concessão: 31/01/2023

(54) Título: SISTEMA INTEGRADO QUE COMPRENDE UM MOINHO DE POLPA KRAFT E UM SUBSISTEMA DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA

(51) Int.Cl.: D21C 11/00; D21C 7/00; D21C 9/00.

(30) Prioridade Unionista: 04/05/2015 US 62/156,737; 15/10/2014 AU 2014904129.

(73) Titular(es): CANFOR PULP LTD; LICELLA PTY LTD.

(72) Inventor(es): WILLIAM NEIL ROWLANDS; LEONARD JAMES HUMPHREYS; ROBERT WILLIAM CLAYTON THEW; JAMES ALLAN SPANKIE; VICTOR CHARLES ULOTH; PAUL ANDREW WATSON; MARTIN WILLIAM PUDLAS.

(86) Pedido PCT: PCT CA2015051037 de 14/10/2015

(87) Publicação PCT: WO 2016/058098 de 21/04/2016

(85) Data do Início da Fase Nacional: 12/04/2017

(57) Resumo: A presente invenção refere-se ao uso de líquidos pretos de moedores de polpa Kraft como uma fonte de catalisadores para a conversão termoquímica de matérias-primas orgânicas em bio-óleos. Mais particularmente, algumas modalidades se referem a moedor de polpa Kraft integrado e sistemas de conversão termoquímicos, os quais incluem: um moedor de polpa Kraft compreendendo um digestor para digestão de um material lignocelulósico com líquido branco para produzir polpa e líquidos pretos; um subsistema de conversão termoquímico compreendendo: pelo menos um tanque de mistura para combinação de líquidos de polpação recebidos do moedor de polpa com uma matéria-prima orgânica e água para produzir uma mistura de reação; um recipiente reator para tratamento da mistura de reação recebida do tanque de mistura em temperatura e pressão de reação adequadas para conversão de toda ou uma porção da matéria orgânica na mistura de reação em uma mistura de produto compreendendo um bioproduto e uma corrente aquosa contendo ambos os compostos orgânicos e inorgânicos; e um despressurizador para despressurização da mistura de produto recebida do recipiente reator; e um ou mais transportadores para transporte dos líquidos de polpação do moedor de polpa para o tanque de mistura.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**SISTEMA INTEGRADO QUE COMPRENDE UM MOINHO DE POLPA KRAFT E UM SUBSISTEMA DE CONVERSÃO TERMOQUÍMICA**".

[001] Este pedido reivindica prioridade ao Pedido Provisório Australiano N° 2014904129, depositado em 15 de outubro de 2014 e ao Pedido Provisório US N° 62/156.737, depositado em 4 de maio de 2015. Cada um dos pedidos acima mencionados é incorporado a este documento na sua totalidade por referência.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

1. Campo da Invenção

[002] A presente invenção refere-se, de forma geral, à geração de bioproductos a partir de matérias-primas orgânicas. Mais especificamente, a presente invenção refere-se ao uso de licores de redução a pasta na conversão hidrotérmica/termoquímica de matérias-primas orgânicas lignocelulósicas e/ou fossilizadas em biocombustíveis (por exemplo, bio-óleos) e/ou produtos químicos (por exemplo, produtos químicos de plataformas). Esta divulgação refere-se ainda a métodos e sistemas para a integração de um moinho de polpa Kraft com uma instalação de conversão termoquímica.

2. Descrição da Técnica Relacionada

[003] Os moinhos de polpa Kraft convertem as lascas de madeira em fibras de polpa ricas em celulose dissolvendo seletivamente os extractos de madeira (resinas e ácidos graxos), as hemiceluloses e as frações de lignina da matriz lenhosa. No processo, são geradas várias correntes de resíduos orgânicos. Os extractos de madeira dissolvidos, os fragmentos de celulose e os açúcares derivados, as hemiceluloses e as frações orgânicas de lignina são coletivamente referidos como licor negro. O licor negro é tipicamente concentrado de 15% a cerca de 70% de sólidos em peso e depois incinerado num forno de recuperação para recuperar o calor e os produtos químicos de cozimento inor-

gânicos. Os moinhos de polpa Kraft também produzem lodo primário que é composto em grande parte por fibras de celulose de resíduos sólidos (celulose) coletadas de vários esgotos, e este material é geralmente aterrado. O condensado de desobstrução ("stripping") representa ainda outro fluxo orgânico, de menor volume, de resíduos, e é rico em metanol valioso e mercaptanos. Finalmente, os moinhos de celulose também produzem energia no local através da combustão do combustível de lascas de madeira ("hog fuel") (por exemplo, casca e outras madeiras de baixa qualidade). A cinza resultante contém aproximadamente 50% de carbono em peso. A conversão dos fluxos de resíduos da matéria orgânica dos moinhos de polpa Kraft em produtos de valor agregado, ao invés de simplesmente queimá-los ou direcioná-los para aterro, continua sendo um desafio.

[004] Ao mesmo tempo, demanda global pela energia continua a subir, enquanto as reservas de petróleo convencional (por exemplo, petróleo, gás e líquidos de gás natural) estão em declínio. Isto levou a um maior foco e pesquisa de recursos de combustível não convencionais (por exemplo, óleo pesado, areias petrolíferas, xisto betuminoso) e outras fontes de energia não fósseis (por exemplo, materiais lignocelulósicos).

[005] Uma quantidade significativa de pesquisas no campo da produção de energia "alternativa" tem se concentrado na geração de biocombustíveis a partir da matéria lignocelulósica. Esta tecnologia levanta a perspectiva de uma mudança para uma matéria-prima abundante e renovável para a produção de energia como uma alternativa às reservas de empobrecimento de matérias-primas baseadas em hidrocarbonetos. O enriquecimento de combustíveis fósseis de baixa densidade energética (por exemplo, lignita, turfa e xisto betuminoso) em produtos de alto consumo de energia também representa uma alternativa atraente, dada a abundância relativa desses recursos.

[006] Em particular, a conversão termoquímica da biomassa e outras matérias orgânicas complexas em biocombustíveis e produtos químicos baseados nas reações hidrotermais tem mostrado uma pro-messa significativa. Os processos de gaseificação são geralmente conduzidos a temperaturas mais elevadas (por exemplo 400°C-700°C) e podem produzir gases de metano ou hidrogênio com rendimentos elevados. Os processos de liquefação são geralmente conduzidos a temperaturas mais baixas (por exemplo, 200°C-400°C) e produzem produtos líquidos referidos no campo como "bio-óleo" ou "biocrude". Para proporcionar uma substituição ou suplemento viável aos combustíveis fósseis existentes, os bio-óleos gerados a partir destas e tecnologias relacionadas necessitam de características (por exemplo, energia/rendimento alto, baixo teor de oxigênio/água, viscosidade reduzida) que se aproximam das dos óleos brutos. Além disso, é extremamente importante que os processos desta natureza sejam rentáveis para a viabilidade econômica.

[007] Foram desenvolvidas numerosas modificações para melhorar os processos termoquímicos para a produção de bio-óleo. Por exemplo, a remoção prévia de hemicelulose em condições suaves a partir de materiais vegetais pode melhorar a produção de bio-óleos a partir de matérias-primas lignocelulósicas (ver publicação PCT No. WO 2010/037178). Demonstrou-se também que em vez de gradualmente aquecer a pasta de alimentação para a temperatura de reação, o contato da pasta com um solvente já supercrítico pode proporcionar efeitos vantajosos na produção de bio-óleo (ver a publicação PCT No. WO 2012/000033). A incorporação de óleo numa pasta de matéria-prima, que também pode ser um produto de bio-óleo reciclado, demonstrou melhorar a eficiência do processo e as características do produto (ver a publicação PCT No. WO 2012/092644). Verificou-se que a inclusão de um substrato sólido na matéria-prima de matéria orgânica utilizada

nos processos de conversão termoquímica reduz o dimensionamento e/ou reduz o desenvolvimento de diferenciais de pressão durante o tratamento (ver pedido PCT No. PCT/AU2014/00601). Apesar destes avanços, são ainda desejáveis novas modificações nos processos termoquímicos capazes de aumentar a eficiência do processo, diminuir os custos e/ou melhorar as características do produto.

[008] Muitos, se não a maioria dos processos para a conversão termoquímica da biomassa em biocombustíveis utilizam catalisadores para aumentar a eficiência do processo e/ou melhorar as características do produto. Utilizou-se uma vasta gama de catalisadores nestes processos (ver, por exemplo, a publicação PCT No. WO 2011/123897) e a identificação de combinações apropriadas de catalisadores e/ou fontes alternativas de catalisadores proporcionam uma oportunidade para melhorar os métodos de produção de bio-óleo existentes.

SUMÁRIO

[009] Esta divulgação refere-se à descoberta de que os licores de redução a pasta podem ser utilizados como uma fonte eficaz de catalisadores para facilitar a conversão termoquímica da biomassa eficiente em biocombustíveis. Devido ao seu conteúdo orgânico (por exemplo, matéria lignocelulósica), os licores negros também podem proporcionar uma fonte de material de alimentação adicional capaz de conversão em bioproductos, o que por sua vez pode proporcionar um custo-benefício reduzindo a quantidade de matéria-prima requerida. Uma grande vantagem da utilização de licor negro é que o produto “biocrude” não requer a produção de sólido de lignina intermediário como por outros processos conhecidos, o que reduz as despesas operacionais e evita questões técnicas significativas associadas ao manuseamento e venda de lignina em pó, que é friável, hidrofóbica, explosiva e corrosiva. Esta descoberta apresenta uma série de oportunidades para a integração de moinhos de polpa Kraft com sistemas para a conversão

termoquímica da biomassa em biocombustíveis.

[0010] A presente invenção refere-se à descoberta inesperada de que os licores de redução a pasta tais como o licor negro podem ser utilizados como uma fonte eficaz de catalisadores para facilitar a conversão termoquímica da biomassa eficiente em biocombustíveis. Devido ao seu conteúdo orgânico (por exemplo, matéria celulósica), os licores de cozimento também proporcionam uma fonte de material de alimentação adicional capaz de conversão em bioproductos, o que por sua vez pode proporcionar um custo benefício reduzindo a quantidade de matéria-prima requerida.

[0011] A presente invenção proporciona um método para produzir um bioproduto a partir de matéria-prima de matéria orgânica, compreendendo o método: proporcionar uma mistura reacional compreendendo a matéria-prima de matéria orgânica, um solvente e licor de redução a pasta; tratamento da mistura reacional num recipiente de reator a uma temperatura e pressão de reação adequadas para conversão de toda ou uma porção da matéria-prima de matéria orgânica numa mistura de produtos compreendendo o bioproduto; e despressurização e arrefecimento da mistura do produto; em que a mistura reacional e a mistura de produto se movem em fluxo contínuo através do recipiente de reator durante o referido tratamento.

[0012] Em várias modalidades, a matéria-prima de matéria orgânica é matéria-prima lignocelulósica. Em várias modalidades, a matéria-prima de matéria orgânica é matéria-prima de carvão (por exemplo, matéria-prima de lignita). Em várias modalidades, a matéria-prima da matéria orgânica e o licor de redução a pasta ambos são licor negro. Em várias modalidades, o licor de cozimento é licor negro e a matéria-prima de matéria orgânica não é um licor de cozimento. Em várias modalidades, a matéria-prima da matéria orgânica e o licor de cozimento compreendem ou consistem em licor negro de cozimento (licor

negro). Em várias modalidades, o licor de cozimento compreende ou consiste em licor negro e a matéria-prima de matéria orgânica não compreende ou consiste em licor de cozimento.

[0013] Em várias modalidades, o licor de redução a pasta é licor negro. O licor negro pode ter sido separado da polpa após um processo químico de cozimento em que uma matéria-prima de madeira foi digerida com produtos químicos de cozimento sob calor e pressão. O licor negro pode compreender entre cerca de 2,5 e 7,0% em peso de hidróxido de sódio (NaOH) em sólidos de licor negro seco (DBLS), entre cerca de 0,06 e 3,0% em peso de sulfureto de sódio (Na_2S), entre cerca de 4,5 e cerca de 16,0% em peso de carbonato de sódio (Na_2CO_3), entre cerca de 0,5 g/l e cerca de 5 g/l de sulfito de sódio (Na_2SO_3), entre cerca de 1,9 e cerca de 16,6% em peso de sulfato de sódio (Na_2SO_4), entre cerca de 2,4 e cerca de 7,5% em peso de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), e entre cerca de 50 e cerca de 70% em peso de sólidos orgânicos sobre sólidos secos de licor negro.

[0014] O licor negro pode compreender entre cerca de 1,0 g/l e 2,0 g/l de hidróxido de sódio (NaOH), entre cerca de 3,5 g/l e 5,5 g/l de sulfureto de sódio (Na_2S), entre cerca de 6,5 g/l e cerca de 9,0 g/l de carbonato de sódio (Na_2CO_3), entre cerca de 1,0 g/l e cerca de 3,0 g/l de sulfito de sódio (Na_2SO_3), entre cerca de 2,0 g/l e cerca de 4 g/l de sulfato de sódio (Na_2SO_4), entre cerca de 2,0 g/l e cerca de 4,5 g/l de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), e entre cerca de 20 g/l e cerca de 50 g/l de sólidos orgânicos.

[0015] O licor negro pode compreender entre cerca de 4% em peso e 10% em peso de hidróxido de sódio (NaOH), entre cerca de 10% em peso e 30% em peso de sulfureto de sódio (Na_2S), entre cerca de 25% em peso e cerca de 50% em peso de carbonato de sódio (Na_2CO_3), entre cerca de 5% em peso e cerca de 15% em peso de sulfito de sódio (Na_2SO_3), entre cerca de 8% em peso e cerca de 20% em

peso de sulfato de sódio (Na_2SO_4), entre cerca de 10% em peso e cerca de 25% em peso de tiossulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) e entre cerca de 10% em peso e cerca de 90% em peso de sólidos orgânicos ou entre cerca de 30% e cerca de 70% de sólidos orgânicos.

[0016] O licor negro pode compreender entre cerca de 5% em peso e 9% em peso de hidróxido de sódio (NaOH), entre cerca de 15% em peso e 25% em peso de sulfureto de sódio (Na_2S), entre cerca de 25% em peso e cerca de 45% em peso de carbonato de sódio (Na_2CO_3), entre cerca de 5% em peso e cerca de 15% em peso de sulfito de sódio (Na_2SO_3), entre cerca de 10% em peso e cerca de 15% em peso de sulfato de sódio (Na_2SO_4), entre cerca de 13% em peso e cerca de 20% em peso de tiossulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) e entre cerca de 40% em peso e cerca de 90% em peso de sólidos orgânicos ou entre cerca de 50% e cerca de 80% de sólidos orgânicos, ou entre cerca de 60% e cerca de 75% de sólidos orgânicos.

[0017] O licor negro pode compreender qualquer um ou mais dos elementos inorgânicos, substâncias de madeira dissolvidas, ácido acético, ácido fórmico, açúcares, ácidos carboxílicos, xilanos e metanol.

[0018] Em várias modalidades, o licor de redução a pasta é um licor de redução a pasta verde (licor verde).

[0019] O licor verde pode ser obtido processando o licor negro. O licor verde pode ser obtido por queima do licor negro num ambiente deficiente em oxigênio e dissolução do material resultante num solvente (por exemplo, água). A concentração de sólidos orgânicos no licor negro pode ser aumentada antes da queima do licor negro no ambiente deficiente em oxigênio para se obter o licor verde. A concentração dos sólidos orgânicos no licor negro pode ser conseguida por evaporação.

[0020] O licor verde pode compreender entre cerca de 9 g/l e 20 g/l de hidróxido de sódio (NaOH), entre cerca de 25 g/l e 55 g/l de sul-

fureto de sódio (Na_2S), entre cerca de 80 g/l e cerca de 145 g/l de carbonato de sódio (Na_2CO_3), entre cerca de 4,0 g/l e cerca de 8,0 g/l de sulfito de sódio (Na_2SO_3), entre cerca de 6,0 g/l e cerca de 15,0 g/l de sulfato de sódio (Na_2SO_4), e entre cerca de 3,0 g/l e cerca de 9,0 g/l de tiossulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

[0021] O licor verde pode compreender entre cerca de 13 g/l e 18 g/l de hidróxido de sódio (NaOH), entre cerca de 30 g/l e 45 g/l de sulfureto de sódio (Na_2S), entre cerca de 95 g/l e cerca de 120 g/l de carbonato de sódio (Na_2CO_3), entre cerca de 5,0 g/l e cerca de 7,0 g/l de sulfito de sódio (Na_2SO_3), entre cerca de 9,0 g/l e cerca de 13,0 g/l de sulfato de sódio (Na_2SO_4), e entre cerca de 4,0 g/l e cerca de 7,0 g/l de tiossulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

[0022] O licor verde pode compreender entre cerca de 4% em peso e 12% em peso de hidróxido de sódio (NaOH), entre cerca de 15% em peso e 25% em peso de sulfureto de sódio (Na_2S), entre cerca de 50% em peso e cerca de 70% em peso de carbonato de sódio (Na_2CO_3), entre cerca de 1% em peso e cerca de 7% em peso de sulfito de sódio (Na_2SO_3), entre cerca de 2% em peso e cerca de 10% em peso de sulfato de sódio (Na_2SO_4), e entre cerca de 1% em peso e cerca de 5% em peso de tiossulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

[0023] O licor verde pode compreender entre cerca de 5% em peso e 10% em peso de hidróxido de sódio (NaOH), entre cerca de 17% em peso e 23% em peso de sulfureto de sódio (Na_2S), entre cerca de 55% em peso e cerca de 65% em peso de carbonato de sódio (Na_2CO_3), entre cerca de 1% em peso e cerca de 4% em peso de sulfito de sódio (Na_2SO_3), entre cerca de 3% em peso e cerca de 9% em peso de sulfato de sódio (Na_2SO_4), e entre cerca de 1% em peso e cerca de 5% em peso de tiossulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

[0024] Em várias modalidades, o licor de redução a pasta é um licor de redução a pasta branca (licor branco).

[0025] O licor branco pode ser obtido processando o licor verde. O licor branco pode ser obtido fazendo reagir o licor verde com cal ou um seu derivado (por exemplo, óxido de cálcio (CaO), hidróxido de cálcio (CaOH)). O licor verde pode compreender entre cerca de 70 g/l e 110 g/l de hidróxido de sódio (NaOH), entre cerca de 30 g/l e 55 g/l de sulfureto de sódio (Na₂S), entre cerca de 18 g/l e cerca de 40 g/l de carbonato de sódio (Na₂CO₃), entre cerca de 3,0 g/l e cerca de 6,0 g/l de sulfito de sódio (Na₂SO₃), entre cerca de 6,0 g/l e cerca de 15,0 g/l de sulfato de sódio (Na₂SO₄), e entre cerca de 3,0 g/l e cerca de 9,0 g/l de tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃). O licor branco pode compreender entre cerca de 85 g/l e 105 g/l de hidróxido de sódio (NaOH), entre cerca de 32 g/l e 43 g/l de sulfureto de sódio (Na₂S), entre cerca de 20 g/l e cerca de 30 g/l de carbonato de sódio (Na₂CO₃), entre cerca de 3,5 g/l e cerca de 5,5 g/l de sulfito de sódio (Na₂SO₃), entre cerca de 8,0 g/l e cerca de 10,0 g/l de sulfato de sódio (Na₂SO₄) e entre cerca de 4,5 g/l e cerca de 7,5 g/l de tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃). O licor branco pode compreender entre cerca de 40% em peso e 65% em peso de hidróxido de sódio (NaOH), entre cerca de 10% em peso e 30% em peso de sulfureto de sódio (Na₂S), entre cerca de 8% em peso e cerca de 22% em peso de carbonato de sódio (Na₂CO₃), entre cerca de 1% em peso e cerca de 6% em peso de sulfito de sódio (Na₂SO₃), entre cerca de 2% em peso e cerca de 10% em peso de sulfato de sódio (Na₂SO₄), e entre cerca de 1% em peso e cerca de 5% em peso de tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃). O licor branco pode compreender entre cerca de 45% em peso e 60% em peso de hidróxido de sódio (NaOH), entre cerca de 15% em peso e 25% em peso de sulfureto de sódio (Na₂S), entre cerca de 10% em peso e cerca de 20% em peso de carbonato de sódio (Na₂CO₃), entre cerca de 2% em peso e cerca de 5% em peso de sulfito de sódio (Na₂SO₃), entre cerca de 2% em peso e cerca de 7% em peso de sulfato de sódio (Na₂SO₄), e entre cerca de

1,5% em peso e cerca de 4% em peso de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

[0026] Em várias modalidades, o tratamento compreende o tratamento da mistura reacional a uma temperatura entre 250°C e 450°C, e uma pressão entre 10 MPa (100 bar) e 30 MPa (300 bar). O tratamento pode compreender aquecer a pasta fluida a uma temperatura selecionada de pelo menos cerca de 250°C, pelo menos cerca de 300°C, pelo menos cerca de 350°C, pelo menos cerca de 370°C, pelo menos cerca de 390°C, pelo menos cerca de 400°C, entre cerca de 200°C e cerca de 400°C, entre cerca de 200°C e Cerca de 400°C, entre cerca de 300°C e cerca de 400°C, entre cerca de 350°C e cerca de 400°C, e entre cerca de 370°C e cerca de 450°C. O tratamento pode compreender pressurizar a mistura reacional a uma pressão entre cerca de 10 MPa (100 bar) e cerca de 40 MPa (400 bar), entre cerca de 15 MPa (150 bar) e cerca de 40 MPa (400 bar), entre cerca de 20 MPa (200 bar) e cerca de 40 MPa (400 bar), entre cerca de 15 MPa (150 bar) e cerca de 35 MPa (350 bar), entre cerca de 18 MPa (180 bar) e cerca de 35 MPa (350 bar), entre cerca de 15 MPa (150 bar) e cerca de 30 MPa (300 bar), entre cerca de 15 MPa (150 bar) e cerca de 28 MPa (280 bar), entre cerca de 15 MPa (150 bar) e cerca de 27 MPa (270 bar), ou entre cerca de 20 MPa (200 bar) e cerca de 30 MPa (300 bar). O tratamento pode compreender o tratamento da mistura reacional a uma temperatura entre 310°C e 360°C, e uma pressão entre 16 MPa (160 bar) e 25 MPa (250 bar). O tratamento pode compreender o tratamento da mistura reacional a uma temperatura entre 320°C e 360°C, e uma pressão entre 22 MPa (220 bar) e 24 MPa (250 bar). O tratamento pode compreender o tratamento da mistura reacional em: (i) uma temperatura entre 200°C e 450°C, e uma pressão entre 10 MPa (100 bar) e 30 MPa (300 bar); (ii) uma temperatura entre 250°C e 350°C, e uma pressão entre 14 MPa (140 bar) e 24 MPa (240 bar).

[0027] Em várias modalidades, o método compreende a preparação de uma pasta compreendendo a matéria orgânica e o licor de cozimento, gerando vapor subcrítico ou supercrítico independentemente da pasta e fazendo contatar a pasta com o vapor subcrítico ou supercrítico em pelo menos um recipiente ou câmara do referido recipiente de reator. A pasta pode compreender matéria-prima lignocelulósica, carvão (por exemplo, lignita), ou uma sua combinação. A pasta pode estar a temperatura ambiente ou perto da temperatura ambiente e pressão antes do contato com o vapor subcrítico ou supercrítico. O tratamento pode compreender o aquecimento da pasta fluida a uma temperatura selecionada de pelo menos cerca de 100°C, pelo menos cerca de 150°C, pelo menos cerca de 200°C, pelo menos cerca de 250°C, pelo menos cerca de 300°C, pelo menos cerca de 350°C, entre cerca de 200°C e cerca de 250°C, entre cerca de 200°C e cerca de 400°C, entre cerca de 250°C e cerca de 400°C, entre cerca de 250°C e cerca de 350°C, e entre cerca de 250°C e cerca de 350°C; gerar vapor subcrítico ou supercrítico independentemente da pasta; e fazer contatar a pasta com o vapor subcrítico ou supercrítico em pelo menos um recipiente ou câmara do recipiente de reator. A pasta pode ser pressurizada antes e/ou após o referido contato.

[0028] Em várias modalidades, o método compreende a preparação de uma pasta fluida compreendendo a matéria orgânica, aquecendo a pasta a uma temperatura entre pelo menos cerca de 100°C, pelo menos cerca de 150°C, pelo menos cerca de 200°C, pelo menos cerca de 250°C, pelo menos cerca de 300°C, pelo menos cerca de 350°C, entre cerca de 200°C e cerca de 250°C, entre cerca de 200°C e cerca de 400°C, entre cerca de 250°C e cerca de 400°C, entre cerca de 250°C e cerca de 350°C e entre cerca de 250°C e cerca de 350°C; misturar o licor de redução a pasta com a pasta depois de aquecer a pasta para a referida temperatura; e fazer contatar a pasta compreen-

dendo a matéria-prima lignocelulósica e o licor negro com vapor subcrítico ou supercrítico em pelo menos um recipiente ou câmara do recipiente de reator, em que o vapor subcrítico ou supercrítico é gerado independentemente da pasta. A pasta pode compreender matéria-prima lignocelulósica, carvão (por exemplo, lignita), ou uma sua combinação.

[0029] Em várias modalidades, o método compreende uma primeira fase de pré-aquecimento em que a mistura reacional é aquecida a uma temperatura que está abaixo da temperatura de reação e uma segunda fase de aquecimento na qual a mistura reacional é aquecida até à temperatura de reação. O segundo estágio de aquecimento pode compreender o contato da mistura reacional com vapor subcrítico ou supercrítico. Em várias modalidades, o licor de cozimento é misturado com a matéria-prima e/ou solvente antes do tratamento.

[0030] Em várias modalidades o licor de cozimento é adicionado à mistura reacional depois da mistura reacional atingir a referida temperatura e pressão de reação.

[0031] Em várias modalidades a mistura reacional compreende entre 1% e 30%, entre 5% e 30%, entre 10% e 30%, entre 5% e 30%, entre 5% e 20%, entre 5% e 15%, entre 10% e 30%, entre 10% e 30%, entre 10% e 15%, menos de 20%, menos de 30%, menos de 25%, menos de 15%, menos de 10% ou menos de 5%, do licor de cozimento em peso.

[0032] Em várias modalidades a mistura reacional compreende entre 1% e 100%, entre 90% e 100%, entre 95% e 100%, entre 50% e 100%, entre 50% e 90%, entre 50% e 95%, entre 50% a 95%, entre 50% e 80%, entre 50% e 70%, entre 50% e 60%, entre 30% e 90%, entre 40% e 90%, ou entre 20% e 75%, do licor de cozimento por peso.

[0033] Em várias modalidades, a mistura reacional compreende

menos de 20%, menos de 30%, menos de 35%, menos de 40%, menos de 40%, menos de 70%, menos de 80%, menos de 90%, menos de 95%, entre 10% e 95%, entre 30% e 95%, entre 50% a 70%, ou entre 60% a 80%, do solvente em peso.

[0034] Em várias modalidades, o solvente é um solvente aquoso, um solvente oleoso ou uma mistura de um solvente aquoso e um solvente oleoso. O solvente de óleo ou a mistura do solvente aquoso e do solvente de óleo podem compreender resina líquida bruta, resina líquida destilado, ou uma combinação destes. O solvente aquoso pode compreender água, apenas água, ou água e um álcool. O solvente aquoso pode compreender água e um álcool, e o álcool pode ser selecionado de etanol, metanol ou uma combinação de metanol e etanol.

[0035] A mistura reacional pode compreender uma porcentagem em peso do álcool superior a 3%, superior a 5%, superior a 10%, superior a 15%, superior a 20%, superior a 25%, superior a 30% inferior a 30%, menos de 25%, menos de 20%, menos de 15%, menos de 10%, menos de 5% ou menos de 3%.

[0036] Em várias modalidades, a matéria-prima lignocelulósica pode ser matéria lignocelulósica compreendendo pelo menos 10% de lignina, pelo menos 35% de celulose e pelo menos 20% de hemicelulose. A matéria-prima lignocelulósica pode compreender mais do que cerca de 10% de cada um de lignina, celulose e hemicelulose.

[0037] Em várias modalidades, a mistura reacional compreende mais de 10%, mais de 15%, mais de 20%, mais de 30%, mais de 35%, ou mais de 40%, da matéria orgânica em peso. A matéria orgânica pode ser matéria-prima lignocelulósica, carvão (por exemplo, lignita), ou uma combinação destes.

[0038] Em várias modalidades, a mistura reacional compreende menos de 10%, menos de 15%, menos de 20%, menos de 30%, menos de 35%, menos de 40%, menos de 50%, entre 5% e 40% entre

10% a 35%, ou entre 15% e 30%, da matéria orgânica em peso. A matéria orgânica pode ser matéria-prima lignocelulósica, carvão (por exemplo, lignita), ou uma combinação destes.

[0039] Em várias modalidades, a matéria orgânica é proporcionada na forma de uma pasta fluida compreendendo algum ou todo o solvente. A matéria orgânica pode ser matéria-prima lignocelulósica, carvão (por exemplo, lignita), ou uma combinação destes. A matéria orgânica pode ser proporcionada na forma de uma pasta fluida compreendendo algum ou todo o solvente e/ou algum ou todo o licor de cozimento.

[0040] O tratamento pode compreender tratar a matéria orgânica, o solvente e o licor de redução a pasta na forma de uma pasta com uma velocidade de fluxo acima 0,01 cm/s, acima de 0,05 cm/s, acima de 0,5 cm/s, acima de 0,1 cm/s, acima de 1,5 cm/s, ou acima de 2,0 cm/s.

[0041] Em várias modalidades, a mistura reacional é submetida a: (a) aquecimento e pressurização até uma temperatura e pressão alvo, (b) tratamento à temperatura(s) e pressão(ões) alvo durante um período de tempo definido (ou seja, o "tempo de retenção "), e (c) arrefecimento e despressurização, sob condições de fluxo contínuo.

[0042] Em várias modalidades, o tratamento é durante um período de tempo entre cerca de 20 minutos e cerca de 30 minutos.

[0043] Em várias modalidades, o método compreende a etapa de aquecimento da matéria-prima da matéria orgânica (por exemplo, matéria-prima lignocelulósica, carvão (por exemplo, lignita) ou uma combinação dos mesmos) e solvente até à temperatura num período de tempo inferior a cerca de 2 minutos, antes do tratamento.

[0044] Em várias modalidades, o método compreende a etapa de aquecimento e pressurização da matéria-prima da matéria orgânica (por exemplo, matéria-prima lignocelulósica, carvão (por exemplo, lig-

nita) ou uma combinação dos mesmos) e solvente até à temperatura e pressão num período de tempo inferior a cerca de 2 minutos, antes do tratamento.

[0045] Em várias modalidades, o método compreende os passos de: (i) arrefecer a mistura de produto a uma temperatura entre cerca de 160°C e cerca de 200°C num período de tempo inferior a cerca de 30 segundos após o referido tratamento; e (ii) despressurização e arrefecimento da mistura de produto até à temperatura ambiente por liberação através de um dispositivo de descida de pressão.

[0046] O dispositivo de descida de pressão pode ser envolvido em água à temperatura ambiente. A despressurização e o arrefecimento da mistura de produtos podem ocorrer simultaneamente. A despressurização e o arrefecimento da mistura de produto podem ocorrer separadamente.

[0047] Em várias modalidades, a matéria-prima lignocelulósica é madeira.

[0048] Em várias modalidades, a mistura reacional compreende ainda um substrato sólido, em que o substrato sólido é sólido ou substancialmente sólido à temperatura e pressão de reação, sequestra a matéria orgânica e/ou inorgânica que se dessolubiliza dentro da mistura reacional ou da mistura do produto; e/ou altera uma ou mais características de fluxo da mistura reacional e/ou da mistura do produto no recipiente do reator. A matéria orgânica pode ser matéria-prima lignocelulósica, carvão (por exemplo, lignita), ou uma combinação destes. O substrato sólido pode inibir a formação de incrustações no recipiente do reator. O substrato sólido pode inibir o desenvolvimento de um gradiente de pressão no recipiente do reator durante a conversão da matéria-prima da matéria orgânica no bioproduto.

[0049] A despressurização pode ser facilitada por um dispositivo de descida de pressão no recipiente do reator.

[0050] A mistura reacional pode ser pressurizada até uma pressão máxima antes ou durante o tratamento.

[0051] Antes da despressurização facilitada pelo dispositivo de descida de pressão, a mistura de produto pode ser pressurizada a menos de 98%, menos de 95%, menos de 90%, menos de 85%, menos de 80%, menos de 75%, menos inferior a 70%, inferior a 65%, inferior a 60% ou inferior a 55%, ou inferior a 50% da pressão máxima.

[0052] O substrato sólido pode gerar uma área de superfície de metal adicional dentro da cuba do reator por uma ação abrasiva, para desse modo proporcionar uma área de superfície de metal adicional para fornecimento de catalisadores heterogêneos adicionais à mistura reacional.

[0053] O substrato sólido pode ser inerte ou substancialmente inerte à temperatura e pressão da reação.

[0054] O substrato sólido pode ser quimicamente inerte ou substancialmente quimicamente inerte à temperatura e pressão de reação.

[0055] O substrato sólido pode ser um material carbonoso que compreende pelo menos 50%, pelo menos 60%, pelo menos 70%, pelo menos 80%, ou pelo menos 90% em peso de carbono.

[0056] Em várias modalidades, o substrato sólido pode ser selecionado do grupo constituído por: carvão, carvão antracite, meta-antracite, antracite semiantracite, carvão betuminoso, carvão subbituminoso, lignita (ou seja, carvão), carvão de coque, alcatrão de carvão, derivados do alcatrão de carvão, carvão, coque, coque de alta temperatura, coque de fundição, coque de baixa e média temperatura, coque de passo, coque de petróleo, coque de coque, brisa de coque, coque de gás, coque de carvão, semicoque, carvão, carvão de pirólise, carvão hidrotermal, negro-de-fumo, partículas finas de grafite, carbono amorfo, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, fibras de carbono crescidas a vapor e qualquer combinação destas.

[0057] Em várias modalidades, o substrato sólido pode ser um material não carbonoso que compreende não mais do que 10%, não mais de 5%, não mais do que 1%, ou nenhum carbono.

[0058] O substrato sólido pode ser selecionado do grupo constituído por cinzas volantes, um mineral, carbonato de cálcio, calcita, um silicato, silício, quartzo, um óxido, um óxido de metal, um sal de metal insolúvel ou substancialmente insolúvel, minério de ferro, um mineral de argila, talco, gesso e qualquer combinação destes. O substrato sólido pode ser selecionado do grupo constituído por carbonatos de cálcio, carbonatos de magnésio, carbonatos de cálcio e magnésio, calcita, calcário, dolomite, hidróxidos de cálcio, hidróxidos de magnésio, óxidos de cálcio, óxidos de magnésio, hidrogenocarbonatos de cálcio, hidrogenocarbonatos de magnésio, caulinite, bentonita, ilita, zeólitos, fosfato de cálcio, hidroxiapatita, filosilicatos e qualquer combinação destes. O substrato sólido pode ser proporcionado na forma de um pó, ou uma pasta fluida compreendendo o pó. O substrato sólido pode estar presente na mistura reacional numa concentração superior a 0,5%, superior a 1%, superior a 3%, superior a 5%, superior a 10%, superior a 25% ou superior a 30% peso. O substrato sólido pode estar presente na mistura reacional a uma concentração inferior a 0,5%, inferior a 1%, inferior a 3%, inferior a 5%, inferior a 10%, inferior a 25% ou inferior a 50% em peso. As matérias orgânicas e/ou inorgânicas podem ser secionadas pelo substrato sólido por adsorção da matéria orgânica e/ou matéria inorgânica sobre uma superfície do substrato sólido ou no substrato sólido.

[0059] Em várias modalidades, a mistura reacional compreende a matéria-prima da matéria orgânica (por exemplo, matéria lignocelulósica) e o substrato sólido numa relação de cerca de 1: 1, cerca de 3: 2, cerca de 2: 1, cerca de 3: 1, cerca de 4: 1, cerca de 5: 1, cerca de 6: 1 cerca de 8: 1, cerca de 10: 1, cerca de 20: 1, ou cerca de 30: 1.

[0060] Em várias modalidades, o substrato sólido constitui: pelo menos 1%, pelo menos 2%, pelo menos 3%, pelo menos 4%, pelo menos 5%, pelo menos 6%, pelo menos 7% Pelo menos 8%, pelo menos 9%, pelo menos 10%, pelo menos 15%, pelo menos 20%, pelo menos 30%, pelo menos 40%, pelo menos 50%, entre 1% e 20%, entre 1% e 10%, entre 1% e 5%, entre 5% e 10%, entre 5% e 15%, entre 5% e 20%, entre 20% e 40%, entre 20% e 50% entre 20% % e 30%, entre 30% e 40%, ou entre 40% e 50% da massa total combinada do substrato sólido e matéria-prima de matéria orgânica (por exemplo, matéria lignocelulósica) na mistura reacional.

[0061] Em várias modalidades, o método compreende ainda a separação do substrato sólido da mistura de produto após a despressurização e arrefecimento, e a reciclagem do substrato sólido para uma segunda pasta fluida ou segunda mistura reacional compreendendo matéria-prima de matéria orgânica.

[0062] Em várias modalidades, o substrato sólido é feito a partir de resíduo obtido por destilação ou pirólise do bioproduto.

[0063] Em várias modalidades, a mistura reacional compreende ainda um aditivo oleoso. O aditivo de óleo pode ser misturado com a matéria-prima e/ou solvente antes do tratamento. A mistura reacional pode compreender entre 5% e 60%, entre 5% e 50%, entre 5% e 40%, entre 5% e 30%, entre 5% e entre 20%, mais 5%, mais de 10%, mais de 15%, mais de 20%, mais de 30%, menos de 20%, menos de 15% ou menos de 10% do aditivo de óleo em peso. O aditivo oleoso pode ser selecionado do grupo que consiste em óleo parafínico, gasóleo, óleo bruto, óleo sintético, óleo de carvão, bio-óleo, óleo de xisto, óleo de querogênio, óleo mineral, óleo mineral branco, óleo aromático, resina líquida, resina líquida destilado, óleos vegetais ou animais, gorduras e suas formas sólidas e formas esterificadas, e qualquer combinação destes.

[0064] Em várias modalidades, o solvente é um solvente misto compreendendo um componente solvente aquoso e um componente solvente de óleo, em que os dois componentes são substancialmente imiscíveis ou parcialmente miscíveis à temperatura ambiente. O componente oleoso pode ser a resina líquida bruta, a resina líquida destilada ou uma sua combinação.

[0065] Em várias modalidades, o solvente compreende água e óleo numa proporção de cerca de 1: 1 em massa, de cerca de 1: 2 em massa, de cerca de 2: 1 em massa, de cerca de 3: 1 em massa, de cerca de 1: 3 em massa, de cerca de 1: 4 em massa, de cerca de 4: 1 em massa, de cerca de 1: 5 em massa, de cerca de 5: 1 em massa, de cerca de 1: 6 em massa, de cerca de 6: 1 em massa, de cerca de 1: 7 em massa, de cerca de 7: 1 em massa, de cerca de 1: 8 em massa, de cerca de 8: 1 em massa, de cerca de 1: 9 em massa, de cerca de 9: 1 em massa, de cerca de 1:10 em massa, ou cerca de 10: 1 em massa.

[0066] Em várias modalidades, o método compreende ainda a separação de óleo do produto e a reciclagem do óleo para uma segunda pasta ou segunda mistura de reação compreendendo matéria-prima de matéria orgânica.

