



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

(11) PI 0520735-5 B1

(22) Data do Depósito: 07/12/2005

(45) Data de Concessão: 09/05/2017



(54) Título: "MÉTODO PARA O PROCESSAMENTO DE MATERIAL LIGNOCELULÓSICO E SEU APARELHO".

(51) Int.Cl.: D21C 3/16; D21C 3/26; D21C 11/10; D21C 9/18

(73) Titular(es): JOSE ANTONIO RODRIGUEZ RIVERA. KELLY ANTHONY O'FLYNN

(72) Inventor(es): JOSE ANTONIO RODRIGUEZ RIVERA; KELLY ANTHONY O'FLYNN

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**MÉTODO PARA O PROCESSAMENTO DE MATERIAL LIGNOCELULÓSICO E SEU APARELHO**".

Campo da Invenção

[001] A invenção refere-se a um processo para o tratamento de material lignocelulósico e, em particular, envolve a hidrólise catalisada por ácido de lascas de madeira impregnadas para despolimerizar parcialmente a matriz de lignina com a destilação, a condensação e a recuperação subseqüentes do catalisador ácido.

Antecedentes da Invenção

[002] Os processos da técnica anterior para o tratamento de material lignocelulósico requerem freqüentemente altas temperaturas e pressões para assegurar que as reações químicas prossigam a uma taxa suficiente. Em consequência disto, recipientes de pressão especiais e equipamentos especializados são necessários para suportar as condições intensas. Isto torna as instalações de processamento muito caras de equipar e manter, bem como caras de operar, com altas demandas de energia.

[003] Além disso, produtos químicos fortes são em geral requeridos para produzir a reação de oxidação ou de redução desejada. Os produtos químicos atacam o equipamento, bem como o material lignocelulósico, aumentando outra vez os custos de manutenção para as instalações. Uma vez utilizados, os produtos químicos devem ser descartados, criando perigos ambientais potenciais e poluição. Até mesmo a água utilizada durante o processo de tratamento pode vir a ficar contaminada e requer uma manipulação cuidadosa para impedir a poluição e danos ambientais. Produtos químicos frescos devem ser então adquiridos para substituir aqueles que são perdidos durante o processo de tratamento.

[004] A maior parte das instalações de processamento, apesar

dos equipamentos caros e sofisticados, só pode ser utilizada para o processamento de uma seleção limitada de material de plantas. Materiais de plantas diferentes requerem condições de processamento e produtos químicos diferentes, e métodos de processamento ocasionalmente diferentes, o que significa que outros materiais de plantas não podem ser processados sem uma troca de ferramentas completa da linha de processamento, se houver alguma. É preferível processar vários tipos de plantas sem a necessidade de troca de ferramentas ou sem alterar os equipamentos das instalações.

[005] Portanto, um objetivo da invenção consiste na apresentação de um processo para o tratamento de material lignocelulósico que supere as limitações acima e propicie outras características desejáveis.

[006] Este e outros objetivos da invenção serão apreciados com referência à descrição resumida da invenção e à descrição detalhada da realização preferida a seguir.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[007] A invenção é um sistema contínuo e descontínuo para a produção de celulose, lignina nativa e proteína unicelular a partir de qualquer forma de planta em um processo fechado.

[008] O Processo do Reator Catalítico (CRP) hidrolítico produz a polpa do tipo comercial e separa o licor doce (açúcares e hemicelulose) da lignina de forma nativa - uma lignina natural não alterada por altas temperaturas ou condições de processo adversas. O licor doce é ainda convertido em uma proteína unicelular, a qual pode ser convertida em vários produtos diferentes. As águas do processo e os produtos químicos catalíticos são reciclados.

[009] O ponto crucial do processo de CRP é a hidrólise catalisada de lascas de madeira impregnadas. O catalisador de ácido efetua a despolimerização parcial da matriz de lignina no reator químico com a

destilação, a condensação e a recuperação subseqüentes do catalisador de ácido e a recuperação da lignina de forma nativa. Grande parte da técnica anterior no campo utiliza mecanismos de reação química de redução/oxidação. Esta diferença básica no mecanismo de reação permite vantagens significativas do processo de CRP.

[0010] Por exemplo, a planta é impregnada em uma solução de ácido nítrico e/ou de hidróxido de amônio e água. Após um período de tempo à temperatura ambiente e à pressão atmosférica, a solução química é reciclada. A biomassa é então movida para um reator catalítico e aquecida. O material impregnado evaporado é recuperado através de uma torre de absorção e é reciclado novamente à solução química. A biomassa é movida para uma solução alcalina antes de ser resfriada para separar a polpa do licor preto. A polpa pode ser processada tal como desejado para se obter produtos vendáveis. O licor preto é bombeado ao tanque de separação e é tratado para precipitar a lignina. A solução é filtrada para separar o licor doce e a lignina. A lignina é secada e o licor doce é fermentado para produzir a proteína unicelular.

[0011] O processo pode utilizar qualquer espécie de planta, incluindo madeiras duras, madeiras moles, arbustos, espécies de grãos, gramíneas, etc. O processo pode utilizar pó de serragem como o único material de partida (algo que não pode ser feito comercialmente ou ser especificamente indicado nas patentes examinadas até a presente data).

[0012] A qualidade e a quantidade de lignina produzida ditam as condições da reação durante todo o processo. Uma vantagem distinta é a eliminação de materiais brutos "secos". Em realidade, o material de partida verde pode ser utilizado e é até mesmo o preferido para a hidrólise catalisada por ácido do polímero de lignina nativa, dependendo da quantidade de polpa, de lignina e de licor doce requerida.

[0013] O processo de redução de polpa de CRP não requer pressão adicionada em nenhum estágio ou faixa de temperatura em qualquer lugar perto daqueles dos processos de redução de polpa de Kraft tradicionais. Basicamente, todas as temperaturas em vários estágios do processo ficam abaixo de 90°C e nenhuma pressão externa é adicionada ao sistema de reação.

[0014] O processo de redução de polpa de CRP é um sistema fechado em que virtualmente todos os produtos químicos utilizados são recuperados para serem reutilizados. A água utilizada no processo de redução de polpa é recuperada em subprodutos vendáveis, filtrada para reutilização ou dispersa como vapor. O vapor disperso pode ser utilizado para fornecer a energia para o processo de redução de polpa, eliminando desse modo até mesmo essa perda pequena de água e uma fonte de energia potencial. A recuperação dos produtos químicos catalíticos elimina a necessidade de um custo químico elevado durante cada ciclo do processo de redução de polpa.

[0015] Uma pequena quantidade de produtos químicos é necessária para fortalecer novamente cada produto químico recuperado antes que ele seja reintroduzido no processo. A recuperação dos produtos químicos não requer despesa de energia externa para que isso seja feito (ao contrário dos atuais estágios de recuperação nas usinas Kraft).

[0016] Ao utilizar este novo processo, os seguintes benefícios são obtidos:

1. Materiais de partida úmidos podem ser utilizados - não é necessário secar as lascas, uma vez que a água é essencial à hidrólise.

2. A hidrólise utiliza baixas temperaturas, baixas pressões e pouca entrada de energia.

3. Ácidos e bases fracos são utilizados, minimizando os

custos com materiais brutos e a degradação dos produtos finais.

4. Os catalisadores de ácidos são destilados e reciclados permitindo ciclos fechados.

5. O processo de redução de polpa do reator químico é essencialmente livre de poluição.

6. O processo de redução de polpa do reator químico propicia um rendimento elevado de lignina Klason nativa.

7. O rendimento da polpa do reator químico de alfa celulose é elevado.

8. O licor doce após a precipitação é apropriado para a fermentação da proteína unicelular.

9. O processo do reator químico é escalonável com desenhos de misturador apropriados e, quando combinado com o custo operacional projetado, acarreta um retorno no investimento de construção de menos de 2 anos.

