



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto de Química

Fábio Leal Mendes

**Estudo de pirólise catalítica de biomassa em escala piloto para
melhoramento da qualidade do bio-óleo**

Rio de Janeiro
2011

Fábio Leal Mendes

Estudo de pirólise catalítica de biomassa em escala piloto para melhoramento da qualidade do bio-óleo

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Biocombustíveis.

Orientador: Prof. Dr. Marco Antonio Gaya de Figueiredo

Rio de Janeiro
2011

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

M538

Mendes, Fábio Leal.

Estudo de pirólise catalítica de biomassa em escala piloto para
melhoramento da qualidade do bio-óleo. / Fábio Leal Mendes. - 2011.
142 f.

Orientador: Marco Antonio Gaya de Figueiredo.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de
Janeiro, Instituto de Química.

1. Biomassa - Teses. 2. Pirólise – Teses. 3. Biocombustíveis –
Teses. I. Figueiredo, Marco Antonio Gaya. II. Universidade do Estado
do Rio de Janeiro. Instituto de Química. III. Título.

CDU 582.542.1

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese

Assinatura

Data

Fábio Leal Mendes

Estudo de pirólise catalítica de biomassa em escala piloto para melhoramento da qualidade do bio-óleo.

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Biocombustíveis.

Aprovado em 29 de setembro de 2011.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marco Antonio Gaya de Figueiredo (Orientador)
Instituto de Química da UERJ

Prof^a. Dr^a. Fátima Maria Zanon Zotin
Instituto de Química da UERJ

Prof. Dr. André Luiz Hemerly Costa
Instituto de Química da UERJ

Dr. Marcelo Edral Pacheco
PETROBRAS

Rio de Janeiro
2011

Esta dissertação é dedicada aos meus pais
Hélio e Eliana e em memória dos meus avôs
e avós José, Arthur, Edith e Isabel.

AGRADECIMENTOS

À minha esposa Cristiane pelo apoio constante em todos os momentos.

Ao meu orientador e amigo, Prof. Marco Antonio Gaya de Figueiredo pelo fundamental apoio para elaboração desta dissertação.

À PETROBRAS S.A por fornecer subsídios e condições para realização deste trabalho.

Ao meu gerente Marcílio Mariano de Carvalho pelo incentivo e credibilidade dado ao meu trabalho.

À minha orientadora por parte da PETROBRAS, Andrea de Rezende Pinho pelas idéias e contribuições.

Aos meus colegas da engenharia, manutenção, laboratório, operação e assistência da Gerência de Operação e Engenharia de Plantas Piloto pelo suporte na realização dos testes em escala piloto. Em especial aos operadores Daniel e Thiago, ao projetista Wilson Zanette e ao engenheiro Maeshiro, que deram excelentes idéias para o projeto e operação da CC-2 e aos engenheiros Rodolfo Márcio e Azevedo, que se desdobraram enquanto eu me dedicava à tese.

Aos colegas do TFCC, em especial Luciana, Marcel e Marlon pelas valiosas discussões técnicas e à técnica Késia pela ajuda dada às análises do bio-óleo.

Aos colegas do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e da Gerência de Química do CENPES pelo atendimento eficiente nas análises do bio-óleo.

RESUMO

MENDES, Fábio Leal. *Estudo de pirólise catalítica de biomassa em escala piloto paramelhoramento da qualidade do bio-óleo*. 2011. 142f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

A pirólise rápida é um processo para conversão térmica de uma biomassa sólida em altos rendimentos de um produto líquido chamado de bio-óleo. Uma das alternativas para geração de um bio-óleo com menor teor de oxigênio é uso de catalisadores nos reatores de pirólise, ao invés de um inerte, num processo chamado de pirólise catalítica. O objetivo deste trabalho foi testar catalisadores comerciais, um ácido e outro básico, em uma unidade piloto de leito fluidizado circulante. O catalisador ácido utilizado foi o Ecat, proveniente de uma unidade industrial de craqueamento catalítico fluido (FCC), e como catalisador básico foi utilizado uma hidrotalcita. Os resultados foram comparados com testes utilizando um material inerte, no caso uma sílica. Uma unidade piloto de FCC do CENPES foi adaptada para realizar os testes de pirólise catalítica. Após fase de modificação e testes de condicionamento, foi comprovada a viabilidade na utilização da unidade piloto adaptada. Contudo, devido a limitações operacionais, maiores tempos de residência tiveram que ser aplicados no reator, configurando o processo como pirólise intermediária. Foram então realizados testes com os três materiais nas temperaturas de 450°C e 550°C. Os resultados mostraram que o aumento do tempo de residência dos vapores de pirólise teve um impacto significativo nos rendimentos dos produtos quando comparada com o perfil encontrado na literatura para pirólise rápida, pois devido ao incremento das reações secundárias, produziu maiores rendimentos de coque e água, e menores rendimentos de bio-óleo. O Ecat e a hidrotalcita se apresentaram mais efetivos em termos de desoxigenação. O primeiro apresentou maiores taxas de desoxigenação via desidratação e a hidrotalcita apresentou maior capacidade para descarboxilação. Contudo, o uso de Ecat e hidrotalcita não se mostrou adequado para uso em reatores de pirólise intermediária, pois acentuou ainda mais as reações secundárias, gerando um produto com alto teor de água e baixo teor de compostos orgânicos no bio-óleo, além de produzirem mais coque. À temperatura de 450°C estes efeitos foram mais pronunciados. Em termos de caracterização química, a condição de pirólise intermediária apontou para a produção de bio-óleos com perfil fenólico, sendo a sílica o que proporcionou os melhores rendimentos, principalmente a temperatura de 550°C, sendo superiores aos encontrados na literatura. Analisando as composições dos bio-óleos sob a ótica da produção de biocombustíveis, nenhum dos materiais testados apresentou rendimentos consideráveis em hidrocarbonetos. De maneira geral, a sílica foi o que proporcionou os melhores resultados em termos de rendimento e qualidade do bio-óleo. Sua menor área superficial e sua característica de inerte se mostraram mais adequados para o processo de pirólise intermediária, onde a contribuição das reações secundárias em fase gasosa é elevada em função do tempo de residência no reator.

Palavras-chave: Planta piloto. Biomassa. Pirólise. Bio-óleo. Biocombustíveis.

ABSTRACT

The fast pyrolysis is a thermal process that converts, at high yield, solid biomass into a liquid product called bio-oil. One alternative for the generation of bio oil with lower oxygen content is the use of catalysts in the pyrolysis reactor, rather than an inert, a process called catalytic pyrolysis. The objective of this study was to test two such commercial catalysts, one acid and the other basic, in a pilot plant with a circulating fluidized bed reactor. The acid catalyst used was the Ecat, which is a catalyst from an industrial fluid catalytic cracking plant (FCC), and the base catalyst used was hydrotalcite. The results were compared with tests using an inert material, a type of silica. A FCC pilot plant at CENPES was chosen and adapted to perform the catalytic pyrolysis tests. After the modification phase, the feasibility of using the adapted pilot unit was verified. However, due to operational limitations, higher reactor residence times had to be adopted in the reactor, leading to the re-classification of the pyrolysis process as “intermediate” in terms of this parameter. Tests were then conducted with the three materials at temperatures of 450°C and 550°C. The results showed that increasing the residence time of pyrolysis vapors had a significant impact on products yields, when compared with the profile found in the literature for fast pyrolysis, since the increase in secondary reactions produced higher yields of coke and water, and lower yields of bio-oil. The Ecat and hydrotalcite showed to be more effective in terms of deoxygenation. The Ecat presented higher deoxygenation rates by dehydration and the hydrotalcite showed greater capacity for decarboxylation. However, the use of Ecat and hydrotalcite was not suitable for intermediate pyrolysis reactors, since both materials increase secondary reactions, generating a product with high water content and low content of organic compounds in bio-oil and produce more coke. These results were more pronounced at the lower temperature tested (450°C). In terms of chemical characterization, the intermediate pyrolysis conditions produced bio-oils with phenolic profile. Among the tested materials, silica presented better phenolic yields, especially at higher temperatures (550°C). These results are also superior to those found in current literature. Analyzing the composition of bio-oils from the standpoint of biofuel production, none of the materials tested showed considerable hydrocarbons yields. In general, silica had the best results in terms of yield and quality of bio-oil. Being an inert material, silica was more suitable for intermediate pyrolysis process, where the contribution of secondary reactions in the gas phase is high due to the residence time in reactor.