[0067] Em várias modalidades, o método compreende ainda a separação do substrato sólido e do produto, e a reciclagem do substrato sólido e o óleo para uma segunda pasta ou segunda mistura de reação compreendendo matéria-prima de matéria orgânica.

[0068] Em várias modalidades, o solvente de óleo é reciclado a partir de um bioproduto produzido de acordo com o método.

[0069] Em várias modalidades, o substrato sólido é reciclado a partir de um bioproduto produzido de acordo com o método.

[0070] Em várias modalidades, o solvente de óleo e o substrato sólido são reciclados numa mistura a partir de um bioproduto produzido de acordo com o método, e a mistura de óleo reciclado e substrato

reciclado é sólida à temperatura ambiente.

[0071] Em várias modalidades, o bioproduto compreende um composto selecionado a partir do grupo constituído por: ceras; aldeídos; ácidos carboxílicos; carboidratos; fenóis; furfurais; álcoois; cetonas; resinas; ácidos de resina; compostos estruturalmente relacionados com ácidos resínicos; alcanos; alcenos; ácidos graxos; ésteres de ácidos graxos; esteróis; compostos relacionados com esterol; oligômeros furânicos; ciclopantanonas; ciclo-hexanonas; alquil- e alcóxi-ciclopantanonas; alquil- e alcóxi-ciclo-hexanonas; ciclopentanonas; alquil- e alcóxi-ciclopentenonas; compostos aromáticos; naftalenos; naftalenos substituídos por alquila e alcoxi; cresóis; alquil- e alcóxi-fenóis; alquil- e alcóxi-catecol; alquil- e alcóxi-di-hidroxibenzenos; alquil- e alcóxi-hidroquinonas; indenos; derivados de indeno, e qualquer combinação destes.

[0072] Em várias modalidades, o bioproduto compreende um componente de óleo com um valor calorífico bruto de pelo menos 30 MJ/kg, pelo menos 32 MJ/kg, pelo menos 35 MJ/kg ou pelo menos 36 MJ/kg.

[0073] Em várias modalidades, o bioproduto compreende um componente de óleo com um valor calorífico bruto de pelo menos 30 MJ/kg, pelo menos 32 MJ/kg, pelo menos 35 MJ/kg, ou pelo menos 36 MJ/Kg e um substrato misturado e componente oleoso com um valor calorífico bruto de pelo menos 26 MJ/kg, pelo menos 28 MJ/kg, pelo menos 30 MJ/kg, pelo menos 32 MJ/kg ou pelo menos 33 MJ/kg.

[0074] Em um segundo aspecto, a presente invenção proporciona um bioproduto obtido ou alcançável pelo método do primeiro aspecto.

[0075] O bioproduto pode ser um bio-óleo.

[0076] É ainda aqui divulgada um moinho de polpa Kraft integrada e um sistema de conversão termoquímica. O sistema compreende um moinho de polpa Kraft que compreende um digestor para digerir um

material lignocelulósico com licor branco para produzir celulose e licores negros. O sistema compreende ainda um subsistema de conversão termoquímica que inclui: pelo menos um tanque de mistura para combinar licores de redução a pasta recebidos do moinho de celulose com uma matéria-prima de matéria orgânica e água para produzir uma mistura de reação; um recipiente reacional para tratar a mistura reacional recebida a partir do tanque de mistura a uma temperatura e pressão de reação adequadas para a conversão de toda ou uma porção da matéria orgânica na mistura reacional numa mistura de produtos compreendendo um bioproduto e uma corrente aquosa contendo ambos os compostos orgânicos e compostos inorgânicos; e um despressurizador para despressurizar a mistura de produto recebida a partir do recipiente de reator;

[0077] O sistema ainda inclui um ou mais transportadores para transportar os licores da produção de celulose do moinho de celulose para o tanque de mistura.

[0078] O moinho de celulose pode incluir um evaporador para concentrar o licor negro fraco recebido do digestor para produzir licor negro e condensados fortes. Os condensados podem ser condensados enriquecidos por orgânicos. Condensados enriquecidos por orgânicos podem incluir metanol, etanol, uma espécie de enxofre orgânico e/ou reduzido ou qualquer combinação destes. As espécies orgânicas ou de enxofre reduzido podem incluir metilmercaptano, sulfureto de hidrogênio, dimetilmercaptano, dissulfureto de dimetila, ou uma combinação destes.

[0079] Os um ou mais transportadores podem incluir um transportador de licor fraco para transportar licor fraco para o tanque de mistura, um transportador de licor negro forte para transportar licor negro forte dos evaporadores para o tanque de mistura, um transportador de licor negro pesado para transportar licor negro pesado de um concen-

trador para o tanque de mistura, ou uma combinação respectiva.

[0080] Uma porção dos licores negros pode ser arrastada em sabão de resina líquida que se acumula numa superfície do licor negro fraco. De acordo com isto, o sistema pode também incluir um transportador de sabão de resina líquida para transportar sabão de resina líquida esfregado da superfície do licor negro fraco para o tanque de mistura.

[0081] O sistema pode incluir pelo menos um transportador de água para transportar água de pelo menos uma fonte de água no moinho de celulose para o tanque de mistura. Pelo menos uma fonte de água no moinho de celulose pode incluir: água de moinho; filtrado fraco de pasta celulósica "brownstock"; efluente de alvejante; condensados limpos; condensados sujos; condensados impuros; condensados combinados; condensados de desobstrutor ("stripper"); condensados de digestor; condensados de evaporador; ou qualquer combinação destes.

[0082] O sistema pode ainda incluir pelo menos um transportador de vapor para transportar vapor de pelo menos uma fonte de vapor associada com o moinho de celulose para o recipiente de reator. O vapor proveniente de, pelo menos, uma fonte de vapor associada ao moinho de celulose, pode ser transportado para o recipiente do reator ou pasta de matéria-prima indiretamente através de pelo menos um trocador de calor. Essa fonte de vapor, que é pelo menos uma, pode ser: uma caldeira de combustível de lascas de madeira ("hog fuel"); uma caldeira de recuperação; um pacote de pacote; um tanque de insuflação; uma turbina; uma turbina de condensação; vapor instantâneo a partir do recipiente de reator; ou qualquer combinação destes.

[0083] O subsistema de conversão termoquímica pode incluir um separador para separar o produto da reação no bioproduto e água separada. Em conformidade, o sistema pode ainda incluir pelo menos um

transportador de água separado para transportar água separada para o moinho de celulose ou um sistema de tratamento de água de esgoto associado com o moinho de celulose. Pelo menos um transportador de água separada pode ser para transportar água separada para uma vedação anular para ar ou vapor para remoção de orgânicos, uma coluna de destilação para remoção de orgânicos, lavagem da massa marrom, planta de branqueamento, uma recauterização, sistema de tratamento de água residual ou qualquer combinação destes.

[0084] O sistema pode ainda incluir um transportador de vapor para conduzir o vapor do despressurizador para o moinho de celulose.

[0085] O sistema ainda pode incluir pelo menos um transportador de matéria orgânica para transportar matéria orgânica de pelo menos uma fonte de matéria orgânica no moinho de celulose para o tanque de mistura para formar pelo menos uma parte da mistura de reação. Pelo menos uma fonte de matéria orgânica pode ser: licor negro fraco; licor negro forte; condensados; sabão de óleo; óleo alto; terebentina de sulfato em bruto; nós; rejeitos de triagem; rejeitos de fibra de licor negro; lodo primário do sistema de tratamento de águas residuais; lodo secundário proveniente de uma estação de tratamento de águas residuais; combustível de lascas de madeira (hog fuel); lascas de madeira; serragem; farinha de madeira moída; ou qualquer combinação destes.

[0086] O sistema comprehende ainda um ou mais detectores para detectar a velocidade em que o tanque de mistura recebe licores negros, matéria orgânica, condensados ou qualquer combinação destes provenientes do moinho de celulose.

[0087] O sistema pode incluir um ajustador para ajustar a velocidade em que o material orgânico é adicionado ao tanque de mistura e ao reator em resposta a uma alteração na velocidade detectada em que o tanque de mistura recebe licores negros, matéria orgânica, condensados ou qualquer combinação destes do moinho de celulose.

[0088] O sistema pode incluir pelo menos um transportador de fluxo aquoso para transportar uma corrente aquosa a partir do subsistema de conversão termoquímica para o moinho de celulose.

[0089] O sistema pode incluir pelo menos um transportador de cinza para transportar cinza de pelo menos uma fonte de cinza no moinho de celulose para o tanque de mistura, em que pelo menos uma fonte de cinza é uma cinza da caldeira de combustível de lascas de madeira, cinza volante ou ambas.

[0090] O sistema pode incluir um transportador de borras para transportar borras do clarificador de licor verde para o tanque de mistura para redução da acumulação de sólidos no reator de bioproduto.

[0091] O sistema pode incluir um transportador de gás não condensável (NCG) para transportar NCG do despressurizador para uma caldeira de recuperação, um forno de cal, uma caldeira de combustível de lascas de maneira, um incinerador de NCG ou qualquer combinação destes, para recuperação ou destruição de enxofre no NCG.

[0092] O sistema pode incluir uma planta cloro alcalino para fornecimento de cáustica e cloro para digestão e/ou branqueamento e hidrogênio que pode ir para o hidrotratador no sistema de conversão termoquímica); o sistema pode incluir, alternativamente, uma planta de clorato de sódio para fornecimento de dióxido de cloro para uma planta de branqueamento do moinho da celulose e hidrogênio para um hidrotratador do sistema de conversão termoquímica. Alternativamente, o sistema pode incluir uma instalação de peróxido de hidrogénio para fornecer hidrogénio a um hidrotratador do sistema de conversão termoquímica. Ainda alternativamente, o sistema pode incluir qualquer combinação dos mesmos.

[0093] Também são aqui descritos métodos para produzir um bioproduto. Os métodos compreendem a digestão de um material lignocelulósico com licor branco para produzir pasta e licor negro. O método

ainda inclui o transporte de pelo menos uma parte do licor negro para um sistema de conversão termoquímica para combinação com matéria-prima de matéria orgânica e água. O método ainda inclui a combinação de parte do licor negro com uma matéria-prima de matéria orgânica e água para produzir uma mistura de reação. O método ainda inclui o tratamento da mistura de reação em uma temperatura e pressão de reação adequadas para a conversão de toda ou de uma parte da matéria orgânica na mistura de reação em uma mistura de produtos que compreende um bioproduto e um fluxo aquoso. O método pode incluir a despressurização da mistura do produto.

[0094] Outros aspectos e características da presente invenção tornar-se-ão evidentes para os versados na técnica após a revisão da descrição seguinte de modalidades específicas da invenção em conjunto com as figuras anexas.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[0095] Em desenhos que ilustram modalidades da invenção,

[0096] A Figura 1 apresenta o valor calorífico bruto (GCV) versus o teor de oxigênio nos “biocrudes” gerados a partir de Pinho Radiata mais hidróxido de sódio (círculos), e a partir de combustível de porco e alimentações de licor negro (triângulos - como rotulados), de acordo com métodos da presente invenção.

[0097] A Figura 2A é um desenho esquemático de um moinho de celulose e sistema de conversão termoquímico integrado de acordo com uma modalidade da invenção.

[0098] A Figura 2B é um diagrama esquemático mostrando um subsistema de conversão termoquímica do sistema ilustrado na Figura 2A.

Definições

[0099] Como usado neste pedido de patente, as formas singulares “um”, “uma” e “a” incluem referentes plurais, a menos que o contexto

claramente dite de outra forma.

[00100] Como utilizado neste documento, o termo "compreende" significa "inclui". Assim, por exemplo, uma mistura reacional "compreendendo" água pode incluir condensados que contêm componentes adicionais tais como matéria orgânica dissolvida.

[00101] Como aqui utilizado, um "transportador" refere-se amplamente a qualquer estrutura que transporta, conduz, ou transporta a matéria, quer ativa quer passivamente.

[00102] Tal como aqui utilizado, os termos "matéria orgânica" e "materiais orgânicos" têm o mesmo significado e englobam qualquer material compreendendo carbono incluindo materiais fossilizados e não fossilizados. Exemplos não limitativos de matéria orgânica incluem fontes renováveis de biomassa (por exemplo, matéria lignocelulósica), bem como materiais contendo hidrocarbonetos (por exemplo, lignita, xisto betuminoso e turfa) que podem não ser renováveis.

[00103] Tal como aqui utilizado, o termo "bioproduto" engloba qualquer produto que possa ser obtido pelo tratamento de matéria orgânica de acordo com os métodos aqui divulgados. Exemplos não limitativos de produtos biológicos incluem biocombustíveis (por exemplo, bio-óleos, produtos de carvão, produtos gasosos) e produtos químicos (por exemplo, produtos químicos de plataforma, ácidos orgânicos, furânicos, furfural, hidroximetilfurfural, levoglucosano, sorbitol, cilitol, arabinitol, formaldeído, acetaldeído).

[00104] Tal como aqui utilizado, o termo "biocombustível" refere-se a um material contendo energia derivado do tratamento de matéria orgânica de acordo com os métodos aqui divulgados. Exemplos não limitativos de biocombustíveis incluem bio-óleos, produtos de carvão (por exemplo produtos equivalentes de injeção de carvão pulverizado (PCI) atualizados e combustíveis para motores de injeção direta de carbono (DICE)) e produtos gasosos (um produto gasoso que comprehende me-

tano, hidrogênio, monóxido de carbono e/ou dióxido de carbono).

[00105] Tal como aqui utilizado, o termo "bio-óleo" refere-se a uma mistura complexa de compostos derivados do tratamento de matéria orgânica de acordo com os métodos aqui divulgados. O bio-óleo pode compreender compostos incluindo, mas não limitados a qualquer um ou mais de alcanos, alcenos, aldeídos, ácidos carboxílicos, hidratos de carbono, fenóis, furfurais, álcoois e cetonas. O bio-óleo pode compreender múltiplas fases incluindo, mas não limitado a uma fase aquosa solúvel em água que pode compreender, compostos incluindo, mas não limitado a qualquer um ou mais de carboidratos, aldeídos, ácidos carboxílicos, carboidratos, fenóis, furfurais, álcoois e cetonas, resinas e ácidos resínicos, e compostos estruturalmente relacionados com ácidos resínicos, alcanos e alcenos, ácidos gordos e ésteres de ácidos graxos, esteróis e compostos relacionados com esterol, oligômeros furânicos, ciclopentanonas e ciclo-hexanonas, alquil- e alcoxiciclopentanonas e ciclo-hexanonas, ciclopentenoonas, alquil- e alcóxi- ciclopentenonas, compostos aromáticos incluindo naftalenos e naftalenos substituídos por alquilo e alcóxi, cresóis, alquil- e alcóxi-fenóis, alquil- e alcóxi-catecós, alquil- e alcóxi-di-hidroxibenzenos, alquil- e alcóxi-hidroquinonas, indenos e derivados de indeno; e uma fase insolúvel em água que pode compreender, compostos incluindo, mas não se limitando a qualquer uma ou mais de ceras, aldeídos, ácidos carboxílicos, carboidratos, fenóis, furfurânicos, álcoois e cetonas, resinas e ácidos resínicos e compostos estruturalmente relacionados aos ácidos resínicos, alcanos e alcenos, ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos, esteróis e compostos relacionados com esterol, ciclopentanonas, ciclopentenonas, alquil- e alcóxi-ciclopentenonas, compostos aromáticos incluindo naftalenos e naftalenos substituídos por alquilo e alcóxi, cresóis, alquil- e alcóxi-fenóis, alquil- e alcóxi-ciclopentanonas, alquil- e alcóxi-catecol, alquil- e alcóxi-di-hidroxibenzenos, alquil- e alcóxi-

hidroquinonas, indenos e derivados de indeno.

[00106] Tal como aqui utilizado, o termo "lignocelulósica" engloba qualquer substância compreendendo lignina, celulose e hemicelulose.

[00107] Tal como aqui utilizado, o termo "matéria orgânica fossilizada" engloba qualquer material orgânico que tenha sido sujeito a pressão geotérmica e temperatura durante um período de tempo suficiente para remover água e concentrar carbono a níveis significativos.

[00108] Conforme aqui utilizado, o termo "licor de cozimento" será entendido como englobando "licor negro", "licor verde", "licor branco" e qualquer combinação destes.

[00109] Como aqui utilizado, o termo "licor negro" se refere a uma solução aquosa alcalina resultante do tratamento de matéria lignocelulósica (por exemplo, madeira para celulose) na polpa de papel utilizando produtos químicos de cozimento (por exemplo, solução alcalina de soda e/ou sulfato) libertar as fibras de celulose da madeira. O licor negro compreende uma mistura de produtos orgânicos dissolvidos (por exemplo, resíduos de lignina, hemicelulose), produtos químicos inorgânicos e água. O licor negro pode ser separado do cozimento gerado utilizando técnicas convencionais e pode opcionalmente ser concentrado por remoção de água. "Líquido negro fraco" pode ser tipicamente de 12% -20% de sólidos em peso. O "licor negro forte" obtido a partir de evaporadores de efeito múltiplo como aqui descrito e pode ser tipicamente de 46 - 57% de sólidos em peso. "Licor negro pesado" obtido a partir de um concentrador como aqui descrito pode ser de 63% -80% de sólidos em peso. A composição química precisa do licor negro dependerá do tipo de material lignocelulósico submetido ao processo de cozimento, a concentração/composição de produtos químicos de cozimento no licor branco e assim por diante. A título de exemplo não limitativo, o licor negro pode compreender 12% -20% de sólidos (50% - 70% de produtos orgânicos, 20% -40% de substâncias inorgânicas), 5-

10% NaOH, 15%-30% de Na₂S, 30%-40% de Na₂CO₃, 5%-15% de Na₂SO₃, 8%-18% de Na₂SO₄, e/ou 10%-20% de Na₂S₂O₃. As composições de licor negro fraco amostradas a partir de quatro moinhos de polpa Kraft exemplificativos estão resumidas na Tabela 42. As composições de licor negro pesado amostradas a partir de quatro moinhos de polpa Kraft exemplificativos estão resumidas na Tabela 43.

[00110] Tal como aqui utilizado, o termo "licor verde" refere-se a uma solução aquosa de fundição de licor negro compreendendo carbonato de sódio. O cheiro de licor negro pode surgir da incineração de licor negro que foi concentrado pela evaporação da água (por exemplo, para mais de 60% de sólidos). A composição mecânica precisa do licor verde dependerá de fatores tais como a composição química e o grau de teor de sólidos do material de licor negro de que é derivado, as especificidades do processo de incineração para produzir o cheiro de licor negro, e assim por diante. Exemplo não limitativo, o licor verde pode compreender NaOH (5%-10%), Na₂S (15%-25%), Na₂CO₃ (55%-65%), Na₂SO₃ (1%-6%), Na₂SO₄ (3%-9%), e Na₂S₂O₃ (1%-6%). A composição de licor verde não clarificado amostrada a partir de quatro moinhos de polpa Kraft exemplificativos está resumida na Tabela 44. As composições de licor verde clarificado amostradas a partir de quatro moinhos de polpa Kraft exemplificativos estão resumidas na Tabela 45.

[00111] Como aqui utilizado, o termo "licor branco" se refere a uma solução aquosa alcalina compreendendo hidróxido de sódio e sulfureto de sódio, e outros sais de sódio, tais como sulfato de sódio (Na₂SO₄) e carbonato de sódio (Na₂CO₃) e pequenas quantidades de sulfitos e cloretos. O licor branco pode surgir do tratamento de licor verde com cal (CaO/Ca(OH)₂). O licor verde pode opcionalmente ser clarificado para remover materiais insolúveis (por exemplo, compostos de cálcio, carbono não queimado, metais) antes do tratamento com a cal. A

composição química exata do licor branco dependerá de fatores tais como as condições de reação específicas utilizadas para prepará-lo a partir de licor verde e a natureza do licor verde a partir do qual é derivado. A título de exemplo não limitativo, o licor branco pode compreender entre cerca de 48% em peso e 58% em peso de hidróxido de sódio (NaOH), entre cerca de 15% em peso e 25% em peso de sulfureto de sódio (Na₂S), entre cerca de 10% em peso e cerca de 20% em peso de carbonato de sódio (Na₂CO₃), entre cerca de 1% em peso e cerca de 5% em peso de sulfito de sódio (Na₂SO₃), entre cerca de 2% em peso e cerca de 7% em peso de sulfato de sódio (Na₂SO₄), e entre cerca de 1,5% em peso e cerca de 4% em peso de tiossulfato de sódio (Na₂S₂O₃). As composições de licor branco amostradas a partir de quatro moinhos de polpa Kraft exemplificativos estão resumidas na Tabela 46.

[00112] Tal como aqui utilizado, o termo "solvente" inclui um solvente aquoso ou um "solvente oleoso".

[00113] Tal como aqui utilizado, o termo "solvente aquoso" refere-se a um solvente compreendendo pelo menos uma porcentagem de água com base no peso total de solvente. Um "solvente aquoso" pode compreender entre um por cento de água e cem por cento de água com base no peso total de solvente. Um "solvente aquoso" também será entendido como incluindo dentro do seu âmbito de aplicação "álcool aquoso", "etanol aquoso" e "metanol aquoso". Tal como aqui utilizado, o termo "álcool aquoso" refere-se a um solvente compreendendo pelo menos uma porcentagem de álcool com base no peso total de solvente. Tal como aqui utilizado, o termo "etanol aquoso" refere-se a um solvente compreendendo pelo menos uma porcentagem de etanol com base no peso total de solvente. Tal como aqui utilizado, o termo "metanol aquoso" refere-se a um solvente compreendendo pelo menos uma porcentagem de metanol com base no peso total de solvente.

[00114] Como aqui utilizado, o termo "solvente oleoso" refere-se a um solvente compreendendo qualquer óleo adequado, exemplos não limitativos dos quais incluem óleo parafínico, gasóleo, óleo bruto, óleo sintético, óleo de carvão, bio-óleo, óleo de xisto/óleo de querogênio, óleos aromáticos (isto é, componentes de um ou vários anéis ou suas misturas), óleos de resina líquida, óleos de triglicerídeos, ácidos graxos, extraíveis de éter, extraíveis de hexano e qualquer mistura de qualquer dos componentes anteriores e em que o óleo se constitui em pelo menos um por cento do solvente com base no peso total do solvente.

[00115] Como aqui utilizado, o termo "aditivo oleoso" refere-se a qualquer componente oleoso adequado para inclusão numa matéria-prima, solvente e/ou mistura reacional de acordo com a presente invenção, exemplos não limitativos dos quais incluem óleo parafínico, gasóleo, óleo sintético, óleo de carvão, bio-óleo, óleo de xisto/óleo de querogênio, óleos aromáticos (isto é, componentes de um ou vários anéis ou misturas destes), óleos de resina líquida, óleos de triglicerídeos, ácidos graxos, extraíveis de éter, extraíveis de hexano e qualquer mistura de qualquer dos componentes anteriores. O aditivo oleoso pode constituir pelo menos uma porção por cento da matéria-prima, solvente e/ou mistura reacional à qual é adicionado, com base no peso total da matéria-prima, solvente e/ou mistura reacional.

[00116] Tal como aqui utilizado, uma substância "supercrítica" (por exemplo, um solvente supercrítico) refere-se a uma substância que é aquecida acima da sua temperatura crítica e pressurizada acima da sua pressão crítica (isto é, uma substância a uma temperatura e pressão acima do seu ponto crítico).

[00117] Tal como aqui utilizado, uma substância "subcrítica" (por exemplo, um solvente subcrítico) refere-se a uma substância a uma temperatura e/ou pressão abaixo do ponto crítico da substância. Con-

sequentemente, uma substância pode ser "subcrítica" a uma temperatura abaixo do seu ponto crítico e a uma pressão acima do seu ponto crítico, a uma temperatura acima do seu ponto crítico e a uma pressão abaixo do seu ponto crítico ou a uma temperatura e pressão abaixo do seu ponto crítico.

[00118] Como aqui utilizado, um "substrato sólido" é um componente que é sólido ou substancialmente sólido a uma temperatura e pressão de reação utilizados de acordo com os métodos da presente invenção. O substrato sólido pode ser capaz de sequestrar matéria orgânica e/ou inorgânica que se dessolubiliza dentro da mistura reacional e/ou uma mistura de produto produzida a partir da mistura reacional. Adicionalmente ou alternativamente, o substrato sólido pode ser capaz de alterar as características de fluxo da mistura reacional ou da mistura do produto num reator.

[00119] Substratos sólidos abrangem ambos materiais carbonosos e não-carbonosos, exemplos não limitativos dos quais incluem carvão, carvão antracite, meta-antracite, semicirantiracite antracite, carvão bituminoso, carvão subbituminoso, lignita (ou seja, carvão marrom), coque de carvão, coque de carvão, coque, coque de alta temperatura, coque de fundição, coque de baixa e média temperatura, coque de chumbo, coque de petróleo, coque de coque, brisa de coque, coque de gás, coque de carvão, semi coque, carvão, carvão de pirólise, carvão hidrotermal, preto de carbono, partículas finas de grafite, carbono amorfo, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, fibras de carbono crescidas a vapor, cinzas volantes, um mineral, carbonato de cálcio, calcita, silicato, sílica, quartzo, óxido, óxido de metal, sal de metal insolúvel ou substancialmente insolúvel, minério de ferro, mineral de argila, talco, gesso, carbonatos de cálcio, carbonatos de magnésio, carbonatos de cálcio e magnésio, calcita, calcário, dolomita, hidróxidos de cálcio, hidróxidos de magnésio, óxidos de cálcio, óxidos de magné-

sio, hidrogenocarbonatos de cálcio, hidrogenocarbonatos de magnésio, caulinita, bentonite, illite, zeólitos, fosfato de cálcio, hidroxiapatita, filossilicatos e qualquer combinação dos mesmos.

[00120] Tal como aqui utilizado, o termo "fluxo contínuo" refere-se a um processo no qual uma pasta composta por matéria-prima lignocelulósica e um ou mais de: um solvente, substrato sólido, licor de cozimento, e/ou óleo aditivo, está sujeito a:

(a) aquecimento e pressurização até uma temperatura e pressão alvo,

(b) tratamento à (s) temperatura (s) alvo (s) e pressão (ões) durante um período de tempo definido (um "tempo de retenção"), e

(c) arrefecimento e despressurização;

durante o qual a pasta é mantida numa corrente de movimento contínuo ao longo do comprimento (ou comprimento parcial) de uma dada superfície de um recipiente do reator. Deve entender-se que as condições de "fluxo contínuo" tal como aqui contempladas são definidas por um ponto de partida de aquecimento e pressurização (isto é, (a) acima) e por um ponto final de arrefecimento e despressurização (isto é, (c) acima). Condições de fluxo contínuo, conforme previsto aqui não implicam nenhuma limitação específica à velocidade de fluxo da pasta, desde que seja mantida numa corrente de movimento contínuo.

[00121] Tal como aqui utilizado, os termos "reator", "aparelho de reator" e "recipiente de reator" são utilizados de forma intercambiável e têm o mesmo significado. Cada termo engloba qualquer aparelho adequado para executar os métodos da presente invenção, incluindo, por exemplo, reatores de fluxo contínuo e reatores descontínuos.

[00122] Tal como aqui utilizado, um substrato "substancialmente sólido" refere-se a um substrato que é predominantemente sólido a uma temperatura e/ou pressão de reação especificadas pelo menos pelo menos 50%, pelo menos 60%, pelo menos 70%, pelo menos 80%, pe-

lo menos 90%, de preferência pelo menos 95% e mais preferencialmente pelo menos 98% do substrato está numa forma sólida.

[00123] Tal como aqui utilizado, uma substância "substancialmente insolúvel" é uma substância que é predominantemente insolúvel a uma temperatura e/ou pressão de reação especificadas pelo menos pelo menos 90%, de preferência pelo menos 95%, e mais preferencialmente pelo menos 98% do substrato não é solubilizado.

[00124] Tal como aqui utilizado, um termo substrato sólido "inerte" ou "quimicamente inerte" é aquele que não reage quimicamente com outros componentes numa mistura reacional ou catalisa reações entre componentes numa mistura reacional, a uma temperatura e pressão de reação especificadas ou a uma gama de temperaturas e pressões de reação.

[00125] Tal como aqui utilizado, um substrato sólido "substancialmente inerte" ou "substancialmente inerte quimicamente" um que não reaja quimicamente de forma significativa com outros componentes numa mistura reacional ou catalisa reações entre componentes numa mistura reacional, a uma temperatura e pressão de reação especificadas ou a uma gama de temperaturas e pressões de reação. Um substrato sólido "substancialmente inerte" ou "substancialmente inerte quimicamente" será entendido para reagir com qualquer outro componente em uma dada mistura de reação, ou catalisar uma reação entre quaisquer componentes em uma mistura de reação, em menos de 5%, menos de 4%, menos de 3%, menos de 2% ou menos de 1% de eventos de interação com o(s) componente(s). Deverá ser entendido que uso do termo "cerca de" neste documento, em referência a um valor numérico citado (por exemplo, uma temperatura ou pressão) inclui o valor numérico citado e valores numéricos dentro de mais ou menos dez por cento do valor citado.

[00126] Será entendido que o uso do termo "entre" neste documen-

to, quando se referindo a um intervalo de valores numéricos, engloba os valores numéricos em cada ponto das extremidades do intervalo. Por exemplo, uma temperatura entre 10°C e 15°C inclui as temperaturas de 10°C e 15°C.

DESCRÍÇÃO DETALHADA

[00127] O licor negro é um produto residual do processo de cozimento Kraft em que a matéria lignocelulósica (por exemplo, madeira para celulose) é dissolvida sob calor e pressão utilizando produtos químicos de cozimento. O tratamento da madeira desta forma resulta numa mistura contendo licor negro e de cozimento, uma mistura diversa de produtos químicos de cozimento/elementos inorgânicos reagidos e substâncias de madeira dissolvidas incluindo ácido acético, ácido fórmico, ácidos carboxílicos, açúcares, xilanos e/ou metanol. Apesar da composição química complexa do licor negro e dos seus derivados, os inventores descobriram que é um substituto adequado para catalisadores convencionais utilizados para o processamento termoquímico de matéria lignocelulósica em bio-óleos e bioproductos relacionados. Além disso, o licor negro contém uma quantidade significativa de fibras celulósicas capazes de conversão em bioproductos através de processos termoquímicos. Em conformidade, a presente invenção proporciona um meio para aumentar a rentabilidade dos processos termoquímicos para a produção de bioproductos a partir de matérias-primas de matéria orgânica.

[00128] A presente invenção relaciona-se assim com métodos para a produção de bioproductos por tratamento de matéria-prima de matéria orgânica com vários solventes e na presença de licor de cozimento a temperatura e pressão aumentadas. A presente invenção refere-se ainda a bioproductos gerados pelos métodos aqui descritos.

[00129] A presente invenção proporciona métodos para a conversão de matéria-prima de matéria orgânica em bioproductos (por exem-

plo, biocombustíveis incluindo bio-óleos, produtos químicos, etc.).

[00130] Não existe limitação quanto ao tipo particular de matéria-prima de matéria orgânica utilizada nos métodos divulgados aqui, embora se considere que a utilização de um substrato sólido de acordo com os métodos da presente invenção pode ser mais benéfica durante a conversão das formas não fossilizadas de matéria orgânica (por exemplo, matéria lignocelulósica) em comparação com formas fossilizadas de matéria orgânica. Nas modalidades preferidas, a matéria orgânica utilizada nos métodos da invenção é ou compreende matéria lignocelulósica. A matéria lignocelulósica como aqui contemplada refere-se a qualquer substância compreendendo lignina, celulose e hemicelulose.

[00131] O material orgânico utilizado nos métodos descritos aqui pode compreender uma mistura de dois ou mais tipos diferentes de matéria lignocelulósica, incluindo qualquer combinação dos exemplos específicos fornecidos acima. A proporção relativa de lignina, hemicelulose e celulose numa dada amostra dependerá da natureza específica da matéria lignocelulósica.

[00132] Apenas a título de exemplo, a proporção de hemicelulose numa planta lenhosa ou fibrosa utilizada nos métodos da invenção pode estar compreendida entre cerca de 15% e cerca de 40%, a proporção de celulose pode estar entre cerca de 30% e cerca de 60%, e a proporção de lignina pode estar entre cerca de 5% e cerca de 40%. De preferência, a proporção de hemicelulose na planta lenhosa ou fibrosa pode estar entre cerca de 23% e cerca de 32%, a proporção de celulose pode estar entre cerca de 38% e cerca de 50%, e a proporção de lignina pode estar entre cerca de 15% e cerca de 25%.

[00133] Em algumas modalidades, a matéria lignocelulósica utilizada nos métodos da invenção pode compreender entre cerca de 2% e cerca de 35% de lignina, entre cerca de 15% e cerca de 45% de celu-

lose e entre cerca de 10% e cerca de 35% de hemicelulose.

[00134] Em outras modalidades, a matéria lignocelulósica utilizada nos métodos da invenção pode compreender entre cerca de 20% e cerca de 35% de lignina, entre cerca de 20% e cerca de 45% de celulose e entre cerca de 20% e cerca de 35% de hemicelulose.

[00135] Em algumas modalidades, a matéria lignocelulósica pode compreender mais do que cerca de 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45% ou 50% de lignina.

[00136] Em algumas modalidades, a matéria lignocelulósica pode compreender mais do que cerca de 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45% ou 50% de celulose.

[00137] Em algumas modalidades, a matéria lignocelulósica pode compreender mais do que cerca de 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45% ou 50% de hemicelulose.

[00138] O destinatário especializado reconhecerá que os métodos aqui descritos não estão limitados pelas proporções relativas de lignina, hemicelulose e celulose numa dada fonte de matéria lignocelulósica.

[00139] Em certas modalidades da invenção, uma mistura de material orgânico compreendendo lignita (carvão marrom) e matéria lignocelulósica pode ser utilizada como matéria-prima de matéria orgânica nos métodos da invenção. A matéria lignocelulósica da mistura pode, por exemplo, compreender material vegetal lenhoso e/ou material vegetal fibroso. A proporção de lignita na mistura pode ser maior do que cerca de 20%, 40%, 60% ou 80%. Alternativamente, a proporção de matéria lignocelulósica na mistura pode ser superior a cerca de 20%, 40%, 60% ou 80%.

[00140] Em algumas modalidades preferidas, a matéria orgânica utilizada nos métodos da invenção compreende materiais poliméricos que contêm carbono, sendo exemplos não limitativos os que incluem

borrachas (por exemplo, pneus), plásticos e poliamidas (por exemplo, nylons).

[00141] Exemplos não limitativos de borrachas adequadas incluem borrachas naturais e sintéticas tais como poliuretanos, borrachas de estireno, neoprenos, polibutadieno, borrachas fluoradas, borrachas de butila, borrachas de silicone, borracha de plantação, borrachas de acrilato, tiokóis e borrachas de nitril.

[00142] Exemplos não limitativos de plásticos adequados incluem PVC, polietileno, poliestireno, terftalato, polietileno e polipropileno.

[00143] As matérias-primas de matéria orgânica utilizadas nos métodos da invenção podem compreender resíduos contendo carbono tais como esgoto, estrume, ou resíduos domésticos ou industriais.

Pré-tratamento da matéria orgânica

[00144] A matéria orgânica utilizada nos métodos da presente invenção pode opcionalmente ser pré-tratada antes de a converter em bioproduto (s). Não existe uma exigência estrita para executar uma etapa de pré-tratamento quando se utilizam os métodos aqui descritos. Por exemplo, o pré-tratamento da matéria orgânica pode não ser necessário se for obtido na forma de um líquido ou sob forma de partículas. Contudo, é contemplado que em muitos casos o pré-tratamento da matéria orgânica pode ser vantajoso para aumentar o resultado dos métodos aqui descritos.

[00145] Em geral, o pré-tratamento pode ser utilizado para quebrar a estrutura física e/ou química da matéria orgânica tornando-a mais acessível a vários reagentes utilizados nos métodos da invenção (por exemplo solvente à base de óleo, catalisadores e semelhantes) e/ou outros parâmetros de reação (por exemplo, calor e pressão). Em certas modalidades, o pré-tratamento de matéria orgânica pode ser realizado com o objetivo de aumentar a solubilidade, aumentar a porosidade e/ou reduzir a cristalinidade de componentes de açúcar (por exem-

plo, celulose). O pré-tratamento da matéria orgânica pode ser realizado utilizando um aparelho tal como, por exemplo, um extrusor, um recipiente pressurizado ou um reator descontínuo.

[00146] O pré-tratamento da matéria orgânica pode compreender métodos físicos, incluindo exemplos não limitativos dos quais incluem esmerilhamento, raspagem, trituração, moagem (por exemplo, moagem por esferas vibratórias), compressão/expansão, agitação e/ou tratamento de campo pulsado (PEF).

[00147] Adicionalmente ou alternativamente, o pré-tratamento da matéria orgânica pode compreender métodos físico-químicos, incluindo exemplos não limitativos, pirólise, explosão de vapor, explosão de fibras de amoníaco (AFEX), percolação de reciclagem de amoníaco (ARP) e/ou explosão de dióxido de carbono. O pré-tratamento com explosão de vapor pode, adicionalmente, envolver a agitação da matéria orgânica.

[00148] Adicionalmente ou alternativamente, o pré-tratamento da matéria orgânica pode compreender métodos químicos, incluindo exemplos não limitativos de ozonólise, hidrólise ácida (por exemplo, hidrólise ácida diluída utilizando H_2SO_4 e/ou HCl), hidrólise alcalina (por exemplo, hidrólise alcalina diluída utilizando hidróxidos de sódio, potássio, cálcio e/ou amônio), deslenhificação oxidativa (isto é, biodegradação de lignina catalisada pela enzima peroxidase na presença de H_2O_2) e/ou o método de organosolvação (isto é, utilização de uma mistura de solventes orgânicos com catalisadores de ácidos inorgânicos tais como H_2SO_4 e/ou HCl para quebrar ligações lignina-hemicelulose).

[00149] Adicionalmente ou alternativamente, o pré-tratamento da matéria orgânica pode compreender métodos biológicos, cujos exemplos não limitativos incluem a adição de micro-organismos (por exemplo fungos de podridão) capazes de degradar/decompor vários componentes da matéria orgânica.

[00150] Em algumas modalidades, a matéria orgânica utilizada nos métodos aqui descritos é a matéria lignocelulósica que pode ser sujeita a uma etapa opcional de pré-tratamento no qual a hemicelulose é extraída. Consequentemente, a maior parte da hemicelulose (ou mesmo toda a hemicelulose) pode ser extraída da matéria lignocelulósica e o restante material (contendo predominantemente celulose e lignina) utilizado para produzir um biocombustível pelos métodos da invenção. No entanto, deve entender-se que este pré-tratamento é opcional e não existe qualquer requisito para separar a hemicelulose da matéria lignocelulósica quando se executam os métodos da presente invenção. Métodos adequados para a separação de hemicelulose de matéria lignocelulósica são descritos, por exemplo, na publicação PCT número WO/2010/034055, cujo conteúdo total é aqui incorporado por referência.