10. O processo do reator químico é altamente eficiente com metade dos custos das usinas Kraft típicas.

[0017] Isto resulta na utilização de concentrações radicalmente mais baixas de ácidos e bases durante os estágios de impregnação e digestão, bem como temperaturas significativamente mais baixas.

[0018] Uma vez que o processo de redução da polpa de CRP é um sistema fechado com uma descarga virtualmente nula de produtos químicos ou de água no ambiente, uma usina que utiliza este processo irá atender e exceder facilmente os padrões ambientais atuais. Tendo isto em mente, uma usina de polpa livre de poluentes também poderia acumular um tremendo potencial de lucro sob um sistema de crédito de poluição de dióxido de carbono de EPA.

[0019] A capacidade de processamento de uma ampla variedade de plantas sem nenhuma troca de ferramentas propicia uma flexibilidade na produção da polpa. Atualmente, as usinas são projetadas pa-

ra produzir tipos específicos de polpa e utilizar espécies de madeira específicas como materiais brutos. Além disso, a maior parte das usinas requer que as lascas satisfaçam especificações de qualidade rigorosas. Estas limitações são evitadas pela invenção.

[0020] A viabilidade econômica do processo de redução de polpa de CRP pode ser concretizada na venda da polpa sozinha. Outros benefícios são créditos potenciais de EPA e a produção de produtos de lignina nativa e de proteína unicelular para a venda a terceiros. Deve ser observado que a proteína unicelular de uma fonte vegetal deve estar livre de quaisquer patógenos de BSE e deve ser a alimentação preferida para o gado e outros animais de criação atualmente criados para o consumo humano.

[0021] Em um aspecto, a invenção consiste em um método para a produção de polpa e lignina a partir de material lignocelulósico, em que a polpa compreende a celulose, sendo que o método compreende a colocação do material lignocelulósico em contato com uma solução ácida aquosa para impregnar o material lignocelulósico, a solução de ácido aquosa que compreende de cerca de 10% a cerca de 40% em peso de ácido; o aquecimento do material lignocelulósico em dois estágios, sendo que o primeiro estágio de aquecimento é executado por um período de tempo suficiente para despolimerizar a lignina dentro do material lignocelulósico sem degradar substancialmente a celulose ou a lignina no material lignocelulósico, sendo que o segundo estágio de aquecimento é executado no ponto de ebulição do ácido ou acima deste para a destilação do ácido; a colocação do material lignocelulósico em contato com uma solução alcalina aquosa sob calor para solubilizar a lignina na solução alcalina, resultando em um licor preto; a remoção da polpa do licor preto; a adição de ácido suficiente ao licor preto para precipitar a lignina; e a remoção da lignina do licor.

[0022] Em um outro aspecto, a invenção consiste em um método

para o processamento de material lignocelulósico, o qual compreende uma etapa de impregnação em que o material lignocelulósico é encharcado em uma solução impregnada; uma primeira etapa de reciclagem em que a solução impregnada é drenada, filtrada, fortalecida e reciclada para a etapa de impregnação; uma etapa de reação catalítica em que o material lignocelulósico encharcado é agitado em uma câmara de reação catalítica e aquecido até uma temperatura acima do ponto de vaporização da solução impregnada, produzindo desse modo uma solução impregnada vaporizada e lignina; uma segunda etapa de reciclagem em que a solução impregnada vaporizada é condensada e reciclada para a etapa de saturação; uma etapa de digestão em que a lignina é agitada em um digestor na presença de negro de ferro e de uma solução alcalina para produzir a polpa e um licor preto com intensidade total; uma etapa de processamento em que a polpa é drenada, lavada e secada, produzindo desse modo a polpa seca e o licor preto diluído; uma terceira etapa de reciclagem em que o licor preto diluído é reciclado para a etapa de digestão; uma etapa de separação em que o licor preto de intensidade total é refrigerado e agitado na presença de uma solução ácida, produzindo desse modo o licor doce e precipitando a lignina de forma natural; uma etapa de filtração em que o licor doce é filtrado para remover a lignina de forma natural; e uma etapa de fermentação em que o licor doce é adicionado a bactérias em um tanque de fermentação, produzindo desse modo uma proteína unicelular como um produto da fermentação. O material impregnado pode ser uma solução de ácido nítrico, que pode compreender de 10 a 30% em peso de ácido, ou uma solução de hidróxido de amônio, que pode compreender de 10 a 30% em peso de amônio.

[0023] Em um outro aspecto, a invenção consiste em um aparelho para o processamento de material lignocelulósico, sendo que o aparelho compreende uma carga de entrada de impregnação para alimentar

o material lignocelulósico e impregnar a solução em um tanque de impregnação, sendo que o tanque de impregnação compreende uma carga de saída de impregnação; uma câmara de reação catalítica conectada ao tanque de impregnação através de uma carga de saída de impregnação, sendo que a câmara de reação catalítica compreende um primeiro agitador e uma carga de saída catalítica; uma unidade de digestor conectada à câmara de reação catalítica através da carga de saída catalítica, sendo que a unidade de digestor compreende um segundo mecanismo de agitação e uma carga de saída do digestor; um separador de lignina conectado à unidade de digestor através da carga de saída do digeridor, sendo que o separador de lignina compreende um terceiro mecanismo de agitação e uma carga de saída do separador; e um tanque de fermentação conectado ao separador de lignina através da carga de saída do separador.

[0024] Em um aspecto adicional, o tanque de impregnação pode compreender uma carga de saída de reciclagem para a reciclagem da solução impregnada e o retorno da mesma ao tanque de impregnação. Contudo, em um aspecto adicional, a unidade de digestor pode compreender uma unidade de condensação impregnada para a reciclagem da dita solução impregnada e o retorno da mesma ao dito tanque de impregnação.

[0025] Em um outro aspecto, a invenção consiste em uma proteína unicelular produzida ao utilizar o aparelho acima ou o método acima. Contudo, em um aspecto adicional, a invenção consiste em uma lignina produzida de forma natural ao utilizar o aparelho acima ou o método acima.

[0026] O objetivo do acima exposto foi apenas um amplo sumário e de apenas alguns dos aspectos da invenção. O objetivo não foi a definição dos limites ou requisitos da invenção. Outros aspectos da invenção serão apreciados com referência à descrição detalhada da

realização preferida e às reivindicações.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[0027] A realização preferida da invenção será descrita com referência aos desenhos, nos quais:

[0028] a figura 1 é uma vista esquemática das peças utilizadas de acordo com uma realização preferida do processo;

[0029] a figura 2 é o mecanismo de hidrólise catalisada por ácido;

[0030] a figura 3 é um gráfico e um equilíbrio de massa para a polpa, a lignina e a proteína durante o Processo do Reator Catalítico (ácido nítrico);

[0031] a figura 4 é um gráfico e um equilíbrio de massa para a polpa, a lignina e a proteína durante o Processo do Reator Catalítico (Hidróxido de Amônio);

[0032] a figura 5 é uma curva de calibração de placa quente para experiências de CRP; e

[0033] a figura 6 é uma série de fotos das fibras obtidas através de CRP a partir de várias fontes de fibras.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA REALIZAÇÃO PREFERIDA DA INVENÇÃO

[0034] A figura 1 mostra um diagrama esquemático da realização preferida do processo. As lascas da carga de entrada 2 são colocadas na câmara de impregnação 4 junto com uma solução impregnada. Depois de as lascas terem sido encharcadas por um período de tempo apropriado, o excesso de material impregnado é removido e limpo, tal como pelo mecanismo de filtro 6, e coletado no tanque de recuperação 10. Ele é então fortalecido e retornado, tal como pela bomba 12, para a câmara de impregnação 4.