Keywords: Pilot plant. Biomass. Pyrolysis. Bio-oil. Biofuels.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Produção sustentável de combustíveis a partir de biomassa (Adaptado de HUBER; IBORRA; CORMA, 2006).	21
Figura 1.2 – Estrutura da biomassa lignocelulósica (Adaptado de HUBER; IBORRA; CORMA, 2006).	23
Figura 1.3 – Processos termoquímicos e suas respectivas aplicações e produtos (Adaptado de BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000).	24
Figura 1.4 – Esquema conceitual do processo de pirólise rápida (Adaptado de BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000)	28
Figura 1.5 – Rendimentos dos produtos da pirólise em função da temperatura (adaptado de BRIDGWATER, 2007).	31
Figura 1.6 – Análise termogravimétrica (TGA) de uma biomassa (a) e interpretação do gráfico em relação à celulose, hemicelulose e lignina (b) (Adaptado de VENDERBOSCH; PRINS, 2010).	34
Figura 1.7 – Mecanismo de conversão térmica da biomassa no processo de pirólise (Adaptado de NEVES et al., 2011 e VENDERBOSCH; PRINS, 2010).	36
Figura 1.8 – Esquema do reator de leito fluidizado para pirólise rápida (Adaptado de RINGER; PUTSCHE; SCAHILL, 2006).	38
Figura 1.9 - Esquema do reator de leito fluidizado circulante para pirólise rápida (Adaptado de RINGER; PUTSCHE; SCAHILL, 2006).	39
Figura 1.10 - Esquema do reator de vortex para pirólise rápida (Adaptado de RINGER; PUTSCHE; SCAHILL, 2006).	40
Figura 1.11 – Princípio de funcionamento do reator de cone rotativo (Adaptado de BRIDGWATER, 2003).	42
Figura 1.12 – Aplicações do Bio-óleo (adaptado de BRIDGWATER, 2003).	49
Figura 1.13 – Esquema de extrações para caracterização do bio-óleo proposto por OASMAA, KUOPPALA e SOLANTAUSTA (2003).	51
Figura 1.14 – Rotas para melhoramento do bio-óleo: craqueamento do bio-óleo sobre zeólitas (b) pirólise catalítica utilizando dois leitos seqüenciais e (c) pirólise <i>in situ</i> (Adaptado de PARK et al., 2011).	58
Figura 1.15- Esquema reacional para pirólise de biomassa. Pirólise térmica (a) e pirólise catalítica (b). (ATUXTA et al., 2005).	61

Figura 1.16 – Mecanismo da pirólise catalítica da biomassa (adaptado de ZHANG et al., 2009).....	62
Figura 1.17 – Esquema conceitual de uma biorefinaria baseada em processos termoquímicos (BRIDGWATER, 2011).....	66
Figura 2.1 - Esquema do conversor de FCC.....	69
Figura 2.2 – Fluxograma simplificado da unidade piloto CC-2.....	69
Figura 2.3 – Unidade piloto CC-2	70
Figura 2.4 – Regenerador da unidade CC-2.	72
Figura 2.5 – Retificador da unidade CC-2.....	73
Figura 2.6 – Sistema de condensação e coleta de produto líquido.....	74
Figura 2.7 – Transportador de sólido tipo parafuso.....	74
Figura 2.8 – Parafuso transportador do retificador da CC-2.	75
Figura 2.9 – Medidores de gás úmido da CC-2.....	75
Figura 2.10 – Principais malhas de controle da unidade piloto CC-2.	77
Figura 2.11 – Trocador de calor para cálculo de circulação de catalisador.....	77
Figura 2.12 – Esquema de introdução de biomassa no <i>riser</i>	79
Figura 2.13 – Esquema de modificação das funções dos equipamentos da CC-2.....	80
Figura 2.14 – Sistema de alimentação de biomassa acoplada a CC-2.....	81
Figura 2.15 – Segundo estágio de condensação.	86
Figura 2.16 – Gráfico de vazão de gás produto.....	87
Figura 2.17 – Gráfico vazão de carga x balanço de massa.....	88
Figura 2.18 – Detalhe do raspador instalado no silo de carregamento.....	88
Figura 2.19 – Gráfico da vazão de gás produto.....	89
Figura 2.20 – Esquema da unidade CC-2 em modo de pirólise rápida de biomassa.....	89
Figura 3.1 – Distribuição granulométrica da Lignocel BK-40/90.....	99
Figura 3.2 – Rendimentos dos produtos de pirólise: (a) Líquido (b) Gás (c) Coque.	103
Figura 3.3 – Rendimentos dos componentes dos gases de pirólise.....	108
Figura 3.4 – Relação CO ₂ /CO dos gases de pirólise.	108
Figura 3.5 – Separação das fases do efluente líquido do teste C.39T.05.	109
Figura 3.6 – Diagrama de separação de fases do bio-óleo e água a partir da pirólise rápida (adaptado de OASMAA e CZERNIK, 1999).....	110
Figura 3.7 – Distribuição das fases aquosa e orgânica no produto líquido de pirólise.	113
Figura 3.8 – Composição do efluente líquido total em base seca.....	114

Figura 3.9 – Rendimentos de água produzida e dos compostos orgânicos do bio-óleo em base seca.	114
Figura 3.10 – Esquema da distribuição do oxigênio da biomassa nos produtos de pirólise. .	117
Figura 3.11 – Distribuição do oxigênio nas correntes de pirólise.	117
Figura 3.12 – Relação entre oxigênio removido via desidratação e via descarboxilação/descarbonilação.....	118
Figura 3.13 - Distribuição do carbono da biomassa nos produtos de pirólise.....	119
Figura 3.14 - Distribuição em classes químicas dos compostos das fases orgânicas.....	120
Figura 3.15 – Distribuição em classes químicas dos compostos das fases aquosas.....	120
Figura 3.16 – Rendimentos dos compostos identificados nos bio-óleos.....	123
Figura 3.17 – Rendimentos dos compostos fenólicos.	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Condições operacionais e rendimentos dos processos de pirólise. (Adaptado de BRIDGWATER, 2011 e MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006).....	27
Tabela 1.2 – Resumo dos principais reatores de pirólise de biomassa (adaptado de BRIDGWATER, 2003, 2011).	43
Tabela 1.3 – Comparação entre propriedades do bio-óleo e do óleo combustível (Adaptado de BRIDGWATER, 2004).	44
Tabela 1.4 – Especificações para o Bio-óleo (Adaptado de ASTM D 7544).....	50
Tabela 2.1 – Planejamento de testes de pirólise catalítica.....	91
Tabela 2.2 – <i>Set point</i> das principais variáveis da CC-2	91
Tabela 3.1 – Análise elementar, físico-química e composição química da Lignocel BK-40/90.	98
Tabela 3.2 – Caracterização dos catalisadores e do material inerte.	100
Tabela 3.3 – Rendimentos dos produtos de pirólise a 450°C.....	102
Tabela 3.4 – Rendimentos dos produtos de pirólise a 550°C.....	102
Tabela 3.5 – Análise elementar e propriedades físico-químicas do produto líquido da pirólise a 450°C.	111
Tabela 3.6 – Análise elementar e propriedades físico-químicas do produto líquido da pirólise a 550°C.	112
Tabela 3.7 – Teor de oxigênio, hidrogênio, carbono e água calculados em base seca em relação à carga considerando o efluente líquido total.....	115
Tabela 3.8 – Caracterização química dos bio-óleos.	121

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	17
1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
1.1 Biomassa	21
1.2 Processos de conversão de biomassa	23
1.2.1 Combustão	24
1.2.2 Co-incineração	24
1.2.3 Gaseificação	25
1.2.4 Liquefação	26
1.2.5 Pirólise	26
1.3 Pirólise rápida	27
1.3.1 Características do processo	29
1.3.1.1 Transferência de calor	29
1.3.1.2 Preparo de carga	30
1.3.1.3 Temperatura de reação e tempo de residência do vapor	30
1.3.1.4 Coleta de produto	31
1.3.1.5 Separação do carvão	32
1.3.1.6 Outros fatores	33
1.3.2 Conversão térmica da biomassa no processo de pirólise rápida	34
1.3.3 Reatores de pirólise rápida	36
1.3.3.1 Reator de leito fluidizado	37
1.3.3.2 Reator de leito fluidizado circulante	38
1.3.3.3 Reator de vortex	39
1.3.3.4 Pirólise a vácuo	40
1.3.3.5 Reator de cone rotativo	41
1.3.3.6 Reator de fluxo de arraste	42
1.3.3.7 Outros sistemas de reação	42
1.4 Bio-óleo	44
1.4.1 Propriedades do bio-óleo	45
1.4.1.1 Teor de oxigênio	45
1.4.1.2 Teor de água	45
1.4.1.3 Presença de sólidos	46
1.4.1.4 Estabilidade à estocagem	46