[00151] Por exemplo, a hemicelulose pode ser extraída da matéria lignocelulósica submetendo uma pasta contendo a matéria lignocelulósica (por exemplo, 5% -15% p/v de concentração de sólidos) a um tratamento com um ácido aquoso suave (por exemplo, pH 6,5-6,9) a uma temperatura de entre cerca de 100°C e cerca de 250°C, uma pressão de reação entre cerca de 2 e cerca de 50 atmosferas, durante entre cerca de 5 e cerca de 20 minutos. O componente de hemicelulose solubilizado pode ser separado da matéria sólida remanescente (que contém predominantemente celulose e lignina) utilizando qualquer meio adequado (por exemplo, utilizando um filtro de tamanho apropriado). A matéria sólida remanescente pode ser utilizada diretamente nos métodos da invenção ou, alternativamente, misturada com uma ou mais outras formas de matéria orgânica (por exemplo, lignita) para utilização nos métodos da invenção.

Características da pasta

[00152] A matéria-prima de matéria orgânica utilizada de acordo

com os métodos da presente invenção é preferencialmente tratada na forma de uma pasta. Em conformidade, a mistura reacional pode estar na forma de uma pasta.

[00153] A pasta pode compreender a matéria orgânica em combinação com um solvente (por exemplo, um solvente aquoso, um solvente aquoso de álcool, um solvente aquoso de etanol, um solvente aquoso de metanol) opcionalmente em combinação com licor de cozimento, substrato sólido, um aditivo de catalisador e/ou um aditivo de óleo. A pasta fluida pode ser gerada, por exemplo, através da geração de uma forma em partículas da matéria orgânica (por exemplo, por métodos físicos tais como aqueles referidos acima e/ou por outros meios) e mistura com o solvente.

[00154] Não existe qualquer limitação particular relativamente às proporções relativas de solvente, matéria-prima, aditivo de óleo e/ou substrato sólido na pasta. Exemplos não limitativos de quantidades potenciais destes vários componentes são descritos nas seções abaixo.

Componente matéria-prima de matéria orgânica

[00155] Uma pasta para utilização de acordo com os métodos descritos aqui geralmente compreenderá geralmente matéria-prima de matéria orgânica.

[00156] Em certas modalidades da invenção, a concentração de matéria orgânica na pasta fluida pode ser inferior a cerca de 85% em peso, inferior a cerca de 75% em peso ou inferior a cerca de 50% em peso. Alternativamente, a concentração de matéria orgânica pode ser superior a cerca de 10% em peso, mais do que cerca de 20% em peso, mais do que cerca de 30% em peso, mais do que cerca de 40% em peso, mais de cerca de 50% em peso ou mais de cerca de 60% em peso.

[00157] Em algumas modalidades a pasta pode compreender entre cerca de 35% em peso e cerca de 45% em peso de um aditivo de

óleo. Noutras modalidades, a pasta pode compreender cerca de 40% em peso de óleo ou 39,5% em peso de um aditivo de óleo.

[00158] O tamanho ótimo de partícula dos componentes sólidos da matéria-prima da matéria orgânica e a concentração ótima desses sólidos na pasta podem depender de fatores tais como, por exemplo, a capacidade de transferência de calor da matéria orgânica utilizada (isto é, a velocidade à qual o calor pode ser transferido para e através de partículas individuais), as propriedades reológicas desejadas da pasta fluida e/ou a compatibilidade da pasta fluida com o componente/s de um dado aparelho dentro do qual os métodos da invenção podem ser realizados (por exemplo, tubagem do reator). O tamanho ótimo de partícula e/ou a concentração de componentes sólidos dos componentes de matéria orgânica numa pasta utilizada para os métodos da presente invenção podem ser facilmente determinados por um versado na técnica utilizando técnicas padrão. Por exemplo, pode ser gerada uma série de pastas fluidas, cada amostra da série compreendendo diferentes tamanhos de partícula e/ou diferentes concentrações dos componentes de matéria orgânica sólida em comparação com as outras amostras. Cada pasta fluida pode então ser tratada de acordo com os métodos da invenção sob um conjunto conservado de condições de reação. O tamanho ótimo de partícula e/ou a concentração de componentes de matéria orgânica sólida podem então ser determinados por análise e comparação dos produtos gerados a partir de cada pasta utilizando técnicas convencionais na técnica.

[00159] Em certas modalidades da invenção, o tamanho de partícula de componentes de matéria orgânica sólida na pasta pode estar entre cerca de 10 mícrons e cerca de 10.000 mícrons. Por exemplo, o tamanho de partícula pode ser superior a cerca de 50, 100, 500, 750, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000 ou 9000 mícrons. Alternativamente, o tamanho de partícula pode ser inferior a cerca de 50,

100, 500, 750, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000 ou 9000 mícrons. Em algumas modalidades, o tamanho de partícula está entre cerca de 10 mícrons e cerca de 50 mícrons, entre cerca de 10 mícrons e cerca de 100 mícrons, entre cerca de 10 mícrons e cerca de 200 mícrons, entre cerca de 10 mícrons e cerca de 500 mícrons, entre cerca de 10 mícrons e cerca de 750 mícrons, ou entre cerca de 10 mícrons e cerca de 1000 mícrons. Noutras modalidades, o tamanho de partícula está entre cerca de 100 mícrons e cerca de 1000 mícrons, entre cerca de 100 mícrons e cerca de 750 mícrons, entre cerca de 100 mícrons e cerca de 500 mícrons, ou entre cerca de 100 mícrons e cerca de 250 mícrons.

Componente de licor de cozimento

[00160] Uma pasta para utilização de acordo com os métodos da presente invenção compreenderá geralmente um componente de licor de cozimento. O licor de cozimento pode ser incluído na pasta antes de aquecer e/ou pressurizar a pasta para atingir as condições de reação. Adicionalmente ou alternativamente, o licor de cozimento pode ser incluído na pasta enquanto a pasta está sofrendo aquecimento e/ou pressurização para atingir as condições de reação. Adicionalmente ou alternativamente, o licor de cozimento pode ser incluído na pasta depois de ter sido submetido ao aquecimento e/ou pressurização para atingir as condições de reação.

[00161] Em algumas modalidades a pasta fluida pode compreender licor de cozimento (licor negro, licor verde, licor branco, ou qualquer combinação dos mesmos).

[00162] Por exemplo, a pasta pode compreender entre cerca de 1% e cerca de 100%, entre cerca de 90% e cerca de 100%, entre cerca de 95% e cerca de 100%, entre cerca de 50% e cerca de 100%, entre cerca de 50% e cerca de 90%, entre cerca de 50% e cerca de 95%, entre cerca de 50% e cerca de 95%, entre cerca de 50% e cerca de 50%.

80%, entre cerca de 50% e cerca de 70%, entre cerca de 50% e cerca de 60%, entre cerca de 30% e cerca de 90%, entre cerca de 40% e cerca de 90%, ou entre cerca de 20% e cerca de 75%, do licor de cozimento em peso.

[00163] Por exemplo, a pasta pode compreender entre cerca de 60% em peso e cerca de 100% em peso do licor de cozimento, entre cerca de 5% em peso e cerca de 60% em peso, entre cerca de 1% em peso e cerca de 50 % em peso, entre cerca de 1% em peso e cerca de 40% em peso, entre cerca de 1% em peso e cerca de 30% em peso, entre cerca de 1% em peso e cerca de 20% em peso, entre cerca de 1% em peso e cerca de 15% em peso, entre cerca de 1% em peso e cerca de 10% em peso, entre cerca de 1% em peso e cerca de 5% em peso, entre cerca de 2% em peso e cerca de 20% em peso, entre cerca de 2% em peso e cerca de 10% em peso, entre cerca de 3% em peso e cerca de 20% em peso, entre cerca de 3% em peso e cerca de 10% em peso, entre cerca de 0,5% em peso e cerca de 5% em peso, entre cerca de 2% em peso e cerca de 8% em peso, entre cerca de 3% em peso e cerca de 5% em peso, ou entre cerca de 5% em peso e cerca de 15% em peso do licor de cozimento.

[00164] Em algumas modalidades, o licor de cozimento (licor negro, licor verde, licor branco, ou qualquer combinação destes) pode ser utilizado numa quantidade compreendida entre cerca de 0,1% e cerca de 10% p/v de licor de cozimento, entre cerca de 0,1% e cerca de 7,5% em peso, entre cerca de 0,1% e cerca de 5% p/v de licor de cozimento, entre cerca de 0,1% e cerca de 2,5% p/v de licor de cozimento, entre cerca de 0,1% e cerca de 1% p/v de licor de cozimento, ou entre cerca de 0,1% e cerca de 0,5% p/v de licor de cozimento (em relação ao solvente).

Componente solvente

[00165] Uma pasta para utilização de acordo com os métodos des-

critos aqui compreenderá geralmente um componente solvente. O solvente pode ser um solvente aquoso, um solvente oleoso ou uma sua combinação.

[00166] O solvente pode compreender ou consistir em água.

[00167] Em certas modalidades, a concentração de água na pasta pode ser acima de cerca de 80% em peso, acima de cerca de 85% em peso ou acima de cerca de 90% em peso. Nesse sentido, a concentração de água pode ser acima de cerca de 75% em peso, acima de cerca de 70% em peso, acima de 60% em peso, acima de cerca de 50% em peso, acima de cerca de 40% em peso ou acima de cerca de 30% em peso. Em algumas modalidades, a concentração de água é entre cerca de 90% em peso e cerca de 95% em peso.

[00168] Em algumas modalidades a pasta compreende entre cerca de 10% em peso e cerca de 30 % em peso de água. Em outras modalidades preferenciais, a pasta compreende cerca de 20 % em peso de óleo ou cerca de 15 % em peso de água.

[00169] Em algumas modalidades, a água é reciclada a partir do produto do processo. Por exemplo, uma porção de água presente após a conclusão da reação pode ser retirada como uma corrente lateral e reciclada para a pasta.

[00170] O solvente pode compreender ou consistir de um ou mais álcoois aquosos. Por exemplo, pode ser apropriado ou preferível usar um álcool aquoso como o solvente, quando a matéria-prima lignocelulósica usada nos métodos que consiste ou compreende uma quantidade significativa de material lignocelulósico ou em outros materiais como borracha e plásticos devido as ligações químicas mais fortes nestes tipos de matéria-prima lignocelulósica. Os álcoois adequados podem compreender entre um e cerca de dez átomos de carbono. Exemplos não limitativos de álcoois adequados incluem metanol, etanol, álcool isopropílico, álcool isobutílico, álcool pentílico, hexanol e

iso-hexanol.

[00171] A pasta pode incluir mais de cerca de 5% em peso, 10% em peso, 15% em peso, 20% em peso, 25% em peso, 30% em peso, 35% em peso, 40% em peso, 45% em peso ou 50 % em peso de álcool aquoso de álcool.

[00172] Em certas modalidades, o solvente compreende uma mistura de dois ou mais álcoois aquosos. De preferência, o álcool é etanol, metanol ou uma mistura destes.

Componente de substrato sólido

[00173] Uma pasta fluida para utilização de acordo com os métodos aqui descritos pode compreender um componente de substrato sólido como aqui descrito.

[00174] Características favoráveis do substrato sólido podem incluir um ou mais dos seguintes: permanece inerte ou substancialmente inerte na temperatura de reação e pressão utilizada; permanece inalterado ou substancialmente inalterado após a conclusão do processo; permanece como um sólido ou sólido substancialmente nas temperaturas de reação e pressões utilizadas; é de dureza baixa ou moderada de modo a não induzir abrasão substancial ou corrosão erosiva em reatores (por exemplo, reatores de fluxo contínuo); tem uma elevada área de superfície interna ou externa específica para que possa adsorver e/ou absorver grandes quantidades de produtos biológicos e/ou outros precipitados durante o processo de conversão.

[00175] O substrato sólido pode ser um material carbonáceo. Apesar a título de exemplo não limitativo, o substrato sólido pode ser um material carbonáceo que compreende pelo menos 50%, pelo menos 60%, pelo menos 70%, pelo menos 80%, pelo menos 90% ou pelo menos 95% em peso carbono.

[00176] Exemplos não limitativos de materiais carbonosos adequados para utilização como substrato sólido incluem carvões (por exem-

plo, carvão antracítico, tais como meta-antracite, antracite e semiantracite, carvões betuminosos, carvão subbituminoso, lignita (carvão), carvão de coque, alcatrão de carvão, derivados de alcatrão de carvão, carvão vegetal); coques (por exemplo, coque de alta temperatura, coque de fundição, coque de baixa e média temperatura, coque de chumbo, coque de petróleo, coque de coque, brisa de coque, coque de gás, coque de carvão, semi coque); carvão; carbonato de pirólise; carvão hidrotermal; negro-de-fumo; partículas finas de grafite; carbono amorfo; nanotubos de carbono; nanofibras de carbono; fibras de carbono crescidas a vapor; e qualquer combinação dos mesmos.

[00177] Em algumas modalidades preferidas aqui descritas, o substrato sólido pode ser um carvão rico em carbono preparado a partir do processamento prévio de matéria orgânica de acordo com a presente invenção seguido de um tratamento térmico na ausência substancial de oxigênio para remover materiais voláteis (por exemplo, por pirólise ou destilação a vácuo a temperaturas na faixa de 200°C a 800°C).

[00178] O substrato sólido pode ser um material não carbonáceo. Apenas a título de exemplo não limitativo, o substrato sólido pode ser um material não carbonífero que compreende menos de 20%, menos de 10%, menos de 5%, menos de 3%, menos de 2% ou menos de 1%, em peso de carbono, ou não compreende carbono.

[00179] Exemplos não limitativos de materiais não carbonosos adequados para utilização como substrato sólido incluem cinzas (por exemplo, cinzas volantes); minerais (por exemplo, carbonato de cálcio, calcita, silicatos, sílica, quartzo, óxidos, incluindo minério de ferro, minerais de argila, talco, gesso); um sal de metal insolúvel ou substancialmente insolúvel; e qualquer combinação dos mesmos.

[00180] Outros exemplos não limitativos de materiais adequados para utilização como substrato sólido incluem carbonatos de cálcio, carbonatos de magnésio, carbonatos de cálcio e magnésio, calcita,

calcário, dolomite, hidróxidos de cálcio, hidróxidos de magnésio, óxidos de cálcio, óxidos de magnésio, hidrogenocarbonatos de cálcio, hidrogenocarbonatos de magnésio, caulinite, bentonita, ilita, zeólitos, fosfato de cálcio, hidroxiapatita, filosilicatos e qualquer combinação destes.

[00181] Em certas modalidades da presente invenção, a concentração de substrato sólido na pasta fluida pode ser inferior a cerca de 20% em peso, inferior a cerca de 15% em peso ou inferior a cerca de 10% em peso. Alternativamente, a concentração de substrato sólido pode ser mais do que cerca de 0,5% em peso, mais do que cerca de 1% em peso, mais de cerca de 3% em peso, mais do que cerca de 5% em peso, mais de cerca de 50 8% em peso ou mais de cerca de 10% em peso.

[00182] O tamanho ideal de partícula e concentração ideal do substrato sólido podem depender de fatores tais como, por exemplo, a capacidade de transferência de calor da matéria orgânica utilizada (isto é, a velocidade à qual o calor pode ser transferido para e através de partículas individuais), as propriedades reológicas desejadas da pasta fluida e/ou a compatibilidade da pasta fluida com o componente/s de um dado aparelho dentro do qual os métodos da invenção podem ser realizados (por exemplo, tubagem do reator). O tamanho ideal de partícula e/ou a concentração do componente de substrato sólido numa pasta utilizada para os métodos da presente invenção podem ser facilmente determinados por aqueles versados na técnica utilizando técnicas padrão. Por exemplo, pode ser gerada uma série de pastas fluidas, cada amostra da série compreendendo um substrato sólido específico de diferentes tamanhos e / ou concentrações diferentes das de outras amostras. Cada pasta fluida pode então ser tratada de acordo com os métodos da invenção sob um conjunto conservado de condições de reação. O tamanho e / ou a concentração de substrato sólido

ideal podem então ser determinados por análise e comparação dos produtos gerados a partir de cada pasta fluida utilizando técnicas convencionais na técnica.

[00183] Em certas modalidades da invenção, o tamanho de um componente de substrato sólido na pasta fluida pode estar entre cerca de 10 mícrons e cerca de 10000 mícrons. Por exemplo, o tamanho pode ser superior a cerca de 50, 100, 500, 750, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000 ou 9000 mícrons. Alternativamente, o tamanho pode ser inferior a cerca de 50, 100, 500, 750, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000 ou 9000 mícrons. Em algumas modalidades, o tamanho está entre cerca de 10 mícrons e cerca de 50 mícrons, entre cerca de 10 mícrons e cerca de 100 mícrons, entre cerca de 10 mícrons e cerca de 200 mícrons, entre cerca de 10 mícrons e cerca de 500 mícrons, entre cerca de 10 mícrons e cerca de 750 mícrons, ou entre cerca de 10 mícrons e cerca de 1000 mícrons. Noutras modalidades, o tamanho está entre cerca de 100 mícrons e cerca de 1000 mícrons, entre cerca de 100 mícrons e cerca de 750 mícrons, entre cerca de 100 mícrons e cerca de 500 mícrons, ou entre cerca de 100 mícrons e cerca de 250 mícrons.

[00184] Em algumas modalidades da invenção, as distribuições de tamanho de partícula e características de carga de superfície de partículas do componente de matéria orgânica da pasta fluida e / ou do componente de substrato sólido da pasta fluida podem ser otimizadas de modo a proporcionarem características de pasta fluida desejáveis quando misturadas, por exemplo, para obter a viscosidade mínima para um determinado teor de sólidos. O tamanho de partícula e / ou a carga superficial ideais das partículas de componentes sólidos numa dada pasta fluida utilizada podem ser facilmente determinados por aquele versado na técnica utilizando técnicas convencionais. Por exemplo, pode ser gerada uma série de pastas fluidas, cada amostra

da série compreendendo diferentes tamanhos de partícula e/ou diferentes concentrações dos componentes sólidos em comparação com as outras amostras. Cada pasta fluida pode então ser tratada de acordo com os métodos da invenção sob um conjunto conservado de condições de reação. O tamanho de partícula e/ou a concentração de componentes de matéria orgânica sólida ideais podem então ser determinados por análise e comparação dos produtos gerados a partir de cada pasta utilizando técnicas convencionais na técnica.

Catalisadores

[00185] Embora a presente invenção contemple a utilização de licores de redução a pasta como uma fonte adequada de catalisadores para converter matéria orgânica em bioproductos utilizando os métodos aqui descritos, catalisadores intrínsecos e / ou catalisadores adicionais podem ser empregues se assim se desejar.

[00186] Um "catalisador intrínseco" é um catalisador que está presente de forma inata num dado componente de reação tal como, por exemplo, qualquer um ou mais de matéria-prima de matéria orgânica, um solvente aquoso e / ou paredes de recipiente de um aparelho de reator, ou um catalisador que forma *in situ* durante o processo de tratamento.

[00187] Como aqui utilizado, um catalisador adicional é um catalisador incorporado numa pasta fluida de matéria-prima e / ou mistura de reação que é suplementar aos compostos catalíticos presentes no licor de redução a pasta incluído na pasta fluida de matéria-prima e suplementar aos compostos catalíticos intrinsecamente presentes na matéria-prima de matéria orgânica tratados em conformidade com os métodos de invenção, compostos catalíticos intrinsecamente presentes em qualquer solvente utilizado de acordo com os métodos da invenção, compostos catalíticos intrinsecamente presentes num substrato sólido utilizado para realizar os métodos da invenção e / ou compos-

tos catalíticos intrinsecamente presentes nas paredes de um aparelho de reator utilizado para realizar os métodos da invenção.

[00188] Embora a utilização de aditivos catalisadores adicionais (ou seja, para além dos que se encontram em catalisadores intrínsecos) possa ser vantajosa em certas circunstâncias, o destinatário versado na técnica reconhecerá que os métodos da invenção podem ser realizados sem os utilizar.

[00189] Um aditivo de catalisador como aqui contemplado pode ser qualquer catalisador que melhore a formação de biocombustível a partir de matéria orgânica (por exemplo, matéria-prima lignocelulósica e / ou carvão tais como lignita) utilizando os métodos da invenção, exemplos não limitativos dos quais incluem catalisadores de base, catalisadores ácidos, catalisadores de hidróxido de metal alcalino, catalisadores de hidróxido de metal de transição, catalisadores de formiato de metal alcalino, catalisadores de formiato de metal de transição, catalisadores de ácido carboxílico reativo, catalisadores de metal de transição, catalisadores de sulfureto, catalisadores de metal nobre, catalisadores de água e gás e combinações destes. Os catalisadores adequados são descritos, por exemplo, na patente US de número de publicação 2012-0311658 A1 intitulada "Methods for biofuel production", cujo conteúdo completo é aqui incorporado por referência.

[00190] Em certas modalidades, pode ser utilizado um catalisador adicional ou combinação de catalisadores adicionais numa quantidade entre cerca de 0,1% e cerca de 10% p / v de catalisadores, entre cerca de 0,1% e cerca de 7,5% p / v de catalisadores, entre cerca de 0,1% e cerca de 5%, entre cerca de 0,1% e cerca de 2,5% p / v de catalisadores, entre cerca de 0,1% e cerca de 1% p / v de catalisadores, ou entre cerca de 0,1% e cerca de 0,5% p / v de catalisadores (em relação ao solvente).

[00191] A **Tabela 1** abaixo proporciona um resumo de vários catali-

sadores adicionais exemplificativos que podem ser empregues nos métodos da invenção e nas reações correspondentes que podem catalisar.

Tabela 1: Catalisadores de resumo e reações correspondentes

Tipo de Reação	Família de Catalisador	Membro da Família de Catalisador	Exemplo(s) específico(s)	Catalisadores preferenciais/comentários
Hidrólise	Catalisadores de base	Água sub/supercrítica	Íon hidróxido em água sub / supercrítica	
		Todos os sais de metais alcalinos e de transição, tanto cátions como ânions, podem contribuir. Incluem todos os ânions inorgânicos comuns	M = qualquer metal alcalino ou de transição A = ânions, incluindo: aluminato, sulfato, sulfito, sulfureto fosfato, fosfito nitrato, nitrito silicato hidróxido alcóxido carbonato óxido amônia, piridina, etc.	M = Na, K, Fe, Ca, Ba A = aluminato, fosfato, silicato, hidróxido, metóxido, etóxido carbonato sulfato sulfureto dissulfureto (FeS_2) óxido
Hidrólise	catalisadores ácidos (mais lentos)	Água sub/supercrítica	íons de hidrônio em água sub / supercrítica	
		Qualquer mineral líquido ou ácido orgânico	HA, onde A = ânions, incluindo: aluminato, sulfato, sulfite, sulfureto fosfato, fosfite nitrato, nitrito silicato hidróxido alcóxido carbonato grupo carbóxi	Podem formar-se ácidos a partir da formação in situ de ácidos carboxílicos, fenólicos e da presença de minerais
Desidratação (eliminação)	Catalisadores ácidos	Água sub/supercrítica	íons de hidrônio em água sub / supercrítica	
		Qualquer mineral líquido ou ácido orgânico	HA, onde A = ânions, incluindo:	Podem formar-se ácidos a partir da formação in situ aluminato, sulfato, de ácidos carboxí-

			sulfito, sulfureto fosfato, fosfito nitrato, nitrito silicato hidróxido alcóxido carbonato grupo carbóxi	licos, fenólicos e da presença de minerais. Zeólitos ou alumino-silicatos em geral podem ser adicionados
Transfe- rência Hi- drogêna- ção ou ge- ração in- situ de H₂	Catalisa- dores de hidroge- nação de transfe- rência	Todos os hidróxi- dos e formiato- de metais alcali- nos e de transi- ção Todos os ácidos carboxílicos reati- vos Todos os metais nobres e de tran- sição	M = qualquer me- tal alcalino ou de transição A = hidróxido, formiato Todos os metais nobres e de tran- sição	M = Na, K A = hidróxido, formiato fórmico, acético M = Fe, Pd, Pd, Ni Ru Rh
Descarbo- xilação	Em gran- de parte térmica	Foram relatados cats. de metais ácidos e de tran- sião (nobres) para auxiliar o processo	Todos os metais nobres e de tran- sião suportado em ácidos sólidos	Pt/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ Ni/Al ₂ O ₃ /SiO ₂
Decarboni- lação	Em gran- de parte térmica	Quanto à descar- boxilação	Quanto à descar- boxilação	Quanto à descar- boxilação
Gaseifica- ção in-situ	Em gran- de parte térmica	Metais de transi- ção	Metais de transi- ção suportados Sulfetos	Pt/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ Ni/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ Fe Fe _x S _y FeS/Al ₂ O ₃ FeS/SiO ₂ FeS/Al ₂ O ₃ /SiO ₂
Mudança Água-Gás	Catalisa- dores WGS	Catalisadores padrão WGS	Conforme literatu- ra	Conforme literatu- ra
Hidroge- nação dire- ta com H₂	Metais de transição	Metais de valên- cia zero Sulfetos		Fe, Pt, P, Ni como zero valentes FeS, Fe _x S _y
Hidro- oxigena- ção	Catalisa- dor com- binado de ácido e hidroge- nação	Ácido sólido e metal de transi- ção	M = metal de transição A = ácido sólido	Pt/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ Pd/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ Ni/Al ₂ O ₃ /SiO ₂ NiO/MoO ₃ CoO/MoO ₃ NiO/WO ₂ zeólitos carrega- dos com metais nobres, por exemplo, ZSM-5, Beta, ITQ-2

[00192] Catalisadores adicionais para utilização nos métodos da invenção podem ser produzidos utilizando métodos químicos conhecidos na técnica e / ou adquiridos a partir de fontes comerciais.

[00193] Não existe limitação particular em relação ao momento em que os catalisadores adicionais podem ser aplicados quando se executam os métodos da invenção. Por exemplo, o (s) aditivo (s) de catalisador pode (m) ser adicionado (s) à matéria orgânica, solvente, licor de cozimento, substrato sólido, aditivo de óleo ou uma mistura de um ou mais destes componentes (por exemplo, uma pasta) antes da reação de aquecimento/temperatura e pressão, durante o aquecimento/pressurização para atingir a temperatura e pressão de reação, e/ou depois da temperatura e pressão de reação serem atingidas. O momento em que o catalisador adicional é aplicado pode depender da reatividade da matéria-prima utilizada. Por exemplo, as matérias-primas altamente reativas podem beneficiar da aplicação do catalisador adicional próximo ou à temperatura e pressão de reação alvo, enquanto que as matérias de alimentação menos reativas podem ter uma janela de processo mais larga para aplicar o catalisador adicional (isto é, os catalisadores podem ser adicionados antes de atingir a temperatura de pressão e de reação).

[00194] Os catalisadores adicionais podem ser incluídos numa mistura reacional utilizada para o tratamento de acordo com a presente invenção antes de aquecer e/ou pressurizar a mistura reacional durante o aquecimento e/ou a pressurização da mistura reacional e/ou depois da mistura reacional atingir uma temperatura de reação e/ou pressão de reação desejado.

Componente de óleo

[00195] Em algumas modalidades preferidas descritas aqui, a pasta fluida, a mistura reacional, ou ambas, compreende matéria orgânica misturada com um aditivo oleoso. O aditivo de óleo pode atuar como

um solvente de óleo na reação. O óleo pode ser qualquer óleo adequado, exemplos não limitativos dos quais incluem óleo parafínico, óleo de gás, óleo bruto, óleo sintético, óleo de carvão, bio-óleo, óleo de xisto óleo de querogênio, óleos aromáticos (isto é, componentes de anel ou suas misturas), óleos de resina líquida, óleos de triglicerídeos, ácidos graxos, extraíveis de éter, extraíveis de hexano e qualquer mistura de qualquer dos componentes anteriores. O óleo pode ser incorporado na mistura de lama em qualquer ponto antes da temperatura e/ou pressão de reação alvo a serem atingidas. Por exemplo, o óleo pode ser adicionado à suspensão num tanque de mistura de pasta. Adicionalmente ou, alternativamente, o óleo pode ser adicionado para a pasta *em rota* para um reator, e/ou durante o aquecimento/pressurização da pasta.

[00196] Nas modalidades particularmente preferidas, o petróleo é um produto de bio-óleo reciclado a partir do processo. Por exemplo, uma porção de bio-óleo produzida pode ser retirada como um fluxo lateral e reciclada para a pasta, mistura reacional ou ambas.

[00197] Em algumas modalidades preferenciais, o bio-óleo é reciclado em combinação com um substrato sólido, cada uma sendo um componente do bioproduto. Por exemplo, uma porção do bio-óleo produzido misturado com substrato sólido pode ser retirado como uma corrente lateral e reciclado para a pasta fluida, mistura reacional, ou ambos.

[00198] Não existe qualquer limitação particular em relação à proporção de aditivo de óleo numa pasta fluida que compreende matéria orgânica tratada de acordo com os métodos da presente invenção. Por exemplo, a pasta fluida pode compreender mais do que cerca de 2% em peso de óleo, mais do que cerca de 5% em peso de óleo, mais do que cerca de 10% em peso de óleo, ou mais do que cerca de 20, 30, 40, 50, 60 ou 70% em peso de óleo. Alternativamente, a pasta fluida

pode compreender menos de cerca de 98% em peso de óleo, menos de cerca de 95% em peso de óleo, menos de cerca de 90% em peso de óleo ou menos de cerca de 80, 70, 60, 50, 40 ou 30% em peso de óleo.

[00199] Em algumas modalidades preferidas, a pasta fluida compreende entre cerca de 10% em peso e cerca de 30% em peso de matéria orgânica, entre cerca de 2% em peso e cerca de 15% em peso de substrato sólido e entre cerca de 50% em peso e cerca de 90% em peso de solvente em que o solvente é uma mistura de óleo e fase aquosa em qualquer proporção.

[00200] Em algumas modalidades preferidas, a pasta fluida compreende entre cerca de 40% em peso e cerca de 50% em peso de óleo. Em outras modalidades preferidas, a pasta fluida compreende cerca de 45% em peso de óleo.

[00201] Em outras modalidades preferidas a pasta fluida compreende uma relação de matéria prima para óleo de 0,5-1,2:1. O óleo pode ser óleo parafínico.

Condições de reação

[00202] De acordo com os métodos da presente invenção, matéria-prima de matéria orgânica (por exemplo, matéria lignocelulósica e/ou carvão tal como lignita) pode ser tratada com um solvente na presença de licor de cozimento como aqui descrito e opcionalmente na presença de um aditivo de óleo, substrato sólido e/ou catalisadores aditivos, sob condições de aumento de temperatura e pressão para produzir bioproductos.

[00203] As condições específicas de temperatura e pressão utilizadas na prática dos métodos da invenção podem depender de vários fatores diferentes, incluindo, por exemplo, o tipo de solvente utilizado, o tipo de matéria-prima de matéria orgânica sob tratamento, a forma física da matéria-prima da matéria orgânica sob tratamento, as propor-

ções relativas de componentes na mistura reacional (por exemplo, a proporção de solvente, licor de cozimento, matéria-prima de matéria orgânica e, opcionalmente, óleo aditivo, aditivos de catalisador e/ou qualquer outro componente adicional/s), os tipos de catalisador (res) aditivo (s) utilizado (s), o tempo de retenção e/ou o tipo de aparelho no qual os métodos são realizados. Estes e outros fatores podem ser variados de modo a otimizar um determinado conjunto de condições de forma a maximizar o rendimento e/ou reduzir o tempo de processamento. Nas modalidades preferidas, todos ou substancialmente todo o material orgânico usado como matéria-prima é convertido em bioproduto (s).

[00204] As condições de reação desejadas podem ser conseguidas, por exemplo, conduzindo a reação num aparelho adequado (por exemplo, um aparelho de reator sub/supercrítico) capaz de manter uma temperatura aumentada e uma pressão aumentada.

Temperatura e Pressão

[00205] De acordo com os métodos da presente invenção, uma mistura de reação é fornecida e tratada a uma temperatura-alvo e a pressão por um período fixo de tempo ("tempo de retenção") facilitando a conversão de matéria orgânica como matéria-prima (por exemplo, matéria lignocelulósica e/ou carvão como lignita) em bioproduto(s). A temperatura e/ou a pressão necessária para conversão de unidade de matérias-primas orgânicas em biocombustível usando os métodos da invenção vai depender de uma série de fatores, incluindo o tipo de matéria orgânica sob tratamento e as proporções relativas dos componentes na reação (por exemplo, a proporção do solvente, licor de cozimento, matéria-prima de matéria orgânica e, opcionalmente, aditivo, óleo, aditivos de catalisador, e/ou quaisquer outros adicionais componente/s), o tipo e quantidade do licor de cozimento usado, o tempo de retenção e/ou o tipo de aparelho no qual os métodos são executados.

Com base na descrição da invenção aqui proporcionada, o destinatário experiente poderia facilmente determinar a temperatura e pressão de reação apropriadas para uma dada mistura reacional. Por exemplo, a temperatura de reação ótima e/ou a pressão para uma pasta fluida de determinada matéria-prima pode ser facilmente determinada pelo destinatário versado na técnica preparando e executando uma série de reações que diferem apenas pela temperatura e/ou pressão utilizados e analisar o rendimento e/ou qualidade do(s) bioproduto(s) alvo produzido(s). Proporções de componentes relativos na mistura reacional podem ser variadas e os mesmos testes conduzidos novamente ao mesmo de diferentes temperaturas e/ou pressões.

[00206] O destinatário versado na técnica também reconhecerá que a pressão utilizada é uma função dos componentes da pasta fluida e da queda de pressão, induzida pela pasta, e fortemente dependente de qualquer projeto particular do reator (por exemplo, diâmetro e/ou comprimento do tubo).

[00207] Em certas modalidades, tratamento de matéria orgânica como matéria-prima para produzir um bioproduto usando os métodos da invenção pode ser conduzido à temperatura de entre cerca de 150°C e 550°C e valores de entre cerca de 1 MPa (10 bar) e cerca de 40MPa (400 bar). De preferência, a mistura de reação é mantida na temperatura de entre cerca de 150°C e cerca de 500°C e valores de entre cerca de 8 MPa (80 bar) e cerca de 35 MPa (350 bar). Mais preferencialmente, a mistura reacional é mantida a temperatura(s) entre cerca de 180°C e cerca de 400°C e pressão (s) entre cerca de 10 MPa (100 bar) e cerca de 33 MPa (330 bar). Ainda mais preferencialmente, a mistura reacional é mantida a temperatura (s) entre cerca de 200°C e cerca de 380°C e pressão (s) entre cerca de 12 MPa (120 bar) e cerca de 25 MPa (250 bar).

[00208] Em modalidades preferenciais, a mistura de reação é man-

tida em temperatura (s) dentre cerca de 200°C e cerca de 400°C e pressão (s) dentre cerca de 10 MPa (100 bar) e cerca de 30 MPa (300 bar).

[00209] Em outras modalidades preferenciais, a mistura de reação é mantida em temperatura (s) dentre cerca de 250°C e cerca de 380°C e pressão (s) dentre cerca de 5 MPa (50 bar) e cerca de 30 MPa (300 bar).

[00210] Em outras modalidades preferidas, a mistura de reação é mantida a temperatura (s) dentre cerca de 320°C e cerca de 360°C e pressão (s) dentre cerca de 15 MPa (150 bar) e cerca de 25 MPa (250 bar). Em outras modalidades preferidas, a mistura de reação é mantida a temperatura (s) dentre cerca de 330°C e cerca de 350°C e pressão (s) entre cerca de 23 MPa (230 bar) e cerca de 25 MPa (250 bar). Noutra modalidade particularmente preferida, a mistura de reação é mantida a temperatura (s) de cerca de 340°C e pressão (s) dentre cerca de 24 MPa (240 bar).

[00211] Em outras modalidades preferenciais, a mistura de reação é mantida em temperatura (s) dentre cerca de 320°C e cerca de 360°C e pressão (s) dentre cerca de 22 MPa (220 bar) e cerca de 25 MPa (250 bar).

[00212] Em certas modalidades, a mistura de reação é mantida a temperatura (s) acima de 180°C e pressão (s) acima de cerca de 150 bar. Noutras modalidades, a mistura de reação é mantida a temperatura (s) acima de 200°C e pressão (s) acima de cerca de 18 MPa (180 bar). Em modalidades adicionais, a mistura de reação é mantida a temperatura (s) acima de 250°C e pressão (s) acima de cerca de 20 MPa (200 bar). Noutras modalidades, a mistura de reação é mantida a temperatura (s) acima de 300°C e pressão (s) acima de cerca de 25 MPa (250 bar). Noutras modalidades, a mistura de reação é mantida a temperatura (s) acima de 350°C e pressão (s) acima de cerca de 30

MPa (300 bar).

[00213] Deve entender-se que, em certas modalidades, um solvente utilizado nos métodos da presente invenção pode ser aquecido e pressurizado para além da sua temperatura crítica e/ou para além da sua pressão crítica (isto é, para além do "ponto crítico" do solvente). Em conformidade, o solvente pode ser um solvente "supercrítico" se aquecido e pressurizado para além do "ponto crítico" do solvente.

[00214] Em certas modalidades, um solvente utilizado nos métodos da presente invenção pode ser aquecido e pressurizado a níveis abaixo da sua temperatura crítica e pressão (isto é, abaixo do "ponto crítico" do solvente). Em conformidade, o solvente pode ser um solvente "subcrítico" se a sua temperatura máxima e/ou pressão máxima for inferior à do seu "ponto crítico". Preferencialmente, o solvente "subcrítico" é aquecido e/ou pressurizado até níveis próximos do "ponto crítico" do solvente (por exemplo dentre cerca de 10°C e cerca de 50°C abaixo da temperatura crítica e/ou dentre cerca de 10 atmosferas até cerca de 50 atmosferas abaixo da sua pressão crítica).

[00215] Em algumas modalidades, um solvente utilizado nos métodos da presente invenção pode ser aquecido e pressurizado a níveis tanto acima como abaixo da sua temperatura e pressão críticas (isto é, aquecidos e/ou pressurizados tanto acima como abaixo do "ponto crítico" do solvente a tempos diferentes). Em conformidade, o solvente pode oscilar entre estados "subcríticos" e "supercríticos" quando se executam os métodos.

Tempo de retenção

[00216] O período de tempo específico durante o qual a conversão de matéria-prima de matéria orgânica (por exemplo, matéria lignocelulósica e/ou carvão tal como lignita) pode ser conseguido ao atingir uma temperatura e pressão alvo (isto é, o "tempo de retenção") pode depender de um número de fatores diferentes incluindo, por exemplo, o

tipo de matéria orgânica sob tratamento e as proporções relativas de componentes na reação (por exemplo, a proporção de solvente, licor de polpa, matéria-prima de matéria orgânica e, opcionalmente, óleo aditivo, aditivos de catalisador e/ou qualquer outro componente/s), e/ou o tipo de aparelho no qual os métodos são realizados. Estes e outros fatores podem ser variados de modo a otimizar um determinado método de modo a maximizar o rendimento e/ou reduzir o tempo de processamento. De preferência, o tempo de retenção é suficiente para converter a totalidade ou substancialmente todo o material orgânico utilizado como matéria-prima em bioproduto(s).

[00217] Em certas modalidades, o tempo de retenção é inferior a cerca de 60 minutos, 45 minutos, 30 minutos, 25 minutos, 20 minutos, 15 minutos, 10 minutos ou menos do que cerca de 5 minutos. Em certas modalidades, o tempo de retenção é superior a cerca de 60 minutos, 45 minutos, 30 minutos, 25 minutos, 20 minutos, 15 minutos, 10 minutos ou mais do que cerca de 5 minutos. Noutras modalidades, o tempo de retenção está entre cerca de 1 minuto e cerca de 60 minutos. Em modalidades adicionais, o tempo de retenção está entre cerca de 5 minutos e cerca de 45 minutos, entre cerca de 5 minutos e cerca de 35 minutos, entre cerca de 10 minutos e cerca de 35 minutos, ou entre cerca de 15 minutos e cerca de 30 minutos. Em outras modalidades, o tempo de retenção está entre cerca de 20 minutos e cerca de 30 minutos.