[0035] Enquanto isso, as lascas impregnadas são movidas por meio de um dispositivo apropriado, tal como o mecanismo de rosca 8, para o reator catalítico 20. Para controlar a alimentação das lascas da

câmara de impregnação 4 no reator catalítico 20, vários mecanismos podem ser utilizados. Na realização preferida, o tanque de manutenção 14 mantém as lascas impregnadas até que elas possam ser alimentadas através do funil 16 no dispositivo de medição 18. O dispositivo de medição 18 controla então a taxa de alimentação das lascas no reator catalítico 20.

[0036] No reator catalítico 20, as lascas são aquecidas pelo aquecedor 22 até uma temperatura acima da temperatura de evaporação do material impregnado, mas baixa o bastante para que as propriedades dos compostos de lignina formados não sejam comprometidas. As lascas também são agitadas para assegurar o aquecimento completo da biomassa.

[0037] O material impregnado evaporado é removido do reator catalítico 20 por um mecanismo tal como a bomba 24, e é coletado em uma câmara de condensação ou torre de absorção 26. O material impregnado é condensado e retornado ao tanque de recuperação 10 para ser reutilizado na câmara de impregnação 4.

[0038] A carga de saída 28 passa a biomassa catalisada para o digestor 30, onde a biomassa é misturada com uma solução alcalina. A mistura é aquecida e agitada na presença de negro de ferro para produzir o licor preto e a polpa.

[0039] O excesso de licor preto é removido da polpa digerida por meio de um dispositivo tal como uma prensa 32. O licor preto removido é coletado no tanque 34 e retornado ao digeridor 30, tal como pela bomba 36. A polpa pressionada é processada, tal como pela arruela 38, conforme necessário.

[0040] O licor preto passa do digeridor 30 ao tanque de lignina 40, onde é resfriado, agitado e acidificado para precipitar a lignina, formando desse modo o licor doce e a lignina.

[0041] O licor doce e a lignina passam através de um dispositivo

de separação, tal como o filtro 42, onde a lignina é coletada para um processamento adicional. O licor doce passa através do filtro 42 para o tanque de fermentação 44.

[0042] No tanque de fermentação 44, as bactérias são adicionadas ao licor doce para produzir a proteína unicelular, a qual pode então ser processada conforme necessário.

[0043] O que segue descreve o processo de acordo com a realização preferida da invenção. O processo é mostrado esquematicamente nos gráficos das figuras 3 e 4, para o material impregnado de ácido nítrico e o material impregnado de hidróxido de amônio, respectivamente.

1. O material bruto é preparado ao cortar espécies de plantas em comprimentos convenientes de madeiras duras e moles em lascas mais ou menos do tamanho das lascas existentes comercialmente disponíveis em uso nos dias de hoje. No entanto, lascas menores podem ser utilizadas devido a seus comprimentos de fibra mais longos produzidos a partir de produtos químicos mais fracos e temperaturas mais baixas utilizadas no processo de CRP.

2. O material bruto é carregado em uma câmara de impregnação 4 e é saturado com um material impregnado. O material impregnado pode ser ácido nítrico, hidróxido de amônio, e/ou ambos. Por exemplo, se o material bruto for madeira dura e o ácido nítrico for utilizado, as lascas poderão ser encharcadas em 15% de HNO_3 por 18 horas. Se o material bruto for madeira mole ou uma outra planta, as lascas serão encharcadas em 12% de HNO_3 por 16 horas. Se o material impregnado for o hidróxido de amônio, as lascas serão encharcadas em 10% de NH_4OH , independentemente dos materiais brutos.

3. O excesso de material impregnado é drenado, filtrado e novamente fortalecido para ser reutilizado no tanque de recuperação 10.

4. O material impregnado é transferido ao reator catalítico 20 a um pH de 2 a 5. Neste estágio, a temperatura é mantida entre 60°C e 85°C por um máximo de 80 minutos. É importante que o reator catalítico 20 seja mantido dentro desta faixa mais favorável de temperatura e de tempo para produzir rendimentos elevados e boa qualidade dos produtos finais, em especial de compostos de lignina inalterados. Se o material for mantido além do tempo mais favorável, ocorre então uma oxidação excessiva do material, em vez da hidrólise catalítica preferida do polímero de lignina, inibindo desse modo os estágios subsequentes. O aquecimento dos materiais impregnados além da temperatura mais favorável também conduz a rendimentos reduzidos e altera o estado desejado da lignina (resultando em um produto gomoso inferior). Os tempos são mantidos na faixa de temperatura mais favorável de 10 a 80 minutos, dependendo dos materiais brutos utilizados. A reação química que ocorre durante a etapa de reação catalítica é mostrada na figura 2.

[0044] Durante o aquecimento do material impregnado, o material impregnado é liberado em uma forma de vapor, é extraído e enviado a uma câmara de condensação ou torre de absorção 26, onde é coletado para ser reutilizado. Após um tempo suficiente, a lignina é hidrolisada cataliticamente ao estado molecular desejado e o material bruto está agora pronto para ser passado ao estágio de banho alcalino.

[0045] Neste estágio catalítico, a agitação é importante, uma vez que em um reator grande não haveria tempo suficiente para aquecer completamente toda a massa do material impregnado antes de passar para o estágio de digestão alcalina, afetando desse modo o rendimento e a qualidade dos produtos finais.

5. Soda cáustica é adicionada ao material passado do reator catalítico 20 no digestor 30. A intensidade da soda cáustica é tal como segue:

4 litros de NaOH a 20% para 200 litros de água se o material bruto de partida for madeira dura;

4 litros de NaOH a 15% para 200 litros de água se o material bruto de partida for madeira mole ou uma outra espécie de planta.

[0046] O banho alcalino é aquecido até uma faixa de temperatura ideal de 60 a 85°C por um período de tempo de 60 minutos. Durante este estágio alcalino, a um pH de 9 a 12, a mistura é agitada na presença de negro de ferro e há uma separação da polpa do licor preto. A polpa passa através de filtros e de uma prensa que extrai todo o licor preto. O licor preto é reciclado novamente ao digestor alcalino. Assim que toda a polpa tiver sido removida do banho alcalino, ela é lavada e secada, e o licor preto restante é retornado ao digeridor 30, e a seguir passado para o tanque de lignina 40.

[0047] As fotos das fibras obtidas através do processo, utilizando vários materiais de partida, são mostradas na figura 6. As propriedades da polpa de CRP neste estágio são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados da análise da polpa de CRP *

<u>Componente</u>	<u>Amostra 1</u>	<u>Amostra 2</u>
% de alfa celulose	86,5	85,7
% de beta celulose	1,3	4,1
de gama celulose	12,2	10,2
Número de Kappa	51,6	44,5
% do teor de lignina (por cálculo)	7,74	6,68

* A amostra foi cloretada antes do teste, sendo que os resultados foram calculados com base nos pesos da amostra cloretada. Todos os resultados foram calculados em relação ao peso da amostra em uma base em forno seco. Alfa, beta e gama celulose: por ESM 035B (referência: TAPPI n03). Número de Kappa: por ESM 091B (referência: TAPPI T236).

6. O licor preto é passado para o tanque de lignina 40 e res-

friado rapidamente até uma faixa de temperatura de 43 a 50°C (isto é, importante para manter o estado da lignina nativa). Neste ponto, ácido sulfúrico a 10% é adicionado ao licor preto se o impregnado for o ácido nítrico; ácido clorídrico a 12% é adicionado se o impregnado for o hidróxido de amônio. A relação entre o ácido sulfúrico e o licor preto é de 2 litros de ácido para 200 litros de licor preto a um pH de 2 a 5. Os agitadores são ligados para precipitar a lignina do licor preto antes que a mistura esfrie abaixo de 43°C. O processo de separação leva cerca de uma hora.