1.4.1.5	Estabilidade térmica	47
1.4.1.6	Acidez e corrosividade	47
1.4.1.7	Aplicações do bio-óleo	47
1.4.2	Padronização do bio-óleo	49
1.4.3	Caracterização química.....	50
1.5	Melhoramento do bio-óleo	53
1.5.1	Hidrodesoxigenação	53
1.5.2	Craqueamento sobre zeólitas	54
1.5.3	Processos combinados	55
1.5.4	Emulsões com diesel	56
1.5.5	Reforma a vapor	56
1.6	Pirólise catalítica	57
1.6.1	Estudos com catalisadores ácidos.....	58
1.6.2	Estudos com catalisadores básicos	63
1.7	Pirólise de biomassa no contexto de uma biorrefinaria	65
2	METODOLOGIA	67
2.1	Considerações Gerais	67
2.2	Fonte de Biomassa	67
2.3	Unidade Piloto de FCC	68
2.3.1	Descrição dos Equipamentos da CC-2	71
2.3.1.1	Regenerador.....	71
2.3.1.2	Vaso separador	72
2.3.1.3	Retificador	72
2.3.1.4	Riser	73
2.3.1.5	Sistema de condensação	73
2.3.1.6	Parafusos transportadores	74
2.3.1.7	Medidores de gás úmido (MGU).....	75
2.3.2	Sistema de Controle.....	76
2.3.3	Medição da circulação de catalisador	77
2.4	Adaptação da unidade CC-2 para realização de testes de pirólise catalítica	78
2.4.1	Desenvolvimento de sistema de carga.....	79
2.4.2	Rotina operacional dos testes de pirólise de biomassa.....	81
2.4.3	Cálculos dos rendimentos	83
2.4.4	Testes de condicionamento da CC-2	84

2.5	Catalisadores utilizados nos testes de pirólise catalítica da biomassa	90
2.6	Planejamento Experimental	90
2.7	Caracterização	92
2.7.1	Caracterização da biomassa.....	92
2.7.1.1	Análise elementar	92
2.7.1.2	Poder calorífico superior (PCS).....	92
2.7.1.3	Distribuição granulométrica	92
2.7.1.4	Densidade aparente.....	92
2.7.1.5	Umidade	93
2.7.1.6	Composição química	93
2.7.2	Caracterização dos catalisadores e do material inerte	93
2.7.2.1	Composição química	93
2.7.2.2	Densidade aparente.....	93
2.7.2.3	Volume de poros.....	94
2.7.2.4	Índice de atrito	94
2.7.2.5	Tamanho de partícula	94
2.7.2.6	Caracterização textural	94
2.7.2.7	Teor de carbono	95
2.7.3	Caracterização do bio-óleo	95
2.7.3.1	Análise elementar	95
2.7.3.2	Teor de água	95
2.7.3.3	Acidez 95	
2.7.3.4	Caracterização química.....	95
2.7.3.5	Densidade	96
2.7.3.6	Poder calorífico superior (PCS).....	97
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	98
3.1	Caracterização da biomassa	98
3.2	Caracterização dos catalisadores e do material inerte	100
3.3	Pirólise catalítica	101
3.3.1	Análise dos rendimentos.....	101
3.3.2	Efeito da temperatura	105
3.3.3	Efeito do catalisador	106
3.3.4	Composição do gás.....	107
3.3.5	Características físico-químicas e composição elementar dos bio-óleos.....	108

3.3.6	Extensão da desoxigenação	116
3.3.7	Composição química dos bio-óleos.....	119
4	CONCLUSÕES	127
4.1	Considerações finais	129
5	RECOMENDAÇÕES	131
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133

INTRODUÇÃO

O aumento populacional, principalmente em países de economias emergentes como Índia e China, e o consequente aumento da demanda energética, tem levado ao incremento contínuo das emissões de gases de efeito estufa (GEE) como o dióxido de carbono e metano. Em 2005 passaram a vigorar metas obrigatórias de redução na emissão destes gases, estabelecidas pelo Protocolo de Kyoto para 37 países industrializados, reconhecendo assim que os países desenvolvidos são os principais responsáveis pelos atuais níveis elevados de emissões de GEE na atmosfera como resultado de mais de 150 anos de atividade industrial (UNFCCC, 2010). Associada às questões ambientais, existe a preocupação em relação à segurança energética e dependência externa, causada pelo declínio das reservas de petróleo e pela concentração destas em poucas regiões do mundo (CHERUBINI, 2010; DEMIRBAS, 2009). De acordo com a *International Energy Agency* (IEA, 2007), em torno de US\$ 30 bilhões de investimentos são esperados para suprir a demanda energética no mundo até 2030. Se tais investimentos não forem feitos de forma sustentável, as emissões de gases de efeito estufa aumentarão em 50% até 2050, ao invés de diminuir em 50% até 2050, meta idealizada pela comunidade científica.

Como meio de reduzir a dependência de petróleo e mitigar as mudanças climáticas, o uso da biomassa vegetal como fonte de energia tem se mostrado uma opção bastante promissora. Segundo o relatório “*International Energy Outlook*” do *Energy Information Administration* (EIA, 2009), dentre os recursos energéticos disponíveis, o consumo de energias renováveis é o que mais cresce no mundo, numa taxa de 3 % ao ano (APERGIS; PAYNE, 2010) e atualmente representa 14% de toda energia consumida no planeta (ZHANG; XU; CHAMPAGNE, 2010). A biomassa é considerada um recurso renovável. Assim, seu uso sustentável como matéria prima para produção de energia tem como importante aspecto sua potencial contribuição para diminuição do efeito estufa, pois permite que o CO₂ gerado pela queima da biomassa, seja reciclado através de sua absorção pelo processo de fotossíntese para crescimento de uma nova biomassa vegetal (ZHANG; XU; CHAMPAGNE, 2010; APERGIS; PAYNE, 2010). Contudo, é crescente a idéia de que não existe solução simples (ou única) para o problema ambiental, sendo necessária a combinação de várias ações, como por exemplo: mudança de comportamento, expansão do transporte público e desenvolvimento de tecnologias mais limpas na indústria e no transporte (CHERUBINI, 2010).

Os combustíveis gerados a partir da biomassa são classificados como de primeira e segunda geração. Mais recentemente, biocombustíveis obtidos a partir de microalgas têm sido classificados como de terceira geração (NIGAM; SINGH, 2011). Os biocombustíveis de primeira geração são produzidos principalmente a partir de açúcar, amido e óleo vegetais através de tecnologias convencionais. Os mais importantes biocombustíveis de primeira geração são o bioetanol e o biodiesel. O bioetanol é produzido a partir de biomassa, como cana-de-açúcar, beterraba e culturas de amido (milho e trigo) através de processo de fermentação. O biodiesel é produzido a partir de óleos vegetais através do processo de transesterificação (CHERUBINI, 2010). Segundo balanço da IEA (2010), a produção mundial de biocombustíveis de primeira geração foi de 82 bilhões de litros no ano de 2008, sendo que 28 bilhões de litros (34%) foram produzidos pelo Brasil, o segundo maior produtor do mundo, atrás apenas dos Estados Unidos. Deste total produzido no Brasil, 1,1 bilhões de litros representam a produção de biodiesel, que atualmente é misturada ao diesel em proporção de 2% (B2), tendo a meta de aumento para 5% (B5) em 2013. O restante da produção brasileira é representado em grande parte pela produção de bioetanol a partir da cana-de-açúcar.

Os biocombustíveis de segunda geração são produzidos a partir de biomassa lignocelulósica, constituída principalmente por resíduos agrícolas, florestais e industriais. Os investimentos no desenvolvimento de processos para produção de biocombustíveis de segunda geração têm crescido consideravelmente nos últimos anos, principalmente pelo fato da matéria-prima ser barata e abundante e por não competir com a produção de alimentos, sendo ambos os fatores vantagens em relação aos combustíveis de primeira geração. O potencial de energia derivada de resíduos florestais e agrícolas em todo mundo é estimado em 30 milhões GJ/ano, enquanto que a demanda de energia fica em torno de 400 milhões GJ/ano (MCKENDRY, 2002a). A projeção realizada pela IEA (2010) mostrou que, se apenas 10% dos resíduos agrícolas estiverem disponíveis como matéria-prima para produção de biocombustíveis de segunda geração em 2030, estes cobrirão 50% da produção total de biocombustíveis e 5% da demanda prevista de combustível para transporte no mundo inteiro. No Brasil, o potencial para o uso de resíduos agrícolas como fonte de energia é consideravelmente grande. O país possui 62 milhões de hectares de áreas cultivadas, sendo que grande maioria voltada para cultivo de soja, milho e cana-de-açúcar. Atualmente, grande parte dos resíduos gerados por estas plantações é deixada no solo e apenas uma pequena parte é utilizada na geração de energia (IEA, 2010). No caso do cultivo de cana-de-açúcar, para cada tonelada processada, são produzidos 150 kg de açúcar, 140 Kg de bagaço e 140 Kg de palha de cana (LORA; ANDRADE, 2009). Segundo relatório do Programa das Nações

Unidas para o Desenvolvimento (PNUD, 2005), 93 % do bagaço produzido é queimado de forma ineficiente para geração de energia nas usinas de refino. O bagaço tem como grande potencial a geração de etanol lignocelulósico, ou bioetanol de 2^a geração, através de rotas que incluem etapas de extração dos açúcares da celulose e da hemicelulose do bagaço e posterior fermentação. A produção de bioetanol de 2^a geração utilizando celulose ainda está em desenvolvimento (escala demonstrativa), com obstáculos tecnológicos e econômicos a serem superados. A palha de cana, diferentemente do bagaço, é ainda em grande parte queimada no campo para a posterior colheita da cana. Os resíduos florestais também apresentam grande potencial para geração de matéria-prima lignocelulósica. Somente na Amazônia, o volume de madeira em tora não aproveitado diretamente pela indústria madeireira foi de 8,4 milhões de metros cúbicos em 2009 (IMAZON, 2010). A indústria de papel, que possui mais de 1,4 milhões de hectares de florestas plantadas, tem também grande geração de resíduos de madeira, assim como de licor negro, proveniente do processo produtivo do papel (LORA; ANDRADE, 2009).