[00218] O tempo de retenção ótimo para um dado conjunto de condições de reação tal como aqui descrito pode ser facilmente determinado pelo destinatário experiente preparando e executando uma série de reações que diferem apenas pelo tempo de retenção e analisando o rendimento e/ou a qualidade do bioproduto (s) produzido (s).

Aquecimento/arrefecimento, pressurização/despressurização

[00219] Uma mistura de reação (por exemplo, na forma de uma

suspensão) compreendendo matéria-prima de matéria orgânica (por exemplo matéria lignocelulósica e/ou carvão tal como lignita), solvente, licor de polpa e opcionalmente um ou mais aditivos de catalisador como aqui definido podem ser levados a uma temperatura e pressão alvos (isto é, a temperatura/pressão mantida durante o "tempo de retenção") durante um determinado período de tempo.

[00220] As misturas de reação que não contêm uma proporção significativa de aditivo de óleo podem requerer uma conversão inicial muito rápida para gerar algum solvente *in situ*. No entanto, a incorporação de óleo na mistura de reação como aqui descrito permite que o óleo atue como um solvente adicional, aliviando assim a necessidade de aquecimento/presurização rápidos.

[00221] Em algumas modalidades, a mistura de reação sofre uma fase de pré-aquecimento separada antes de atingir a temperatura de reação. A fase de pré-aquecimento pode ser realizada numa suspensão de matéria-prima antes de se formar a mistura de reação completa. Alternativamente, a fase de pré-aquecimento pode ser realizada numa suspensão que comprehende todos os componentes da mistura de reação. Em algumas modalidades, o estágio de pré-aquecimento eleva a temperatura da mistura de matéria-prima ou mistura de reação até uma temperatura máxima de: 120°C, 130°C, 140°C, 150°C, 160°C, 170°C, 180°C, 190°C ou 200°C. Em outras modalidades, a temperatura é elevada para menos de cerca de: 120°C, 130°C, 140°C, 150°C, 160°C, 170°C, 180°C, 190°C ou 200°C. Ainda noutras modalidades a temperatura é elevada entre cerca de 100°C e cerca de 200°C, entre cerca de 100°C e cerca de 180°C, entre cerca de 100°C e cerca de 160°C, entre cerca de 120°C e cerca de 180°C, ou entre cerca de 120°C e cerca de 160°C.

[00222] Em sistemas de fluxo contínuo, a pressão mudará geralmente da pressão atmosférica para a pressão alvo durante o tempo

que leva para atravessar a bomba (ou seja, perto de instantâneo), enquanto que em um sistema de lote pode espelhar o tempo que leva para aquecer a mistura.

[00223] Em algumas modalidades, a mistura de reação pode ser levada a uma temperatura e/ou pressão alvo num período de tempo entre cerca de 30 segundos e cerca de 30 minutos.

[00224] Em algumas modalidades, a mistura de reação pode ser levada a uma temperatura e/ou pressão alvo num período de tempo inferior a cerca de 15 minutos, inferior a cerca de 10 minutos, inferior a cerca de 5 minutos ou inferior a cerca de 2 minutos.

[00225] Em certas modalidades, a mistura de reação pode ser levada a uma pressão alvo substancialmente instantaneamente e levada a uma temperatura alvo em menos de cerca de 20 minutos, menos do que cerca de 10 minutos ou menos do que cerca de 5 minutos. Noutras modalidades, a mistura de reação pode ser levada a uma pressão alvo substancialmente instantaneamente e levada para uma temperatura alvo em menos de cerca de dois minutos. Noutras modalidades, a mistura de reação pode ser levada a uma pressão alvo substancialmente instantaneamente e levada a uma temperatura alvo dentre cerca de 1 e cerca de 2 minutos.

[00226] Adicionalmente ou alternativamente, após a conclusão do período de tempo de retenção a mistura de produto gerada pode ser arrefecida a dentre cerca de 150°C e cerca de 200°C, entre aproximadamente 160°C e cerca de 200°C, de preferência dentre cerca de 170°C e cerca de 190°C e mais preferencialmente cerca de 180°C, num período de tempo inferior a cerca de 10 minutos, de preferência inferior a cerca de 7 minutos, mais preferencialmente menos de cerca de 6 minutos, de preferência dentre cerca de 4 e cerca de 6 minutos, e mais preferencialmente cerca de 5 minutos. Após o período de arrefecimento inicial, a temperatura pode ainda ser reduzida até à tempera-

tura ambiente com despressurização simultânea por liberação rápida num meio aquoso frio (por exemplo, água arrefecida).

[00227] Os processos de aquecimento/pressurização e arrefecimento/despressurização podem ser facilitados executando os métodos da presente invenção num sistema de fluxo contínuo (ver seção abaixo intitulada "Fluxo contínuo").

Fluxo contínuo

[00228] A produção de bioproductos a partir de matérias-primas de matéria orgânica (por exemplo, matéria lignocelulósica e/ou carvões tais como lignita) utilizando os métodos da presente invenção pode ser assistida executando os métodos sob condições de fluxo contínuo.

[00229] Embora os métodos não precisem ser realizados sob condições de fluxo contínuo, fazê-lo pode fornecer uma série de efeitos vantajosos. Por exemplo, o fluxo contínuo pode facilitar a implementação acelerada e/ou remoção de calor e/ou pressão aplicada à suspensão. Isto pode auxiliar na obtenção das taxas desejadas de transferência de massa e calor, aquecimento/arrefecimento e/ou pressurização/despressurização. O fluxo contínuo também pode permitir que o tempo de retenção seja controlado com firmeza. Sem limitação a um modo de ação particular, postula-se que a velocidade aumentada de aquecimento/arrefecimento e/ou pressurização/despressurização facilitada por condições de fluxo contínuo juntamente com a capacidade de regular rigorosamente o tempo de retenção auxilia na prevenção da ocorrência de lado indesejável (por exemplo, polimerização) à medida que a suspensão aquece/pressuriza e/ou arrefece/despressuriza. Acredita-se também que o fluxo contínuo aumente as reações responsáveis pela conversão de matéria orgânica em biocombustível em virtude da geração de forças de mistura e de cisalhamento acreditadas para auxiliar na emulsificação que pode ser um mecanismo importante envolvido no transporte e "armazenamento" dos óleos gerados distan-

tes das superfícies reativas da matéria-prima, bem como fornecer uma superfície de interface para a chamada "catálise em água".

[00230] Em conformidade, em modalidades preferidas os métodos da presente invenção são realizados sob condições de fluxo contínuo. Tal como aqui utilizado, o termo "fluxo contínuo" refere-se a um processo em que matéria-prima de matéria orgânica é misturada com um solvente e licor de polpa na forma de uma suspensão (que pode compreender ainda um ou mais de um substrato sólido, um aditivo oleoso e/ou um aditivo de catalisador) é submetido a:

(a) aquecimento e pressurização até uma temperatura e pressão alvo,

(b) tratamento à (s) temperatura (s) alvo (s) e pressão (s) durante um período de tempo definido (ou seja, o "tempo de retenção") e

(c) arrefecimento e despressurização,

enquanto a suspensão é mantida numa corrente de movimento contínuo ao longo do comprimento (ou comprimento parcial) de uma dada superfície. Deve entender-se que as condições de "fluxo contínuo" tal como aqui contempladas são definidas por um ponto de partida de aquecimento e pressurização (isto é, (a) acima) e por um ponto final de arrefecimento e despressurização (isto é, (c) acima).

[00231] As condições de fluxo contínuo, conforme previsto aqui não implicam nenhuma limitação específica à velocidade de fluxo da suspensão, desde que seja mantida numa corrente de movimento contínuo.

[00232] De preferência, a velocidade de fluxo mínima (independente do volume) da suspensão ao longo de uma dada superfície excede a velocidade de sedimentação da matéria sólida dentro da suspensão (isto é, a velocidade terminal à qual uma partícula suspensa com uma densidade maior do que a solução circundante se move) para o fundo

da corrente de suspensão).

[00233] Por exemplo, a velocidade de fluxo máxima da suspensão pode ser superior a cerca de 0,01 cm/s, acima de cerca de 0,05 cm/s, preferivelmente acima de 0,5 cm/s e mais preferivelmente acima de cerca de 1,5 cm/s. A velocidade de fluxo superior pode ser influenciada por fatores tais como o fluxo volumétrico e/ou o tempo de retenção. Isto por sua vez pode ser influenciado pelos componentes de um aparelho reator particular utilizado para manter condições de fluxo contínuo.

[00234] As condições de fluxo contínuo podem ser facilitadas, por exemplo, executando os métodos da invenção num aparelho reator adequado. Um aparelho de reator adequado compreenderá geralmente componentes de aquecimento/arrefecimento, pressurização/despressurização e reação nos quais é mantida uma corrente contínua de suspensão.

[00235] A utilização de uma velocidade de fluxo adequada (sob condições de fluxo contínuo) pode ser vantajosa na prevenção da formação de incrustações ao longo do comprimento de uma superfície particular na qual a suspensão se move ao longo (por exemplo, paredes dos vasos de um aparelho reator) e/ou a transferência de calor eficiente para dentro e dentro da suspensão.

Bioproductos

[00236] Os métodos aqui descritos podem ser utilizados para produzir bioproduto (s) a partir de matérias-primas de matéria orgânica (por exemplo, matéria lignocelulósica e/ou carvões tais como lignita). A natureza do (s) bioproduto (s) pode depender de uma variedade de fatores diferentes incluindo, por exemplo, a matéria-prima de matéria orgânica tratada e/ou as condições de reação/reagentes utilizados nos métodos.

[00237] Em certas modalidades, o (s) bioproduto (s) pode (m) com-

preender um biocombustível (por exemplo, bio-óleos, produtos de carvão, produtos gasosos) e produtos químicos (por exemplo, produtos químicos de plataforma, ácidos orgânicos, furânicos, furfural, hidroximetilfurfural, levoglucosano, sorbitol, formaldeído, acetaldeído).

[00238] Em geral, o (s) bioproduto (s) produzido de acordo com os métodos da presente invenção compreendem ou consistem num bio-óleo. O bio-óleo pode compreender compostos incluindo, mas não limitados a qualquer um ou mais de alcanos, alcenos, aldeídos, ácidos carboxílicos, carboidratos, fenóis, furfrais, álcoois e cetonas. O bio-óleo pode compreender compostos incluindo mas não limitados a aldeídos, ácidos carboxílicos, carboidratos, fenois, furfurânicos, álcoois e cetonas, resinas e ácidos resínicos e compostos estruturalmente relacionados com ácidos resínicos, alcanos e alcenos, ácidos graxos e ácidos graxos ésteres, esterois e compostos relacionados com esterol, oligômeros furânicos, ciclopantanonas e ciclo-hexanonas, alquil- e alcóxi- ciclopantanonas e ciclo-hexanonas, ciclopentenonas, alquil- e alcóxi- ciclopentenonas, compostos aromáticos incluindo naftalenos e naftalenos substituídos por alquila e alcóxi, cresois, alquil- e alcóxi- fenois, alquil- e alcóxi- catecois, alquil- e alcóxi-di-hidroxibenzenos, alquil- e alcóxi- hidroquinonas, indenos e derivados de indeno.

[00239] O bio-óleo pode compreender múltiplas fases incluindo, mas não limitado a uma fase aquosa solúvel em água que pode compreender, compostos incluindo, mas não limitado a qualquer um ou mais de carboidratos, aldeídos, ácidos carboxílicos, carboidratos, fenois, furfrais, álcoois e cetonas, resinas e ácidos resínicos, e compostos estruturalmente relacionados com ácidos resínicos, alcanos e alcenos, ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos, esteróis e compostos relacionados com esterol, oligômeros furânicos, ciclopantanonas e ciclo-hexanonas, alquil- e alcoxiciclopantanonas e ciclo-hexanonas, ciclopentenonas, alquil- e alcóxi- ciclopentenonas, compostos aromáti-

cos incluindo naftalenos e naftalenos substituídos por alquila e alcóxi, cresois, alquil- e alcóxi- fenois, alquil- e alcóxi- catecois, alquil- e alcóxi-di-hidroxibenzenos, alquil- e alcóxi- hidroquinonas, indenos e derivados de indeno; e uma fase insolúvel em água que pode compreender, compostos incluindo, mas não se limitando a qualquer uma ou mais de ceras, aldeídos, ácidos carboxílicos, carboidratos, fenois, furfurânicos, álcoois e cetonas, resinas e ácidos resínicos e compostos estruturalmente relacionados aos ácidos resínicos, alcanos e alcenos, ácidos graxos e ésteres de ácidos graxos, esterois e compostos relacionados com esterol, ciclopentanonas, ciclopentenonas, alquil- e alcóxi- ciclopentenonas, compostos aromáticos incluindo naftalenos e naftalenos substituídos por alquila e alcóxi, cresois, alquil- e alcóxi- fenois, alquil- e alcóxi- ciclopentanonas, alquil- e alcóxi- catecol, alquil- e alcóxi-di-hidroxibenzenos, alquil- e alcóxi- hidroquinonas, indenos e derivados de indeno.

[00240] Outros exemplos não limitativos dos produtos biológicos incluem carvão vegetal (por exemplo carbonato de carvão com óleos ligados), carvão e produto gasoso (por exemplo metano, hidrogênio, monóxido de carbono e/ou dióxido de carbono, etano, eteno, propeno, propano).

[00241] Em algumas modalidades, um biocombustível pode ser produzido a partir de matéria orgânica que compreende matéria lignocelulósica. O biocombustível pode compreender uma fase líquida compreendendo bio-óleo.

[00242] Os biocombustíveis (por exemplo bio-óleos) produzidos de acordo com os métodos da invenção podem compreender uma série de características vantajosas, incluindo exemplos não limitativos de conteúdo de oxigênio reduzido, aumento do teor de hidrogênio, aumento do teor de energia e maior estabilidade. Além disso, os bio-óleos produzidos pelos métodos da invenção podem compreender

uma única fase oleosa contendo o produto de liquefação. O produto pode ser separado da fase oleosa utilizando, por exemplo, centrifugação eliminando a necessidade de evaporar grandes quantidades de água.

[00243] Um bioproduto de bio-óleo produzido de acordo com os métodos da invenção pode compreender um teor de energia superior a cerca de 25 MJ/kg, superior a cerca de 30 MJ/kg, mais preferencialmente maior do que cerca de 32 MJ/kg, mais preferencialmente superior a cerca de 35 MJ/kg, ainda mais preferencialmente maior do que cerca de 37 MJ/kg, 38 MJ/kg ou 39 MJ/kg e muito preferencialmente acima de cerca de 41 MJ/kg. O produto de bio-óleo pode compreender menos do que cerca de 20% de oxigênio, de preferência menos de cerca de 15% em peso de oxigênio, mais preferencialmente menos de cerca de 10% em peso de oxigênio, ainda mais preferencialmente menos de cerca de 8% em peso de oxigênio, ainda mais preferencialmente menos do que cerca de 7% em peso de oxigênio db e mais preferencialmente menos do que cerca de 5% em peso de oxigênio db. O produto de bio-óleo pode compreender mais do que cerca de 6% em peso de hidrogênio, de preferência mais de cerca de 7% em peso de hidrogênio, mais preferencialmente mais de cerca de 8% em peso de hidrogênio e ainda mais preferencialmente mais de cerca de 9% em peso de hidrogênio. A proporção molar hidrogênio:carbono de um bio-óleo da invenção pode ser inferior a cerca de 1,5, inferior a cerca de 1,4, inferior a cerca de 1,3, inferior a cerca de 1,2 ou cerca de 1,0.

[00244] Um bio-óleo produzido de acordo com os métodos da invenção pode compreender, por exemplo, qualquer uma ou mais das seguintes classes de compostos: fenois, ácidos aromáticos e alifáticos, cetonas, aldeídos, hidrocarbonetos, álcoois, ésteres, éteres, furanos, furfurais, terpenos, policíclicos, oligo- e polímeros de cada uma das classes acima mencionadas, esterois vegetais, esterois vegetais modi-

ficados, asfaltenos, pré-asfaltenos e ceras.

[00245] Um bioproduto de carvão ou óleo de carvão produzido de acordo com os métodos da invenção pode compreender um teor energético superior a cerca de 20 MJ/kg, de preferência maior do que cerca de 25 MJ/kg, mais preferencialmente maior do que cerca de 30 MJ/kg, e ainda mais preferencialmente maior do que cerca de 31 MJ/kg, 32 MJ/kg, 33 MJ/kg ou 34 MJ/kg. O produto de carvão ou óleo de carvão pode compreender menos de cerca de 20% em peso de oxigênio db, de preferência menos de cerca de 15% em peso de oxigênio db, mais preferencialmente menos de cerca de 10% em peso de oxigênio db e ainda mais preferencialmente menos de cerca de 9% em peso de oxigênio db. O produto de bio-óleo pode compreender mais do que cerca de 2% em peso de hidrogênio, de preferência mais de cerca de 3% em peso de hidrogênio, mais preferencialmente mais de cerca de 4% em peso de hidrogênio e ainda mais preferencialmente mais de cerca de 5% em peso de hidrogênio. A proporção molar hidrogênio:carbono de um produto de carvão ou óleo de carvão da invenção pode ser inferior a cerca de 1,0, inferior a cerca de 0,9, inferior a cerca de 0,8, inferior a cerca de 0,7 ou inferior a cerca de 0,6.

[00246] Um bioproduto de óleo de carvão produzido de acordo com os métodos da invenção pode compreender, por exemplo, qualquer uma ou mais das seguintes classes de compostos: fenois, ácidos aromáticos e alifáticos, cetonas, aldeídos, hidrocarbonetos, álcoois, ésteres, éteres, furanos, furfurais, terpenos, policíclicos, oligo- e polímeros de cada uma das classes acima mencionadas, asfaltenos, pré-asfaltenos e ceras.

[00247] Um bioproduto de carvão (carvão equivalente PCI aumentado) produzido de acordo com os métodos da invenção pode compreender, por exemplo, uma mistura de carbono amorfo e grafítico com grupos terminais parcialmente oxigenados, originando também

grupos carbóxi e alcóxi de superfície como carbonila e ésteres.

[00248] Os bioprodutos produzidos de acordo com os métodos da presente invenção podem compreender um ou mais biocombustíveis (por exemplo, bio-óleos, produtos de carvão, produtos gasosos) e produtos químicos (por exemplo, produtos químicos de plataforma, ácidos orgânicos, furânicos, furfural, hidroximetilfurfural, levoglucosano, sorbitol, formaldeído, acetaldeído).

[00249] Os bioprodutos produzidos de acordo com os métodos da presente invenção podem ser limpos e/ou separados em componentes individuais utilizando técnicas convencionais conhecidas na técnica.

[00250] Por exemplo, as fases sólidas e líquidas de produtos de biocombustível (por exemplo, a partir da conversão de carvão) podem ser filtradas através de uma prensa de filtro de pressão, ou filtro de tambor de vácuo rotativo numa primeira fase de separação de sólido e líquido. O produto sólido obtido pode incluir um carvão de alto teor de carbono com óleos ligados. Em certas modalidades, o óleo pode ser separado do carvão, por exemplo, por destilação térmica ou por extração com solvente. O produto líquido obtido pode conter uma baixa percentagem de óleos leves, que podem ser concentrados e recuperados através de um evaporador.

[00251] Os bioprodutos produzidos de acordo com os métodos da presente invenção podem ser utilizados em qualquer número de aplicações. Por exemplo, os biocombustíveis podem ser misturados com outros combustíveis, incluindo, por exemplo, etanol, diesel e semelhantes. Adicionalmente ou alternativamente, os biocombustíveis podem ser transformados em produtos combustíveis mais elevados. Adicionalmente ou alternativamente, os biocombustíveis podem ser utilizados diretamente, por exemplo, como produtos petrolíferos e semelhantes.

[00252] Referindo-se à figura 2A, um moinho de polpa integrado e

um sistema de conversão termoquímica de acordo com uma modalidade da invenção é mostrado geralmente em 1. Sistema 1 pode ser considerado como uma combinação de vários subsistemas, incluindo um subsistema de manuseamento de madeira, um subsistema de digestores, um subsistema de instalações de branqueamento, um subsistema de recuperação de produtos químicos, um subsistema de conversão termoquímica e um subsistema de tratamento de águas residuais.

[00253] O subsistema digestor é responsável pela digestão química de materiais lignocelulósicos com licor branco cáustico sob pressão e temperatura para produzir polpa de madeira constituída por fibras de celulose quase puras. Os líquidos combinados a seguir à digestão, conhecidos como licor negro, contêm fragmentos de lignina, carboidratos a partir da degradação de celulose e hemiceluloses, extractivos incluindo resina hidrolisada e ácidos graxos, sulfato de sódio e outros materiais inorgânicos. Para os objetivos desta divulgação, etapas de lavagem subsequentes e equipamento para o mesmo são considerados como fazendo parte do subsistema digestor.

[00254] A polpa gerada no subsistema digestor é transportada para o subsistema da planta de branqueamento onde o processamento químico adicional com dióxido de cloro, hidróxido de sódio e peróxido é realizado na polpa para remover a lignina residual e cromóforos para aumentar seu brilho. Os efluentes da instalação de branqueamento podem ser transportados para um subsistema de tratamento de águas residuais. Como o efluente da planta de branqueamento é uma fonte de matéria orgânica, pode ser desejável transportar o efluente da planta de branqueamento para um subsistema de conversão termoquímica como descrito mais adiante. No entanto, a presença de cloretos corrosivos no efluente da planta de branqueamento torna isso improvável.

[00255] O licor negro do subsistema digestor é transportado para o

subsistema de recuperação química no qual os condensados são recuperados do licor negro, o licor negro é queimado para gerar vapor de alta pressão para utilização noutro local do moinho e o licor branco é regenerado para reintrodução no digestor para mais polpação.

[00256] Os licores de polpação do subsistema digestor ou do subsistema de recuperação química podem também ser transportados para o subsistema de conversão termoquímica para utilização na produção de bioproductos. O sistema de conversão termoquímica também pode receber efluentes do subsistema de instalações de branqueamento. Condensados e vapor produzidos pelo sistema de conversão termoquímica também podem ser redirecionados para qualquer um dos subsistemas acima mencionados.

Subsistema Digestor

[00257] Voltando à figura 2, material lignocelulósico é introduzido no sistema 1 como, por exemplo, madeira 3. Madeira 3 é transportada para um descascador 4 onde é descascada. Madeira descascada 6 é transportada para um estilhaçador de madeira 8, enquanto a casca 10 é transportada para uma caldeira de combustível de lascas de madeira 12. Uma porção de casca 10 pode também ser transportada para o tanque de mistura 76 do subsistema de conversão termoquímica. Lascas de madeira 18 produzidas por estilhaçadora de madeira 8 podem ser transportadas para um compartimento de lascas 20, enquanto as partículas finas de lascas 19 são transportadas para a caldeira de combustível de lascas de madeira 12. Caldeira de combustível de lascas de madeira 12 gera vapor de alta pressão 28 que é alimentado às turbinas, por exemplo turbina 16, para reduzir a pressão do vapor para utilização noutros locais do moinho e/ou do subsistema de conversão termoquímica, e também gerar eletricidade para utilização noutros locais do moinho e/ou do subsistema de conversão termoquímica. Por exemplo, isto, o vapor pode ser dirigido para os digestores, evaporado-

res e concentradores, secadores de polpa e seções de secador de máquina de papel, e/ou subsistema de conversão termoquímica para aquecimento quando necessário.

[00258] Do compartimento de lascas **20**, lascas de madeira **18** podem ser transportadas para o digestor kraft **24** onde são misturadas com licor branco cáustico **26** e cozidas a alta temperatura e pressão (utilizando, por exemplo, vapor proveniente da turbina **16**) para produzir celulose não deslignificada e licores negros. Licores negros quentes e pressurizados **33** são removidos do digestor **24** e transportados para um tanque de flash **34**. A polpa cozida, por outro lado, é transportada para um tanque de sopro **50** onde a pressão é reduzida à pressão atmosférica para liberar vapor e voláteis. Voláteis **51** do tanque de sopro **50** são condensados e transportados para um decantador de terebintina **38**.

[00259] A mistura de licores negros despressurizados **33** é exposta à pressão atmosférica no tanque de **34**, liberando vapor, compostos de Enxofre Reduzido Total (TRS), metanol e terebintina. Os voláteis passam através de um condensador e são então transportados para decantador de terebintina **38**, onde a terebintina **46** pode ser recuperada como condensados de excesso e sujos **47** pode ser recuperado como subfluxo. Terebintina **46** pode ser transportada fora do local ou utilizada como combustível dentro do moinho de polpa. Alternativamente, a terebintina **46** pode ser transportada para o tanque de mistura **76** para ser usada como matéria-prima de matéria orgânica para conversão termoquímica em um bioproduto.

[00260] Condensados sujos **47** são transportados para um separador para remover TRS, que são tipicamente queimados dentro do moinho. A corrente aquosa resultante inclui tipicamente produtos orgânicos tais como metanol, e assim pode ser dirigida do separador para o tanque de mistura **76** como fonte de água e matéria orgânica. Alterna-

tivamente, uma porção dos condensados sujos **47** pode ser transportada para tanque de mistura **76** como fonte de água e matéria orgânica. Uma vantagem da utilização de condensados sujos no subsistema de conversão termoquímica é que pode reduzir a quantidade de TRS gerada no moinho de polpa que deve ser processada e, assim, a capacidade livre para tratar as quantidades significativas de TRS produzidas no subsistema de conversão termoquímica.

[00261] Licor negro fraco **40** é recuperado do tanque de flash **34** e transportado para tanque de armazenamento de licor negro fraco **42**. Alternativamente, o licor negro fraco **40** pode ser transportado para o tanque de mistura **76**. Transportar pelo menos uma porção do licor negro fraco diretamente para o subsistema de conversão termoquímica em vez de para o evaporador irá reduzir a carga no subsistema de recuperação química da fábrica de pasta e pode assim aumentar a quantidade de lascas de madeira **18** que pode ser feita em polpa no digestor **24**. Para cada 1% de sólidos de licor negro desviados do subsistema de recuperação química, pode-se fabricar por dia uma tonelada extra de pasta totalmente branqueada. No tanque de armazenamento de licor negro fraco **42**, resina de sabão **48** pode ser desnataada a partir do licor negro fraco **40** e transformada em óleo de soja e / ou transportado para tanque de mistura **76**. Alternativamente, resina de sabão **48** pode escorrer de armazenamento de licor negro fraco e transportada diretamente para tanque de mistura **76**. Transportando a resina de sabão desnataada diretamente do armazenamento de licor negro fraco para o tanque de mistura **76** reduziria o custo de processar a resina de sabão para a resina para envio.

[00262] A polpa cozida recuperada do digestor, também referida como polpa marrom, é transportada a partir do tanque de sopro **50** à máquina de nós **52** onde nós não digeridos **53** são triados a partir da polpa marrom e transportados para caldeira de combustível de lascas

de madeira **12**. Alternativamente, nós **53** podem ser transportados para o tanque de mistura **76** do subsistema de conversão termoquímica para utilização como matéria-prima de matéria orgânica.

[00263] A polpa marrom desnotada é transportada a partir da máquina de nós **52** para lavadoras de polpa marrom **54** onde o licor negro residual é separado da fibra de celulose por lavagem com água. Um especialista na técnica entenderá que um moinho de polpa terá tipicamente várias lavadoras de polpa marrom dispostas em série, com água de lavagem a mover-se em contracorrente para a direção em que a polpa se move através das lavadoras. Uma porção do filtrado da lavadora de polpa marrom **32**, que inclui uma mistura de água de lavagem e licores negros retirados da polpa marrom, é tipicamente transportada a partir de lavadoras de polpa marrom **54** para o digestor **24** para misturar com os licores de cozimento, lavar a polpa e remover o licor negro a alta temperatura e pressão. Alternativamente, a outra porção ou a totalidade do filtrado de polpa marrom **32** pode ser direcionado para o tanque de armazenamento de licor negro fraco **42**, e/ou ao subsistema de conversão termoquímica (por exemplo, tanque de mistura **76**).

[00264] A partir das lavadoras de polpa marrom **54**, polpa marrom é transportada para sala de triagem **58** onde podem ser removidos os pedaços, as partículas finas, a sujeira e outros detritos (coletivamente, "partículas finas" **59**) e transportados para caldeira de combustível de lascas de madeira **12** ou tanque de mistura **76**. A polpa marrom triada é então transportada para deslignificação com oxigênio **60** para remover a lignina residual. A polpa diluída em oxigênio é então transportada para as lavadoras pós-oxigênio **62** para lavagem adicional. Um versando na técnica compreenderá novamente que várias lavadoras de pós-oxigênio podem ser dispostas em série com água de lavagem que se desloca em contracorrente para a direção em que a polpa se move

através das lavadoras. Água de lavagem **64** é tipicamente introduzida no subsistema de digestor em lavadoras de pós-oxigênio **62**. Água de lavagem de polpa marrom **56** é transportada a partir de lavadoras de pós-oxigênio **62** à lavadoras de polpa marrom **54**. Uma porção de água da lavagem da polpa marrom **56** também pode ser transportada para a sala de triagem **58** antes de ser re-dirigida para lavadoras de polpa marrom **54**. Alternativamente, água de lavagem de polpa marrom **56** pode ser transportada para tanque de mistura **76** do subsistema de conversão termoquímica.

Subsistema de Planta de Branqueamento

[00265] Da sala de triagem **58** ou as lavadoras de pós-oxigênio **62**, polpa marrom ou polpa deslignificada com oxigênio triadas **65** é levada para a planta de branqueamento **66** para mais deslignificação e brilho. Os agentes de branqueamento, incluindo dióxido de cloro, ozônio, peróxido e outros cáusticos são fornecidos para a instalação de branqueamento **66** para branqueamento da polpa marrom ou deslignificada com oxigênio **65**. Por exemplo, o dióxido de cloro **68** pode ser produzido por uma planta de clorato de sódio **70** e transportado para a planta de branqueamento **66**. Hidrogênio **69** produzido como um subproduto do processo de produção de clorato de sódio pode ser transportado da planta de clorato de sódio **70** de hidrotratamento **87** do subsistema de conversão termoquímica para uso em rachadura de bioproduto.

[00266] A polpa sai da unidade de branqueamento como polpa de mercado branqueada **72**. Efluente da planta de branqueamento **74**, que inclui cáusticos, moléculas orgânicas e cloreto, pode ser encaminhado para o subsistema de tratamento de águas residuais.

Subsistema de Recuperação Química

[00267] A partir do tanque de armazenamento de licor negro fraco **42**, licor negro fraco **44** pode ser transportado para o subsistema de

conversão termoquímica (por exemplo, tanque de mistura **76**) para utilização como fonte de catalisador e/ou matéria orgânica. Caso contrário, licor negro fraco **44** é transportado para evaporadores de efeito múltiplo **90** onde é concentrado. Durante este processo de concentração, o licor negro parcialmente concentrado (a uma concentração de sólidos entre 25 e 40%) é dirigido para um tanque de evaporação de desnatação em que a resina de sabão **91** sobe para a superfície do licor onde é desnatatado e depois processada para resina e/ou transportada para tanque de mistura **76**. Novamente, o transporte de resina de sabão desnatatada diretamente a partir de evaporadores **90** para tanque de mistura **76** iria reduzir o custo de processamento da resina de sabão para a envio. Uma porção do licor negro desnatatado parcialmente concentrado pode também ser transportada para o tanque de mistura **76** para utilização como catalisador e matéria orgânica.

[00268] De evaporadores **90**, licor negro forte **98** é transportado para o concentrador **100** onde o licor negro é adicionalmente concentrado para licor negro pesado **102** que é transportado para caldeira de recuperação **104**. Uma porção de licor negro forte **98** pode também ser transportada para o tanque de mistura **76** para utilização como fonte de catalisadores e matéria orgânica. Da mesma forma, uma porção de licor negro pesado **102** pode ser transportada para tanque de mistura **76**.

[00269] Evaporadores de efeito múltiplo **90** também produzem vários fluxos de condensado incluindo condensados limpos **92**, condensados sujos **94**e condensados combinados **96**. Condensados limpos **92** são tipicamente transportados para polidores ou para lavadoras de pós-oxigênio **62**, ou para arrefecer outras correntes (e assim se aquecer). Condensados combinados **96** podem ser transportados para lavadoras de pós-oxigênio **62**. Condensados sujos **94** podem ser transportados para um extrator antes de serem reutilizados e/ou esgotados.

No entanto, qualquer uma das correntes de condensados **92**, **94** e **96** pode ser transportada para o tanque de mistura **76**.

[00270] Em um sistema exemplificativo de evaporadores de efeito múltiplo, é possível receber licor negro fraco (por exemplo a 19% de sólidos em peso a 91°C) nos evaporadores a uma taxa de 1.215 quilos de sólidos por minuto. Para aquecimento, o vapor (por exemplo, 550 kPa a 156°C) pode ser recebido pelos evaporadores a uma taxa de 75.100 kg/h. O vapor de separação (por exemplo, 550 kPa a 156°C) pode ser recebido pelos evaporadores a uma taxa de 4.100 kg/h. A água de arrefecimento (por exemplo, a 15°C) para os condensadores pode ser recebida pelos evaporadores a uma taxa de 27.000 kg/min). No total, os evaporadores podem processar 1750 toneladas (3,85 milhões de libras) de sólidos de licor negro por dia. Como saídas, os evaporadores podem produzir licor negro forte (por exemplo, a 19% de sólidos por peso a 91°C) a uma taxa de 1.215 kg de sólidos por minuto. Os condensados limpos (por exemplo, a 143°C) podem ser produzidos a cerca de 1.250 kg/min para transporte, por exemplo, para polimento. Condensados sujos (por exemplo a 79°C) podem ser produzidos a cerca de 1.875 kg/min para transporte para, por exemplo, polimento. Os condensados combinados (por exemplo a 83°C) podem ser produzidos a cerca de 2.670 kg/min para transporte em lavadoras de polpa marrom (por exemplo, 2.120 kg/min) ou esgotos (por exemplo, 520 kg/min). A água aquecida dos condensadores (por exemplo, 37°C) pode ser produzida a cerca de 27.000 kg/min e transportada para um tanque de água quente.

[00271] A porção de licor negro pesado **102** que é transportado para caldeira de recuperação **104** é queimada para recuperar produtos químicos inorgânicos para reutilização no processo de polpação. A maior concentração de sólidos no licor negro pesado **102** (entre cerca de 65% e 80% de sólidos por peso) aumenta a eficiência energética e

química do ciclo de recuperação. Fundido **108** produzido na caldeira de recuperação é transportado para tanque de dissolução **112** onde é dissolvido em uma água de processo conhecida como "lavagem fraca" para produzir "licor verde". Caldeira de recuperação **104** também gera vapor de alta pressão pode ser alimentado à turbina **16**. Cinza volante **110** pode ser transportada do precipitador **106** de volta para a caldeira de recuperação **104** para aumentar o sódio e enxofre em recuperação. Alternativamente, a cinza volante pode ser transportada para o concentrador **100** para misturar com o licor negro forte **98**, e/ou ao subsistema de conversão termoquímica para uso como fonte de matéria orgânica.

[00272] Licor verde **114** é transportado a partir do tanque de dissolução **112** clarificador de licor verde **116**. Licor verde clarificado **118** é geralmente transportado para os causticadores **120** onde é misturado com óxido de cálcio (isto é, cal) para produzir licor branco. Licor branco **123** é então transportado para clarificador de licor branco **122**. Álcool branco clarificado **26a** é levado ao digestor **24** para uso em polpação. Alternativamente, licor branco **26a** pode ser transportado para o tanque de mistura **76** para utilização como uma fonte de catalisador.

[00273] Lama residual de cal **124** é transportada a partir de clarificador de licor branco **122** para a lavadora de lama de cal **126**, que pode tipicamente ser um clarificador. A lama de cal lavada é transportada para um filtro de pré-revestimento de lama de cal (LMPC) **128** enquanto a lavagem fraca **125** é transportada a partir da lavadora de lama de cal **126** ao tanque de dissolução **112** para misturar com fundido **108**. O bolo de cal é então transportado a partir do filtro LMPC **128** para estufa de cal **130**, enquanto a lavagem fraca **127** é transportada do filtro LMPC **128** ao tanque de dissolução **112**. A lama de cal é queimada no forno de cal **130** para produzir cal de requeima **134**, que é transmitida aos causticantes **120** para recaustização de licor verde **118** em licor

branco **26a**.

Subsistema de Conversão Termoquímica

[00274] Com referência agora ao subsistema de conversão termoquímica, uma matéria-prima de matéria orgânica pode ser recebida com água e uma fonte de catalisador no tanque de mistura **76** para produzir uma mistura de reação.

[00275] A matéria-prima de matéria orgânica pode incluir um ou mais de licor negro fraco **44**, licor negro forte **98**, licor negro pesado **102**, resina de sabão **91**, resina, condensados sujos **92**, condensados limpos **96**, condensados combinados **94**, efluente da planta de branqueamento **74**, filtrado de lavadora de polpa marrom **32**, casca **10**, nós **53**, partículas finas **59**, lascas de madeira **18**, combustível de lascas de madeira **19**, serragem e farinha de madeira moída. Materiais lignocelulósicos maiores, tais como nós, lascas de madeira, casca, combustível de lascas de madeira, partículas finas e outros rejeitos de triagem podem necessitar serem triturados antes da introdução no tanque de mistura **76**. Uma diretriz geral é que até uma inclusão de partículas de 6 mm de diâmetro atualmente pode fornecer o tamanho máximo ideal para aplicações comerciais de Cat-HTR. No entanto, podem ser utilizadas partículas com dimensões maiores (por exemplo, até às dimensões das lascas de madeira típicas), desde que a mistura de reação possa ser bombeada como uma suspensão. Outras etapas de pré-tratamento da matéria orgânica, tais como o pré-tratamento hidrotermal de baixa temperatura (macio), podem aumentar a quantidade de sólidos que podem ser bombeados como suspensões.

[00276] O catalisador pode ser fornecido a partir de uma ou mais fontes de licores de polpação no moinho de polpa, incluindo licor negro fraco **44**, licor branco **26a**, licor verde **118**, licor negro forte **98**, licor negro pesado **102**, resina de sabão **91**, resina, filtrado de lavagem de polpa marrom **32**, água de lavagem de polpa marrom **56**, e soda cáus-

tica comprada.

[00277] A água pode ser fornecida por um ou mais de água de moinho, licor negro fraco **44**, licor branco **26a**, licor verde **118**, licor negro forte **98**, licor negro pesado **102**, resina de sabão **91**, resina, condensados sujos **92**, condensados limpos **96**, condensados combinados **94**, filtrado de lavagem de polpa marrom **32**, condensados de extrator e condensados de digestor. Efluente da planta de branqueamento **74** pode também ser uma fonte possível de água, dependendo do teor de cloro e cloreto.

[00278] Os componentes da mistura de reação podem ser misturados num tanque de mistura **76** por técnicas convencionais de manuseamento de sólidos a granel (por exemplo, células de carga para monitorizar a massa de sacos de carga com biomassa). Para avaliar a quantidade de solvente ou de água a ser adicionada para dar uma consistência de mistura de reação bombeável, o teor em água da lignocelulose (por exemplo, combustível de lascas de madeira, lascas, nós e partículas finas) pode ser determinado por amostragem periódica fora de linha ou possivelmente por meios em linhas.