7. Do tanque de lignina 40, o licor doce e a mistura de lignina precipitados são liberados em um tanque de fermentação. O licor doce passa através de um filtro 42, sendo que o pó de lignina permanece na parte superior do filtro. A lignina nativa é levada para um secador onde é secada em uma faixa de temperatura de 43 a 50°C. O desvio desta faixa destrói o estado da lignina nativa. As propriedades da lignina nativa são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados da análise da lignina de CRP

<u>Componente</u>	<u>Amostra 1</u>	<u>Amostra 2</u>
% de lignina de Klason	83,0	76,7

8. Ao tanque de fermentação 44, bactérias (torula) são adicionadas ao licor doce para ativar o processo de fermentação. Uma vez que a fermentação é completada, a proteína unicelular é filtrada, secada e acondicionada ou lavada para reduzir o pH, e é utilizada para outros produtos.

9. A água residual do processo de fermentação é tratada e reciclada novamente no processo.

[0048] Agitadores são utilizados no reator catalítico 20 e no digestor 30 e são importantes para a realização de resultados mais favoráveis, tanto quanto forem desejados rendimentos e a quantidade de produto final.

[0049] No reator catalítico 20, os agitadores são utilizados para atingir e manter a faixa de temperatura mais favorável para que ocorra a despolimerização da lignina. A temperatura mais favorável deve ser atingida tão rapidamente quanto possível para evitar a oxidação indesejada da lignina. Esta oxidação irá resultar em compostos de lignina que começam a se formar a partir das classes químicas de cetona, aldeído etc., que são indesejáveis. Além disso, a oxidação da lignina irá resultar em locais clivados para permitir a reticulação entre polímeros de lignina, um outro resultado indesejável. A oxidação irá resultar em baixos rendimentos de lignina nativa e de licores doces, dependendo da extensão da reação de oxidação dentro da câmara catalítica. O desenho dos agitadores depende se for utilizada uma planta de processo descontínuo ou uma usina de alimentação contínua. Os agitadores são utilizados para colocar a biomassa do impregnado rapidamente na temperatura e começar a decompor a própria biomassa.

[0050] Em uma usina de alimentação contínua, os agitadores no reator catalítico 20 também irão transferir continuamente a biomassa impregnada ao banho alcalino ou ao digestor 30.

[0051] No digestor 30, os agitadores são utilizados para obter um rendimento ideal do produto. Se for reagida, a biomassa é simplesmente despejada em uma solução alcalina e é colocada em repouso, e a superfície das lascas começará a ser submetida à digestão. Isto irá remover a lignina das lascas e passar as mesmas para a solução alcalina. Se a lignina for deixada muito tempo na presença de NaOH, ela começará a oxidar, um resultado indesejado. Uma agitação bastante agressiva é utilizada para quebrar as lascas em partes ainda menores, permitindo que o NaOH seja utilizado rapidamente antes que a oxidação da lignina comece em quantidades significativas. O resultado são moléculas de sódio unidas aos pontos de clivagem nos polímeros de lignina, resultando na lignina solúvel em água.

[0052] Os agitadores também resultam em faixas de temperatura mais favoráveis homogêneas.

[0053] As condições operacionais do processo são tal como segue.

[0054] Para tratar 60 quilos de lascas de pinho, as lascas são impregnadas com 315 litros de solução de ácido amoniacal contendo 27,5 litros de ácido nítrico e 4 litros de hidróxido de amônia.

[0055] Depois de 12 horas de impregnação, a solução de ácido é extraída para uma recirculação posterior, e as lascas são colocadas no reator para efetuar a reação de hidrólise catalítica à temperatura de 75°C, 80°C no máximo, durante o intervalo de 90 minutos; levando em consideração que, quando atinge a temperatura de 75°C durante a reação, os gases recuperaram o NOx em água ou em soluções de ácido recicladas.

[0056] No final da reação, as lascas são descarregadas no banho alcalino para deslignificar as lascas, onde elas são preaquecidas a 75°C em uma mistura de 315 litros de NaOH a 4%. A reação de deslignificação é executada a cerca de 80°C e até um máximo de 90°C por 90 minutos. O aquecimento é então interrompido para deixar ela esfriar até 75°C, antes que a mistura seja processada através de um filtro para separar a celulose do licor preto.

[0057] O licor preto é enviado a um tanque de lignina onde é agitado, e ácido sulfúrico concentrado é adicionado com cuidado até que o pH seja abaixado até 3,0. Ele é colocado em repouso e passado então através de um filtro para separar a lignina do licor doce.

[0058] O licor doce filtrado é enviado a um tanque de fermentação onde as bactérias podem ser adicionadas para produzir uma proteína unicelular.

[0059] No final do processo, a lignina e a celulose são lavadas para recuperar o excesso de ácido e de soda cáustica, respectivamente.

A água que foi utilizada para o processo é de torneira padrão ou água corrente.

[0060] O que segue são detalhes das experiências realizadas ao utilizar o processo da invenção. Os valores de pH dos ácidos e das bases utilizados são relacionados na Tabela 3 e a curva de calibração para a placa quente utilizada é disposta na Tabela 4 e é graficamente mostrada na figura 5.

Tabela 3: Valores de pH dos Ácidos e das Bases – 17 de maio

Ácidos:	Temp. °C	pH
12% nítrico	18,2	1,86
10% sulfúrico	18,3	1,85
12% clorídrico	18,3	1,90
Bases:	Temp. °C	pH
10% hidróxido de amônio	18,2	12,42
15% hidróxido de sódio	18,2	13,23

Tabela 4: Calibração da Placa Quente – 17 de maio

Ajuste	Temp °C
1,0	35
1,5	42
2,0	52
2,5	60
3,0	64
3,5	69
4,0	73
4,5	78
5,0	83
5,5	90
6,0	97

Teste com ácido nítrico:

19 de maio

[0061] A 500 ml de um leite de pinho Northern White Pine (Sun Seed – Son thing Special) – pesando 64,49 g – foram adicionados 500 ml de H₂O e então encharcados por 15 minutos. O excesso de água foi drenado. A massa úmida pesava agora 503,75 g (funil Buchner aspirado por 15 minutos) com um béquer. O peso do béquer de 390,21 g menos o peso da água absorvida é de $113,54 - 64,49 = 49,05$ g.

[0062] Despejados em 700 ml de ácido nítrico às 11:10 do dia 19 de maio. A temperatura das lascas e do ácido era de 60°F.

[0063] Havia 440 ml de H₂O (das lascas encharcadas) sobrando.
 $\% \text{ de H}_2\text{O} = 49,05/113,54 = 43,2\%$

[0064] Placa quente ajustada a 83°C (182°F) ou 1,8 - 1,6 (interruptor desligado).

[0065] Às 09:05 horas – material impregnado de HNO₃ - adicionado ao funil Buchner. Drenagem por gravidade por 30 minutos e tempo de encharcamento de 21 horas - 55 minutos até 20 de maio.

20 de maio

[0066] Após a impregnação, as lascas (úmidas) pesavam 215,96 g.

$215,96 - 113,54 = 102,4/215,96 \times 100\% = 47,42\%$ de ácido nítrico

102,42 g de ácido nítrico

102,42 g de ácido nítrico em volume são aproximadamente 800 ml.

[0067] Às 10:00 horas, a destilação foi iniciada (ajuste em 5), 605 ml de ácido nítrico foram drenados - o pH era menor do que zero no ácido drenado.

[0068] Após 10 minutos, diminuiu para 1,6. Ácido nítrico puro estava surgindo. Temperatura do vapor de 90°C – ácido nítrico sendo despejado no béquer de coleta com 100 ml de H₂O.

Minutos - Temperatura

10 - 94 - 95°C

20 - 91°C

25 - 74°C

[0069] em 25 minutos a medição da temperatura das lascas = 194°F (88,9°C)

Amostra #1 - 50 ml de material impregnado de HNO_3 drenado - pH menor do que zero.

110 ml de $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ em volume destilados foram recuperados - 10 ml de HNO_3 surgiram com $10 \times 100\% = 9,09\%$.

Minutos - Temperatura

30 - 68°C lascas a 83°C

60 - 70°C

70 - 70°C lascas a 86°C

80 - 70°C 92°C

Amostra #2 - primeira recuperação no destilado em 25 minutos do destilado - 100 ml de H_2O e 10 ml de HNO_3 . Volume da primeira recuperação de 110 ml.