Esta grande oferta de matéria-prima de baixo custo poderia ser utilizada para produção de biocombustíveis de segunda geração. Dentre os processos de conversão da biomassa em desenvolvimento, o processo termoquímico chamado de pirólise de biomassa tem como vantagem a produção de um produto líquido, chamado de bio-óleo, que se constitui em matéria-prima para produção de diversos vetores energéticos e que pode ser estocado e transportado de unidades de pequeno porte, localizadas perto das colheitas, reduzindo gastos de transporte da matéria-prima, devido à sua maior densidade energética comparativamente à da biomassa. Devido à sua complexa composição, o bio-óleo tem grande potencial não somente para produção de biocombustíveis, mas também para geração de uma extensa gama de produtos, como por exemplo, insumos petroquímicos. Porém, devido ao seu elevado teor de oxigênio e, conseqüentemente, a características indesejáveis, como elevada acidez e instabilidade química, o bio-óleo possui baixo valor comercial para utilização como combustível, tendo de forma geral sua aplicação restrita ao uso como óleo combustível de baixa qualidade. Estas características também dificultam seu armazenamento e transporte para uso em outros processos, como os de geração de energia elétrica e de produção de bioprodutos. Portanto, o desenvolvimento de rotas para melhoria da qualidade do bio-óleo e sua conseqüente valorização é atualmente o grande desafio das pesquisas envolvendo a pirólise de biomassa. Uma das formas estudadas para redução do teor de oxigênio no bio-óleo é o emprego de catalisadores, na chamada pirólise catalítica. Devido à geração de carvão e coque, a utilização de reatores do tipo leito fluidizado circulante, tem como vantagem a

regeneração contínua do catalisador. A similaridade desta tecnologia com a de craqueamento catalítico fluido (FCC), largamente utilizada no refino de petróleo, tem atraído a atenção de grandes empresas petrolíferas, como Shell, UOP e Chevron. A Petrobras, que tem como uma de suas metas o desenvolvimento de tecnologias competitivas para a produção de biocombustíveis, a partir principalmente de biomassa residual, tem incentivado o desenvolvimento da tecnologia de pirólise de biomassa e sua inserção no seu parque de refino, utilizando sua vasta experiência na tecnologia de FCC.

Esta dissertação de mestrado tem como objetivo principal o de realizar testes de pirólise catalítica de biomassa em escala piloto visando avaliar o grau de desoxigenação do bio-óleo através da utilização de diferentes catalisadores. Como objetivos específicos desta etapa:

- Testar um catalisador básico e outro ácido, verificando os impactos em termos de rendimentos, qualidade e composição química do bio-óleo.
- Avaliar o efeito dos catalisadores na remoção do oxigênio do bio-óleo em relação à biomassa processada.
- Estudar efeito de diferentes temperaturas de reação para cada tipo de catalisador nos rendimentos, qualidade e composição química do bio-óleo.
- Comparar os resultados da pirólise catalítica com a pirólise térmica, no qual se utiliza um sólido inerte.

O desenvolvimento de uma ferramenta para realizar testes de pirólise de biomassa, através da adaptação de uma unidade piloto de FCC já existente, localizada no Parque de Plantas Piloto do Centro de Pesquisa Leopoldo Miguez de Melo (CENPES), será também objeto de avaliação da tese. Nesta etapa serão estudados os impactos das modificações nos principais parâmetros operacionais da unidade, principalmente no que diz respeito à introdução de uma carga sólida no leito do reator.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Biomassa

O termo biomassa engloba todo recurso renovável que tem como origem a matéria orgânica, tanto vegetal como animal. De forma geral, cinco componentes principais podem ser identificados na biomassa: lipídios, carboidratos, proteínas, celulose, hemicelulose e lignina (CHERUBINI; STROMMAN, 2011). No caso de espécies vegetais, a biomassa é resultado da reação entre CO_2 , água e luz solar através do processo de fotossíntese para produzir carboidratos que formam os blocos de construção da biomassa. A energia solar é armazenada nas ligações químicas dos componentes estruturais da biomassa. Quando as ligações entre as moléculas de carbono, oxigênio e hidrogênio presente na biomassa são quebradas, a energia pode ser extraída sob forma de um produto como, por exemplo, um combustível, que posteriormente através da combustão, é liberada produzindo CO_2 e água. Como mostra a Figura 1.1, o processo envolvendo a biomassa pode ser cíclico se houver replantio, pois o CO_2 gerado pela queima é absorvido para o crescimento de uma nova biomassa (MCKENDRY, 2002a).

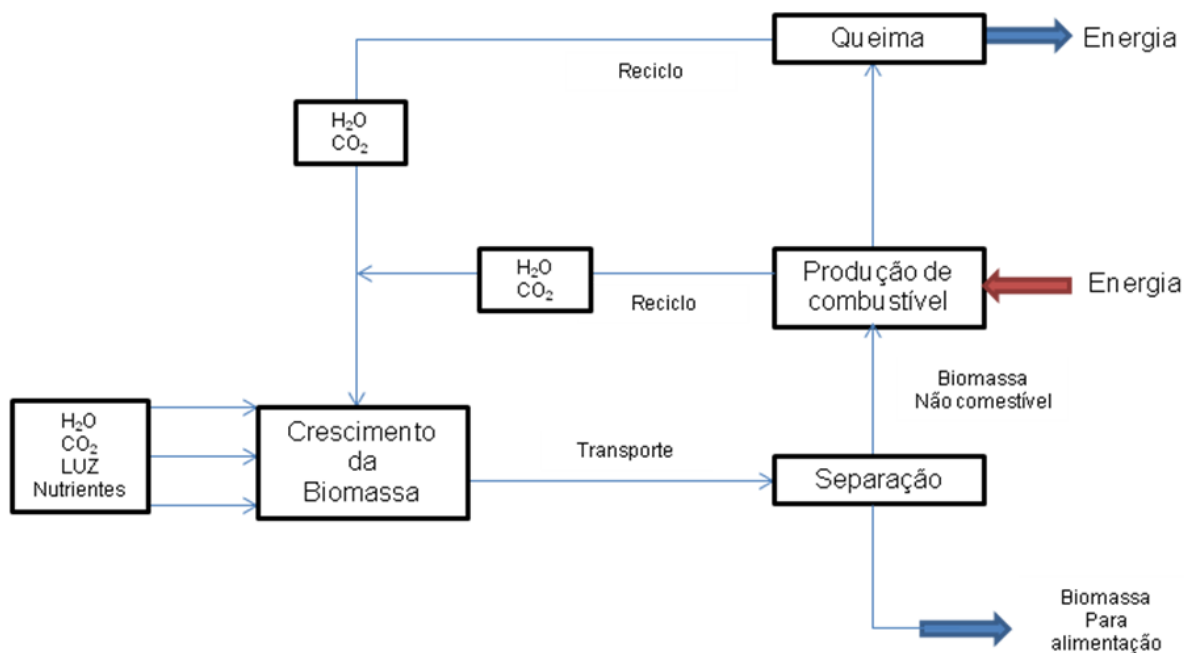


Figura 1.1 – Produção sustentável de combustíveis a partir de biomassa (Adaptado de HUBER; IBORRA; CORMA, 2006).

Dentre os tipos de biomassa encontrados, a lignocelulósica é a mais abundante no mundo e é originada principalmente a partir de resíduos (agrícolas, florestais, urbanos e indústria de papel) (CHERUBINI; STROMMAN, 2011). A composição química da biomassa lignocelulósica é muito complexa e apresenta diferenças significativas em relação ao petróleo, principalmente devido a grandes quantidades de oxigênio presente em sua composição. Os constituintes principais da biomassa lignocelulósica são a celulose, hemicelulose e lignina (Figura 1.2). Ainda estão presentes na biomassa extrativos orgânicos e materiais inorgânicos. A fração de cada componente varia para cada tipo de biomassa. (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006).