[00279] Alternativamente, fazendo referência à Figura 2B, os componentes da mistura de reação diferentes dos licores de polpação podem ser pré-misturados num tanque de pré-mistura **162** e transportados sob demanda para um tanque de mistura **76** a combinar com licores de polpação.

[00280] Mistura de reação **77** é transportada para o reator **78** onde é pré-aquecida e depois tratada a uma temperatura e pressão de reação adequadas para a conversão de toda ou uma parte da matéria orgânica na mistura de reação para uma mistura de produtos compreendendo um bioproduto e água. Com referência à Figura 2B, a mistura de reação **77** pode ser transportada para um tanque de alimentação **164** antes de ser transportado para o próprio recipiente do reator **78**.

No tanque de alimentação **164**, a mistura de reação pode ser suplementada com água separada e bio óleos condensados produzidos no processo de conversão termoquímica e reciclados para o tanque de alimentação **164**.

[00281] Fazendo ainda referência à Figura 2B, a mistura de reação **77** introduzida no reator **78** pode ser inicialmente pressurizada no módulo de pressurização **78a** a uma pressão de cerca de 15 MPa (150 bar) a cerca de 30 MPa (300 bar), talvez de cerca de 15 MPa (150 bar) a cerca de 30 MPa (300 bar), ou de cerca de 18 MPa (180 bar) a cerca de 25 MPa (250 bar). A mistura de reação pressurizada pode então ser transportada para o preaquecedor **50b** onde é pré-aquecida a uma temperatura de cerca de 150 a cerca de 250°C.

[00282] A mistura de reação é então transportada através de um permutador de calor **50c** operando fora do vapor transportado diretamente da caldeira de combustível de lascas de madeira **12**, caldeira de recuperação **104**, ou vapor **30** a partir de turbina **16**, pelo que é aquecida até uma temperatura de reação final de cerca de 250 a cerca de 400°C, ou de cerca de 280 a cerca de 350°C, ou de cerca de 300 a cerca de 350°C, ou de cerca de 280 a cerca de 320°C Alternativamente, o vapor supercrítico pode ser injetado diretamente na mistura de reação imediatamente antes do reator, de modo a levar a mistura de reação a uma temperatura de reação final. Isto exigiria que o vapor supercrítico ficasse a uma pressão mais elevada do que a mistura de reação e pode requerer uma unidade de caldeira supercrítica.

[00283] Na figura **2A**, o licor negro é adicionado à mistura de reação no tanque de mistura **76**. Entretanto, catalisador homogêneo (para o qual os componentes do líquido kraft inorgânico substituem parcialmente ou totalmente) é preferencialmente adicionado após a mistura de reação ter sido elevada à temperatura de reação e pressão. Uma bomba de dosagem pode ser usada para injetar solução cáustica após

vapor supercrítico ter sido adicionado à mistura de reação. Em conformidade, fazendo referência à Figura 2B, licores de polpação (incluindo licor negro fraco **44**, licor branco **26a**, licor verde **118**, licor negro forte **98**, licor negro pesado **102**, resina de sabão **91**, resina, lavagem de polpa marrom **32**, água de lavagem de polpa marrom **56**, e soda cáustica comprada, ou qualquer combinação destes, colectivamente identificados como licores de polpação **170**) poderia também ser transportado para a mistura de reação imediatamente antes de entrar nos recipientes do reator **78d**, por exemplo por injeção utilizando uma bomba de dosagem **172**. Isto pode fornecer a vantagem de que os tanques de mistura não necessitam de entrar em contato com os licores cáusticos corrosivos e podem ser feitos de materiais mais baratos. Os fluxos de alimentação podem ser mantidos constantes e as flutuações nos fluxos de licor compensados pela adição de cáustico fresco a partir de uma fonte de tanque secundária. Alternativamente, o fluxo da mistura de reação pode ser variada para compensar variações nos fluxos de licor.

[00284] O fluxo de matéria orgânica na mistura de reação e outros líquidos pode ser medido por meio de sensores/controladores de fluxo de massa conhecidos na indústria (por exemplo, sensores de fluxo de massa de Coriolis para suspensões de biomassa), que fornecem a densidade efetiva de uma suspensão a partir da qual um carregamento de sólidos pode ser previsto.

[00285] Após um período de retenção nos recipientes de reator **78d**, por exemplo cerca de 20 a cerca de 30 minutos, a mistura de produto **79** produzida no reator **78** é então transportada para o despressurizador **80**. Vapor sujo **81** do despressurizador **80** pode ser transportado para o reator **78**, por exemplo preaquecedor **50b** para utilização no pré-aquecimento da mistura de reação **77** recebida no reator. Vapor sujo **81** pode estar a uma pressão de cerca de 0,5 MPa (5 bar) a cerca

de 5 MPa (50 bar), e de preferência cerca de 1,5 MPa (15 bar) a cerca de 3,5 MPa (35 bar). Numa modalidade particular, o vapor 81 será de cerca de 2 MPa (20 bar) a cerca de 212°C O vapor sujo também contém gases não condensáveis. Uma mistura de óleos leves e outros produtos químicos, água e gases não-condensáveis **99** pode ser transportada para um separador **166**. Óleos leves **99a** do separador **166** pode ser transportado para hidrotratador **87**, enquanto que os gases não condensáveis **99b** e outros vapores podem ser devolvidos à usina de polpa para queimar numa caldeira de recuperação **104**, caldeira de combustível de lascas de madeira **12**, ou um incinerador adicional.

[00286] Uma mistura de bioproductos e condensados **83** é transportada a partir do despressurizador **80** ao separador **82**. Água e condensados **85** podem ser separados de produtos biológicos e transportados de volta para tanque de mistura **76** como fonte de água, enquanto que os bioproductos combinados **83a** e **83b** podem ser transportados para o evaporador **84** e depois para o destilador **86**, respectivamente. Uma parcela do bioproduto combinado **83b** pode ser devolvido ao tanque de mistura **76**, ou tanque de alimentação **164** como ilustrado na Figura **2B**, para combinar na mistura de reação. Bioproduto combinado **83b** recebido no destilador **86** são separados por destilação numa fração pesada de bio-óleo **83c** e uma fração destilada de bio-óleos **83d**. O destilador **86** pode ser aquecido por vapor residual **30c** do permutador de calor **78c**. Fração de bio-óleo pesado **83c** é transportado para o coque **88**.

[00287] Água e condensados **85** contêm, entre outros componentes, compostos orgânicos dissolvidos tais como alquil fenois e alquilcateois, cetonas, álcoois, especialmente metanol e etanol, e compostos de organossulfureto. Esta água, assim como os condensados sujos 81, também contém compostos inorgânicos principalmente sais de só-

dio com anions contendo enxofre de estado de oxidação mal definido e carboxilatos de ácido carbônico, fórmico, succínico, metilsuccínico, acético, glicólico e láctico. A água não pode ser reciclada infinitamente dentro do subsistema de conversão termoquímica porque os componentes inorgânicos irão acumular e a atividade catalítica será diminuída. Além disso, a biomassa de entrada contém água e, portanto, há um influxo líquido de água. Por conseguinte, a água deve ser descarregada do subsistema de conversão termoquímica.

[00288] A água pode ser transportada do subsistema de conversão termoquímica para o moinho de polpa para a recuperação de componentes inorgânicos para o processo de polpação, bem como orgânicos para a produção de calor na caldeira de recuperação. A água pode ser transportada para o moinho de polpa após tratamento biológico prévio de orgânicos, adsorção de produtos orgânicos e recuperação para adição à corrente de produto de biocrude, ou adsorção de produtos orgânicos seguida pelo processamento do adsorvato (por exemplo, filtros de cartucho de celulose) no recipiente do reator.

[00289] Para minimizar o tratamento de água necessário, é desejável ter apenas a quantidade mínima de água no reator para permitir reações hidrotérmicas. Uma opção é utilizar o óleo como meio de mistura de reação adicional. O óleo pode ser óleo reciclado, e os caminhos de reciclagem de óleo em potencial são **2B**, mas também pode ser óleo de outras fontes, como resina, ou mesmo óleos vegetais.

[00290] Referindo novamente as Figuras 2A e 2B, a fração de bio-óleos destilados **83d** pode ser transportada do destilador **86** para hidrotratamento **87** para rachar para produzir líquidos de hidrocarbonetos **83f**. Uma porção de fração de bio-óleos destilados **83d** pode ser devolvida ao tanque de mistura **76**, ou tanque de alimentação **164** como ilustrado na Figura **2B**, para combinar na mistura de reação. Fração de óleos pesados **83c** podem ser transportados do destilador **86**

de coque **88**. Bioprodutos **83e** de coque **88** podem ser transportados para hidrotratador **87**, enquanto o biocoque **89** de coque **88** pode ser transportado para a caldeira de **12** ou caldeira de recuperação **104**. Uma parte dos bioprodutos **83e** pode ser devolvido ao tanque de mistura **76**, ou tanque de alimentação **164** como ilustrado na Figura **2B**, para combinar na mistura de reação.

Exemplos

[00291] A invenção será agora descrita com referência a exemplos específicos, que não devem ser interpretados como de qualquer forma limitativos.

[00292] Nos Exemplos seguintes, o processo de conversão termoquímica utilizado é também referido como "Cat-HTR".

Exemplo 1 – Materiais e Métodos

[00293] Pinho Radiata australiano foi executado com licor negro para estabelecer a ação catalítica do licor negro e temperaturas de funcionamento adequadas. Do mesmo modo, ensaios com combustível de lascas de madeira foram executados alternadamente usando hidróxido de sódio e depois com licor negro. Finalmente, as matérias-primas misturadas contendo combustível de lascas de madeira, lasca de madeira SPF e lodo de papel foram processados com licor negro.

[00294] Ensaios pré-processamento foram realizados sobre as matérias-primas para prepará-las para as especificações da planta piloto pequena (SPP). A moagem a seco das matérias-primas, seguida do processamento Cat-HTR na pequena planta piloto, levou à produção bem-sucedida de biocrude (bio-óleo) matérias-primas, em particular a partir de uma mistura de combustível de lascas de madeira, lasca de madeira SPF, lodo e licor negro.

[00295] Os biocrudes resultantes tinham valores caloríficos brutos (GCV) numa base livre de cinzas secas na gama de 33-36 MJ/kg. Para comparação, o combustível diesel tem um GCV (ou conteúdo energé-

tico) de cerca de 45 MJ/kg e madeira seca não processada cerca de 18-21 MJ/kg. A Licella demonstrou que os biocrudes brutos destilados da farinha de madeira de pinho Radiata com conteúdos energéticos iniciais nesta gama podem ser hidroprocessados com sucesso para dar hidrocarbonetos compatíveis com as correntes de refinaria numa fase avançada de processamento para combustíveis acabados. Foi confirmado nos ensaios que os componentes alcalinos inorgânicos de licor negro são capazes de substituir os catalisadores alcalinos tipicamente utilizados por Licella para produzir biocrudes de alta densidade de energia. Isto é, assim como o fornecimento de biomassa em fase líquida aos reatores, o licor negro pode evitar a necessidade de adicionar catalisadores alcalinos adicionais no processo Cat-HTR. A maior proporção de licor negro utilizado no ensaio foi de aproximadamente 1 parte de matéria-prima de madeira seca a 0,65 partes de licor negro (análise de acordo com a tabela 4). O nível mais elevado de licor negro utilizado foi determinado neste caso pelo nível de enxofre compatível com os materiais de construção do SPP e os níveis esperados de sulfureto de hidrogênio no gás de produção, consistentes com a operação segura da planta.

Sumário dos Ensaios de Matéria-prima

Preparação da Matéria-prima

[00296] As matérias-primas utilizadas foram: lasca de madeira SPF (lasca de madeira de abeto-branco); combustível de lascas de madeira (resíduo de madeira incluindo lascas de madeira, casca e semelhantes); lodos de papel; e licor negro.

[00297] Obteve-se aproximadamente 100 kg, numa base seca, de cada matéria-prima sólida. A maioria dos tipos de matéria-prima requer um certo grau de preparação antes do processamento. Materiais sólidos processados como suspensões em água ou outros solventes e o tamanho de partícula dos materiais sólidos é de um tamanho adequa-

do para a produção de uma suspensão que pode ser bombeada a alta pressão. A pequena planta piloto (SPP), devido aos seus pequenos orifícios de válvula de bomba, requer um maior grau de cominuição da matéria-prima do que uma instalação comercial. Para o SPP, especificamente, é preferível reduzir para o tamanho máximo de partícula até cerca de 150 micrões de diâmetro. Tanto a trituração úmida como a seca foram utilizadas, e a moagem a seco tem sido habitualmente utilizada para o tamanho de partícula menor que o necessário para o SPP.

Preparação de Matéria-Prima Sólida

[00298] Após as atividades de moagem úmida, a moagem a seco das cargas de madeira, combustível de lascas de madeira e de matérias-primas de lodo foi realizada por uma empresa contratada Aximill, utilizando moinhos de ar comprimido modificado, referência <http://www.aximill.com>. A matéria-prima é fornecida a aproximadamente 10% de umidade (contudo, toda a massa de matéria-prima neste relatório é citada numa base seca). O tamanho de partícula é reduzido para sub-130 micron, dados de distribuição de tamanho de partícula típicos estão disponíveis mediante pedido (contudo, esta matéria-prima é peculiar aos requisitos do SPP e é improvável que seja de interesse em testes subsequentes em larga escala). A análise de matéria-prima testada é apresentada abaixo, incluindo as análises de constituintes próximos, finais e de cinzas na seção de análise de matéria-prima deste documento.

Preparação de licor preto para Cat-HTR

[00299] Conforme é recebido licor negro (por **Tabela 4**) é diluído a 100% com água em volume. A mistura diluída foi filtrada através de uma peneira de 250 micrões para remover partículas de tamanho grande e contaminantes, tais como lascas de plástico e madeira etc. para ser compatível com as especificações da bomba na planta piloto

pequena. A quantidade de material removido foi uma fração insignificante da amostra global. O licor negro diluído filtrado foi então utilizado como um licor de reserva para adição a vários níveis a outras matérias-primas para Cat-HTR. Este licor de reserva é referido como "licor negro de reserva".

Sumário de execução

[00300] Uma descrição detalhada de execuções individuais é fornecida no Exemplo 2. **Tabela 3** abaixo apresenta um resumo de todas as experiências realizadas no decorrer deste estudo, independentemente do resultado.

Tabela 2: Propriedades do Licor Negro de Reserva

As propriedades deste licor negro são		SG de licor negro de reserva 1,14	(mistura diluída) kg/L
1kg de Licor Negro de Reserva Con- tém:	0,439	L de licor negro (por Tabela 4)	
1kg de Licor Negro de Reserva Con- tém:	0,561	kg de licor negro (por Tabela 4)	

Tabela 3: Sumário de condições de execução

ID de execu- ção No.	Matéria- prima	Catalizador Lí- quido	Sumário	Resultado
20140521	Pinho de ra- diata 8% Li- cella * nota 1	1 kg de licor ne- gro de reserva por kg de ma- deira seca	Teste bem su- cedido em pinho radiata seco e licor negro	Bem suce- dido
20140523	Pinho de ra- diata 8% Li- cella * nota 1	1,3 kg de licor negro de reser- va por kg de madeira seca	Ensaio bem su- cedido no pinho radiata de solo seco e uma maior concen- tração de licor negro	Bem suce- dido
20140716	7,8% de combustível de lascas de	12% de hidróxi- do de sódio	Ensaio bem su- cedido na sus- pensão de	Bem suce- dido

	madeira		combustível de lascas de madeira de solo seco.	
20140724	8% de combustível de lascas de madeira	1,3 kg de licor negro de reserva por kg de madeira seca	Ensaio bem sucedido na suspensão de lascas de madeira de solo seco.	Bem sucedido
20140731	6,4% de combustível de lascas de madeira, 1,44% de madeira, 0,16% de lodo	1,3 kg de licor negro de reserva por kg de mistura seca	Ensaio bem sucedido em suspensão de componente misto seco.	Bem sucedido
20140814	6,4% de combustível de lascas de madeira, 1,44% de madeira, 0,16% de lodo	1,3 kg de licor negro de reserva por kg de mistura seca	Ensaio bem sucedido em suspensão de componente misto seco.	Bem sucedido

Análise Química

-Métodos de Análise Proximal para Biocrude e matérias-primas.

[00301] Pesar e aquecer uma amostra num cadiño a 900°C, matéria volátil e carbono fixo são determinados de acordo com AS2434.2. As matérias voláteis e o carbono fixo são indicados apenas para matérias-primas.

[00302] A produção de matéria-prima sólida e a produção de cinzas de produtos petrolíferos é realizada de acordo com o método HRL 1.6. A amostra é mantida a 815°C num cadiño aberto até que o peso esteja estável.

[00303] Os resultados de uma análise aproximada são o teor de cinzas, matéria volátil e carbono fixo, que são determinados como percentagens da massa da amostra, em base seca. Os resultados permitem uma estimativa da "reatividade" das matérias-primas e da quantidade de "sólidos" esperada.

-Análise Final

[00304] A análise final é realizada pelo método de amostra HRL 1.4 num analisador CHN.

[00305] Análise final é uma divisão da amostra em seus elementos mais importantes - carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre e oxigênio. O teor de oxigênio é um indicador chave, uma vez que está inversamente correlacionado com o conteúdo energético da amostra. O processo Cat-HTR pode ser operado de forma a reter ou remover oxigênio de acordo com as condições operacionais. Dependendo das frações químicas alvo ou finalidade do biocrude, o oxigênio remanescente pode ser reduzido na fase de refinação por hidrogenação para obter a densidade de energia mais elevada; ou o oxigênio é mantido dentro do biocrude como uma matéria-prima química oxigenada contendo fenóis (para resinas e plastificantes e precursores químicos de produtos farmacêuticos). O hidrogênio e o carbono são os principais contribuintes para o conteúdo energético do biocrude. O enxofre é de interesse para a seleção de materiais na planta Cat-HTR, é um fator que influencia o custo de capital da planta Cat-HTR. O enxofre no biocrude pode ser removido, junto com oxigênio e nitrogênio em uma unidade de hidroprocessamento de uma refinaria ou um hidrotratador dedicado. Enxofre é medido pelo método HRL 1.14 em um ICP ou analisador de enxofre montado numa fornalha. Os níveis de enxofre no produto de óleo são medidos pelo método USEPA 5050. O valor calorífico bruto é um resultado direto da composição. Representa a energia disponível da combustão da amostra. O cloro é medido como altos níveis de cloro ou cloreto têm potencial para corroer aços da planta.

[00306] A composição de cinzas é uma medida de componentes inorgânicos presentes nas amostras, para a avaliação geral da qualidade da matéria-prima e do produto. Materiais lignocelulósicos incluindo licor negro contêm compostos inorgânicos, e alguns dos inorgâni-

cos insolúveis são esperados para serem transferidos para o produto biocrude. Antes da refinação adicional, por exemplo por hidroprocessamento, as cinzas devem ser removidas, uma vez que alguns componentes de cinzas são suscetíveis de afetar adversamente os catalisadores utilizados no hidroprocessamento. A destilação é a maneira mais comum de fazer isso, e uma diferença chave entre biocrude de Cat-HTR e biocrudes de pirólise de, por exemplo, rápida pirólise é que os biocrudes podem ser destilados, mas os óleos de pirólise não podem. Isso acontece porque óleos de pirólise tem altos conteúdos de oxigênio e baixa estabilidade. O teor de cinzas de biocrude pode ser removido por um processo de destilação na extremidade dianteira de uma refinaria. O teor de cinza é relatado como uma percentagem em base seca, a composição de cinzas tal como relatada neste documento pressupõe que os inorgânicos estão nas suas formas de óxido. Esta suposição pode significar que a soma da composição da cinza pode exceder 100% e alguns outros inorgânicos podem não ser contabilizados.

-Extração de Solvente

[00307] A extração com solvente é realizada numa quantidade medida do produto em fase aquosa utilizando éter dietílico para dissolver e separar os óleos recuperáveis da fase aquosa. Extração de éter produz resultados quantificando ambos os químicos extratos de éter e os resíduos de extração de éter.

[00308] Os produtos químicos extratos de éter são óleos que são frações mais leves, incluindo álcoois, cetonas, fenois e hidrocarbonetos de cadeia curta. Muitos dos fenois são usados nas indústrias de sabor e essência. A extração com solvente é utilizada como um método rápido de quantificação destes componentes orgânicos, que são potencialmente recuperáveis numa planta comercial, adicionando desse modo ao rendimento total de óleo e possivelmente representando

um fluxo de produto adicional de interesse para a indústria química fina.

[00309] O resíduo da extração inclui cinzas solúveis da matéria-prima, catalisador e compostos orgânicos solúveis em água (não solúveis em éter). O último grupo inclui ácidos glicólicos e láticos, utilizados respectivamente nas indústrias de cosméticos e biopolímeros. O catalisador pode ser regenerado, contudo, uma vez que é barata a escolha entre a regeneração do catalisador e o tratamento e eliminação da solução salina gerada é influenciada por fatores específicos do local. Também podem ser utilizados catalisadores à base de potássio, caso em que os resíduos de catalisador mais potássio adicional da biomassa podem encontrar aplicação como produtos fertilizantes.

-Método de Extração de Éter

- Pesar 100g de amostra.
- Acidificar ao pH em torno de 5, usando ácido sulfúrico.
- Adicionar 100 a 150 ml de éter.
- Agite não mexa.
- Assentar durante 10 minutos, observando a separação por densidade.
- Drenar a água do fundo.
- Verter o éter num balão de evaporação, pesado antes e depois da colheita de extratos de éter.
- O ciclo de extração de éter é realizado 3 vezes, na mesma água, usando éter fresco de cada vez.

[00310] Os resíduos são extraídos da água por secagem a 110°C por ar e coletando (pesando) os sólidos.

[00311] Existem alguns compostos solúveis em água derivados da madeira que não são avaliados por estes métodos, por exemplo álcoois de baixo peso molecular e cetonas tais como metanol, etanol e acetona. Estes compostos são conhecidos a partir da análise por NMR

de 1H e GC para estarem presentes em quantidades significativas de licores Cat-HTR quando o pinho Radiata é processado. Com base na quantificação de estudos anteriores sobre pinho Radiata, uma contribuição para o balanço de massa de 6% do material orgânico presente na matéria-prima foi incluída nos balanços de massa neste relatório.

-Análises da Água

[00312] Além da análise gravimétrica por extração com solvente descrita acima, as amostras de água foram analisadas por Envirolab Services para uma gama de parâmetros de qualidade da água.

Exemplo 2: Resultados

Tabela 4: Resultados da Análise de Matéria-prima

		Pinho Radiata	Abeto-branco	Combustível de lascas de madeira	Licor Negro
Análise Proximal	Umidade (% em peso ar)	5,7	43,8	60,0	53,9
	Cinza (% em peso db)	0,6	0,6	2,2	47,1
	Voláteis (% em peso db)	79,8	79,5	79,4	
	C. fixo (% em peso db)	19,7	19,9	23,5	
Análise Final	GCV (MJ/kg db)	20,8	18,6		
	GCV (MJ/kg daf)	21,0	18,7		
	Carbono (% em peso db)	52,3	52,1	52,9	37,5
	Hidrogênio (% em peso db)	6,2	6,3	6,0	1,7
	Nitrogênio (% em peso db)	0,06	0,21	0,25	<0,01
	Enxofre (% em peso db)	0,01	0,01	0,02	4,77
	Oxigênio (% em peso db)	40,8	40,8	38,7	3,2
	Cloro (%)				0,21
	Proporção Molar H/C	1,4			0,04

Constituintes de cinzas (% de óxido em cinzas)	<chem>SiO2</chem> (% em peso db)	2,3	1,1
	<chem>Al2O3</chem> (% em peso db)	1,1	0,62
	<chem>Fe2O3</chem> (% em peso db)	0,69	0,28
	<chem>TiO2</chem> (% em peso db)	0,04	0,02
	<chem>K2O</chem> (% em peso db)	16,3	7,6
	<chem>MgO</chem> (% em peso db)	7,9	3,2
	<chem>Na2O</chem> (% em peso db)	0,42	0,3
	<chem>CaO</chem> (% em peso db)	33,9	46,7
	<chem>SO3</chem> (% em peso db)	1,2	1
	<chem>P2O5</chem> (% em peso db)	2,2	2,5
	<chem>Mn3O4</chem> (% em peso db)	2,3	1,5
	<chem>SrO</chem> (% em peso db)	0,12	0,24
	<chem>BaO</chem> (% em peso db)	0,3	0,6
	<chem>ZnO</chem> (% em peso db)	0,28	0,42
	<chem>CuO</chem> (% em peso db)	0,2	0,06
	<chem>Cr2O3</chem> (% em peso db)	0,04	0
	<chem>Co3O4</chem> (% em peso db)	0	0
	<chem>NiO</chem> (% em peso db)	0,02	0
	<chem>V2O5</chem> (% em peso db)	0	0

Comparação de Matérias-primas

[00313] Utilizou-se farinha de madeira de pinheiro Radiata como matéria-prima de referência para a biomassa Cat-HTR. A lasca de madeira SPF é surpreendentemente bastante semelhante ao Pinho Radiata em termos de análises proximal e final. O combustível de las-

cas de madeira tem um conteúdo de cinzas mais elevado do que qualquer das matérias-primas anteriores, isto é provavelmente atribuível a níveis mais elevados de casca, agulhas e outros contaminantes. A cinza é dominada pelo cálcio, que é básico na maioria das condições, e pode ter um efeito catalítico no Cat-HTR. O lodo tem um alto teor de cinzas e a composição das cinzas é dominada pelo cálcio, o que pode ter um efeito catalítico no Cat-HTR. A matéria-prima mista utilizada nas duas últimas execuções listadas na Tabela 3 pode ser esperada ser dominada pelas propriedades de combustível de lascas de madeira e licor negro que compreendem a maior parte da alimentação.

[00314] Uma diferença sutil, mas potencialmente significativa, entre execuções com hidróxido de sódio como catalisador e com licor negro como catalisador é o ponto em que o catalisador é adicionado ao processo. No SPP, o catalisador de hidróxido de sódio é normalmente injetado a alta pressão, após o pré-aquecimento da suspensão de matéria-prima e a mistura com o vapor para aquecer a suspensão até à temperatura de reação. Em contraste, os ensaios de licor negro têm licor negro pré-misturado na suspensão no tanque de mistura de suspensão de pressão atmosférica. A mistura de suspensão e de licor negro passa através da bomba de alta pressão de pasta principal, através dos preaquecedores e através do ponto de injeção de vapor. Lá ele ganha sua temperatura final para a entrada nos reatores. Uma consequência da diferente abordagem de processamento é que as suspensões contendo o licor negro podem esperar que comecem a reagir mais cedo no processo Cat-HTR do que aquelas em que o catalisador é adicionado mais tarde.

Resultados dos Testes

[00315] **Tabelas 5 e 6** mostram um resumo de dados de Balanço de Massa e composições não condensáveis de gás.

[00316] Os equilíbrios de massa são fechados na medida em que

79-107% da massa de matéria-prima que entra no reator Cat-HTR durante um certo período de funcionamento em estado estacionário foi identificada nos produtos recolhidos a partir do tanque no qual foi capturado (conhecido como T4) ou a corrente de gás que sai do mesmo. A exceção é a execução de 07/24/14 (combustível de lascas de madeira mais licor negro) que foi muito mal fechado. Normalmente, com farinha de madeira de pinho radiata executamos esperamos que o Balanço de Massa para fechar na vizinhança de 85-100%. Deve notar-se que os equilíbrios de massa são apenas aproximados e se baseiam em um número de simplificações e aproximações, pelo fato de não ser possível quantificar cada componente no complexo.

[00317] A maior variação na extensão do fechamento do Balanço de Massa com as matérias-primas está muito provavelmente relacionada à maior complexidade dos componentes inorgânicos do licor negro e à incerteza resultante na composição da fase aquosa.

Tabela 5: Sumário dos ensaios experimentais de Balanço de Massas líquidas

ID de execução No.	20140521	20140523	20140716	20140724	20140731	20140814
Matéria-prima	8% Pinho licella radiata	8% Pinho licella radiata	7,8% de combustível de lascas de madeira	8% de combustível de lascas de madeira	6,4% de combustível de lascas de madeira, 1,44% de madeira, 0,16% de lodo	6,4% de combustível de lascas de madeira, 1,44% de madeira, 0,16% de lama
Catalizador Líquido	1 kg de licor negro diluído por kg de madeira seca	1,3 kg de licor negro diluído por kg de madeira seca	12% de hidróxido de sódio	1,3 kg de licor negro diluído por kg de madeira seca	1,3kg de licor negro diluído por kg de mistura seca	1,3kg de licor negro diluído por kg de mistura seca
T4 Tempo de Injeção (minutos)	67	71	68	92	83	61

Percentagem de sólidos na alimentação	9,96%	10,49%	7,8%	10,5%	9,9%	9,7%
Percentagem de sólidos em reatores	4,0%	4,2%	2,9%	4,3%	4,0%	3,5%
Sólidos na alimentação (kg)	4,1	4,5	2,8	6,2	5,0	3,0
Produto sólido recuperado (kg úmido)	1,085	1,118	0,763	1,258	1,134	0,521
Teor de umidade do óleo (%)	12,4%	18,5%	14,7%	16,7%	12,9%	20,1%
Biocrude recuperado (kg seco)	0,951	0,912	0,651	1,048	0,988	0,416
Rendimento de biocrude (seco)	23,0%	20,4%	23,3%	17,0%	19,6%	13,7%

Gás NCG medido (m ³ /h)	0,43	0,43	0,34	0,43	0,47	0,42
Densidade NCG (kg/m ³)	1,59	1,55	1,23	1,60	1,60	1,52
NCG (kg/h)	0,830	0,809	0,515	0,835	0,914	0,784
Sólidos na alimentação (kg/h)	3,709	3,767	2,434	4,018	3,635	2,990
Rendimento NCG	22,4%	21,5%	21,2%	20,8%	25,1%	26,2%

Alimentação total para T4 - NCG (kg)	103,7	104,4	93,6	141,5	124,4	85,5
Éter extraível em licor (%)	0,48%	0,56%	0,394%	0,402%	1,440%	0,574%
Éter extraível em licor (kg)	0,49	0,59	0,37	0,57	1,79	0,49
Rendimento extraível de éter	11,9%	13,2%	13,2%	9,2%	35,6%	16,1%

Resíduo sólido no licor (%)	0,64%	1,05%	1,40%	0,81%	0,88%	0,66%
Resíduo sólido no licor (kg)	0,66	1,09	1,31	1,15	1,10	0,56
Resíduo sólido do catalisador (kg)	0	0	0,34	0,00	0,00	0,00
Rendimento resíduo sólido no licor	16,0%	24,5%	34,9%	18,7%	21,8%	18,4%

% de sólidos de licor negro na alimentação	25,6%	30,9%	0,0%	31,0%	30,9%	30,9%
% Material inorgânico na alimentação	12,1%	14,5%	0,0%	14,6%	15,9%	15,9%
Material orgânico na alimentação (kg)	3,64	3,81	2,79	5,26	4,23	4,23
Rendimento de metanol etanol & acetona (kg)	0,22	0,23	0,17	0,32	0,25	0,25
Rendimento de metanol etanol & acetona (%)	5,28%	5,13%	6,00%	5,13%	5,04%	5,04%

Sumário do Rendimento						
Rendimento de Óleo Sólido (seco)	23,0%	20,4%	23,3%	17,0%	19,6%	13,7%
Rendimento NCG	22,4%	21,5%	21,2%	20,8%	25,1%	26,2%
Rendimento extraível de éter	11,9%	13,2%	13,2%	9,2%	35,6%	16,1%
Rendimento resíduo sólido no licor	16,0%	24,5%	34,9%	18,7%	21,8%	18,4%
Rendimento de metanol etanol & acetona (%)	5,3%	5,1%	6,0%	5,1%	5,0%	5,0%
Total	78,54%	84,76%	98,58%	70,87%	107,24%	79,54%

Temperatura de entrada do refrigerador	335	335	315	315	310	335
Mistura estimada (Entrada do reator) temp	355	355	335	335	330	355
PH do licor	5,59	7,17	8,18	7,15	7,09	7,07

Tabela 6: Sumário dos ensaios de gases Cat-HTR não condensáveis

	ID de execução No.	Metano	Monóxido de Carbono	Hidrogênio	Etileno	Etano	Propileno	Propano	Dióxido de Carbono	H2S (ppm)	HHV (MJ/kg)	Rendimento NCG
R pinho + 1:1 licor negro	20140521	4,51%	0,11%	10,11%	0,43%	0,69%	1,84%	0,37%	81,68%	2537	3,50	22,37%
R pinho + 1:1,3 licor negro	20140523	5,34%	0,05%	12,00%	0,37%	0,83%	1,60%	0,38%	79,21%	2173	3,84	21,48%
Catalisador + combustível de lascas de madeira	20140716	3,69%	0,01%	31,24%	0,36%	0,58%	1,04%	0,38%	62,71%	<150	5,61	21,16%
Combustível de lascas de madeira + BL	20140724	5,00%	0,05%	9,56%	0,29%	0,71%	1,59%	0,38%	82,23%	1779	3,40	20,79%
Mistura completa	20140731	4,79%	0,04%	9,74%	0,28%	0,77%	1,46%	0,41%	82,32%	1749	3,33	25,15%
Temperatura total mais alta de mistura	20140814	5,12%	0,04%	13,75%	0,36%	0,86%	1,36%	0,38%	77,93%	2582	3,88	26,24%

Rendimentos de Biocrude

[00318] Os rendimentos de biocrude típicos de uma matéria-prima de farinha de madeira de pinho de Radiata na Pequena Planta Piloto são médios a baixo dos vinte porcento numa base de alimentação de madeira seca. Esses rendimentos são inferiores aos obtidos nas Plantas Piloto Maiores de Licella, que são tipicamente cerca de meados dos trinta porcento ou mais.

[00319] A principal razão para a diferença são as concentrações máximas de suspensão mais baixas que podem ser bombeadas no SPP e a quantidade de vapor utilizada para aquecer a pasta à temperatura de reação, que é muito maior para o SPP do que para o LPP. Geralmente, as concentrações mais elevadas de biomassa no reator Cat-HTR (e concentrações mais baixas de água) favorecem maiores rendimentos de biocrude à custa da proporção do material orgânico que se dissolve na fase aquosa.

[00320] Superficialmente, a conversão de cerca de 1/3 da biomassa de alimentação para biocrude pode gostar de um rendimento bastante baixo, no entanto, ocorreu densificação de energia considerável nessa etapa por remoção de oxigênio. Mais de metade da massa dos polímeros de açúcar compreendendo hemicelulose e celulose é oxigênio. O oxigênio é removido principalmente como gás dióxido de carbono, mas também como sais de pequenos ácidos carboxílicos tais como acetato de sódio que se dissolvem na fase aquosa. Uma regra para o destino da biomassa lenhosa em Cat-HTR é que um terço da massa é convertido em biocrude, um terço para o gás, principalmente CO₂, e um terço para produtos químicos solúveis em água. Os rendimentos de biocrude das matérias-primas estão geralmente em linha com os esperados do SPP, com exceção do 14/08/14 onde a quantidade de biocrude recuperada foi baixa. A razão para isso é desconhecida, mas é provável que algum biocrude tenha sido preso no aparelho e não recuperado.

Rendimentos & Composições de Gás

[00321] Geralmente, os rendimentos de gás não condensáveis (NCG) são ligeiramente mais baixos para todos os experimentos do que os típicos (30%) para farinha de madeira de pinho Radiata em condições de carga de catalisador de 12%, pressão de 24 MPa (240 bar) e 340 graus. No caso das execuções de pinho radiata mais licor negro isto é provavelmente devido a uma atividade ligeiramente menor de gaseificação dos catalisadores derivados de licor negro e à reduzida proporção de celulose (o licor negro contém principalmente lignina e hemicelulose como componentes orgânicos) em comparação com a farinha de madeira de pinho radiata. No caso das execuções dominadas por combustível de lascas de madeira, a produção de NCG inferior provavelmente está também relacionada com as temperaturas de reação de temperatura mais baixa escolhidas. A principal diferença na composição do gás entre as execuções catalisadas com hidróxido de sódio e as execuções catalisadas com o licor negro é que o hidrogênio é menor e o sulfureto de hidrogênio é mais elevado para os últimos sistemas. O H₂S para os sistemas catalisados com hidróxido de sódio com alimentação de pinho radiata é essencialmente negligenciável. A proporção de H₂S no gás não é uma função simples da concentração de licor negro, como pode ser visto a partir das duas primeiras entradas nas tabelas 5 e 6. Esta é possivelmente uma função do pH da fase aquosa. Um produto típico de catalisador de madeira + hidróxido de sódio produzido por Licella produz aproximadamente 20% de H₂ em volume no produto de gás não condensável. A execução de combustível de lascas de madeira + hidróxido de sódio produziu uma maior fração de H₂ do que isso, possivelmente indicando que os componentes de cinzas no combustível de lascas de madeira têm alguma atividade catalítica na gaseificação.

Componentes da Fase de Água

[00322] Os componentes solúveis em água têm a maior incerteza associada a eles, particularmente no caso das execuções que utilizam licor negro. No caso do pinho radiata mais catalisador de hidróxido de sódio, os componentes solúveis em água dominantes são acetatos, hidrogenocarbonatos, fenois, cetonas, catecois, etanol e metanol e materiais húmicos (compostos solúveis em água marrom, insolúveis em éter dietílico). No caso do licor negro como catalisador, a química solúvel em água é provavelmente mais complexa ainda.

[00323] A análise Final e Proximal do produto de biocrude é tabulada abaixo, fornecendo comparação direta de todos os ensaios Cat-HTR bem-sucedidos. As execuções individuais são descritas na **Tabela 7**.