[0070] Colocar 10 ml de NaOH a 15% em 1 litro de H_2O (mistura para o banho alcalino).

11:40 horas - digestor alcalino a 75°C, lascas colocadas em agitação no ajuste 10 - adicionados dois parafusos de negro de ferro.

Amostra #3 – segunda recuperação no destilado em 80 minutos - 100 ml de H_2O e 1,5 ml de HNO_3

Volume da segunda recuperação - 101,5

12:10 horas - adicionados doze parafusos de negro de ferro.

12:25 horas - adicionados 90 ml de NaOH a 15% à temperatura de 87°C – ajuste da placa quente baixado para 4.

[0071] A temperatura às 13:15 horas era de 96°C (quente demais).

[0072] Polpa filtrada do licor preto. O volume do licor preto era de 920 ml. Uma amostra de 40 ml (a amostra #4 foi coletada).

[0073] Licor preto resfriado em banho de água fria - a temperatura era de 44°C.

[0074] Ao licor preto, foram adicionados 10 ml de H_2SO_4 a 10% à lignina precipitada e filtrada – às 13:45 horas.

0,86g em peso de papel filtro

[0075] Outros 10 ml de H_2SO_4 a 10% foram adicionados e filtrados.

[0076] A terceira adição de ácido foi de 80 ml de H_2SO_4 a 10% às 15:15 horas - cobrir e deixar até a manhã seguinte.

Água de lavagem da polpa utilizada - 1.600 ml

Licor preto produzido - 1.000 ml

21 de maio

Polpa seca 22,08 g - fibra marrom-clara, graúda e curta

Papel filtro #1 - 1,22 g – Peso da Lignina - 0,36 g

(Peso deduzido 0,86g) #2 - 0,99 g - Peso da Lignina - 0,13

g

Filtro a vácuo 1.000 ml de licor doce/mistura de lignina após o repouso até a manhã seguinte (às 09:20 horas).

Volume do licor doce 910 ml

Peso do licor e do papel filtro 3,95 g

Peso da lignina = $3,95 - 0,86 = 3,09$ g (fragmentos duros e pretos)

Lignina total = $3,09 + 0,36 + 0,13 = 3,58$ g

Gravidade específica de licor preto - 0,999

Gravidade específica do licor doce - 1,003

Ácido Nítrico – 20 de maio

[0077] A 100,04 lascas frescas foram adicionados - 700 ml de HNO_3 a 12% - cerca de 300 ml foram utilizados.

16:00 horas - início da impregnação das lascas de pinho Riverside - lascas e lascas de madeira da parte inferior do condutor para a doca de carregamento à temperatura de impregnação de $18,9^\circ\text{C}$ (66°F).

10:15 horas - drenagem do HNO_3 resultando em um volume de 660 ml – drenado por 15 minutos. (Amostra # 6) - Os parafusos pesavam 183,79 g.

[0078] Colocar as lascas no ajuste de destilação às 10:40 horas. A temperatura das lascas era de $22,2^\circ\text{C}$ (72°F) – Ajustes da placa quente ajustados manualmente para 1,0 - 1,6.

10:55 horas - temperatura das lascas de 60°C (140°F) - temperatura do vapor de 37°C

11:05 horas - temperatura das lascas de $84,4^\circ\text{C}$ (184°F) - temperatura do vapor de 70°C

[0079] A contagem regressiva de 80 minutos começou às 11:05 horas.

11:10 horas - temperatura das lascas de $87,8^\circ\text{C}$ (190°F) - temperatura do vapor de 76°C

11:25 horas - temperatura das lascas de $84,4^\circ\text{C}$ (184°F) - temperatura do vapor de 64°C

11:45 horas - temperatura das lascas de $83,9^\circ\text{C}$ (183°F) - temperatura do vapor de 64°C

12:00 horas - temperatura das lascas de $84,4^\circ\text{C}$ (184°F) - temperatura do vapor de 64°C

12:05 horas - ajuste da placa quente em 2,0 para destilar o ácido nítrico

12:10 horas - temperatura das lascas de $91,1^\circ\text{C}$ (196°F) - temperatura do vapor de 75°C

12:20 horas - temperatura das lascas de $92,2^\circ\text{C}$ (198°F) - temperatura do vapor de 85°C

12:30 horas - temperatura das lascas - temperatura do vapor de 87°C .

[0080] O volume de ácido nítrico era de 105,5 (coletado da destilação) (amostra #7) $\text{pH} = 0,70 = 5,5$ ml de HNO_3 .

[0081] Às 13:00, as lascas impregnadas foram adicionadas ao banho alcalino a 80°C.

13:05 horas - foram adicionados outros 10 ml de NaOH a 15%

13:10 horas - foram adicionados outros 10 ml de NaOH a 15%

13:15 horas - foram adicionados outros 10 ml de NaOH a 15%

Às 13:00 80°C

13:10 74°C

13:20 76°C

13:30 85°C - ajuste 4

13:40 85°C

13:50 86°C

14:00 85°C

14:10 85°C – desligar agitador/calor

830 ml de licor preto foram recuperados, a amostra #8 foi coletada.

[0082] Foram adicionados 30 ml de H₂SO₄. A temperatura às 14:30 horas era de 36°C.

[0083] A polpa foi filtrada (100/0-15% de hastes na polpa de fibra longa - cor amarela - 1200 ml).

Lavagem em água

22 de maio

[0084] Licor doce após a filtração - 740 ml - Amostra #9N de 40 ml amarelo palha claro.

Polpa secada a 100°C - peso de 42,67 g

Pano de filtro de lignina às 10:30 horas (secar até a manhã seguinte) - peso de 1,60 g

Papel filtro de lignina #1 às 11:00 horas (secar ao ar até a

manhã seguinte) - peso de $2,89 - 0,86 = 2,83$ g

Papel filtro de lignina #2 às 11:15 horas (secar ao ar até a manhã seguinte) - peso de $2,82 - 0,86 = 1,96$ g

Papel filtro de lignina #3 às 11:30 horas (secar ao ar até a manhã seguinte) - peso de $1,51 - 0,86 = 0,65$ g

- lignina marrom clara - peso total de 7,04 g

- Papel filtro Whatman #4 – tecido fino de náilon de pano de filtro da usina piloto

Gravidade específica do licor preto - 0,985

Gravidade específica do licor doce - 0,989

Gravidade específica da água de torneira - 0,982 a 20°C

[0085] Deve ser apreciado pelos elementos versados na técnica que outras variações das realizações preferidas descritas na presente invenção podem ser praticadas, sem que se desvie do âmbito da invenção, sendo que tal âmbito é definido corretamente pelas reivindicações a seguir.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para processamento de material lignocelulósico, que compreende:

uma etapa de impregnação, em que o dito material lignocelulósico é encharcado em uma solução impregnada;

uma primeira etapa de reciclagem, em que a dita solução impregnada é drenada, filtrada, fortalecida e reciclada para a dita etapa de impregnação;

uma etapa de reação catalítica em que o dito material lignocelulósico encharcado é agitado em uma câmara de reação catalítica (20) e é aquecido até uma temperatura acima do ponto de vaporização da dita solução impregnada, produzindo desse modo a solução impregnada vaporizada e biomassa;

uma segunda etapa de reciclagem em que a dita solução impregnada vaporizada é condensada e reciclada para a dita etapa de saturação;

uma etapa de digestão em que a dita biomassa é agitada em um digestor (30) em uma solução alcalina para produzir a polpa e um licor preto de intensidade total;

uma etapa de processamento em que a dita polpa é drenada, lavada e secada, produzindo desse modo a polpa secada e o licor preto diluído;

uma etapa de separação em que o dito licor preto de intensidade total é resfriado e agitado na presença de uma solução de ácido, produzindo desse modo o licor doce e precipitando a lignina de forma natural;

uma etapa de filtração em que o dito licor doce é filtrado para remover a dita lignina de forma natural; e

uma etapa de fermentação em que o dito licor doce é adicionado a bactérias em um tanque de fermentação (44), produzindo

desse modo uma proteína unicelular como um produto da fermentação;

o referido método sendo caracterizado pelo fato de que compreende ainda uma terceira etapa de reciclagem em que o dito licor preto diluído é reciclado para a dita etapa de digestão.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito material impregnado é uma solução de ácido nítrico.