A celulose é um polímero cristalino de cadeia linear de alto peso molecular (10^6 ou mais) formado por monômeros de β -(1 \rightarrow 4)-D-glucopiranosose e representa entre 40 e 50% da biomassa. A unidade básica do polímero de celulose consiste de duas unidades de anidroglicose, chamada de celobiose. Devido a sua estrutura cristalina, a celulose apresenta maior resistência à decomposição térmica do que a hemicelulose. A degradação térmica da celulose ocorre a 240-350°C para produzir anidrocélulose e levoglucosan (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006).

A hemicelulose é um complexo polissacarídeo de estrutura amorfa, devido a sua natureza ramificada, e constitui entre 25 e 35% da biomassa (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). Diferente da celulose, a hemicelulose é um polímero constituído por 5 diferentes açúcares, usualmente xilose, arabinose, galactose, mamose e glucose. A hemicelulose apresenta peso molecular mais baixo que a celulose e é relativamente mais fácil de hidrolisar (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006; HUBER; IBORRA; CORMA, 2006).

A lignina é o terceiro componente mais abundante na biomassa, variando entre frações de 10 a 25% (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006). A lignina age como um ligante para a aglomeração de fibras celulósicas, e também fornece proteção contra ação microbiana (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). A lignina é uma substância polifenólica, altamente ramificada e possui alto peso molecular. Os blocos de construção da lignina são constituídos de cadeias de três carbonos ligados a estruturas aromáticas, chamadas de fenilpropano. Estas estruturas podem ter zero, um ou dois grupos metoxi ligados aos anéis, dando origem a três estruturas denominadas de *p*-coumaril, coniferil e sinaptil, respectivamente. A proporção de cada estrutura depende do tipo de biomassa (MCKENDRY, 2002a).

Os extrativos orgânicos podem ser extraídos da biomassa com solventes polares, como água e álcool, e por solventes não polares, como hexano e tolueno. Os extrativos podem incluir compostos como triglicerídeos, açúcares simples, resinas, alcalóides, amido, pectinas,

glicosídeos e óleos essenciais. O material inorgânico, também chamado de cinzas, é composto principalmente de metais alcalinos, como sódio, cálcio, potássio e magnésio (MOHAN, PITTMAN e STEELE, 2006).

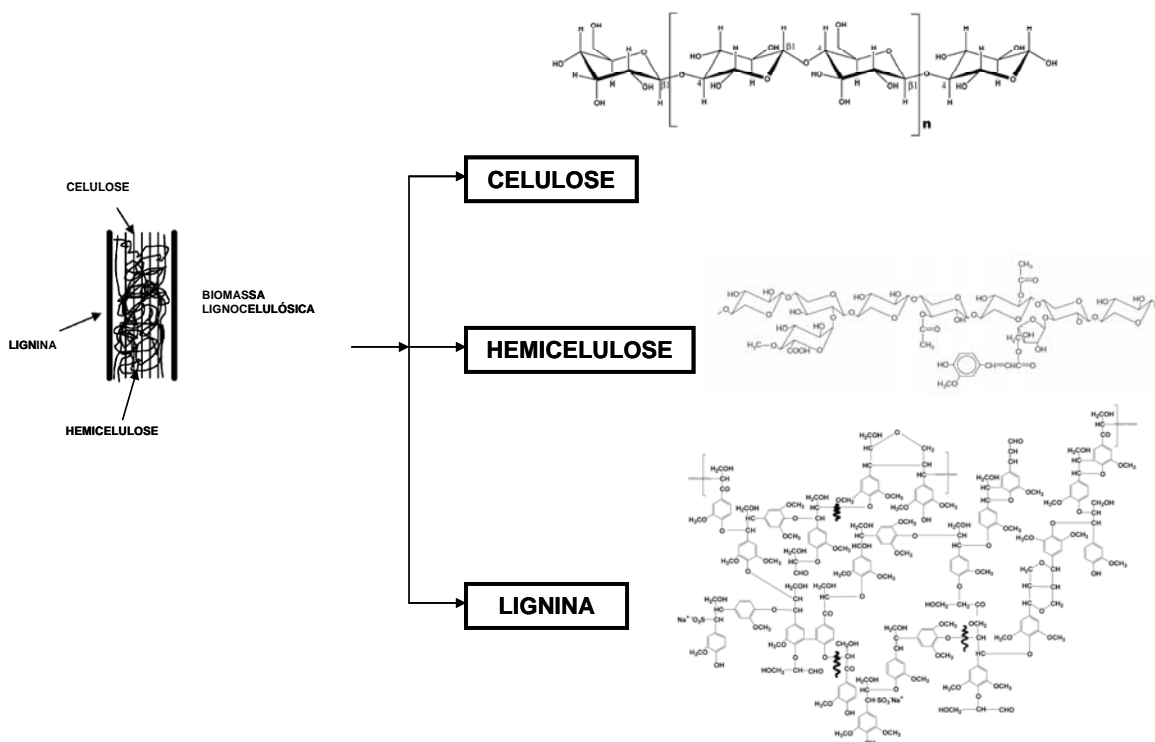


Figura 1.2 – Estrutura da biomassa lignocelulósica (Adaptado de HUBER; IBORRA; CORMA, 2006).

1.2 Processos de conversão de biomassa

A “bioenergia” pode ser produzida a partir da biomassa através de dois principais tipos de processos: termoquímicos e bioquímicos. Geralmente os processos termoquímicos possuem maior eficiência do que os processos bioquímicos em termos de tempo de reação, podendo este último variar de dias a semanas, enquanto que nos processos termoquímicos variam de segundos a minutos. Em relação à habilidade de conversão dos componentes da biomassa, os processos termoquímicos também apresentam vantagens, como por exemplo, no caso da quebra das moléculas da lignina, que são tipicamente consideradas não fermentáveis via processo bioquímico, mas que numa abordagem termoquímica são viáveis serem decompostas. Os principais processos de conversão termoquímica são a combustão direta, pirólise, gaseificação e liquefação. Como mostrado na Figura 1.3, a energia armazenada nas

ligações químicas dos componentes da biomassa pode ser liberada diretamente como calor via combustão/ co-incineração, ou pode ser transformada num combustível sólido (carvão), líquido ou gasoso através da pirólise, liquefação ou gaseificação (ZHANG; XU; CHAMPAGNE, 2010).

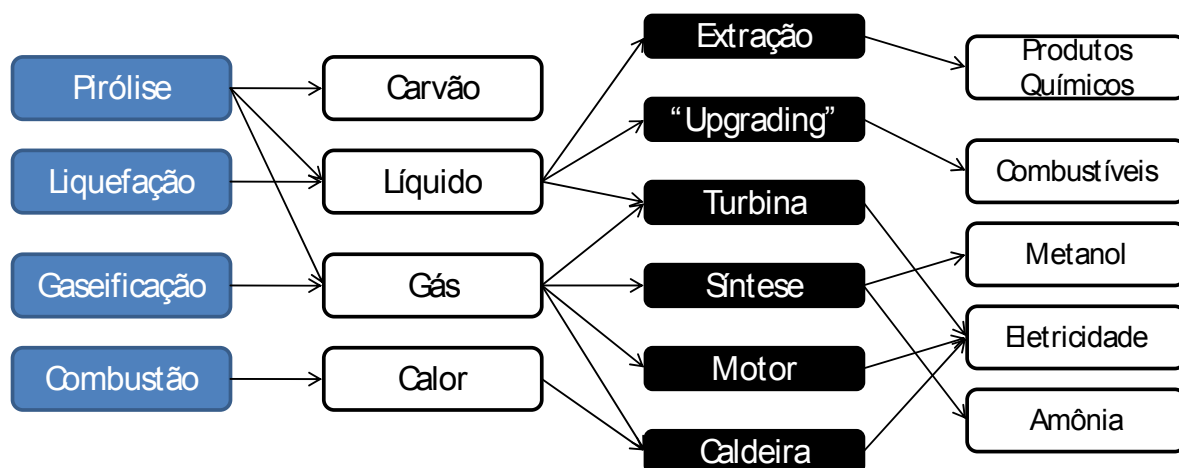


Figura 1.3 – Processos termoquímicos e suas respectivas aplicações e produtos (Adaptado de BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000).

1.2.1 Combustão

A combustão da biomassa é largamente utilizada para geração de energia, sendo atualmente responsável por aproximadamente 97% da energia gerada a partir de recursos renováveis no mundo (ZHANG; XU; CHAMPAGNE, 2010). Suas principais aplicações são a produção de vapor e eletricidade. Os custos de investimento neste processo em escala industrial só são competitivos quando se utiliza biomassa residual, como por exemplo, proveniente da agricultura e indústria de papel. A eficiência da combustão é tipicamente de 15% para pequenas unidades e até 30% para unidades maiores. O principal problema desta tecnologia é a emissão de gases (CO e CO₂) e particulados (cinzas) (BRIDGWATER, 2003).