Tabela 7: Sumário dos Ensaios Experimentais de Produto Biocrude

Descrição		Pinho Radiata BL 20140521	Pinho Radiata BL 20140523	Combustível de lascas de madeira + Catalisador 20140716	Combustível de lascas de madeira + BL 20140724	Alimentação Mista + BL 20140731	Alimentação Mista + BL 20140814	Pinheiro Radiata Típico
Análise Proximal	Umidade (% em peso ar)		8	1,6		6	7,5	4
	Cinza (% em peso db)		0,5	0,4	6,6	2,8	2,6	2,0
	Voláteis (% em peso db)							0,79
	C. fixo (% em peso db)							
	GCV (MJ/kg db)	34,8	34,2	33,9	32,6	33,0	33,0	
	GCV (MJ/kg daf)	34,97	34,34	36,29	33,50	33,89	33,66	33,50
	Carbono (% em peso db)	73,4	80,3	76,7	75,1	79,2	77,6	33,8
	Hidrogênio (% em peso db)	6,5	7,2	7,2	6,6	6,4	6,9	
	Nitrogênio (% em peso db)	0,1	0,2	0,3	0,3	0,4	0,3	
	Enxofre (% em peso db)	0,6	0,7	0,1	1,1	0,6	0,6	
	Oxigênio	18,9	13,0	9,6	12,7	10,2	12,4	

	(% em peso db)					
Cloro (%)						
Proporção Molar H/C						
SiO ₂ (% em peso db)	3,6	5,4	0,8	3	3,3	3,3
Al ₂ O ₃ (% em peso db)	4,4	3,9	1,7	3,7	4,9	5
Fe ₂ O ₃ (% em peso db)	5,6	2,5	1,4	9,9	6,6	5,1
TiO ₂ (% em peso db)	0,08	0,07	0,05	0,13	0,15	0,21
K ₂ O (% em peso db)	1,4	3,7	0,34	0,44	0,72	0,81
MgO (% em peso db)	1,7	2	3,7	3,7	4,8	4,8
Na ₂ O (% em peso db)	13,1	27,9	7,2	3,6	5,5	6,7
CaO (% em peso db)	3,2	3,7	46,6	36,2	42,1	42,4
SO ₃ (% em peso db)	19,1	38	1,1	24,3	20,6	19,9
P ₂ O ₅ (% em peso db)	0,6	0,51	2,5	3,6	3,5	3,5
Mn ₃ O ₄ (% em peso db)	0,24	0,32	1,17	1,39	0,3	0,3
SrO (% em peso db)	<0,01	<0,01	0,17	0,17	0,6	0,5
BaO (% em peso db)	0,04	0,04	0,4	0,5	<0,1	0,1
ZnO (% em peso db)	0,2	0,16	0,31	0,56	<0,1	<0,1
CuO (% em peso db)	0,36	0,32	0,11	0,17	0,2	0,2
Cr ₂ O ₃ (% em peso db)	0,16	0,07	0,02	0,02	1,7	2,3
Co ₃ O ₄ (% em peso db)	0	0	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
NiO (% em peso db)	0,04	0,05	0,02	0,02	<0,1	<0,1
V ₂ O ₅ (% em peso db)	0,52	0,09	0	0	0,5	0,6

Farinha de Madeira de Pinho Radiata com Licor Negro 20140521

- Condições de Funcionamento (Farinha de Madeira c/- Licor Negro

20140521)

[00324] A **Tabela 8** abaixo mostra as condições de operação do Balanço de Massa executado em Farinha de Madeira de Pinho Radiata. Este ciclo produziu as amostras de Biocrude, gás de síntese e água, que são apresentados na próxima seção.

Tabela 8: Cat-HTR condições operacionais, Farinha de Madeira Radiata 20140521

Temperatura do Reator	355°C
Pressão do Reator	22 a 24,9 MPa (220 a 249 bar)
Tempo de Residência do Reator	25 minutos

- *Balanço de Massa (Farinha de madeira c/- licor negro 20140521)*

[00325] Um resumo do Balanço de Massa do produto do ensaio na **Tabela 9** abaixo. Utilizaram-se 4,1 kg de Licor Negro de Reserva nesta mistura de matéria-prima (1:1 em massa db).

Tabela 9: Equilíbrio de Massa de Licor Negro de Farinha de Madeira 20140521

Data	2014521
Matéria-prima	Pinho radiata Licella 8%
Catalisador Líquido	1 kg de licor negro de reserva por kg de madeira seca
Tempo de injeção T4 (min)	67

Porcentagem de sólidos na Alimentação	9,96%
Porcentagem de sólidos nos reatores	4,0%
Sólidos na alimentação (kg)	4,1
Produto sólido recuperado (kg úmido)	1,085
Conteúdo úmido de óleo (%)	12,4%
Biocrude recuperado (kg seco)	0,951
Rendimento de biocrude (seco)	23,0%

Gás NCG medido (m ³ /h)	0,43
Densidade NCG (kg/m ³)	1,59
NCG (kg/h)	0,830
Sólidos na alimentação (kg/h)	3,709
Rendimento NCG	22,4%

Alimentação total para T4 - NCG (kg)	103,7
Éter extraível em licor (%)	0,48%
Éter extraível em licor (kg)	0,49
Rendimento de éter extraível	11,9%
Resíduo sólido em licor (%)	0,64%
Resíduo sólido em licor (kg)	0,66
Resíduo sólido de catalisador (kg)	0
Rendimento de resíduo sólido em licor	16,0%

% de sólidos de licor negro na alimentação	25,6%
% de sólido inorgânico na alimentação	12,1%
Material orgânico na alimentação (kg)	3,64
Rendimento de metanol, etanol & acetona (kg)	0,22
Rendimento de metanol, etanol & acetona (%)	5,28%

Sumário de rendimento	
Rendimento de biocrude	23,0%
Rendimento de NCG	22,4%
Rendimento de éter extraível	11,9%
Rendimento de resíduo sólido no licor	16,0%
Rendimento de metanol, etanol & acetona (%)	5,3%
Total	78,54%

Temperatura de entrada no refrigerador	335
Temperatura estimada de mistura (entrada no reator)	355

Notas: Todos os dados do equilíbrio de massa são referenciados à massa da matéria-prima em base seca.

-Análise de Gás (farinha de madeira c/- licor negro 20140521)

Tabela 10: Análise de Gás Não Condensável de Farinha de Madeira Radiata 20140521

Metano	CO	Hidrogênio	Etileno	Etano	Propileno	Propano	CO ₂	H ₂ S
4,51	0,11%	10,11%	0,43%	0,43%	1,84%	0,37%	81,7%	0,25%

-Análise de Biocrude de Lascas de Madeira 20140521

Tabela 11: Análise de Biocrude (farinha de madeira c/- licor negro 20140521)

Descrição		Pinho BL 20140521
Análise Proximal	Umidade (% em peso ar)	8
	Cinza (% em peso db)	0,5
	Voláteis (% em peso db)	
	C Fixo (% em peso db)	
Análise Final	GCV (MJ/kg)	
	Carbono (% em peso db)	34,8
	Hidrogênio (% em peso db)	73,4
	Nitrogênio (% em peso db)	6,5
	Enxofre (% em peso db)	0,11
	Oxigênio (% em peso db)	0,56
	Cloro (%)	
	Proporção Molar H/C	
Constituintes de cinza (% de óxido em cinza)	SiO ₂ (% em peso db)	3,6
	Al ₂ O ₃ (% em peso db)	4,4
	Fe ₂ O ₃ (% em peso db)	5,6
	TiO ₂ (% em peso db)	0,08
	K ₂ O (% em peso db)	1,4
	MgO (% em peso db)	1,7
	Na ₂ O (% em peso db)	13,1
	CaO (% em peso db)	3,2

SO ₃ (% em peso db)	19,1
P2O ₅ (% em peso db)	0,6
Mn ₃ O ₄ (% em peso db)	0,24
SrO (% em peso db)	<0,01
BaO (% em peso db)	0,04
ZnO (% em peso db)	0,2
CuO (% em peso db)	0,36
Cr ₂ O ₃ (% em peso db)	0,16
Co ₃ O ₄ (% em peso db)	0
NiO (% em peso db)	0,04
V ₂ O ₅ (% em peso db)	0,52

[00326] O Biocrude tem um poder calorífico bruto de 35 MJ/kg.

- *Extração de Solvente de Biocrude*

[00327] Extração do óleo da água de processo de lascas de madeira com o solvente éter dietílico deu 11,9% de extraíveis como uma fração de matéria-prima (base seca). Total de óleos recuperáveis (biocrude mais extraíveis de éter eram 34,9% da massa de alimentação.

Farinha de Madeira de Pinho Radiata com Licor Negro 20140523

- *Condições de Funcionamento (farinha de madeira c/- licor negro 20140523)*

[00328] A **Tabela 12** Abaixo mostra as condições de operação do equilíbrio de massa usando farinha de madeira c/- licor negro.

Tabela 12: Condições Operacionais para Farinha de Madeira de Pinho Radiata com Licor Negro 20140523

Temperatura do Reator	355°C
Pressão do Reator	22,4 a 24,1 MPa (224 a 241 bar)
Tempo de Residência do Reator	25 minutos

Equilíbrio de Massa (farinha de madeira c/- licor negro 20140523)

[00329] Este ensaio foi realizado utilizando licor negro a uma razão de 7,75 kg de licor negro de reserva para 150 L de suspensão. A suspensão continha 8% de fibra de madeira de pinho Radiata db. A pro-

porção do licor negro à madeira é 1:1,3 db.

Tabela 13: Balanço de Massa farinha de madeira c/- licor negro
20140523

Data	2014523
Matéria-prima	Pinho radiata Licella 8%
Catalisador Líquido	1,3 kg de licor negro de reserva por kg de madeira seca
Tempo de injeção T4 (min)	71

Porcentagem de sólidos na Alimentação	10,49%
Porcentagem de sólidos nos reatores	4,2%
Sólidos na alimentação (kg)	4,5
Produto sólido recuperado (kg úmido)	1,118
Conteúdo úmido de óleo (%)	18,5%
Biocrude recuperado (kg seco)	0,912
Rendimento de biocrude (seco)	20,4%

Gás NCG medido (m ³ /h)	0,43
Densidade NCG (kg/m ³)	1,55
NCG (kg/h)	0,809
Sólidos na alimentação (kg/h)	3,767
Rendimento NCG	21,5%

Alimentação total para T4 - NCG (kg)	104,4
Éter extraível em licor (%)	0,56%
Éter extraível em licor (kg)	0,59
Rendimento de éter extraível	13,2%
Resíduo sólido em licor (%)	1,05%

Resíduo sólido em licor (kg)	1,09
Resíduo sólido de catalisador (kg)	0
Rendimento de resíduo sólido em licor	24,5%

% de sólidos de licor negro na alimentação	30,9%
% de sólido inorgânico na alimentação	14,5%
Material orgânico na alimentação (kg)	3,81
Rendimento de metanol, etanol & acetona (kg)	0,23
Rendimento de metanol, etanol & acetona (%)	5,13%

Sumário de rendimento	
Rendimento de biocrude	20,4%
Rendimento de NCG	21,5%
Rendimento de éter extraível	13,0%
Rendimento de resíduo sólido no licor	25,0%
Rendimento de metanol, etanol & acetona (%)	5%
Total	84,76%

Temperatura de entrada no refrigerador	335
Temperatura estimada de mistura (entrada no reator)	355

Análise de Gás (farinha de madeira c/- licor negro 20140523)

Tabela 14: Análise de Gás Não Condensável para Farinha de Ma-

deira de Pinho Radiata com Licor Negro 20140523

Metano	CO	Hidrogênio	Etileno	Etano	Propileno	Propano	CO ₂	H ₂ S
5,34%	0,05%	12,00%	0,37%	0,83%	1,60%	0,38%	79,2%	0,22%

Análise de Biocrude (farinha de madeira c/- licor negro 20140523)**Tabela 15: Análise de Biocrude**

Descrição		Pinho BL 20140523
Análise Proximal	Umidade (% em peso ar)	1,6
	Cinza (% em peso db)	0,4
	Voláteis (% em peso db)	
	C Fixo (% em peso db)	
	GCV (MJ/kg)	34,2
	Carbono (% em peso db)	80,3
	Hidrogênio (% em peso db)	7,2
	Nitrogênio (% em peso db)	0,18
	Enxofre (% em peso db)	0,68
	Oxigênio (% em peso db)	13,0
Análise Final	Cloro (%)	
	Proporção Molar H/C	
	SiO ₂ (% em peso db)	5,4
	Al ₂ O ₃ (% em peso db)	3,9
	Fe ₂ O ₃ (% em peso db)	2,5
	TiO ₂ (% em peso db)	0,07
	K ₂ O (% em peso db)	3,7
	MgO (% em peso db)	2
	Na ₂ O (% em peso db)	27,9
	CaO (% em peso db)	3,7
	SO ₃ (% em peso db)	38
	P ₂ O ₅ (% em peso db)	0,51
	Mn ₃ O ₄ (% em peso db)	0,32
	SrO (% em peso db)	<0,01
Constituintes de cinza (% de óxido em cinza)	BaO (% em peso db)	0,04
	ZnO (% em peso db)	0,16
	CuO (% em peso db)	0,32
	Cr ₂ O ₃ (% em peso db)	

Co ₃ O ₄ (% em peso db)	0,07
NiO (% em peso db)	0
V ₂ O ₅ (% em peso db)	0,05 0,09

[00330] As temperaturas de processamento de Cat-HTR (355°C a 335°C) estavam novamente dentro das temperaturas normais de processamento de Biomassa. O teor de cinzas do Biocrude foi cerca de 0,4%. O Biocrude tem um poder calorífico bruto de 34,3 MJ/kg.

- *Extração de Solvente de Biocrude (farinha de madeira c/- licor negro 20140523)*

[00331] Extração do óleo da água de processo de lascas de madeira com o solvente éter dietílico deu 13,2% de extraíveis como uma fração de matéria-prima (base seca). Total de óleos recuperáveis (biocrude mais extraíveis de éter) eram 33,6% da massa de alimentação.

Combustível de lascas de madeira c/- Hidróxido de Sódio 20140716

- *Condições de Funcionamento (Combustível de lascas de madeira c/- Hidróxido de sódio 20140716)*

[00332] A **Tabela 16** A seguir, as condições de funcionamento do equilíbrio de massa em 16 de julho de 2014, na Combustível de lascas de madeira de Cânfora e hidróxido de sódio. Este ciclo produziu as amostras de Biocrude, gás de síntese e água, que são apresentados na próxima seção.

Tabela 16: Condições de Funcionamento (Combustível de lascas de madeira c/- Hidróxido de Sódio 20140716)

Temperatura do Reator	335 a 315°C
Pressão do Reator	22,7 MPa (227 bar)
Tempo de Residência do Reator	25 minutos

- *Equilíbrio de Massa (Combustível de lascas de madeira c/- Hidróxido de Sódio 20140716)*

[00333] Este ensaio foi realizado utilizando hidróxido de sódio numa proporção de 11,2% em peso db da matéria-prima (a proporção alvo era 12%, a injeção do catalisador VSD estava a 100% e o comprimento do curso da bomba não era ajustável durante a execução). A suspensão continha 7,8% de db de combustível de lascas de madeira.

Tabela 17: Equilíbrio de Massa (Combustível de lascas de madeira c/- Hidróxido de Sódio 20140716)

Data	20140716
Matéria-prima	Combustível de lascas de madeira 7,8%
Catalisador Líquido	Hidróxido de sódio 12%
Tempo de injeção T4 (min)	68

Porcentagem de sólidos na Alimentação	7,8%
Porcentagem de sólidos nos reatores	2,9%
Sólidos na alimentação (kg)	2,8
Produto sólido recuperado (kg úmido)	0,763
Conteúdo úmido de óleo (%)	14,7%
Biocrude recuperado (kg seco)	0,651
Rendimento de biocrude (seco)	23,3%

Gás NCG medido (m ³ /h)	0,34
Densidade NCG (kg/m ³)	1,23
NCG (kg/h)	0,515
Sólidos na alimentação (kg/h)	2,434
Rendimento NCG	21,2%

Alimentação total para T4 - NCG (kg)	93,6
Éter extraível em licor (%)	0,394%
Éter extraível em licor (kg)	0,37
Rendimento de éter extraível	13,2%
Resíduo sólido em licor (%)	1,40%
Resíduo sólido em licor (kg)	1,31
Resíduo sólido de catalisador (kg)	0,34
Rendimento de resíduo sólido em licor	34,9%

% de sólidos de licor negro na alimentação	0,0%
--	------

% de sólido inorgânico na alimentação	0,0%
Material orgânico na alimentação (kg)	2,79
Rendimento de metanol, etanol & acetona (kg)	16,8
Rendimento de metanol, etanol & acetona (%)	6,00%

Sumário de rendimento	
Rendimento de biocrude	23,3%
Rendimento de NCG	21,2%
Rendimento de éter extraível	13,2%
Rendimento de resíduo sólido no licor	34,9%
Rendimento de metanol, etanol & acetona (%)	6,0%
Total	98,58%

Temperatura de entrada no refrigerador	315
Temperatura estimada de mistura (entrada no reator)	335

- *Análise de Gás (Combustível de lascas de madeira com Hidróxido de Sódio 20140716)*

Tabela 18: Análise de Gás Não Condensável (Combustível de lascas de madeira c/- Hidróxido de Sódio 20140716)

Metano	CO	Hidrogênio	Etileno	Etano	Propileno	Propano	CO ₂	H ₂ S
3,69%	0,01%	31,24%	0,36%	0,58%	1,04%	0,38%	62,7%	0,00%

- *Análise de Biocrude (Combustível de lascas de madeira com Hidróxido de Sódio 20140716)*

[00334] Os dados apresentados na Tabela 19 abaixo são a partir da execução de equilíbrio de massa.

Tabela 19: Análise de Biocrude (Combustível de lascas de madeira c/- Hidróxido de Sódio 20140716)

Descrição		Combustível de lascas de madeira + Catalisador 20140716
Análise Proximal	Umidade (% em peso ar)	
	Cinza	

Análise Final	(% em peso db)	6,6
	Voláteis (% em peso db)	
	C Fixo (% em peso db)	
	GCV (MJ/kg)	33,9
	Carbono (% em peso db)	76,7
	Hidrogênio (% em peso db)	7,2
	Nitrogênio (% em peso db)	0,3
	Enxofre (% em peso db)	0,1
	Oxigênio (% em peso db)	9,6
	Cloro (%)	
Constituintes de cinza (% de óxido em cinza)	Proporção Molar H/C	
	SiO ₂ (% em peso db)	0,8
	Al ₂ O ₃ (% em peso db)	1,7
	Fe ₂ O ₃ (% em peso db)	1,4
	TiO ₂ (% em peso db)	0,05
	K ₂ O (% em peso db)	0,34
	MgO (% em peso db)	3,7
	Na ₂ O (% em peso db)	7,2
	CaO (% em peso db)	46,6
	SO ₃ (% em peso db)	1,1
	P ₂ O ₅	2,46

	(% em peso db)	
	Mn ₃ O ₄	1,17
	(% em peso db)	
	SrO	0,17
	(% em peso db)	
	BaO	0,4
	(% em peso db)	
	ZnO	0,31
	(% em peso db)	
	CuO	0,11
	(% em peso db)	
	Cr ₂ O ₃	0,02
	(% em peso db)	
	Co ₃ O ₄	
	(% em peso db)	
	NiO	0,02
	(% em peso db)	
	V ₂ O ₅	
	(% em peso db)	

[00335] As temperaturas de processamento de Cat-HTR para Combustível de lascas de madeira de Hidróxido de Sódio permaneceram estáveis na maior parte à temperatura de entrada do reator de 335°C (variável entre 326°C e 337°C), a pressão era estável em 27,1 MPa (271 bar), variável na menor até 23 MPa (230 bar).

[00336] O teor de cinzas do Biocrude foi de cerca de 6,6%.

[00337] O Biocrude tem um poder calorífico bruto de 36,3 MJ/kg, para fins de comparação o diesel é de cerca de 45 MJ/kg.

-Extração de Solvente de Biocrude (Combustível de lascas de madeira c/- Hidróxido de Sódio 20140716)

[00338] Extração do óleo da água de Combustível de lascas de madeira Cat-HTR com o solvente éter dietílico deu 13,2% de extraíveis como uma fração de matéria-prima (base seca). Total de óleos recuperáveis (biocrude mais extraíveis de éter) eram 36,5% da massa de alimentação.

Combustível de lascas de madeira c/- Licor Negro (20140724)

-Condições de Funcionamento (Combustível de lascas de madeira/- Licor Negro 20140724)

[00339] A **Tabela 20** abaixo mostra as condições de funcionamento de um equilíbrio de massa executado usando Combustível de lascas de madeira de Cânfora de Licor Negro.

Tabela 20: Condições de Funcionamento (Combustível de lascas de madeira c/-Licor Negro 20140724)

Temperatura do Reator	335 a 315°C
Pressão do Reator	22,6 a 24,4 MPa (226 a 244 bar)
Tempo de Residência do Reator	25 minutos

-Equilíbrio de massa (Combustível de lascas de madeira c/-Licor Negro 20140724)

[00340] Este ensaio foi realizado usando o licor negro em uma proporção de 9,7 kg de licor negro de reserva a 7,44 kg de combustível de lascas de madeira db. A suspensão continha 8,6% de db de Combustível de lascas de madeira. A proporção do licor negro à madeira é 1:1,3 db.

Tabela 21: Equilíbrio de Massa (Combustível de lascas de madeira c/-Licor Negro 20140724)

Data	20140724
Máteria-prima	Combustível de lascas de madeira 8%
Catalisador Líquido	1,3 kg de licor negro de reserva por kg de madeira seca
Tempo de injeção T4 (min)	92

Porcentagem de sólidos na Alimentação	10,5%
Porcentagem de sólidos nos reatores	4,3%
Sólidos na alimentação (kg)	6,2
Produto sólido recuperado (kg úmido)	1,258
Conteúdo úmido de óleo (%)	16,7%

Biocrude recuperado (kg seco)	1,048
Rendimento de biocrude (seco)	17,0%

Gás NCG medido (m ³ /h)	0,43
Densidade NCG (kg/m ³)	1,6
NCG (kg/h)	0,835
Sólidos na alimentação (kg/h)	4,018
Rendimento NCG	20,8%

Alimentação total para T4 - NCG (kg)	141,5
Éter extraível em licor (%)	0,402%
Éter extraível em licor (kg)	0,57
Rendimento de éter extraível	9,2%
Resíduo sólido em licor (%)	0,81%
Resíduo sólido em licor (kg)	1,15
Resíduo sólido de catalisador (kg)	0,00
Rendimento de resíduo sólido em licor	18,7%

% de sólidos de licor negro na alimentação	31,0%
% material inorgânico na alimentação	14,6%
Material orgânico na alimentação (kg)	526,2%
Rendimento de metanol, etanol & acetona (kg)	31,6%
Rendimento de metanol, etanol & acetona (%)	5,13%

Sumário de rendimento	
Rendimento de biocrude	17,0%
Rendimento de NCG	20,8%
Rendimento de éter extraível	9,2%
Rendimento de resíduo sólido no licor	18,7%
Rendimento de metanol, etanol & acetona (%)	5,1%
Total	70,87%

Temperatura de entrada no refrigerador	315
Temperatura estimada de mistura (entrada no reator)	335

-Análise de Gás (*Combustível de lascas de madeira c-/Licor Negro 20140724*)

Tabela 22: Análise de Gás Não Condensável (*Combustível de lascas de madeira c-/Licor Negro 20140724*)

Metano	CO	Hidrogênio	Etileno	Etano	Propileno	Propano	CO ₂	H ₂ S
5,00%	0,05%	9,56%	0,29%	0,71%	1,59%	0,38%	82,2%	0,18%

-Análise de Biocrude (*Combustível de lascas de madeira c-/Licor Negro 20140724*)

[00341] Os dados apresentados na **Tabela 23** abaixo são a partir da execução de equilíbrio de massa.

Tabela 23: Análise do Biocrude (*Combustível de lascas de madeira c-/Licor Negro 20140724*)

Descrição		Combustível de lascas de madeira + BL 20140724
Análise Proximal	Umidade (% em peso ar)	6
	Cinza (% em peso db)	
	Voláteis (% em peso db)	
	C Fixo (% em peso db)	
Análise Final	GCV (MJ/kg)	32,6
	Carbono (% em peso db)	
	Hidrogênio (% em peso db)	
	Nitrogênio (% em peso db)	
	Enxofre (% em peso db)	
	Oxigênio (% em peso db)	
	Cloro (%)	
	Proporção Molar H/C	
Constituintes de cinza (% de óxido em cinza)	SiO ₂ (% em peso db)	3
	Al ₂ O ₃ (% em peso db)	
	Fe ₂ O ₃ (% em peso db)	
	TiO ₂ (% em peso db)	
	K ₂ O (% em peso db)	
	MgO (% em peso db)	

Na ₂ O (% em peso db)	3,6
CaO (% em peso db)	36,2
SO ₃ (% em peso db)	24,3
P ₂ O ₅ (% em peso db)	3,55
Mn ₃ O ₄ (% em peso db)	1,39
SrO (% em peso db)	0,17
BaO (% em peso db)	0,5
ZnO (% em peso db)	0,56
CuO (% em peso db)	0,17
Cr ₂ O ₃ (% em peso db)	0,02
Co ₃ O ₄ (% em peso db)	<0,1
NiO (% em peso db)	0,02
V ₂ O ₅ (% em peso db)	0

[00342] As temperaturas de processamento para a Combustível de lascas de madeira c/- licor negro foram essencialmente estáveis em torno da temperatura de entrada do reator de 330°C. A pressão foi variável entre 22,6 MPa (226 bar) e 24,4 MPa (244 bar). O teor de cinzas do Biocrude foi de cerca de 2,8%. O Biocrude tem um poder calorífico bruto de 32,6 MJ/kg, para fins de comparação o diesel é de cerca de 45 MJ/kg.

-*Extração de Solvente de Biocrude (Combustível de lascas de madeira c-/Licor Negro 20140724)*

[00343] A extração do óleo da água de processo de Combustível de lascas de madeira c-/licor negro com o éter dietílico de solvente deu 9,2% de extraíveis como uma fração da matéria-prima (base seca). Levando o rendimento de óleo como 26,3%.

Temperatura Moderada de Matéria-Prima Kraft Mista 20140731

-*Condições de Funcionamento (Matérias-Primas Kraft Mistas 20140731)*

[00344] A **Tabela 24** abaixo mostra as condições de funcionamento da operação de equilíbrio de massa usando Matéria-Prima Kraft Mista. Este ensaio foi à temperatura moderada de 321°C.

Tabela 24: Condições de Funcionamento (Matérias-Primas Kraft

Mistas 20140731)

Temperatura do Reator	335 a 315°C
Pressão do Reator	25 MPa (250 bar)
Tempo de Residência do Reator	<u>25 minutos</u>

-Equilíbrio de Massa de Matérias-Primas Mistas de Cânfora Cat-HTR

20140724

[00345] A Matéria-Prima Kraft Mista é composta de sólidos:

Tabela 25: Equilíbrio de Massa (Matérias-Primas Kraft Mistas 20140731)

[00346] A Matéria-Prima Kraft Mista é composta de sólidos:

	kg para o tanque de alimentação	% de ração seca
Combustível de lascas de madeira	8,0	55,3%
Pinho	1,8	12,4%
Lama	0,2	1,4%
Sólidos de licor negro	4,5	30,9%
Água de licor preto	8,5	
Água	123,5	

Conteúdo do tanque de suspensão

Sólidos totais	14,5
Água total	132,0
Total para tanque de alimentação	146,5
% de Sólidos	9,88%

[00347] Este ensaio foi realizado utilizando licor negro numa proporção de 13 kg de licor negro de reserva para 10 kg de matérias-primas lenhosas mistas db. A suspensão continha matérias-primas mistas para dar água a 8,1% db. A relação entre o licor negro e a matéria seca misturada é de 1,3:1 db.

Tabela 26: Equilíbrio de Massa (Matérias-Primas Kraft Mistas

20140731)

Data	20140731
Matéria-prima	Combustível de lascas de madeira 6,4%, madeira 1,44%, lodo 0,16%
Catalisador Líquido	1,3 kg de licor negro de reserva por kg de mistura seca
Tempo de injeção T4 (min)	83

Porcentagem de sólidos na Alimentação	9,9%
Porcentagem de sólidos nos reatores	4,0%
Sólidos na alimentação (kg)	5,0
Produto sólido recuperado (kg úmido)	1,134
Conteúdo úmido de óleo (%)	12,9%
Biocrude recuperado (kg seco)	0,988
Rendimento de biocrude (seco)	19,6%

Gás NCG medido (m ³ /h)	0,47
Densidade NCG (kg/m ³)	1,60
NCG (kg/h)	0,914
Sólidos na alimentação (kg/h)	3,635
Rendimento NCG	25,1%

Alimentação total para T4 - NCG (kg)	124,4
Éter extraível em licor (%)	1,440%
Éter extraível em licor (kg)	1,79
Rendimento de éter extraível	35,6%
Resíduo sólido em licor (%)	0,88%
Resíduo sólido em licor (kg)	1,10
Resíduo sólido de catalisador (kg)	0,00
Rendimento de resíduo sólido em licor	21,8%

% de sólidos de licor negro na alimentação	30,9%
% de material inorgânico na alimentação	15,9%
Material orgânico na alimentação (kg)	422,8%

Rendimento de metanol, etanol & acetona (kg)	25,4%
Rendimento de metanol, etanol & acetona (%)	5,04%

Sumário de rendimento	
Rendimento de biocrude	19,6%
Rendimento de NCG	25,1%
Rendimento de éter extraível	35,6%
Rendimento de resíduo sólido no licor	21,8%
Rendimento de metanol, etanol & acetona (%)	5,0%
Total	107,24%

Temperatura de entrada no refrigerador	310
Temperatura estimada de mistura (entrada no reator)	330

-Análise de Gás (Matérias-Primas Kraft Mistas 20140731)

Tabela 27: Análise de Gases Não Condensáveis (Matérias-Primas Kraft Mistas 20140731)

Metano	CO	Hidrogênio	Etileno	Etano	Propileno	Propano	CO ₂	H ₂ S
4,79%	0,04%	9,74%	0,28%	0,77%	1,46%	0,41%	82,3%	0,17%

-Biocrude (Matérias-Primas Kraft Mistas 20140731)

[00348] Os dados apresentados na **Tabela 28** abaixo são a partir da execução de equilíbrio de massa.

Tabela 28: Análise de Biocrude (Matérias-Primas Kraft Mistas 20140731)

Descrição		Alimentação Mista + BL 20140731
Análise Proximal	Umidade (% em peso ar)	7,5
	Cinza (% em peso db)	2,6
	Voláteis (% em peso db)	0,0
	C Fixo (% em peso db)	0,0
Análise Final	GCV (MJ/kg)	33,0
	Carbono (% em peso db)	79,2
	Hidrogênio (% em peso db)	6,36

	Nitrogênio (% em peso db)	0,38
	Enxofre (% em peso db)	0,58
	Oxigênio (% em peso db)	10,18
	Cloro (%)	
	Proporção Molar H/C	
Constituintes de cinza (% de óxido em cinza)	SiO ₂ (% em peso db)	3,3
	Al ₂ O ₃ (% em peso db)	4,9
	Fe ₂ O ₃ (% em peso db)	6,6
	TiO ₂ (% em peso db)	0,15
	K ₂ O (% em peso db)	0,72
	MgO (% em peso db)	4,8
	Na ₂ O (% em peso db)	5,5
	CaO (% em peso db)	42,1
	SO ₃ (% em peso db)	20,6
	P ₂ O ₅ (% em peso db)	3,5
	Mn ₃ O ₄ (% em peso db)	0,3
	SrO (% em peso db)	0,6
	BaO (% em peso db)	<0,1
	ZnO (% em peso db)	<0,1
	CuO (% em peso db)	0,2
	Cr ₂ O ₃ (% em peso db)	1,7
	Co ₃ O ₄ (% em peso db)	<0,1
	NiO (% em peso db)	<0,1
	V ₂ O ₅ (% em peso db)	0,5

[00349] As temperaturas de processamento para as Matérias-primas Kraft Mistas foram mantidas estáveis dentro (331-336°C) voltaram a estar estáveis e estabilizadas a 331°C. O teor de cinzas do Biocrude foi de cerca de 2,6%,

[00350] O Biocrude tem um poder calorífico bruto de 33 MJ/kg, para fins de comparação o diesel é de cerca de 45 MJ/kg.

-Extração de Solvente de Biocrude (Matérias-Primas Kraft Mistas 20140731)

[00351] Extração do óleo da água de processo de Matérias-Primas de Cânfora Mistas com o solvente éter dietílico deu 35,6% de extraí-

veis como uma fração da matéria-prima (base seca). Os óleos totais recuperáveis (biocrude mais extraíveis de éter) foram 54,2% da massa de alimentação.

Alta de Temperatura de Matérias-Primas Kraft Mistas 201407814

-Operações de Funcionamento (Matérias-Primas Kraft Mistas 20140814)

[00352] A **Tabela 29** abaixo mostra as condições de funcionamento da execução de equilíbrio de massa em Matérias-primas Kraft Mistas.

Tabela 29: Condições de Funcionamento (Matérias-Primas Kraft Mistas 20140814)

Temperatura do Reator	355 a 335°C
Pressão do Reator	23,8 a 25 MPa (238 a 250 bar)
Tempo de Residência do Reator	25 minutos

-Equilíbrio de Massa (Matérias-Primas Kraft Mistas 20140814)

[00353] A Matéria-Prima Kraft Mista é composta de sólidos:

Tabela 30: Conteúdo (Matérias-primas Kraft Mistas 20140814)

	kg para o tanque de alimentação	% de ração seca
Combustível de lascas de madeira	8,0	55,3%
Pinho	1,8	12,4%
Lama	0,2	1,4%
Sólidos de licor negro	4,5	30,9%
Água de licor preto	8,5	
Água	127	
Sólidos totais	14,5	
Água total	135,5	
Total para tanque de alimentação	150,0	
% de Sólidos	9,65%	

Tabela 31: Equilíbrio de Massa (Matérias-Primas Kraft Mistas 20140814)

Data	20140814
Matéria-prima	Combustível de lascas de madeira 6,4%, madeira 1,44%, lodo 0,16%
Catalisador Líquido	1,3 kg de licor negro de reserva por kg de mistura seca
Tempo de injeção T4 (min)	61

Porcentagem de sólidos na Alimentação	9,7%
Porcentagem de sólidos nos reatores	3,5%
Sólidos na alimentação (kg)	3,0
Produto sólido recuperado (kg úmido)	0,521
Conteúdo úmido de óleo (%)	20,1%
Biocrude recuperado (kg seco)	0,416
Rendimento de biocrude (seco)	13,7%

Gás NCG medido (m ³ /h)	0,42
Densidade NCG (kg/m ³)	1,52
NCG (kg/h)	0,784
Sólidos na alimentação (kg/h)	2,990
Rendimento NCG	26,2%

Alimentação total para T4 - NCG (kg)	85,5
Éter extraível em licor (%)	0,574%
Éter extraível em licor (kg)	0,49
Rendimento de éter extraível	16,1%
Resíduo sólido em licor (%)	0,66%
Resíduo sólido em licor (kg)	0,56
Resíduo sólido de catalisador (kg)	0,00
Rendimento de resíduo sólido em licor	18,4%

% de sólidos de licor negro na alimentação	30,9%
% de sólido inorgânico na alimentação	15,9%
Material orgânico na alimentação (kg)	422,8%
Rendimento de metanol, etanol & acetona (kg)	25,4%

Rendimento de metanol, etanol & acetona (%)	5,04%
---	--------------

Sumário de Rendimento	
Rendimento de biocrude	13,7%
Rendimento de NCG	26,2%
Rendimento de éter extraível	16,1%
Rendimento de resíduo sólido no licor	18,4%
Rendimento de metanol, etanol & acetona (%)	5,0%
Total	79,54%

Temperatura de entrada no refrigerador	335
Temperatura estimada de mistura (entrada no reator)	355

[00354] O equilíbrio de massa em todo o reator de Cat-HTR para o ensaio de Matérias-Primas Kraft Mistas tem falta de massa significativa. Esse comportamento pode ser explicado pelo material retido dentro dos tubos internos no reator e no resfriador.

-Análise de Gás (Matérias-Primas Kraft Mistas 20140814)

Tabela 32: Análise de Gases Não Condensáveis (Matérias-Primas Kraft Mistas 20140814)

Metano	CO	Hidrogênio	Etileno	Etano	Propileno	Propano	CO ₂	H ₂ S
5,12%	0,04%	13,75%	0,36%	0,86%	1,36%	0,38%	77, 9%	0,26%

-Biocrude (Matérias-Primas Kraft Mistas 20140814)

[00355] Os dados apresentados na **Tabela 33** abaixo são a partir da execução de equilíbrio de massa.

Tabela 33: Análise de Biocrude (Matérias-Primas Kraft Mistas 20140814)

Análise Proxi-mal	Descrição		Alimentação Mista + BL 20140814
	Umidade (% em peso ar)		4
	Cinza (% em peso db)		2,04

	Voláteis (% em peso db)	
	C Fixo (% em peso db)	
Análise Final	GCV (MJ/kg)	33,0
	Carbono (% em peso db)	77,6
	Hidrogênio (% em peso db)	6,85
	Nitrogênio (% em peso db)	0,32
	Enxofre (% em peso db)	0,57
	Oxigênio (% em peso db)	12,4
	Cloro (%)	
	Proporção Molar H/C	
	SiO ₂ (% em peso db)	
	Al ₂ O ₃ (% em peso db)	5
Constituintes de cinza (% de óxido em cinza)	Fe ₂ O ₃ (% em peso db)	5,1
	TiO ₂ (% em peso db)	0,21
	K ₂ O (% em peso db)	0,81
	MgO (% em peso db)	4,8
	Na ₂ O (% em peso db)	6,7
	CaO (% em peso db)	42,4
	SO ₃ (% em peso db)	19,9
	P ₂ O ₅ (% em peso db)	3,5
	Mn ₃ O ₄ (% em peso db)	0,3
	SrO (% em peso db)	0,5
	BaO (% em peso db)	0,1
	ZnO (% em peso db)	<0,1
	CuO (% em peso db)	0,2
	Cr ₂ O ₃ (% em peso db)	2,3
	Co ₃ O ₄ (% em peso db)	<0,1
	NiO (% em peso db)	<0,1
	V ₂ O ₅ (% em peso db)	0,6

[00356] O teor de cinzas do Biocrude foi de cerca de 2%.

[00357] O Biocrude tem um poder calorífico bruto de 33,7 MJ/kg de base seca

-Extração de Solvente de Biocrude (Matérias-Primas Kraft Mistas 20140814)

[00358] Extração do óleo da água de processo de Matérias-Primas de Cânfora Mistas com o solvente éter dietílico deu 16,1% de extraíveis como uma fração da matéria-prima (base seca). Tendo o rendimento de óleo (biocrude mais extraíveis de éter) como 29,8%

Exemplo 3: Discussão

Qualidade de biocrude

[00359] A qualidade do biocrude é mais facilmente avaliada em primeiro lugar por meio de seu Valor Calorífico Bruto (GCV). Este é a energia bruta contida no material e está intimamente relacionada com o conteúdo de oxigênio e hidrogênio do biocrude. Para Farinha de Madeira de Pinheiro Radiata com catalisador de hidróxido de sódio sobre a SPP, GCV típico de biocrude está na faixa de 34-36 MJ/kg, base seca.

[00360] O biocrude da farinha de madeira de pinho Radiata tem um teor de cinzas baixo e, portanto, os valores de base seca são semelhantes aos valores da base livre de cinzas secas (daf). Os biocrudes de combustível de lascas de madeira e matérias-primas de licor negro têm significativamente mais elevados valores de cinza, e é mais apropriado para compará-los em uma base do daf.

[00361] Na Figura 1 o GCV em uma base daf é plotado contra o conteúdo de oxigênio para Biocrudes preparados neste projeto e para uma série histórica de biocrudes de Licella (base seca) de Pinho Radiata. O teor de oxigênio é determinado pela diferença da análise final como [100 - %C -% H - %S -%N]. Como tal, está sujeita a acumulação de erros aleatórios e sistemáticos e, consequentemente, o erro associado a esses valores é estimado como +/- 1-2 pontos percentuais.

[00362] O poder calorífico dos biocrudes deste estudo estão na faixa contida em, ou muito próxima, da banda alvo de 34-36 MJ/kg. Por destilação, espera-se que os destilados de biocrude tenham um teor de oxigênio próximo de 11%. A importância do alvo é que existem tec-

nologias de Hidrotratamento comercial para hidrodesoxigenação (HDO) de óleos em torno de 11% de oxigênio. Avaliação de Licella é que o oxigênio restante nos biocrudes é mais eficientemente removido pelo hidrotratamento em processos de refinaria convencional do que por outros processos. Estes valores demonstram que os componentes catalíticos no licor negro efetivamente podem substituir o catalisador básico de hidróxido de sódio em aplicações de Cat-HTR. Os outros heteroátomos principais presentes nos biocrudes são Nitrogênio e Enxofre. Ambos estes elementos são mais elevados em biocrudes derivados de combustível de lascas de madeira e licor negro do que os derivados de farinha de madeira de pinho Radiata. Enxofre é improvável de apresentar um problema para atualizar ainda mais como processos de refinação de petróleo são projetados para realizar a dessulfuração. A distribuição e a natureza do teor de nitrogênio nos biocrudes precisará ser examinada após destilação para avaliar o possível impacto no processamento a jusante. Etapas de desnitrificação estão bem estabelecidas em processos de refino de petróleo.