3. Método, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a dita solução de ácido nítrico compreende de 10 a 30% em peso de ácido.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o dito material impregnado é uma solução de hidróxido de amônio.

5. Método, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a dita solução de hidróxido de amônio compreende de 10 a 30% em peso de amônio.

6. Aparelho para processamento de material lignocelulósico, de acordo com o método, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, que compreende:

uma carga de entrada de impregnação (2) para alimentar o material lignocelulósico e solução impregnada em um tanque de impregnação (4), sendo que o dito tanque de impregnação (4) compreende uma carga de saída de impregnação;

uma câmara de reação catalítica (20) conectada ao dito tanque de impregnação (4) através da dita carga de saída de impregnação, sendo que a dita câmara de reação catalítica (20) compreende um primeiro agitador e uma carga de saída catalítica (28);

uma unidade de digestor (30) conectada à dita câmara de reação catalítica (20) através da dita carga de saída (28), sendo que a

dita unidade de digestor (30) compreende um segundo mecanismo de agitação e uma carga de saída do digestor;

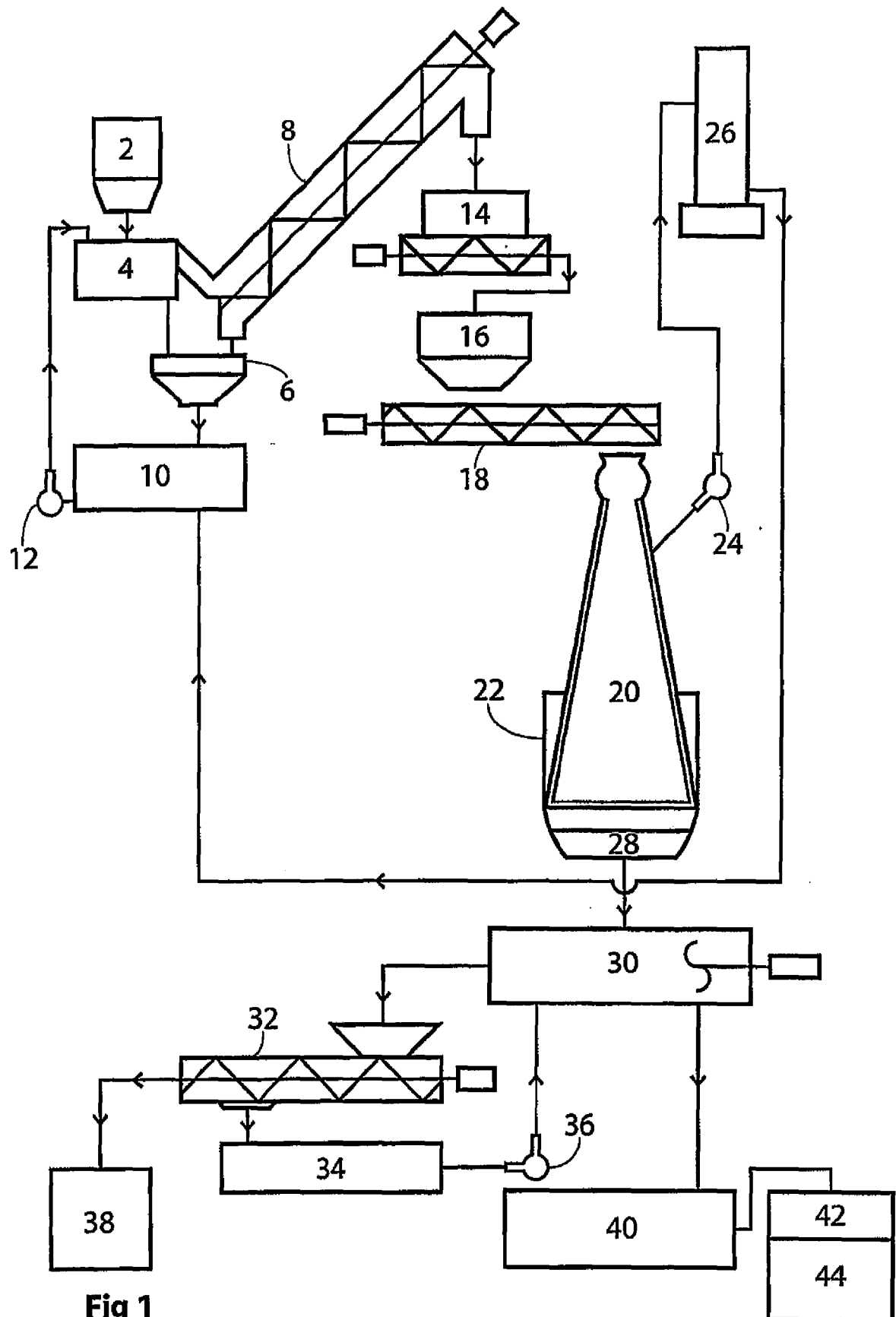
um separador de lignina (42) conectado à dita unidade de digestor (30) através da dita carga de saída do digestor, sendo que o dito separador de lignina compreende um terceiro mecanismo de agitação e uma carga de saída do separador; e

um tanque de fermentação (44) conectado ao dito separador de lignina através da dita carga de saída do separador;

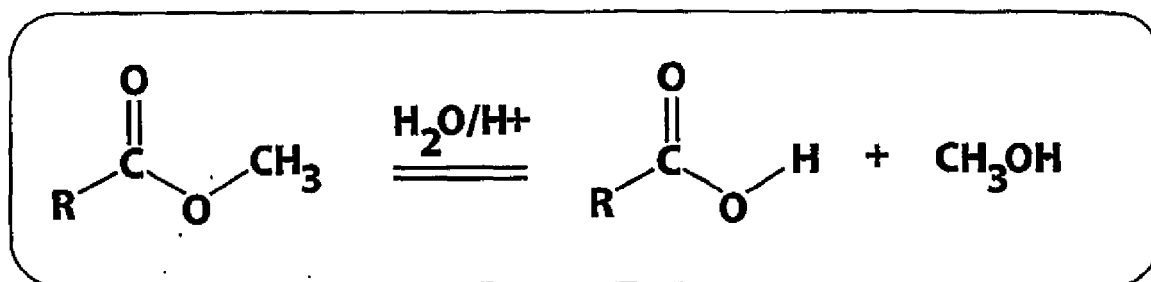
o dito aparelho sendo caracterizado pelo fato de que compreende ainda meios para reciclar o licor preto diluído para a dita unidade de digestor (30).

7. Aparelho, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o dito tanque de impregnação (4) compreende adicionalmente uma carga de saída de reciclagem para a reciclagem da dita solução impregnada e o retorno da mesma ao dito tanque de impregnação (4).

8. Aparelho, de acordo com a reivindicação 6 ou 7, caracterizado pelo fato de que a dita unidade de digestor (30) compreende adicionalmente uma unidade de condensação (26) do material impregnado para a reciclagem da dita solução impregnada e o retorno da mesma ao dito tanque de impregnação (4).