1.2.2 Co-incineração

O processo de co-incineração de biomassa pode ser realizado queimando-se diretamente o carvão com a biomassa ou de forma indireta, gaseificando-se primeiro a biomassa para produzir um gás limpo e então queimá-lo com carvão. Este processo tem se

mostrado rentável, devido principalmente a poucas modificações necessárias para adaptar uma unidade de combustão de carvão. A co-incineração também é interessante no que se diz respeito a emissões de gases estufa, pois utiliza gases produzidos a partir da gaseificação, que são mais limpos.

Além disso, este processo permite a queima da biomassa com o gás natural ao invés de carvão. Devido ao maior poder calorífico do gás natural, torna-se particularmente aplicável a queima de biomassa com teor de umidade alto (>60%), que não poderia ser queimada individualmente (ZHANG; XU; CHAMPAGNE, 2010).

1.2.3 Gaseificação

Gaseificação é um processo no qual um material sólido ou líquido rico em carbono, como a biomassa, carvão ou óleo de origem fóssil reage com o ar ou oxigênio e/ou vapor para produzir um produto gasoso chamado de gás de síntese ou um gás contendo CO, H₂, CO₂, H₂O, CH₄, N₂, entre outros componentes, em proporções variadas (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006).

Quando ar é utilizado, a gaseificação é similar à combustão, podendo ser considerada como um processo de combustão parcial. Em geral a combustão tem como foco a produção de calor, enquanto que a gaseificação tem como propósito a produção de um gás com maior valor agregado para ser utilizado diretamente em combustores ou ser armazenado para outras aplicações. (ZHANG; XU; CHAMPAGNE, 2010).

Uma complexa combinação de reações em fase líquida, sólida e gasosa ocorre durante a gaseificação incluindo pirólise, oxidação parcial e reforma a vapor (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006). Durante o primeiro estágio da gaseificação, a biomassa sólida sofre pirólise produzindo vapor d'água, CO₂ e compostos oxigenados na forma de gás e líquido. Estes compostos reagem então com um agente oxidante (ar ou O₂) formando CO, CO₂, hidrogênio e gases de hidrocarbonetos (BRIDGWATER, 2003; ZHANG; XU; CHAMPAGNE, 2010). Hidrocarbonetos de alto peso molecular (alcatrão) produzidos no reator representam um grande problema para o processo, pois condensam nas linhas de saída e equipamentos a jusante dos gaseificadores ocasionando problemas operacionais, sendo sua remoção, uma das principais barreiras desta tecnologia (BRIDGWATER, 2003; HUBER; IBORRA; CORMA, 2006).

A composição do gás na saída do gaseificador é influenciada por fatores como composição da carga, fração de água presente, temperatura de reação, composição do agente

gaseificante e extensão da oxidação dos produtos da pirólise (BRIDGWATER, 2003). A gaseificação com ar produz um gás de baixo poder calorífico (4-6 MJ/Nm³), que tem aplicação na geração de eletricidade e em caldeiras de vapor. Para aplicações de síntese, é necessário gaseificar com O₂, gerando um gás de médio poder calorífico (12-18 MJ/Nm³), pois o N₂ do ar seria um diluente do gás de síntese e reduziria o rendimento dos combustíveis e produtos químicos (MCKENDRY, 2002b).

1.2.4 Liquefação

Liquefação é um processo que ocorre a baixa temperatura (250-450°C) e alta pressão (5-20 MPa), onde a biomassa é quebrada em moléculas menores para produção de um bio-óleo insolúvel em água. Neste processo a carga é suspensa num solvente e a reação ocorre na presença de gases redutores como hidrogênio ou monóxido de carbono (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006). A liquefação tem algumas similaridades com a pirólise, como por exemplo, o objetivo de maximizar o produto líquido, mas em termos de condições operacionais ocorre em pressões mais altas e temperaturas mais baixas. Além disso, a presença de catalisador é essencial para liquefação e não é crucial para pirólise. Comparando com a pirólise, a liquefação é uma tecnologia que apresenta maiores desafios principalmente em relação aos investimentos, pois devido ao uso de altas pressões, necessita de reatores e sistemas de carga mais caros e complexos (ZHANG; XU; CHAMPAGNE, 2010).

1.2.5 Pirólise

Pirólise é um processo de decomposição térmica que ocorre na ausência de oxigênio e é precursora de processos como a gaseificação e combustão de biomassa. Os produtos da pirólise da biomassa incluem água, carvão, um produto líquido chamado de bio-óleo e gases como hidrogênio, metano, dióxido de carbono e monóxido de carbono. A distribuição destes produtos depende das condições operacionais aplicadas. O processo de pirólise pode ser classificado de acordo com a temperatura final, taxa de aquecimento e tempo de residência dos vapores formados no reator (OVEREND, 2004). Na pirólise lenta, são utilizadas temperaturas abaixo de 450°C, longos tempos de residência e baixa taxa de aquecimento, com o objetivo de maximizar a produção de carvão. Altas temperaturas e longos tempos de residência favorecem a formação de gases, levando ao processo de gaseificação. Na pirólise

rápida, temperaturas moderadas e baixo tempo de residência maximizam a produção de produto líquido (BRIDGEWATER, 2003; OVEREND, 2004). Na tabela 1.1 são mostrados os tipos de pirólise e suas respectivas condições operacionais e rendimento de produtos.

Tabela 1.1 – Condições operacionais e rendimentos dos processos de pirólise. (Adaptado de BRIDGEWATER, 2011 e MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006)

Processo	Condições Operacionais	Rendimentos (%p/p)		
		Líquido	Carvão	Gás
Pirólise Lenta (Carbonização)	Temperatura: ~ 400°C			
	Tempo de residência: dias	30	35	35
	Taxa de aquecimento: muito baixa			
Pirólise Intermediária	Temperatura: ~ 500°C			
	Tempo de residência: 10 – 30s	50	25	25
Pirólise Rápida	Temperatura: ~ 500°C			
	Tempo de residência: ~ 1 s	75	12	13
	Taxa de aquecimento: muito alta			
Gaseificação	Temperatura: 800 °C			
	Tempo de residência: longo	5	10	85

1.3 Pirólise rápida

A pirólise rápida é um processo realizado a altas temperaturas onde a biomassa é rapidamente aquecida em ausência de oxigênio, vaporizada e condensada para produzir o bió-óleo, que é uma mistura de compostos orgânicos polares e água. Como produtos secundários têm-se carvão e gás, que podem ser reutilizados no processo no caso de reatores de leito fluidizado e leito fluidizado circulante. O primeiro pode ser usado como fonte de calor através da queima e o gás pode ser reciclado para ser utilizado na fluidização como mostra a Figura 1.4.

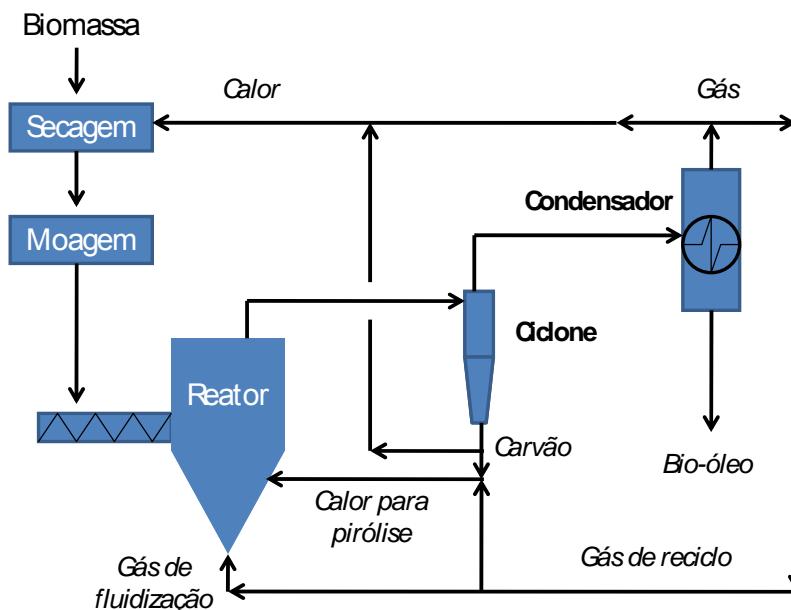


Figura 1.4 – Esquema conceitual do processo de pirólise rápida (Adaptado de BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000)

Enquanto que a pirólise tradicional (lenta) é voltada para produção de carvão, a pirólise rápida tem como objetivo a produção de altos rendimentos de bio-óleo. Para tal, é necessário que o processo atenda as seguintes premissas básicas (BRIDGWATER; RADLEIN; MEIER, 1999; BRIDGWATER, 2003; BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000):

- Alta taxa de transferência de calor.
- Temperatura de reação controlada em torno de 500°C e temperatura da fase vapor entre 400°C e 450°C.
- Baixo tempo de residência dos vapores de pirólise no reator (< 2 s).
- Rápida condensação dos vapores de pirólise na saída do reator.