Conteúdo Aromático

[00363] Os biocrudes da farinha de madeira de pinho de Radiata têm aproximadamente 50% de seus átomos de carbono em um ambiente aromático por espectroscópio ^{13}C NMR. Enquanto isso não significa que os biocrudes hidrodesoxigenados conterão aromáticos de 50%, é indicativo de um alto potencial para produzir produtos químicos aromáticos, por exemplo por reforma catalítica. Biocrudes baseados em altas proporções de licor negro são suscetíveis de ter ainda maior conteúdo aromático, no entanto, isso deve ser confirmado por meio de testes.

[00364] Este cenário é comercialmente interessante devido à crescente influência dos óleos de xisto nos Estados Unidos, que são relativamente fracos em frações usadas para produzir químicos aromáticos.

Rendimentos de Biocrude

[00365] Os rendimentos de biocrude são geralmente consistentes com outras matérias-primas processadas usando o SPP, conforme discutido na Seção 9.0. A SPP usa uma quantidade relativamente grande de vapor supercrítico para aquecer a suspensão de biomassa à temperatura de reação e a consequente diluição favorece dissolução de biocrude para a fase de água. Este é um fenômeno que tem sido relatado por outros investigadores, por exemplo.

Exemplo 4: Análise de Amostra de Águas Residuais

Tabela 34: Análise de amostra de água de ensaio de matérias-primas kraft (20140814)

VOCs na água	UNIDA-	DES	114714-1
Nossa Referência	-----	1	
Sua Referência	-----		
Tipo de amostra	-----	Água	
Data de extração	-	19/08/2014	
Data de análise	-	22/08/2014	
Diclorodifluorometano	µg/L	<1.000	
Clorometano	µg/L	<1.000	
Cloreto de Vinila	µg/L	<1.000	
Bromometano	µg/L	<1.000	
Cloroetano	µg/L	<1.000	
Triclorofluorometano	µg/L	<1.000	
1,1- Dicloroeteno	µg/L	<100	
Trans-1,2-dicloroeteno	µg/L	<100	
1,1- dicloroeteno	µg/L	<100	
Cis-1,2-dicloroeteno	µg/L	<100	
Bromoclorometano	µg/L	<100	
Clorofórmio	µg/L	<100	
2,2-dicloropropano	µg/L	<100	
1,2-dicloroetano	µg/L	<100	
1,1,1-tricloroetano	µg/L	<100	
1,1-dicloropropeno	µg/L	<100	
Ciclo-hexano	µg/L	<100	
Tetracloreto de carbono	µg/L	<100	
VOCs na água			
Nossa Referência	UNIDA-	114714-	
	DES	1	
Sua referência	-----	1	

Benzeno	µg/L	180		Tipo de amostra	-----	Água
Dibromometano	µg/L	<100		Bromobenzeno	µg/L	<100
1,2-dicloropropano	µg/L	<100		n-propilbenzeno	µg/L	<100
Tricloroeteno	µg/L	<100		2-clorotolueno	µg/L	<100
Bromodiclorometano	µg/L	<100		4-clorotolueno	µg/L	<100
Trans-1,3-dicloropropeno	µg/L	<100		1,3,5-trimetilbenzeno	µg/L	<100
cis-1,3-dicloropropeno	µg/L	<100		Terc-butilbenzeno	µg/L	<100
1,1,2-tricloroetano	µg/L	<100		1,2,4-trimetilbenzeno	µg/L	<100
Tolueno	µg/L	370		1,3-diclorobenzeno	µg/L	<100
1,3-dicloropropano	µg/L	<100		Sec-butilbenzeno	µg/L	<100
Dibromoclorometano	µg/L	<100		1,4-diclorobenzeno	µg/L	<100
1,2-dibromoetano	µg/L	<100		4-isopropiltolueno	µg/L	<100
Tetracloroeteno	µg/L	<100		1,2-diclorobenzeno	µg/L	<100
1,1,1,2-tetracloroetano	µg/L	<100		n-butilbenzeno	µg/L	<100
Clorobenzeno	µg/L	<100		1,2-dibromo-3-cloropropano	µg/L	<100
Etilbenzeno	µg/L	<100		1,2,4-triclorobenzeno	µg/L	<100
Bromofórmio	µg/L	<100		Hexaclorobutadieno	µg/L	<100
m+p-xileno	µg/L	<200		1,2,3-triclorobenzeno	µg/L	<100
Estireno	µg/L	<100		Substituto de Dibromofluorometano	%	100
1,1,2,2-tetraclorotetano	µg/L	<100		Substituto de Tolueno-d8	%	101
o-xileno	µg/L	<100		Substituto de 4-BFB	%	106
1,2,3-tricloropropano	µg/L	<100				
Isopropilbenzeno	µg/L	<100				

vTRH(C6-C10)/BTEXN em água	UNIDADES	114714-1
Nossa Referência	-----	
Sua Referência	-----	1
Tipo de amostra		Água
Data de extração	-	19/08/2014
Data de análise	-	22/08/2014
TRHC ₆ -C ₉	µg/L	31.000
TRHC ₆ -C ₁₀	µg/L	34.000
TRHC ₆ -C ₁₀ sem BTEX (F1)	µg/L	33.000
Benzeno	µg/L	180
Tolueno	µg/L	370

Etilbenzeno	µg/L	<100
m+p-xileno	µg/L	<200
o-xileno	µg/L	<100
Naftaleno	µg/L	<100
Substituto de Dibromofluorometano	%	100
Substituto de Tolueno-d8	%	101
Substituto de 4-BFB	%	106

svTRH(C10-C40) em água	UNIDADES	
Nossa Referência	-----	114714-1
Sua Referência	-----	1
Tipo de amostra		Água
Data de extração	-	18/08/2014
Data de análise	-	18/08/2014
TRHC ₁₀ -C ₁₄	µg/L	650.000
TRHC ₁₅ -C ₂₈	µg/L	490.000
TRHC ₂₉ -C ₃₆	µg/L	14.000
TRH>C ₁₀ -C ₁₆	µg/L	800.000
TRH>C ₁₀ -C ₁₆ sem Naftaleno (F2)	µg/L	800.000
TRH>C ₁₆ -C ₃₄	µg/L	180.000
TRH>C ₃₄ -C ₄₀	µg/L	1.800
Substituto de o-Terfenil	%	#

HM em água	UNIDADES	
Nossa Referência	-----	114714-1
Sua Referência	-----	1
Tipo de amostra	-----	Água
Data de preparação-		18/08/2014
Data de análise	-	18/08/2014
Arsênico-Total	µg/L	45
Cádmio-Total	µg/L	<0,1
Cromo-Total	µg/L	1
Cobre-Total	µg/L	<1
Chumbo-Total	µg/L	<1
Mercúrio-Total	µg/L	0,30

Níquel-Total	μg/L	<1
Zinco-Total	μg/L	44
Metais em Água — Ácido extraível		
Nossa Referência	UNIDADES	114714-1
Sua Referência	-----	1
Tipo de Amostra		Água
Data de preparação	-	18/08/2014
Data de análise	-	18/08/2014
Enxofre-Total	mg/L	840
Inorgânicos variados		
Nossa Referência	UNIDA-DES	114714-1
Sua Referência	-----	1
Tipo de amostra	-----	Água
Data de preparação-	-	15/08/2014
Data de análise-	-	15/08/2014
pH	Unidades pH	7,0
Total de Sólidos Dissolvidos (grav)	mg/L	1.5000
BOD	mg/L	600
COD	mgO ₂ /L	19.000
Carbono Orgânico Total	mg/L	5.900
Cátions em água		
Nossa Referência	UNIDA-DES	114714-1
Sua Referência	-----	1
Tipo de amostra	-----	Água
Data de digestão	-	18/08/2014
Data de análise	-	18/08/2014
Sódio-Total	mg/L	2.300
Potássio-Total	mg/L	190
Cálcio-Total	mg/L	16
Magnésio-Total	mg/L	3,4

ID de Método	Sumário da Metodologia
Org-013	Amostras de água são analisadas diretamente por purga e armadilha GC-MS.
Org-016	Amostras de solo são extraídas com metanol e adicionadas à água antes de análise por purga e armadilha GC-MS. Amostras de água são analisadas diretamente por purga e armadilha GC-MS F1-(C6-C10)-BTEX assim como por NEPM B1 Guideline on Investigation Levels for Soil and Groundwater (Diretriz nos Níveis de Investigação para Solo e Lençol Freático).

Org-003	Amostras de solo são extraídas com Diclorometano/Acetona e águas com Diclorometano e analisadas por GC-FD. F2 = (>C10-C16)-Naftaleno como por NEPM B1 Guideline on Investigation Levels for Soil and Groundwater (Tabelas HSLs 1A (3,4)). Note que o Naftaleno é determinado a partir da análise VOC.
Metals-022 ICP-MS	Determinação de vários metais por ICP-MS.
Metals-021 CV-AAS	Determinação de mercúrio por Vapor Frio AAS.
Metals-020 ICP-AES	Determinação de vários metais por ICP-AES.
Inorg-001	pH — Medido usando medidor de pH e eletrodo de acordo com APHA 22 ^a ED, 4500-H ⁺ . Note que os resultados para análises de água são apenas indicativos, como análises fora dos tempos de armazenamento APHA
Inorg-018	Total de Sólidos Dissolvidos — determinados gravimetricamente. Os sólidos são secos a 180+/-50°C.
Inorg-091	BOD — Analisados de acordo com APHA 22 ^a ED 5210 D e em INORG-091 interno.
Inorg-067	Amostras são digeridas em ácido com um excesso conhecido de dicromato de potássio, então titulados contra sulfato de amônio ferroso de acordo com APHA 22 ^a ED 5310 B.
Inorg-079	TOC determinado usando um analisador de TOC usando o método de combustão. DOC é filtrado antes da determinação. Análise usando APHA 22 ^a ED 5310 B.

CONTRO- LE DE QUALIDA- DE VOCs na água	UNIDA- DES	PQL	MÉTODO	Em branco	SnW dupli- cada	Resulta- dos dupli- cados Base II Duplicada II %RPD	SnW de pico	% de recu- peração máxima
Data de ex- tração	-			19/08/2014			LCS-W1	19/08/2014
Data de análise	-			22/08/2014			LCS-W1	22/08/2014
Diclorodi- fluorometa- no	µg/L	10	Org-013	<10	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
Clorometa- no	µg/L	10	Org-013	<10	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
Cloreto de Vinila	µg/L	10	Org-013	<10	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
Bromome- tano	µg/L	10	Org-013	<10	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
Cloroetano	µg/L	10	Org-013	<10	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
Triclorofluo- rometano	µg/L	10	Org-013	<10	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
1,1- Dicloroeta- no	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
Trans-1,2- dicloroeta- no	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
1,1- dicloroeta- no	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	LCS-W1	99%
Cis-1,2- dicloroeta- no	µg/L	1	Org-013	'<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
Bromoclo- rometano	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
Clorofórmio	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	LCS-W1	95%
2,2- dicloropro- pano	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
1,2- dicloroeta- no	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	LCS-W1	94%
1,1,1- tricloroeta- no	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	LCS-W1	96%
1,1- dicloropro- peno	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]

Ciclo-hexano	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
Tetracloreto de Carbono	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
Benzeno	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
Dibromo-metano	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
1,2-dicloropropano	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
Tricloroetano	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	LCS-W1	92%
Bromodicloroetometano	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	LCS-W1	96%
trans-1,3-dicloropropeno	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
cis-1,3-dicloropropeno	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
1,1,2-tricloroetano	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
Tolueno	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
1,3-dicloropropano	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
Dibromo-clorometano	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	LCS-W1	95%
1,2-dibromoe-tano	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
Tetracloroetano	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	LCS-W1	101%
1,1,1,2-tetracloroe-tano	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
Cloroben-zeno	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
Etilbenzeno	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
Bromofór-mio	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
m+p-xileno	µg/L	2	Org-013	<2	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
Estireno	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
1,1,2,2-tetracloroe-tano	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
o-xileno	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]

1,2,3-tricloropropano	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
Isopropilbenzeno	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
Bromobenzeno	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
n-propilbenzeno	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
2-clorotolueno	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
4-clorotolueno	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
1,3,5-trimetilbenzeno	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
Terc-butibenzeno	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
1,2,4-trimetilbenzeno	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
1,3-diclorobenzeno	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
Sec-butilbenzeno	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
1,4-diclorobenzeno	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
4-isopropiltolueno	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
1,2-diclorobenzeno	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
n-butilbenzeno	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
1,2-dibromo-3-cloropropano	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
1,2,4-triclorobenzeno	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
Hexaclorobutadeno	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]

1,2,3-triclorobenzeno	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
Substituto de Dibromofluorometano	%		Org-013	100	[NT]	[NT]	LCS-W1	99%
Substituto de Tolueno-d8	%		Org-013	99	[NT]	[NT]	LCS-W1	98%
Substituto de 4-BFB	%		Org-013	104	[NT]	[NT]	LCS-W1	101%

CONTROLE DE QUALIDADE vTRH(C6-C10)/BTEX N em água	UNIDA-DES	PQL	MÉTODO	Em branco	SnW duplicada	Resultados duplicados Base II Duplicada II %RPD	SnW de pico	% de recuperação máxima
Data de extração	-			19/08/2014	[NT]	[NT]	LCS-W1	19/08/2014
Data de análise	-			22/08/2014	[NT]	[NT]	LCS-W1	22/08/2014
TRHC ₆ -C ₉	µg/L	10	Org-016	<10	[NT]	[NT]	LCS-W1	107%
TRHC ₆ -C ₁₀	µg/L	10	Org-016	<10	[NT]	[NT]	LCS-W1	107%
Benzeno	µg/L	1	Org-016	<1	[NT]	[NT]	LCS-W1	104%
Tolueno	µg/L	1	Org-016	<1	[NT]	[NT]	LCS-W1	107%
Etilbenzeno	µg/L	1	Org-016	<1	[NT]	[NT]	LCS-W1	107%
m+p-xileno	µg/L	2	Org-016	<2	[NT]	[NT]	LCS-W1	109%
o-xileno	µg/L	1	Org-016	<1	[NT]	[NT]	LCS-W1	110%
Naftaleno	µg/L	1	Org-013	<1	[NT]	[NT]	[NR]	[NR]
Substituto de Dibromofluorometano	%		Org-016	100	[NT]	[NT]	LCS-W1	99%
Substituto de Tolueno-d8	%		Org-016	99	[NT]	[NT]	LCS-W1	99%
Substituto de 4-BFB	%		Org-016	104	[NT]	[NT]	LCS-W1	100%

CONTROLE DE QUALIDADE svTRH(C6-C40/BTEX N) em água	UNIDA-DES	PQL	MÉTODO	Em branco	SnW duplicada	Resultados duplicados Base II Duplicada II %RPD	SnW de pico	% de recuperação máxima

Data de extração	-			18/08/2014	[NT]	[NT]	LCS-W2	18/08/2014
Data de análise	-			18/08/2014	[NT]	[NT]	LCS-W2	18/08/2014
TRHC ₁₀ -C ₁₄	µg/L	50	Org-003	<50	[NT]	[NT]	LCS-W2	88%
TRHC ₁₅ -C ₂₈	µg/L	100	Org-003	<100	[NT]	[NT]	LCS-W2	86%
TRHC ₂₉ -C ₃₆	µg/L	100	Org-003	<100	[NT]	[NT]	LCS-W2	84%
TRH>C ₁₀ -C ₁₆	µg/L	50	Org-003	<50	[NT]	[NT]	LCS-W2	88%
TRH>C ₁₆ -C ₃₄	µg/L	100	Org-003	<100	[NT]	[NT]	LCS-W2	86%
TRH>C ₃₄ -C ₄₀	µg/L	100	Org-003	<10	[NT]	[NT]	LCS-W2	84%
Substituto de o-Terfenil	%		Org-003	90	[NT]	[NT]	LCS-W2	71%
CONTROLE DE QUALIDADE	UNIDA-DES	PQL	MÉTODO	Em branco	SnW duplicada	Resultados duplicados Base II Duplicada II %RPD	SnW de pico	% de recuperação máxima
HM em água								
Data de preparação	-			18/08/2014	[NT]	[NT]	LCS-W2	18/08/2014
Data de análise	-			18/08/2014	[NT]	[NT]	LCS-W2	18/08/2014
Arsênico-Total	µg/L	1	Metais-022-ICP-MS	<1	[NT]	[NT]	LCS-W2	106%
Cádmio-Total	µg/L	0,1	Metais-022-ICP-MS	<0,1	[NT]	[NT]	LCS-W2	119%
Cromo-Total	µg/L	1	Metais-022-ICP-MS	<1	[NT]	[NT]	LCS-W2	110%
Cobre-Total	µg/L	1	Metais-022-ICP-MS	<1	[NT]	[NT]	LCS-W2	91%
Chumbo-Total	µg/L	1	Metais-022-ICP-MS	<1	[NT]	[NT]	LCS-W2	117%
Mercúrio-Total	µg/L	0,05	Metais-021-CV-AAS	<0,05	[NT]	[NT]	LCS-W2	96%
Níquel-Total	µg/L	1	Metais-022-ICP-MS	<1	[NT]	[NT]	LCS-W2	103%
Zinco-Total	µg/L	1	Metais-022-ICP-MS	<1	[NT]	[NT]	LCS-W2	109%

CONTRO- LE DE QUALIDA- DE Metais em Água — Ácido extra- ível	UNIDA- DES	PQL	MÉTODO	Em branco	SnW dupli- cada	Resulta- dos dupli- cados Base II Duplicada II %RPD	SnW de pico	% de recu- peração máxima
Data de preparação	-			18/08/2014	[NT]	[NT]	LCS-W1	18/08/2014
Data de análise	-			18/08/2014	[NT]	[NT]	LCS-W1	18/08/2014
Enxofre- Total	mg/L	0,5	Metais- 020-ICP- AES	93	[NT]	[NT]	LCS-W1	93%
CONTRO- LE DE QUALIDA- DE	UNIDA- DES	PQL	MÉTODO	Em branco	SnW dupli- cada	Resulta- dos dupli- cados	SnW de pico	% de recu- peração máxima
Inorgânicos Variados						Base II Duplicada II %RPD		
Data de preparação	-			15/08/2014	114714- 1	15/08/201 4	LCS-W1	15/08/2014
Data de análise	-			15/08/2014	114714- 1	15/08/201 4	LCS-W1	15/08/2014
pH	Unida- des de pH		Inorg-001 Inorg-018	[NT]	114714- 1	15/08/201 4 15/08/201 4	LCS-W1 LCS-W1	101% 95%
Total de Sólidos Dissolvidos (grav)	mg/L	5		<5	114714- 1	7,0 [N/T] 15000		
BOD	mg/L		Inorg-091	<5	114714- 1	[N/T]	LCS-W1	84%
COD	O ₂ /L mg/L	5 50	Inorg-067	<50	114714- 1		LCS-W1	84%
Carbono Orgânico Total		1	Inorg-079	<1	114714- 1	600 [N/T] 19000 19000 RRPD: 0 5900 5800 RRPD: 2	LCS-W1	104%
CONTRO- LE DE QUALIDA- DE	UNIDA- DES	PQL	MÉTODO	Em branco	SnW dupli- cada	Resulta- dos dupli- cados	SnW de pico	% de recu- peração máxima

Cátions em água						Base II Duplicada II %RPD		
Data de digestão	-			18/08/2014	[NT]	[NT]	LCS-W1	18/08/2014
Data de análise	-			18/08/2014	[NT]	[NT]	LCS-W1	18/08/2014
Sódio-Total	mg/L	0,5	Metais-020-ICP-AES	<0,5	[NT]	[NT]	LCS-W1	102%
Potássio-Total	mg/L	0,5	Metais-020-ICP-AES	<0,5	[NT]	[NT]	LCS-W1	97%
Cálcio-Total	mg/L	0,5	Metais-020-ICP-AES	<0,5	[NT]	[NT]	LCS-W1	104%
Magnésio-Total	mg/L	0,5	Metais-020-ICP-AES	<0,5	[NT]	[NT]	LCS-W1	108%

Tabela 35: Análise de Água (Farinha de Madeira de Pinho Radiata c/- Licor Negro 20140523)

[00366] Ensaio de amostra de água Cat.1-ITR, dados de Erly Iro-lab Services separados, relatando:

		Matérias-primas Misturadas	Hidróxido de Sódio em Combustível de Lasca de Madeira	Licor negro de lodo de papel pirolisado	Licor Negro de Radiata
		20140814	20140716	2014052g	20140623
VOCs em água					
Nossa Referência:		114714-1	113424-1	110678-1	110463-1
Sua Referência		20140814	20140716	20140528	20140523
Tipo de amostra		Água	Água	Água	Água
data de extração	Uni-dades	19/08/2014	23/07/2014	29/05/2014	28/05/2014
data de análise		22/08/2014	23/07/2014	30/05/2014	29/05/2014
Diclorodifluorometano	µg/L	<1.000	<1.000	<5.000	<1.000
Clorometano	µg/L	<1.000	<1.000	<5.000	<1.000
Cloreto de vinila	µg/L	<1.000	<1.000	<5.000	<1.000
Bromometano	µg/L	<1.000	<1.000	<5.000	<1.000
Cloroetano	µg/L	<1.000	<1.000	<5.000	<1.000
Triclorofluorometano	µg/L	<1000	<1.000	<5.000	<1.000
1,1- Dicloroeteno	µg/L	<100	<100	<500	<100

Trans-1,2-dicloroeteno	µg/L	<100	<100	<500	<100
1,1- dicloroeteno	µg/L	<100	<100	<500	<100
Cis-1,2-dicloroeteno	µg/L	<100	<100	<500	<100
Bromoclorometano	µg/L.	<100	<100	<500	<100
Clorofórmio	µg/L	<100	<100	<500	<100
2,2-dicloropropano	µg/L	<100	<100	<500	<100
1,2-dicloroetano	µg/L	<100	<100	<500	<100
1,1,1-tricloroetano	µg/L	<100	<100	.00	<100
1,1-dicloropropeno	µg/L	<100	<100	<500	<100
Ciclo-hexano	µg/L	<100	<100	<500	<100
Tetracloreto de carbono	µg/L	<100	<100	<500	<100
Benzeno	µg/L	<180	340	<500	340
Dibromometano	µg/L	<100	<100	<500	<100
1,2-dicloropropano	µg/L	<100	<100	<500	<100
Tricloroeteno	µg/L	<MO	<100	<500	<100
Bromodicitrometano	µg/L	<100	<100	<500	<100
Trans-1,3-dicloropropeno	µg/L	<100	<100	<500	<100
cis-1,3-dicloropropeno	µg/L	<100	<100	<500	<100
1,1,2-tricloroetano	µg/L	<100	<100	<500	<100
Tolueno	µg/L	370	890	810	680
1,3-clicloropropano	µg/L	<100	<100	<500	<100
Dibromoclorometano	µg/L	<100	<100	<500	<100
1,2-dibromoetano	µg/L	<100	<100	<500	<100
Tetracloroeteno	µg/L	<100	<100	<500	<100
1,1,1,2-tetracloroetano	µg/L	<100	<100	<500	<100
Clorobenzeno	µg/L	<100	<100	<500	<100
Etilbenzeno	µg/L	<100	<120	<500	<130
Bromofórmio	µg/L	<100	<100	<500	<100
m+p-xileno	µg/L	200	<200	<1000	<200
Estireno	µg/L	<100	<100	<500	<100
1,1,2,2-tetracloroetano	µg/L	<100	<100	<500	<100
o-xileno	µg/L	<100	<120	<500	<100
1,2,3-tricloropropano	µg/L	<100	<100	<500	<100
Isopropibenzeno	µg/L	<100	<100	<500	<100

VOCs em água					
Nossa Referência:		114714-1	113424-1	110678-1	110463-1
Sua Referência		20148014	20140716	20140528	20140523
Tipo de amostra		Água	Água	Água	Água

Bromobenzeno	µg/L	<100	<100	<500	<100
n-propilbenzeno	µg/L	<100	<100	<500	<100
2-clorotolueno	µg/L	<100	<100	<500	<100
4-clorotolueno	µg/L	<100	<100	<500	<100
1,3,5-trimetil benzeno	µg/L	<100	<100	<500	<100
Terc-butilbenzeno	µg/L	<100	<100	<500	<100
1,2,4-trimetil benzeno	µg/L	<100	<100	<500	<100
1,3-diclorobenzeno	µg/L	<100	<100	<500	<100
Sec-butilbenzeno	µg/L	<100	<100	<500	<100
1,4-diclorobenzeno	µg/L	<100	<100	<500	<100
4-isopropil tolueno	µg/L	<100	<100	<500	<100
1,2-diclorobenzeno	µg/L	<100	<100	<500	<100
n.butilbenzeno	µg/L	<100	<100	<500	<100
1,2-dibromo-3-cloropropano	µg/L	<100	<100	<500	<100
1,2,4-triclorobenzeno	µg/L	<100	<100	<500	<100
Hexaclorobutadieno	µg/L	<100	<100	<500	<100
1,2,3-triclorobenzeno	µg/L	<100	<100	<500	<100
Substituto de Dibromofluoromet	µ/L	100%	106%	112%	105%
Substituto de tolueno-d8	µg/L	101%	105%	100%	100%
Substituto de 4-BFB	µg/L	106%	95%	100%	99%

		Matérias-primas Misturadas 20140814	Hidróxido de Sódio em Combustível de Lasca de Madeira 20140716	Licor negro de lodo de papel piroli-sado 20140528	Licor Negro de Radiata 20140523
vTRH(C6-C10)/BTEXN em Água					
Nossa Referência:		114714-1	113424-1	110678-1	110463-1
Sua Referência	Unida-des	20140814	20140716	20140528	20140523
Tipo de amostra		Água	Água	Água	Água
Data de extração		19/08/2014	23/07/2014	29/05/2014	28/05/2014
Data de análise		22/08/2014	23/07/2014	30/05/2014	29/05/2014
TRH C6 - C9	µg/L	31,000	42,000	26,000	33,000
TRH C6 - C10	µg/L	34,000	50,000	27,000	36,000
TRH C6 - C10 menos BTEX	µg/L	33,000	49,000	26,000	35,000

(F1)					
Benzeno	µg/L	180	430	<500	340
Tolueno	µg/L	370	890	810	680
Etilbenzeno	µg/L	<100	120	<500	130
m+p-xileno	µg/L	<200	<200	<1000	<200
o-xileno	µg/L	<100	120	<500	<100
Naftaleno	µg/L	<100	<100	<501	<100
Substituto de Dibromofluorometano	µg/L	100%	106%	112%	105%
Substituto de tolueno-d8	µg/L	101%	105%	100%	100%
Substituto de 4-BFB	µg/L	106%	95%	100%	99%

svTRH (C10-C40) em Água				Água	
Nossa Referência:		114714-1	113424-1	110678-1	110463-1
Sua Referência		20140814	20140716	20140528	20140523
Tipo de amostra		Água	Água	Água	Água
Data de extração		18/08/2014	24/07/2014	30/05/2014	28/05/2014
Data de análise		19/08/2014	24/07/2014	31/05/2014	29/05/2014
TRH C10 -C14	µg/L	650.000	430.000	25.000	860.000
TRH C15 - C26	µg/L	490.000	190000	160.000	510.000
TRH C29 - C36	µg/L	14.000	6.600	16.000	18.000
TRH >C10 - C16	µg/L	800.000	450.000	260.000	860.000
TRH >C10 - C16 sem Naftaleno (F2)	µg/L	800.000	450.000	260.000	860.000

TRH >C16 - C34	µg/L	180.000	91.000	120.000	260.000
TRH >C34 - C40	µg/L	1.800	<1.000	4.800	5.300
Substituto de o-Terfenil	%	#	#	#	#

HM em Água-total					
Nossa Referência:		114714-1	113424-1	110678-1	110463-1
Sua Referência		20140814	20140716	20140528	20140523
Tipo de amostra		Água	Água	Água	Água
Data de preparação		18/08/2014	23/07/2014	30/05/2014	27/05/2014
Data de análise		18/08/2014	23/07/2014	30/05/2014	27/05/2014
Arsênico-Total	µg/L	45	2	29	27
Cádmio - Total	µg/L	0,1	<01	5,7	<0,1
Cromo - Total	µg/L	1	1	110	<1
Cobre - Total	µg/L.	1	<1	180	1
Chumbo - Total	µg/L	1	<1	40	<1
Mercúrio - Total	µg/L	0,3	0,06	1	0,58

Níquel - Total	µg/L	1	<1	97	<1
Zinco - Total	µg/L	44	8	1.100	14

Metais em Águas - Ácido extraível					
Nossa Referência:		114714-1	113424-1	110678-1	110463-1
Sua Referência		20140814	20140715	20140528	20140523
Tipo de amostra		Água	Água	Água	Água
Data de preparação		18/08/2014	23/07/2014	30/05/2014	27/05/2014
Data de análise		18/08/2014	23/07/2014	30/05/2014	27/05/2014
Enxofre -Total	mg/L	840	6,3	26	150

Inorgânicos diversos					
Nossa Referência:		114114-1	113424-1	110678-1	110463-1
Sua Referência		20140214	20140716	20140522	20140523
Tipo de amostra		Água	Água	Água	Água
Data de preparação		15/03/2014	22/07/2014	29/05/2014	26/05/2014
Data de análise		15/03/2014	22/07/2014	29/05/2014	26/05/2014
pH	Unida-des pH	7	7,8	9,7	6,3
BOD		15,00	630	26.000	9.800
Total de Sólidos Dissolvidos (por calc.) m	mg/L	600	7.200	6.900	11.000
COO	mg O ₂ /L	19.000	18.000	50.000	24.000
Total de Carbono Orgânico	mg/L	5.900	6.500	17.000	6.600

Cátions em Água -Total					
Nossa Referência:		114714-1	113424-1	110678-1	110463-1
Sua Referência		20140814	20140716	20140528	20140523
Tipo de amostra		18/08/2014	Água	Água	Água
Data de digestão		18/08/2014	23/07/2014	30/05/2014	27/05/2014
Data de análise		18/08/2015	23/07/2014	30/05/2014	27/05/2014
Sódio - Total	mg/L	2.300	5.200	5.500	2.100
Potássio - Total	mg/L	190	54	16	150
Cálcio - Total	mg/L	16	<0.5	680	3,8
Magnésio - Total	mg/L	3.4	1.6	270	2.5

Tabela 36: Análise de Água (Farinha de Madeira de Pinho Radiata**c/- Licor Negro 20140523)**

[00367] Ensaios de amostra de água Cat.1-ITR, dados de Erly Iro-

lab Services separados, relatando:

		Matérias-primas Misturadas 20140814	Hidróxido de Sódio em Combustível de Lascá de Madeira 20140716	Licor negro de lodo de papel pirolisado 20140528	Licor Negro de Radiata 20140523
VOCs em água					
Nossa Referência:		114714-1	113424-1	110678-1	110463-1
Sua Referência	Unida-des	20140814	20140716	20140528	20140523
Tipo de amostra		Água	Água	Água	Água
data de extração		19/08/2014	23/07/2014	29/05/2014	28/05/2014
data de análise		22/08/2014	23/07/2014	30/05/2014	29/05/2014
Diclorodifluorometano	µg/L	<1.000	<1.000	<5.000	<1.000
Clorometano	µg/L	<1.000	<1.000	<5.000	<1.000
Cloreto de vinila	µg/L	<1.000	<1.000	<5.000	<1.000
Bromometano	µg/L	<1.000	<1.000	<5.000	<1.000
Cloroetano	µg/L	<1.000	<1.000	<5.000	<1.000
Triclorofluorometano	µg/L	<1000	<1.000	<5.000	<1.000
1,1- Dicloroetano	µg/L	<100	<100	<500	<100
Trans-1,2-dicloroeteno	µg/L	<100	<100	<500	<100
1,1-dicloroetano	µg/L	<100	<100	<500	<100
Cis-1,2-dicloroeteno	µg/L	<100	<100	<500	<100
Bromoclorometano	µg/L	<100	<100	<500	<100
Clorofórmio	µg/L	<100	<100	<500	<100
2,2-dicloropropano	µg/L	<100	<100	<500	<100
1,2-dicloroetano	µg/L	<100	<100	<500	<100
1,1,1-tricloroetano	µg/L	<100	<100	,00	<100
1,1-dicloropropeno	µg/L	<100	<100	<500	<100
Ciclo-hexano	µg/L	<100	<100	<500	<100
Tetracloreto de carbono	µg/L	<100	<100	<500	<100
Benzeno	µg/L	<180	340	<500	340
Dibromometano	µg/L	<100	<100	<500	<100
1,2-dicloropropano	µg/L	<100	<100	<500	<100
Tricloroeteno	µg/L	<100	<100	<500	<100
Bromodiclorometano	µg/L	<100	<100	<500	<100
Trans-1,3-dicloropropeno	µg/L	<100	<100	<500	<100
cis-1,3-dicloropropeno	µg/L	<100	<100	<500	<100
1,1,2-tricloroetano	µg/L	<100	<100	<500	<100

Tolueno	µg/L	370	890	810	680
1,3-dicloropropano	µg/L	<100	<100	<500	<100
Dibromoclorometano	µg/L	<100	<100	<500	<100
1,2-dibromoetano	µg/L	<100	<100	<500	<100
Tetracloroeteno	µg/L	<100	<100	<500	<100
1,1,1,2-tetracloroetano	µg/L	<100	<100	<500	<100
Clorobenzeno	µg/L	<100	<100	<500	<100
Etilbenzeno	µg/L	<100	<120	<500	<130
Bromofórmlio	µg/L	<100	<100	<500	<100
m+p-xileno	µg/L	200	<200	<1000	<200
Estireno	µg/L	<100	<100	<500	<100
1,1,2,2-tetracloroetano	µg/L	<100	<100	<500	<100
o-xileno	µg/L	<100	<120	<500	<100
1,2,3-tricloropropano	µg/L	<100	<100	<500	<100
Isopropibenzeno	µg/L	<100	<100	<500	<100

VOCs em água		114714-1	113424-1	110678-1	110463-1
Nossa Referência:		20148014	20140716	20140528	20140523
Tipo de amostra		Água	Água	Água	Água
Bromobenzeno	µg/L	<100	<100	<500	<100
n-propilbenzeno	µg/L	<100	<100	<500	<100
2-clorotolueno	µg/L	<100	<100	<500	<100
4-clorotolueno	µg/L	<100	<100	<500	<100
1,3,5-trimetil benzeno	µg/L	<100	<100	<500	<100
Terc-butilbenzeno	µg/L	<100	<100	<500	<100
1,2,4-trimetil benzeno	µg/L	<100	<100	<500	<100
1,3-diclorobenzeno	µg/L	<100	<100	<500	<100
Sec-butilbenzeno	µg/L	<100	<100	<500	<100
1,4-diclorobenzeno	µg/L	<100	<100	<500	<100
4-isopropil tolueno	µg/L	<100	<100	<500	<100
1,2-diclorobenzeno	µg/L	<100	<100	<500	<100
n-butilbenzeno	µg/L	<100	<100	<500	<100
1,2-dibromo-3-	µg/L	<100	<100	<500	<100

cloropropano					
1,2,4-triclorobenzeno	µg/L	<100	<100	<500	<100
Hexaclorobutadieno	µg/L	<100	<100	<500	<100
1,2,3-triclorobenzeno	µg/L	<100	<100	<500	<100
Substituto de Dibromo-fluorometano	µg/L	100%	106%	112%	105%
Substituto de Substituto de Tolueno-d8 de Substituto	µg/L	101%	105%	100%	100%
Substituto de 4-BFB	µg/L	106%	95%	100%	99%

		Matérias-primas Misturadas 20140814	Hidróxido de Sódio em Combustível de Lascas de Madeira 20140716	Licor negro de Iodo de papel pirolisado 20140528	Licor Negro de Radiata 20140523
vTRH(C6-C10)/BTEXN em Água					
Nossa Referência:	Unidades	114714-1	113424-1	110678-1	110463-1
Sua Referência		20140814	20140716	20140528	20140523
Tipo de amostra		Água	Água	Água	Água
Data de extração		19/08/2014	23/07/2014	29/05/2014	28/05/2014
Data de análise		22/08/2014	23/07/2014	30/05/2014	29/05/2014
TRH C6 - C9	µg/L	31.000	42.000	26.000	33.000
TRH C6 - C10	µg/L	34.000	50.000	27.000	36.000
TRH C6 - C10 sem BTEX (F1)	µg/L	33.000	49.000	26.000	35.000
Benzeno	µg/L	180	430	<500	340
Tolueno	µg/L	370	890	810	680
Etilbenzeno	µg/L	<100	120	<500	130
m+p-xileno	µg/L	<200	<200	<1000	<200
o-xileno	µg/L	<100	120	<500	<100
Naftaleno	µg/L	<100	<100	<501	<100
Substituto de Dibromo-fluorometano	µg/L	100%	106%	112%	105%

Substituto de tolueno-d8	µg/L	101%	105%	100%	100%
Substituto de 4-BFB	µg/L	106%	95%	100%	99%

svTRH (C10-C40) em Água				Água	
Nossa Referência:		114714-1	113424-1	110678-1	110463-1
Sua Referência		20140814	20140716	20140528	20140523
Tipo de amostra		Água	Água	Água	Água
Data de extração		18/08/2014	24/07/2014	30/05/2014	28/05/2014
Data de análise		19/08/2014	24/07/2014	31/05/2014	29/05/2014
TRH C10 - C14	µg/L	650.000	430.000	25.000	860.000
TRH C15 - C26	µg/L	490.000	190.000	160.000	510.000
TRH C29 - C36	µg/L	14.000	6.600	16.000	18.000
TRH >C10 - C16	µg/L	800.000	450.000	260.000	860.000
TRH >C10 - C16 sem Naftaleno (F2)		800.000	450.000	260.000	860.000

TRH >C16 - C34	µg/L	180.000	91.000	120.000	260.000
TRH >C34 - C40	µg/L	1.800	<1.000	4.800	5.300
Substituto de o-Terfenil	%	#	#	#	#

HM em Água-total					
Nossa Referência:		114714-1	113424-1	110678-1	110463-1
Sua Referência		20140814	20140716	20140528	20140523
Tipo de amostra		Água	Água	Água	Água
Data de preparação		18/08/2014	23/07/2014	30/05/2014	27/05/2014
Data de análise		18/08/2014	23/07/2014	30/05/2014	27/05/2014
Arsênico-Total	µg/L	45	2	29	27
Cádmio-Total	µg/L	0,1	<01	5,7	<0,1
Cromo-Total	µg/L	1	1	110	<1
Cobre-Total	µg/L,	1	<1	180	1
Chumbo-Total	µg/L	1	<1	40	<1
Mercúrio-Total	µg/L	0,3	0,06	1	0,58
Níquel-Total	µg/L	1	<1	97	<1
Zinc-Total	µg/L	44	8	1,100	14

Metais em Águas - Ácido extraível					
Nossa Referência:		114714-1	113424-1	110678-1	110463-1
Sua Referência		20140814	20140716	20140528	20140523
Tipo de amostra		Água	Água	Água	Água
Data de preparação		18/08/2014	23/07/2014	30/05/2014	27/05/2014
Data de análise		18/08/2014	23/07/2014	30/05/2014	27/05/2014
Enxofre -Total	mg/L	840	6,3	26	150