Mecanismo - Hidrólise catalizada por ácido



Mecanismo

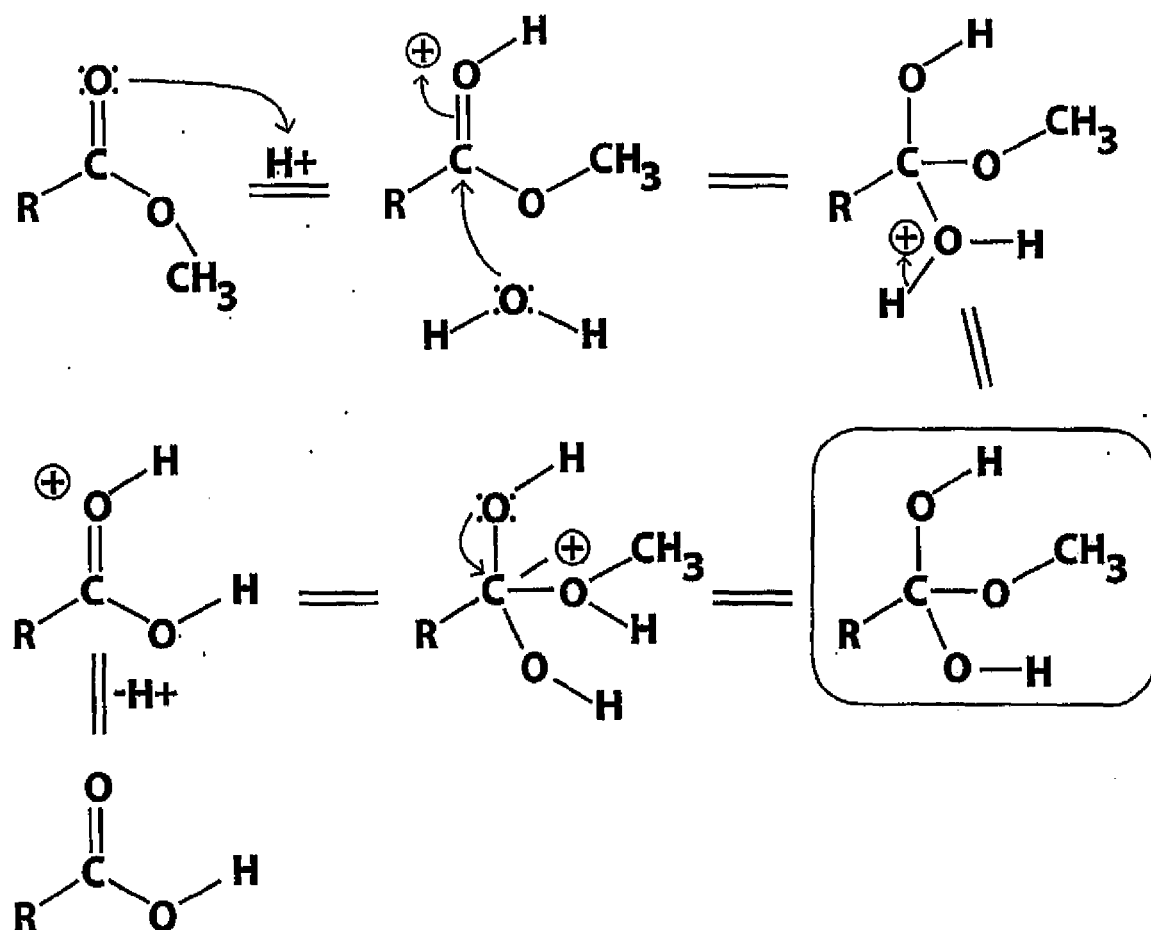


Fig 2

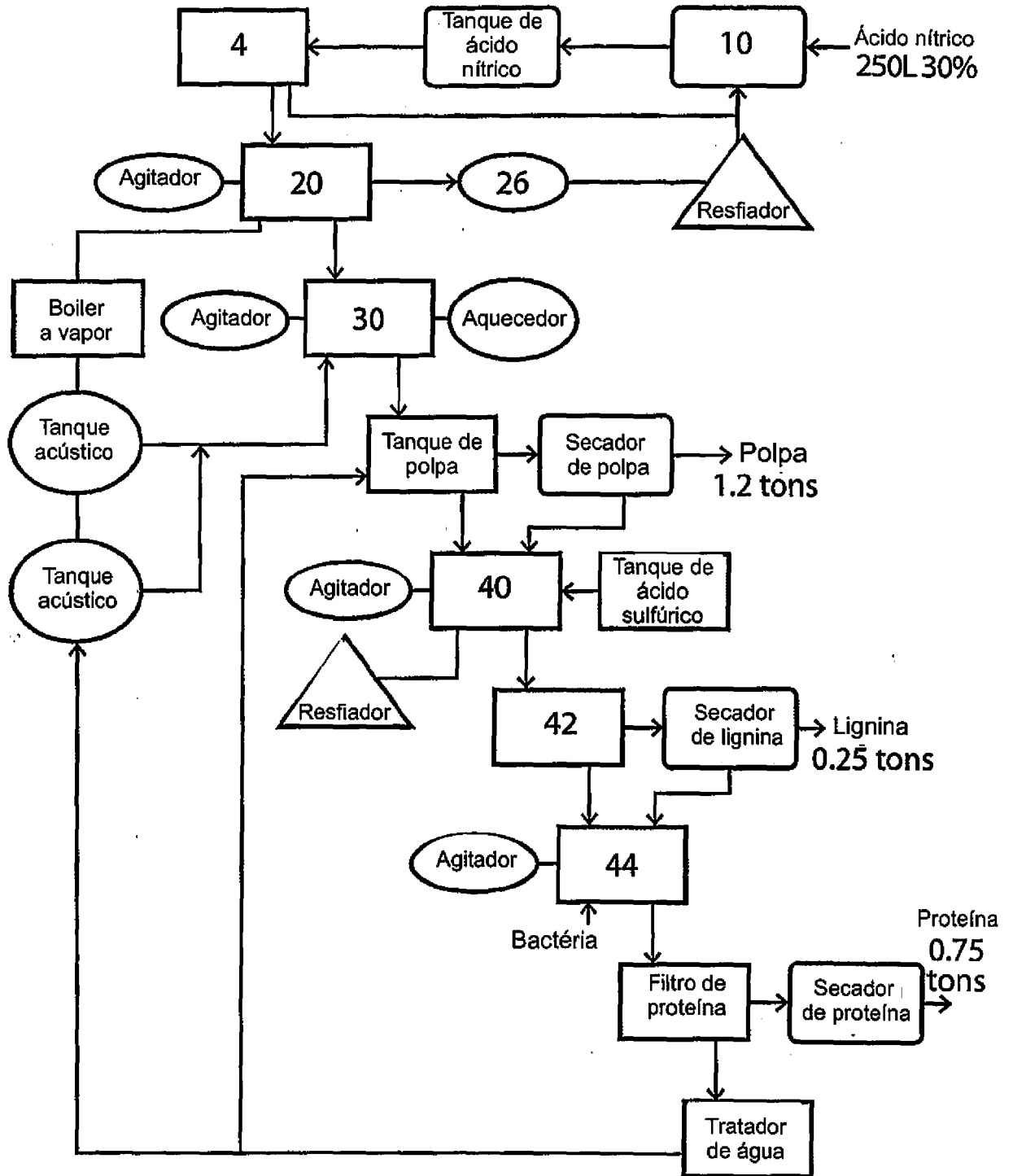


Fig 3

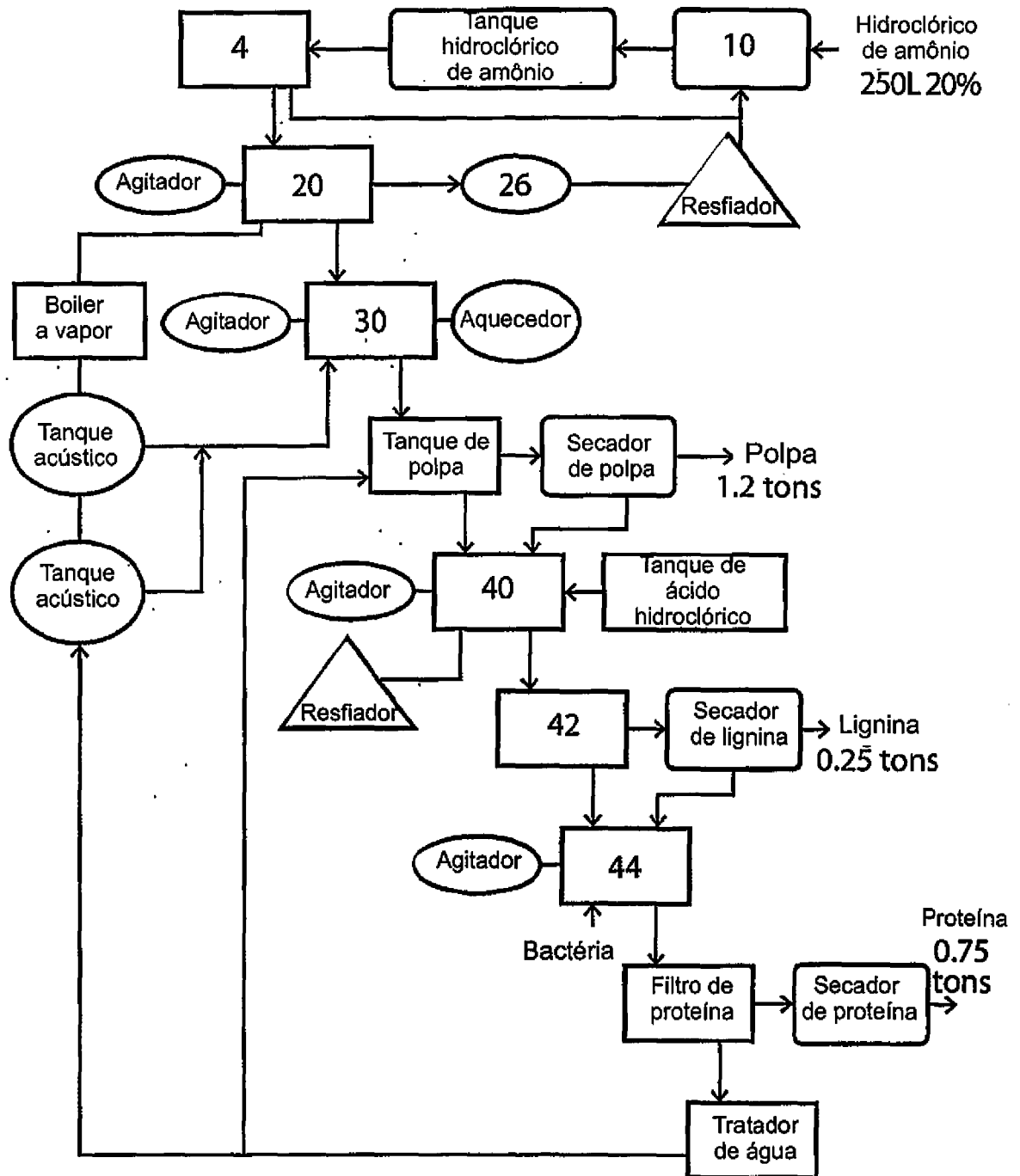


Fig 4