A seguir serão descritas em detalhes as principais características da pirólise rápida da biomassa.

1.3.1 Características do processo

1.3.1.1 Transferência de calor

A pirólise é um processo endotérmico, exigindo substancial quantidade de calor para levar a biomassa à temperatura de reação. A transferência de calor é um fator de extrema relevância no projeto e construção de reatores comerciais de pirólise de biomassa. O meio de transferência de calor, assim como sua eficiência, dependerá do tipo de reator a ser utilizado, podendo ser realizado por interações da biomassa com um gás, um sólido ou uma superfície aquecida. As altas taxas de transferência de calor necessárias para aquecer rapidamente as partículas de biomassa tornam os projetos dos reatores mais complexos de modo a atender fluxos de calor elevados (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999, BRIDGEWATER, 2011). LAPPAS et al. (2008) e ENSYN (1995) propuseram que o fluxo de calor deve promover uma taxa de aquecimento da biomassa acima de 1000°C/s . De acordo com THAMBUAJ (2000), o calor de pirólise (energia requerida para quebrar as macromoléculas da biomassa) estaria em torno de 1000 kJ/kg. Comparando-se com outros valores, como por exemplo, o processo de reforma do metanol para produção de hidrogênio (750 MJ/kg), a energia necessária para que ocorra a pirólise não é relativamente alta, podendo ser extraída de co-produtos como gás de pirólise e carvão (RINGER; PUTSCHE; SCAHILL, 2006).

O tamanho das partículas de biomassa é também um parâmetro importante na eficiência da transferência de calor. Devido à baixa condutividade térmica da biomassa (0,1 W/mK), a utilização de partículas muito grandes, mesmo que se utilize altas taxas de transferência de calor, impede que a reação prossiga até o interior da biomassa (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999). Segundo SCOTT e PISKORZ (1984, citado por BRIDGWATER, 1999), quanto maior o tamanho de partícula utilizado, menor é o rendimento de produto líquido assim como as reações secundárias no interior das partículas se tornam mais significantes. De acordo com RINGER, PUTSCHE e SCAHILL (2006) outra razão para utilização de partículas pequenas é a deposição de carvão que ocorre na superfície da partícula da biomassa, que atua como isolante e impede que o calor seja transferido de forma eficiente.

1.3.1.2 Preparo de carga

Como citado no item anterior, o tamanho de partícula da biomassa é um fator limitante na produção de altos rendimentos líquidos. Obviamente a redução no tamanho de partículas requer alto consumo de energia, levando ao aumento no custo de produção. Em pesquisas recentes foi mostrado que o uso de tamanho de partículas da ordem de grandeza de centenas de micrometros não é imprescindível, mas o uso em torno 2 mm ainda é necessário (RINGER; PUTSCHE; SCAHILL, 2006).

A secagem do material é necessária para obtenção de no máximo 10% de umidade, ao menos que a biomassa já tenha naturalmente esta proporção de água absorvida (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999). Além da umidade presente na carga, a quantidade de água presente no produto líquido é gerada a partir das reações de pirólise, como desidratação dos carboidratos e possivelmente reações de radicais livres entre o oxigênio e hidrogênio a altas temperaturas (500°C) (RINGER; PUTSCHE; SCAHILL, 2006). A água presente no bio-óleo não pode ser removida através de métodos de separação convencionais como a destilação, e sua presença afeta parâmetros como viscosidade, pH, corrosividade e outras propriedades do bio-óleo (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999).

Outro fator importante para remoção da água na biomassa inicial, é que o calor consumido na evaporação da água compete diretamente com o calor que deve ser fornecido para as reações de pirólise. Secadores industriais possuem boas eficiências e baixos limites de umidade, contudo, deve-se analisar o balanço econômico entre o custo energético para remoção da umidade na carga inicial e a evaporação da mesma no reator (RINGER; PUTSCHE; SCAHILL, 2006).

1.3.1.3 Temperatura de reação e tempo de residência do vapor

Para a pirólise rápida a temperatura de reação mínima para a decomposição da biomassa é de aproximadamente 435°C (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999). A relação entre os rendimentos dos produtos de pirólise e a temperatura de reação é mostrada na Figura 1.5. O rendimento de bio-óleo passa por um máximo próximo a 500°C, ocorrendo queda contínua após este ponto. O rendimento de gás aumenta e o de carvão diminui com o aumento da temperatura (BRIDGWATER, 2007).

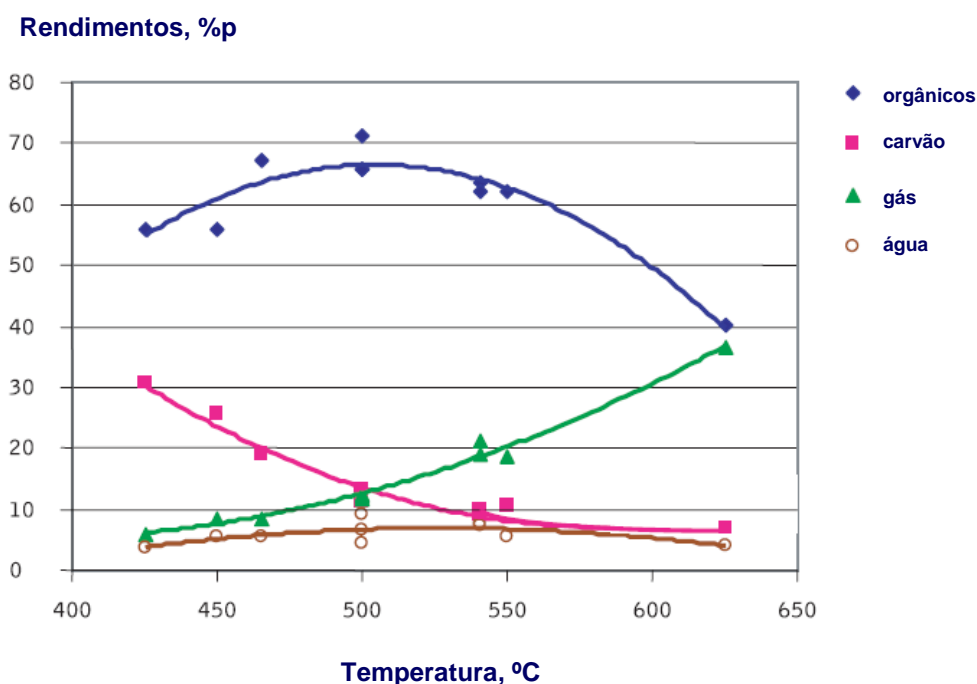


Figura 1.5 – Rendimentos dos produtos da pirólise em função da temperatura (adaptado de BRIDGWATER, 2007).

Segundo BRIDGWATER, MEIER e RADLEIN (1999), longos tempos de residência e altas temperaturas ($>500^{\circ}\text{C}$) provocam craqueamento secundário dos produtos principais reduzindo rendimentos de produtos líquidos. Borson et al. (1989, citado por BRIDGWATER, 1999) demonstrou que o aumento da temperatura e do tempo de residência está relacionado com queda de peso molecular médio do produto.

1.3.1.4 Coleta de produto

Após a biomassa ter sido decomposta termicamente em moléculas menores, os vapores de pirólise produzidos devem ser rapidamente condensados na saída do reator, pois devido à presença de oxigênio nas moléculas, eles tendem a se tornarem muito instáveis acima de 400°C . Esta instabilidade pode gerar compostos de baixo peso molecular através da continuidade das reações de quebra ou moléculas maiores através de reações de polimerização (RINGER; PUTSCHE; SCAHILL, 2006).

A forma como os vapores de reação são condensados tem sido um dos grandes desafios dos pesquisadores no processo de pirólise rápida. Em parte devido ao fato de que os vapores produzidos possuem propriedades físicas semelhantes à da fumaça, ou seja, são formados pela

mistura de microscópicas gotículas, vapores e moléculas polares ligadas à água. Esta característica de aerossol contribui para a dificuldade no resfriamento e condensação dos vapores de pirólise (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999).