Inorgânicos diversos					
Nossa Referência:		144714-1	113424-1	110678-1	110463-1
Sua Referência		20140814	20140716	20140528	20140523
Tipo de amostra		Água	Água	Água	Água
Data de preparação		15/08/2014	22/07/2014	29/05/2014	26/05/2014
Data de análise		15/08/2014	22/07/2014	29/05/2014	26/05/2014
pH	Unidades pH	7	7,8	9,7	6,3
BOD		15,00	630	26.000	9.800
Total de Sólidos Dissolvidos (por calc,) mg	mg/L	600	7.200	6.900	11.000
COD	mg O ₂ /L	19.000	18.000	50.000	24.000
Total de Carbono Orgânico	mg/L	5.900	6.500	17.000	6.600

Cátions em Água -Total					
Nossa Referência:		114714-1	113424-1	110678-1	110463-1
Sua Referência		20140814	20140716	20140528	20140523
Tipo de amostra		18/08/2014	Água	Água	Água
Data de digestão		18/08/2014	23/07/2014	30/05/2014	27/05/2014
Data de análise		18/08/2015	23/07/2014	30/05/2014	27/05/2014
Sódio - Total	mg/L	2.300	5.200	5.500	2.100
Potássio - Total	mg/L	190	54	16	150
Cálcio - Total	mg/L	16	<0,5	680	3,8
Magnésio - Total	mg/L	3,4	1,6	270	2,5

Tabela 37: Comparação das matérias-primas

Execu- ção	Descrição	Análise imediata				GCV (MJ/kg db)	Análise final				Cloro (%)	Massa mo- lar Relação H/C	
		Umidade (% Em pe- so)	Cinza (% em peso db)	Voláteis (% em pe- so db)	C. fixo (% em peso db)		Carbono (% em peso db)	Hidrogênio (% em pe- so db)	Nitrogênio (% em pe- so db)	Enxofre (% em peso db)			
	Pinus radiata 150um	9	0,50	79,30	20,20	21,30	52,50	6,10	<0,01	0,02	40,88	n/a	1,38
1	Madeira SPF	43,8	0,6	79,5	19,9	18,6	52,1	6,3	0,21		40,8		1,45
	Combustível de lascas de madeira	60,0	2,2	74,4	23,5	22,8	52,9	6,0	0,25		38,7		1,36
2,3	Licor negro Lodo, con- forme rece- bido	53,9 6,4	47,07 9,7	80,4	10,0	13,82	37,53 42,8	1,67 5,7	<0,01 0,23	4,77	3,23 41,57	0,21	0,53 1,60

Tabela 38: Informações adicionais sobre madeira de Pinheiro Radiata

Composição bioquímica				
Celulose (% em peso db)		Hemicelulose. (% em peso db)	Lenhina (% em peso db)	Extrativos (% em peso db)
47,03		10,39	35,96	6,47

Tabela 39: Comparação de matéria-prima

Execu- ção	Descrição	Constituintes de Cinza							
		SiO ₂ (% em peso db)	Al ₂ O ₃ (% em peso db)	Fe ₂ O ₃ (% em peso db)	TiO ₂ (% em peso db)	K ₂ O (% em peso db)	MgO (% em peso db)	Na ₂ O (% em peso db)	CaO (% em peso db)
	Pinheiro radiata 150um	16,10	3,10	1,60	0,14	13,30%	9,80	1,60	25,70
1	Madeira SPF	2,3	1,1	0,69	0,04	16,3	7,9	0,42	33,9
	Combustível de lascas de madeira	1,1	0,62	0,28	0,02	7,6	3,2	0,30	46,7
	Lodo, conforme recebido	9,8	1,1	1,2	0,08	0,30	11,8	2,8	40,4
4	Lodo pirolisado								
Constituintes de Cinza									
Execu- ção	Descrição	SO ₃ (% em pe- so db)	P ₂ O ₅ (% em peso db)	Mn ₃ O ₄ (% em peso db)	SrO (% em peso db)	BaO (% em peso db)	ZnO (% em peso db)	V ₂ O ₅ (% em peso db)	
	Pinheiro radiata 150um	13,10	6,60	1,40	0,11	0,07	0,20	<0,01	
1	Madeira SPF	1,2	2,2	2,3	0,12	0,30	0,28	0,00	
	Combustível de lascas de madeira	1,0	2,5	1,5	0,24	0,60	0,42	0,00	
	Lodo, conforme recebido	2,4	0,41	0,38	0,05	0,06	0,05	0,00	
4	Lodo pirrolisado								

mg/kg como base recebida										
		Na	K	Fe	Ca	Mg	V	Si	P	S
3	Licor negro	61900	5310	8	35	35	<1	100	15	22400
mg/kg como base recebida										
3	Licor negro	Ni	Mn	Cr	Cu	Se	Zn	Ba	As	Al
		<1	26	1	<1	<1	2	1	<1	8

Tabela 40: Comparação Biocrude

Descrição	% Em peso, base seca						Base seca de GVC MJ/kg	% Em peso, base livre de cinzas secas					Base de GCV daf MJ/kg
	Cinza	C	H	N	S	O		C	H	N	S	O	
Combustível de lascas de madeira + catalisador	6,2	76,7	7,2	0,3	0,1	9,5	33,9	81,8	7,7	0,3	0,1	10,2	36,1
Combustível de lascas de madeira + licor negro	2,8	70,6	7,3	0,3	0,7	18,3	32,6	72,6	7,5	0,3	0,7	18,9	33,5
Alimentação mista + licor negro 1	2,4	73,3	7,2	0,4	0,7	16,1	33,0	75,1	7,4	0,4	0,7	16,5	33,8
Alimentação mista + licor negro 2	2,0	74,5	7,3	0,3	0,7	15,3	33,0	76,0	7,4	0,3	0,7	15,6	33,7
Radiata pinheiro Biocrude - típico	0,8	78,3	7,0	0,1	0,02	13,8	34,0	78,9	7,1	0,1	0,02	13,9	34,3
Radiata Pine + Licor negro Biocrude	0,4	79,0	7,3	0,2	0,7	13,0	34,3	79,3	7,3	0,2	0,7	12,5	34,4

Tabela 41: Comparação Biocrude – Cinza

Execu- ção Nº	Descrição da Amostra:	% de óxido em cinzas									
		SiO2	Al2O3	Fe2O3	TiO2	K2O	MgO	Na2O	CaO	SO3	P2O5
1	SPF madeira biocrude	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	Licor negro biocrude # 1	3,6	4,4	5,6	0,08	1,4	1,7	13,1	3,2	19,1	0,60
3	Licor negro biocrude # 2	5,4	3,9	2,5	0,07	3,7	2,0	27,9	3,7	38,0	0,51
4	Produto oleoso de lamas de papel	10,4	0,82	1,8	0,14	0,06	8,6	3,0	73,5	0,48	0,34
5	Combustível de lascas de madeira catalisador	0,8	1,7	1,4	0,05	0,34	3,7	7,2	46,6	1,1	-2,459
6	Combustível de lascas de madeira licor negro	3	3,7	9,9	0,13	0,44	3,7	3,6	36,2	24,3	3,55
7	Alimentação mista Licor negro 1										
8	Alimentação mista licor negro 2										
	Biocrude de pinheiro Radiação	36,10	13,10	11,60	0,80	1,30	3,60	7,90	11,70	1,60	1,70

Execu- ção	Descrição da amostra:	% De óxido em cinzas								
		BaO	SrO	CuO	MnO	Cr2O3	ZnO	V2O5	Co3O4	NiO
1	SPF madeira Biocrude	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	Licor negro Biocrude # 1	0,04	<0,01	0,36	0,24	0,16	0,20	0,52	0,00	0,04

3	Licor negro Biocrude # 2	0,04	0,00	0,32	0,32	0,07	0,16	0,09	0,00	0,05
4	Produto oleoso de lamas de papel	0,07	0,07	0,03	0,38	0,03	0,04	<0,01	<0,01	0,01
5	Combustível de lascas de madeira catalisador	1,17	0,17	0,4	0,31	0,11	0,02	0	0,02	0
6	Combustível de lascas de madeira + licor negro	1,39	0,17	0,5	0,56	0,17	0,02	0	0,02	0
7	Alimentação mista + Licor negro 1									
8	Alimentação mista + licor negro 2									
	Biocrude de pinheiro Radiação	0,21	0,05		0,42		0,18	0,07		

Tabela 42

Análise de LICOR PRETO FRACO

	<i>Usina A</i>	<i>Usina B</i>	<i>Usina C</i>	<i>Usina D</i>
<i>Sólidos totais, %</i>	15,4	14,7	14,4	15,5
<i>Densidade, g/ml</i>	1,08	1,09	1,08	NM
<i>Hidróxido (OH)</i>	1090(7080)	2510(17100)	2240(15600)	470(3020)
<i>Carbonato (CO)</i>	5930(38500)	7910(53800)	6450(44800)	8750(56500)
<i>Sulfato (SO₄)</i>	4720(30600)	3290(22400)	3730(25900)	5020(32400)
<i>Enxofre Total (S)</i>	7500(48700)	6220(42300)	7070(49100)	6830(44100)
<i>Cloreto (Cl)</i>	1270(8230)	8340(56800)	700(4850)	3590(23200)
<i>Alumínio (Al)</i>	5,5(36)	5,0(34)	1,9(13)	11(70)
<i>Cálcio (Ca)</i>	30(200)	49(330)	72(500)	58(370)
<i>Cromo (Cr)</i>	0,5(3,0)	0,2(1,5)	ND	0,2(1,5)
<i>Ferro (Fe)</i>	16(100)	9,3(63)	3,5(24)	7,3(47)
<i>Chumbo (Pb)</i>	0,04(0,3)	0,4(2,5)	1,4(9,7)	3,6(23)
<i>Magnésio (Mg)</i>	11(69)	19(130)	33(230)	24(160)
<i>Manganês (Mn)</i>	7,7(50)	12(79)	0,8(5,6)	6,4(41)
<i>Fósforo (P0₄-P)</i>	NM	11(73)	8,7(60)	13(85)
<i>Potássio (K)</i>	1630(10600)	2430(16500)	5520(38300)	1990(12800)
<i>Sílica Total (Si)</i>	37(240)	30(200)	88(610)	94(610)
<i>Sódio (Na)</i>	24600(160000)	34100(232000)	26800(186000)	30500(197000)
<i>Zinco (Zn)</i>	16(100)	1,2(8,2)	3,2(22)	1,0(6,3)

() = concentração de mg/kg de sólidos secos

Tabela 43

Análise de LICOR PRETO PESADO

	<i>Usina A</i>	<i>Usina B</i>	<i>Usina C</i>	<i>Usina D</i>
<i>Sólidos totais, %</i>	15,4	66,1	70,2	70
<i>Densidade, g/m³ a 20C</i>	1,38	1,4	1,076	NM
<i>Hidróxido (OH)</i>	3210(5270)	5750(8690)	14900(21200)	5980(8540)
<i>Carbonato (CO₃)</i>	25500(41800)	35100(53100)	30900(44000)	38800(55400)
<i>Sulfato (SO₄)</i>	32300(53100)	26700(40300)	19700(28000)	41400(59100)
<i>Enxofre Total (S)</i>	32700(53800)	32800(49600)	34900(49700)	34000(48500)
<i>Cloreto (Cl)</i>	6160(10100)	20800(31500)	3540(5040)	20400(29200)
<i>Alumínio (Al)</i>	20(32)	80(120)	14(20)	56(79)
<i>Cálcio (Ca)</i>	110(180)	120(190)	340(480)	260(370)
<i>Cromo (Cr)</i>	1,9(3,2)	1,0(1,5)	ND	1,1(1,5)
<i>Ferro (Fe)</i>	65(110)	48(73)	20(28)	36(51)
<i>Chumbo (Pb)</i>	0,1(0,2)	1,7(2,5)	6,8(9,7)	16(23)
<i>Magnésio (Mg)</i>	44(72)	110(160)	170(250)	96(140)
<i>Manganês (Mn)</i>	33(54)	46(69)	4,4(6,3)	30(43)
<i>Fósforo (PO₄-P)</i>	NM	29(44)	59(84)	39(55)
<i>Potássio (K)</i>	7520(12300)	12300(18500)	23500(33500)	9950(14200)
<i>Sílica Total (Si)</i>	150(250)	110(170)	690(990)	430(620)
<i>Sódio (Na)</i>	107000(176000)	156000(236000)	131000(186000)	128000(183000)
<i>Zinco (Zn)</i>	62(100)	7,2(11)	16(23)	7,2(10)

() = concentração de mg/kg de sólidos secos

Tabela 44 Análise de LICOR VERDE CRU NÃO CLARIFICADO

	<i>Usina A</i>	<i>Usina B</i>	<i>Usina C</i>	<i>Usina D</i>
Densidade, g/ml	1,17	1,25	1,17	NM
Sólidos em suspensão, ppm	NM	NM	830	1080
Sulfito (SO_3)	NM	NM	12500	NM
Tiossulfato (S_2O_3)	2300	2810	3430	NM
Sulfato (SO_4)	4950	11800	8300	5390
Enxofre Total (S)	19200	18200	18600	15700
Cloreto (Cl)	3150	21100	1850	8290
Alumínio (Al)	7,3	22	3,8	28
Cálcio (Ca)	68	100	140	100
Cromo (Cr)	0,9	0,8	0,9	0,5
Ferro (Fe)	22	58	11	43
Chumbo (Pb)	0,4	0,2	2,1	5,9
Magnésio (Mg)	12	69	130	42
Manganês (Mn)	8,2	28	2,1	13
Fósforo (P_{O_4-P})	NM	19	7,4	0,3
Potássio (K)	4390	6930	14300	4000
Sílica Total (Si)	77	63	180	210
Sódio (Na)	63500	94700	68300	78100
Zinco (Zn)	24	2,1	7	1,7

Tabela 45 Análise de LICOR VERDE CLARIFICADO

	<i>Usina A</i>	<i>Usina B</i>	<i>Usina C</i>	<i>Usina D</i>
Alcalino Ativo, g/L como Na_2O	45	460	39	41
Álcalis eficaz, g/L como Na_2O	26	270	24	27
Alcalino Total Titulável, g/L como Na_2O	111	120	111	111
Densidade, g/ml	1,17	1,25	1,17	NM
Sólidos em suspensão, ppm	19	NM	110	320
Sulfito (SO_3)	NM	NM	440	NM
Tiossulfato (S_2O_3)	NM	NM	3320	NM
Sulfato (SO_4)	6040	8990	4180	5330
Enxofre Total (S)	19200	18100	15300	16000
Cloreto (Cl)	3380	21000	1820	8530

<i>Alumínio (Al)</i>	7,7	8,4	1,3	18
<i>Cálcio (Ca)</i>	23	6,70	7,2	28
<i>Cromo (Cr)</i>	0,6	0,1	0,6	0,4
<i>Ferro (Fe)</i>	11	6,5	4,9	7
<i>Chumbo (Pb)</i>	0,2	0,1	1,6	6,2
<i>Magnésio (Mg)</i>	2,5	4	7,7	16
<i>Manganês (Mn)</i>	2,8	2,4	0,3	5,5
<i>Fósforo (P_{O₄}-P)</i>	NM	19	5,6	0,3
<i>Potássio (K)</i>	4640	6900	12400	4260
<i>Sílica Total (Si)</i>	64	63	100	230
<i>Sódio (Na)</i>	76800	90400	61000	31400
<i>Zinco (Zn)</i>	1,4	1,2	2,6	1

*Tabela 46**Análise de LICOR BRANCO*

	<i>Usina A</i>	<i>Usina B</i>	<i>Usina C</i>	<i>Usina D</i>
<i>Alcalino Ativo, g/L como Na₂O</i>	93	83	102	95
<i>Álcalis eficaz, g/L como Na₂O</i>	75	70	87	81
<i>Alcalino Total Titulável, g/L como Na₂O</i>	107	98	116	116
<i>Densidade, g/ml</i>	1,15	1,23	1,16	NM
<i>Sólidos Suspensos, ppm</i>	500	NM	23	NM
<i>Sulfito (SO₃)</i>	370	130	320	230
<i>Tiosulfato (S₂O₃)</i>	4170	5230	3890	3620
<i>Sulfato (SO₄)</i>	6240	7680	5440	6600
<i>Enxofre Total (S)</i>	20100	19100	16000	16600
<i>Cloreto (Cl)</i>	4090	22100	1910	8860
<i>Alumínio (Al)</i>	12	10	4,3	15
<i>Cálcio (Ca)</i>	13	10	3,2	5,5
<i>Cromo (Cr)</i>	0,4	0,4	0,7	0,3
<i>Ferro (Fe)</i>	13	16	7,3	5,8
<i>Chumbo (Pb)</i>	0,1	0,6	1,8	4,5
<i>Magnésio (Mg)</i>	1,1	2,8	0,8	0,4
<i>Manganês (Mn)</i>	2,7	5,4	0,3	4,5
<i>Fósforo (P_{O₄}-P)</i>	NM	9,6	11	10

Potássio (K)	4700	6430	8600	4730
Sílica Total (Si)	87	100	120	170
Sódio (Na)	76200	97800	58000	72500
Zinco (Zn)	1,4	8,2	1,4	1,2

Exemplo 5. Usina de Polpa Kraft Integrada e Planta de Conversão

Termoquímica

[00368] Um subsistema de conversão termoquímica como aqui descrito que consome 571 toneladas por dia (tpd) de matéria-prima de matéria orgânica seca é integrado com uma usina de polpa kraft de 1000 tpd.

[00369] A caldeira de recuperação de uma usina de polpa Kraft de 1.000 tpd queimará cerca de 1.750 tpd de sólidos de licor negro, aproximadamente 60% a 66% (ou seja, aproximadamente 1050 tpd a 1150 tpd) do qual é matéria orgânica. Consequentemente, o subsistema de conversão termoquímica que consome 571 tpd de matéria-prima de matéria orgânica pode reduzir a quantidade de sólidos de licor negro queimados na caldeira de recuperação de 50% a 57%.

[00370] Numa modalidade particular, são utilizados 0,30 kg de sólidos de licor negro seco por kg de biomassa (171 tpd de sólidos de licor negro seco) no subsistema de conversão termoquímica consumindo 571 tpd de matéria-prima de matéria orgânica. A matéria-prima orgânica fornecida ao subsistema de conversão termoquímica é fornecida numa proporção de 78kg de combustível de lascas de madeira: 20 kg de lascas de madeira: 2kg de lama: 30 kg de sólidos secos de licor negro (aproximadamente dos quais 20kg dos sólidos de licor negro são matéria orgânica). De acordo com uma tal modalidade, aproximadamente 17% da matéria-prima de matéria orgânica é fornecida por sólidos de licor negro, ou cerca de 95 a 103 tpd. Deste modo, tal modalidade pode reduzir a quantidade de sólidos de licor negro queimados na caldeira de recuperação da usina Kraft de 1000 tpd até 8,3% a 9,5%.

[00371] A usina Kraft de 1.000 tpd também pode recuperar cerca de 65 tpd a cerca de 132 tpd de resina de sabão, dependendo da fonte da suspensão de lascas, dos quais aproximadamente 60% a 65% é matéria orgânica seca (ou seja, cerca de 39 tpd a cerca de 86 tpd). Assim, cerca de 7% a 15% da matéria-prima a matéria orgânica pode ser fornecida sob a forma de resina de sabão e assim reduzir significativamente o custo do processamento de resina de sabão em resina.

[00372] Uma usina Kraft de 1.000 tpd também produz até 6 a 12 tpd de metanol sob a forma de condensados e assim pode fornecer aproximadamente 1 a 2% da matéria orgânica necessária para o subsistema de conversão termoquímica. As correntes de condensado contêm também uma série de outras substâncias orgânicas (incluindo etanol, metiletilcetona, TRS, etc.) que podem fornecer 0,5 a 2% adicionais da matéria orgânica requerida.

[00373] A mistura de reação no subsistema de conversão termoquímica pode ser ao redor 9 – 20%, em peso, e assim que o sistema de conversão termoquímica pode utilizar aproximadamente 6334,4 tpd de água. Isso representa 6,3 toneladas ou m³/tonelada de celulose para uma usina de 1.000 tpd. Parte da água de processo utilizada no subsistema de conversão termoquímica pode ser reciclada no subsistema para reduzir as necessidades de aquecimento. Contudo, uma porção desta água de processo pode ser devolvida a locais na usina de polpa que tipicamente utilizam condensados, substituindo assim os condensados que são dirigidos da usina de polpa para o subsistema de conversão termoquímica. Por exemplo, uma típica usina Kraft usará mais de 30 m³/toneladas de água na unidade de branqueamento, 10 m³/toneladas em lavagem de polpa marrom de reserva e 2-4m de³/toneladas de água doce em recaustização.

Operação

[00374] Embora as modalidades específicas da invenção tenham

sido descritas e ilustradas, tais modalidades devem ser consideradas apenas como ilustrativas da invenção e não como limitativas da invenção, conforme interpretado de acordo com as reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Sistema integrado, caracterizado pelo fato de que compreende:

um moinho de polpa Kraft compreendendo um digestor para digestão de um material lignocelulósico com licor branco para produzir polpa e licores negros de polpação;

um subsistema de conversão termoquímica que compreende:

pelo menos um tanque de mistura estruturalmente configurado para receber:

licores negros de polpação de polpação do moinho de polpa;

matéria-prima orgânica independentemente de um moinho de polpa, e

água;

e assim produzir uma mistura de reação;

um recipiente de reação para tratamento da mistura de reação recebida do tanque de mistura em temperatura e pressão de reação adequadas para conversão de toda ou uma porção da matéria orgânica na mistura de reação em uma mistura de produto compreendendo um bioproduto e uma corrente aquosa contendo ambos os compostos orgânicos e inorgânicos;

em que:

a temperatura de reação está entre 250°C e 450°C,

a pressão de reação está entre 10 MPa (100 bar) e 30 MPa (300 bar), e

a matéria-prima de matéria orgânica compreende matéria lignocelulósica;

e

um despressurizador para despressurizar mistura de produ-

to recebida do recipiente reator, e

um ou mais transportadores para transportar os licores de polpação do moinho de polpa para o tanque de mistura.

2. Sistema integrado de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o moinho de polpa comprehende ainda um evaporador para concentração de licor negro fraco recebido do digester para produzir licor negro forte e condensados.

3. Sistema integrado de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que os condensados são condensados enriquecidos em orgânicos,

em que os condensados enriquecidos em orgânicos incluem metanol, etanol, uma espécie orgânica e/ou de enxofre reduzida ou qualquer combinação dos mesmos.

4. Sistema integrado de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a espécie orgânica ou de enxofre reduzida inclui metil mercaptano, sulfeto de hidrogênio, dimetil mercaptano, dimetil dissulfeto ou uma combinação dos mesmos.

5. Sistema integrado de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 4, caracterizado pelo fato de que o um ou mais transportadores incluem um transportador de licor fraco para transporte de licor fraco para o tanque de mistura, um transportador de licor negro forte para transporte de licor negro forte dos evaporadores para o tanque de mistura, um transportador de licor negro pesado para transporte de licor negro pesado a partir de um concentrador para o tanque de mistura ou ambos.

6. Sistema integrado de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 5, caracterizado pelo fato de que uma porção dos licores negros de polpação é aprisionada em um sabão de *tall oil* que acumula em uma superfície do licor negro fraco, e

em que o sistema comprehende ainda um transportador de

sabão de *tall oil* para transportar o sabão de *tall oil* removido da superfície do licor negro fraco para o tanque de mistura.

7. Sistema integrado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que compreende ainda pelo menos um transportador de água para transporte de água a partir de pelo menos uma fonte de água no moinho de polpa para o tanque de mistura,

em que a pelo menos uma fonte de água no moinho de polpa inclui:

- água de moinho;
- filtrado fraco a partir da lavagem do caldo marrom;
- efluente de alvejamento;
- condensados limpos;
- condensados sujos;
- condensados imundos;
- condensados combinados;
- condensados do extrator;
- condensados do digestor;
- condensados do evaporador;
- ou qualquer combinação dos mesmos.

8. Sistema integrado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que compreende pelo menos um transportador de vapor para transporte de vapor a partir de pelo menos uma fonte de vapor associada com o moinho de polpa para o recipiente reator.

9. Sistema integrado de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o vapor da pelo menos uma fonte de vapor associada com o moinho de polpa é transportado para o recipiente reator ou a pasta fluida de matéria indiretamente através de pelo menos um trocador de calor.

10. Sistema integrado de acordo com a reivindicação 8 ou 9, caracterizado pelo fato de que a pelo menos uma fonte de vapor é:

uma caldeira de mistura não refinada de lascas grossas de casca e fibra de madeira;

uma caldeira de recuperação;

uma caldeira pacote;

um tanque de sopro;

uma turbina;

uma turbina de condensação;

vapor instantâneo do reator termoquímico; ou

qualquer combinação dos mesmos.

11. Sistema integrado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que o subsistema de conversão termoquímico compreende ainda:

um separador para separação da corrente aquosa contendo ambos os compostos orgânicos e inorgânicos do bioproduto, e

um transportador para transportar a corrente aquosa separada para o moinho de polpa através de um dispositivo para remoção de orgânicos da corrente aquosa separada.

12. Sistema integrado de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o dispositivo para remoção de orgânicos da corrente aquosa separada é um extrator de ar ou vapor, uma coluna de destilação, ou uma combinação dos mesmos.

13. Sistema integrado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que compreende ainda um conduíte de vapor para condução de vapor a partir do despressurizador para o moinho de polpa.

14. Sistema integrado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que compreende ainda pelo menos um transportador de matéria orgânica para transporte

de matéria orgânica a partir de pelo menos uma fonte de matéria orgânica no moinho de polpa para o tanque de mistura para formar pelo menos uma porção da mistura de reação.

15. Sistema integrado de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que a pelo menos uma fonte de matéria orgânica é

licor negro fraco;
licor negro forte;
condensados;
sabão de *tall oil*;
turpentina de sulfato bruta;
nós;
rejeitos de peneiração;
rejeitos de fibra de licor negro;
lama primária do sistema de tratamento de água de refugo;
lama secundária de uma planta de tratamento de água de refugo;
mistura não refinada de lascas grossas de casca e fibra de madeira;
lascas de madeira;
serragem;
farinha de madeira triturada;
ou qualquer combinação das mesmas.

16. Sistema integrado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 15, caracterizado pelo fato de que compreende ainda um ou mais detectores para detecção da taxa na qual o tanque de mistura recebe licores negros de polpação, matéria orgânica, condensados ou qualquer combinação dos mesmos a partir do moinho de polpa.

17. Sistema integrado de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1 a 16, caracterizado pelo fato de que compreende ainda pelo menos um transportador de corrente aquosa para transporte de uma corrente aquosa a partir do subsistema de conversão termoquímico para o moinho de polpa.

18. Sistema integrado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 17, caracterizado pelo fato de que compreende ainda pelo menos um transportador de cinza para transporte de cinza a partir de pelo menos uma fonte de cinza no moinho de polpa para o tanque de mistura,

em que a pelo menos uma fonte de cinza é cinza da caldeira de mistura não refinada de lascas grossas de casca e fibra de madeira; cinza volante ou ambas.

19. Sistema integrado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 18, caracterizado pelo fato de que compreende ainda:

uma planta de cloro-álcali para provisão de substância cáustica e cloro para digestão e/ou alvejamento e hidrogênio que pode ir para aparelho de hidrotratamento no sistema de conversão termoquímico;

uma planta de clorato de sódio para provisão de dióxido de cloro para uma planta de alvejamento do moinho de polpa e hidrogênio para um aparelho de hidrotratamento do sistema de conversão termoquímico;

uma planta de peróxido de hidrogênio para fornecimento de hidrogênio para um aparelho de hidrotratamento do sistema de conversão termoquímico; ou qualquer combinação dos mesmos.

20. Sistema integrado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 19, caracterizado pelo fato de que o tanque de mistura compreende o licor negro e a matéria-prima orgânica e a dita matéria-prima orgânica é diferente de um licor de polpação.

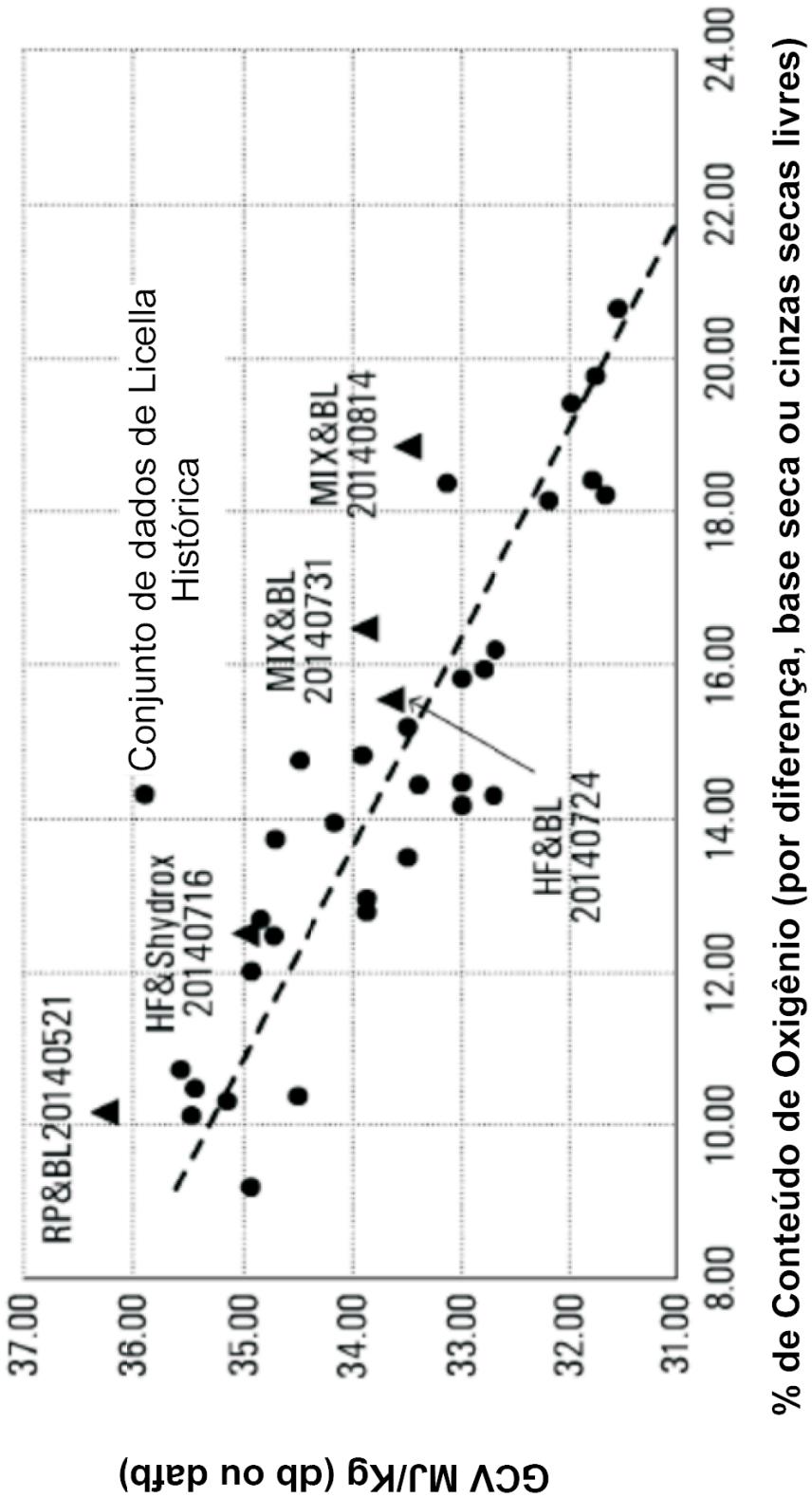
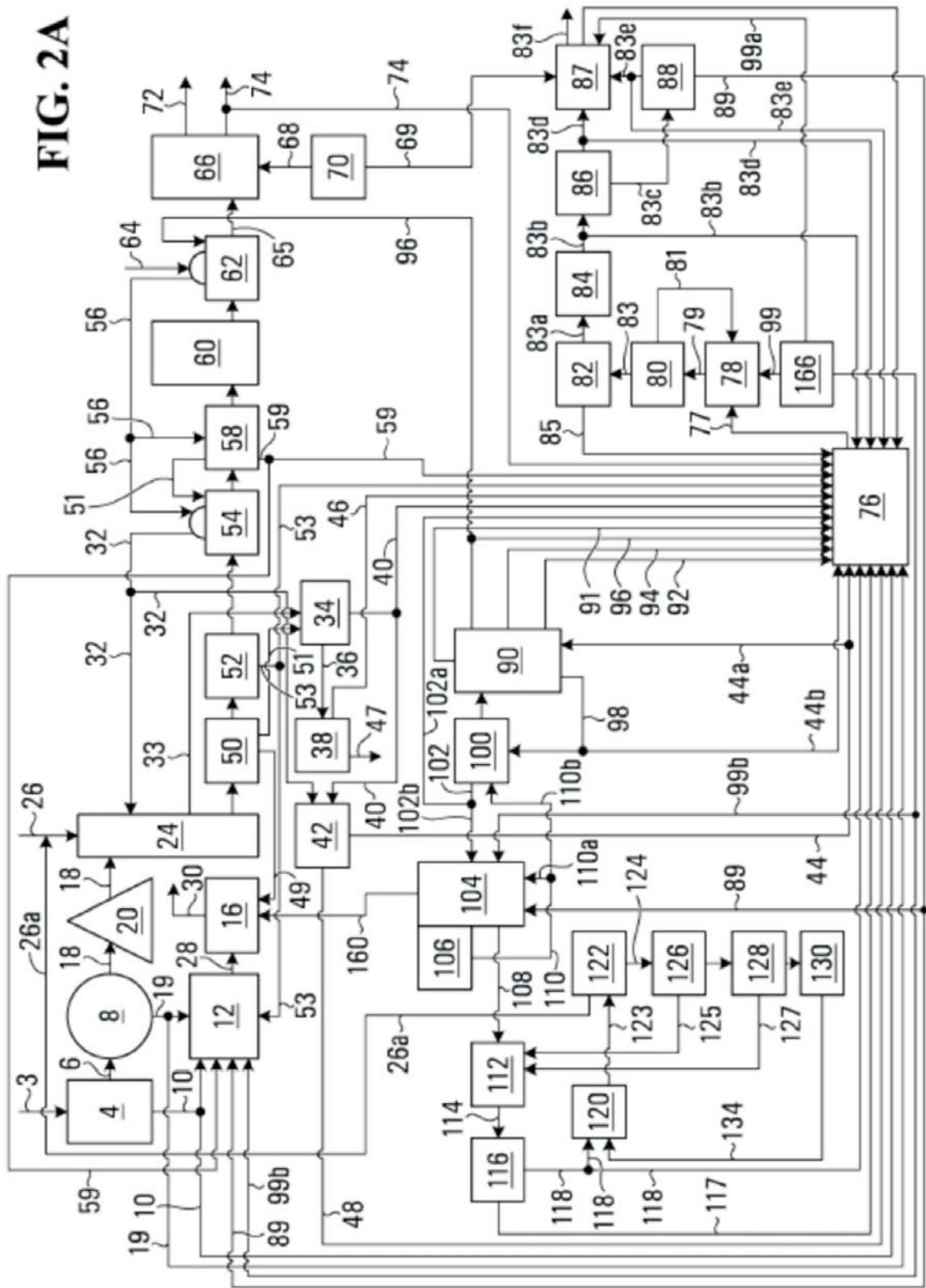


FIG. 1

FIG. 2A

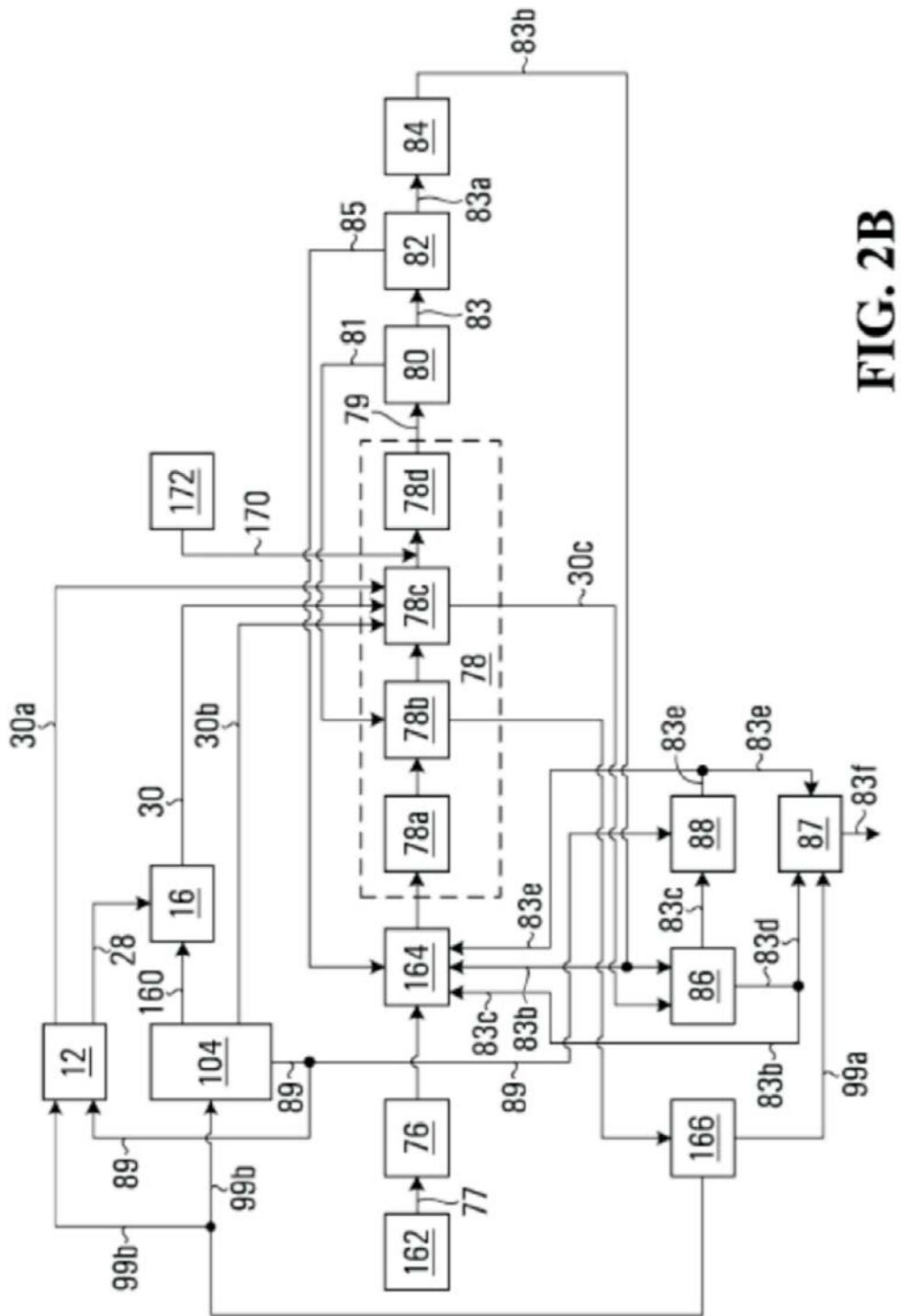


FIG. 2B