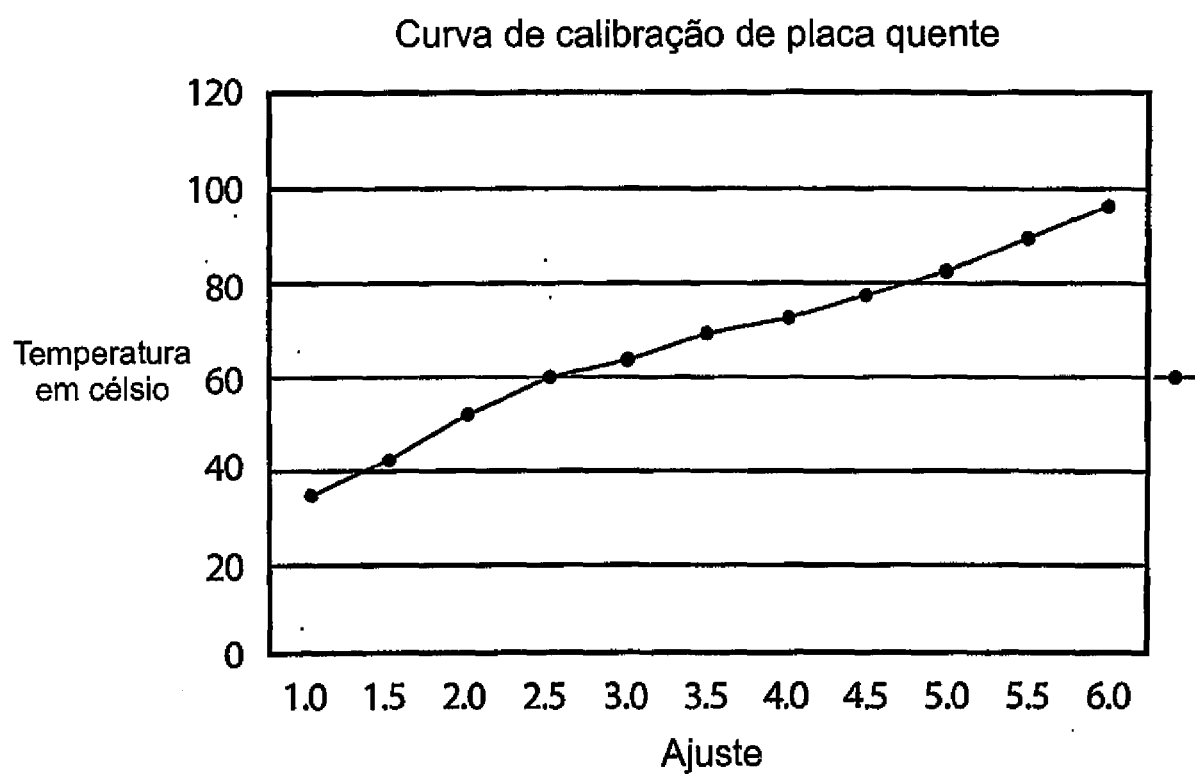
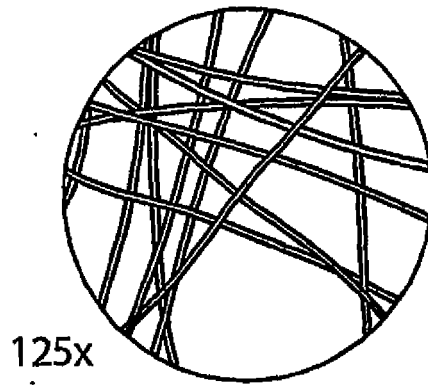
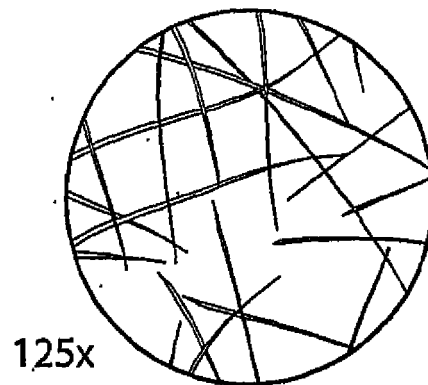


Fig 5

Pinho



Algodão



Folhas de
banana

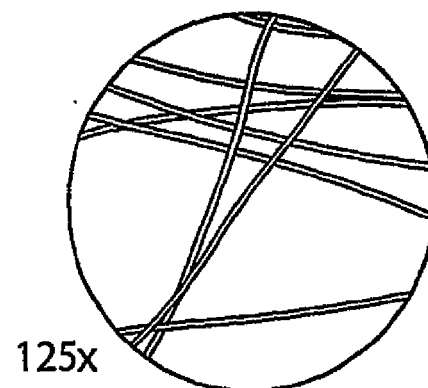


Fig 6