Equipamentos como lavadores de gases (*scrubbers*) utilizando um solvente orgânico imiscível ou o próprio bio-óleo, têm sido usados com sucesso para coletar o bio-óleo. Eles têm como princípio a produção de um spray, que por possuir gotas tão pequenas, consegue colidir efetivamente com as gotas dispersas nos vapores de pirólise. Precipitadores eletrostáticos também são empregados, mas sua operação pode ser complicada e são mais caros que os *scrubbers*. Equipamentos como eliminadores de névoa (*demisters*) também são efetivos para eliminar aerossóis, mas no caso da pirólise, onde há presença de particulados, problemas de entupimento e aumento na perda de carga são constantes. A utilização de trocadores de calor do tipo casco e tubos em série, apesar de apresentar apenas 90% de eficiência em capturar as gotículas de bio-óleo, também tem sido considerada quando se deseja coletar o bio-óleo em diferentes frações e assim obter determinados compostos presentes no bio-óleo. A desvantagem é que os componentes derivados de lignina, presentes nas frações mais pesadas, podem levar ao entupimento dos equipamentos (RINGER; PUTSCHE; SCAHILL, 2006, BRIDGWATER, 2011).

Linhas de transferência do reator através de ciclones até o sistema de condensação devem ser mantidas acima de 400°C para minimizar o depósito de produto (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999).

1.3.1.5 Separação do carvão

Parte do carvão é inevitavelmente arrastada através dos ciclones e coletada com o produto líquido. Devido às temperaturas de reação relativamente baixas (450-550°C) empregadas na pirólise, todo o material inorgânico (cinzas) da biomassa inicial acaba sendo coletado junto com o carvão. Pesquisas indicaram que o carvão é o principal responsável pelas reações de craqueamento que ocorrem no bio-óleo depois de produzido e estocado, ocasionando perda de qualidade ao longo do tempo (RINGER; PUTSCHE; SCAHILL, 2006). Devido ao bio-óleo apresentar consistência de um gel, aparentemente devido às interações dos derivados de lignina e o carvão, torna-se difícil à aplicação de filtração convencional (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999). Portanto, a maioria dos processos desenvolvidos realiza a separação do carvão logo após a saída dos vapores de pirólise do

reator, antes do sistema de coleta do produto. Equipamentos de separação gás-sólido convencionais, como o ciclone, são largamente utilizados, mas apresentam limitações quando há geração de partículas de tamanho abaixo de 3 μm , que é o caso do carvão gerado pela pirólise rápida (RINGER; PUTSCHE; SCAHILL, 2006; BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999).

No início dos anos 90, pesquisadores do *National Renewable Laboratory* (NREL) desenvolveram a tecnologia *hot gas filtration* com objetivo de maximizar a remoção de carvão dos vapores de pirólise. A inovação veio a partir da modificação de filtros de manga convencionais para uso na pirólise rápida de biomassa. Apesar de esta tecnologia ter capacidade de remoção de quase todo o carvão presente no gás, problemas relacionados ao acúmulo de carvão foram identificados. Evidências indicaram que após curto período de operação, uma torta de carvão formada nos filtros agiu como catalisador de reações de craqueamento e polimerização dos vapores de pirólise, provocando queda no rendimento de produto líquido de até 10%. Apesar disto, esta perda tem que ser colocada de encontro com a expressiva melhora na qualidade do bio-óleo, já que, sem a presença de carvão obteve-se um produto final mais estável (RINGER; PUTSCHE; SCAHILL, 2006).

1.3.1.6 Outros fatores

A combinação dos efeitos de tempo de residência, temperatura de reação, rápida condensação dos vapores e alta taxa de transferência de calor podem ser entendidas como fatores determinantes para a severidade do processo de pirólise. Contudo, existem outros fatores que impactam na qualidade e rendimento do produto líquido. Por exemplo, a quantidade de gases inertes no processo irá influenciar na pressão parcial dos vapores produzidos e conseqüentemente na taxa de polimerização. Também é conhecido que os metais presentes na biomassa agem como catalisadores tanto de reações de quebra quanto de polimerização (RINGER; PUTSCHE; SCAHILL, 2006). O tipo de biomassa processada tem forte repercussão nos rendimentos dos produtos e na qualidade do bio-óleo. MOHAN, PITTMAN e STEELE (2006) realizaram extensa revisão sobre estudos de pirólise com diversos tipos de biomassa como madeira, resíduos agrícolas, resíduos florestais, gramíneas, entre outras.

1.3.2 Conversão térmica da biomassa no processo de pirólise rápida

A celulose, hemicelulose e lignina possuem diferentes comportamentos em relação à degradação térmica. A Figura 1.6 mostra uma típica análise termogravimétrica (TGA) de uma biomassa lignocelulósica. A decomposição da hemicelulose se inicia próxima de 220°C e termina em torno de 400°C. A celulose é estável até 310°C, se decompondo até próximo de 420°C. A decomposição da lignina se inicia próximo a 160°C, porém muito lentamente, e se estende de forma constante até 800-900°C. Em temperaturas aplicadas na pirólise rápida (~500°C), apenas cerca de 40% da lignina é convertida em bio-óleo, sendo o restante em grande parte convertida em carvão. Grande parte do carvão produzido na pirólise é derivada da lignina e de algumas frações da hemicelulose. Segundo VENDERBOSCH e PRINS (2011), isto é evidenciado ainda pela composição elementar do carvão ser semelhante a da lignina. Através da Figura 1.6 pode se afirmar que a maioria dos compostos do bio-óleo é derivada da celulose e hemicelulose, e somente parcialmente da lignina.

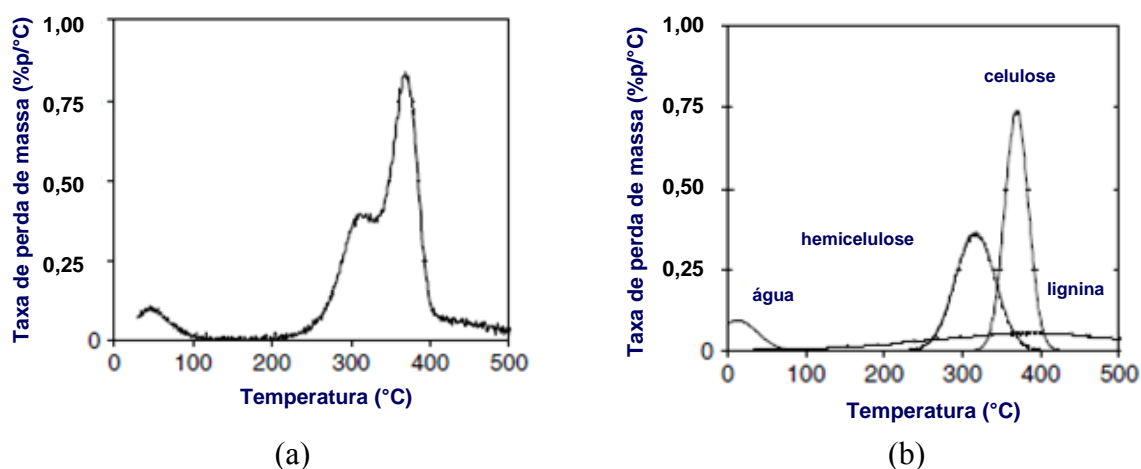


Figura 1.6 – Análise termogravimétrica (TGA) de uma biomassa (a) e interpretação do gráfico em relação à celulose, hemicelulose e lignina (b) (Adaptado de VENDERBOSCH; PRINS, 2010).

Muitos mecanismos de conversão térmica da biomassa no processo de pirólise têm sido propostos para melhor entendimento da distribuição dos rendimentos dos produtos de pirólise, assim como a composição química do bio-óleo. Um mecanismo simplificado é mostrado na Figura 1.7. Durante o contato da biomassa com altas temperaturas, o calor é transferido localmente, causando primeiro a evaporação da água originalmente contida na

biomassa e depois produzindo os vapores de pirólise e carvão. Esse primeiro estágio pode ser chamado de pirólise primária ou reações primárias. Os vapores de pirólise primários são produzidos a partir da quebra das ligações químicas da celulose, hemicelulose, lignina e extrativos, produzindo gases (CO , CO_2 e hidrocarbonetos leves) e vapores condensáveis à temperatura ambiente (compostos orgânicos e água). O rendimento de carvão nesta etapa dependerá da temperatura e taxa de transferência de calor no qual a biomassa foi submetida, ou seja, quanto menor a temperatura e a taxa de transferência de calor, menos lignina é convertida, produzindo mais carvão.

Dependendo das condições operacionais do processo, os produtos da pirólise primária estarão sujeitos a reações secundárias. Alguns exemplos de reações são: polimerização, craqueamento, reforma, desidratação, condensação, oxidação e gaseificação. Segundo NEVES et al.(2011), as reações secundárias podem ocorrer tanto nos poros das partículas da biomassa como na fase gasosa. No interior da partícula as reações ocorrem pela interação dos vapores de pirólise com a camada de carvão formada, sendo estas minimizadas quando se utilizam pequenos tamanhos de partículas. A Figura 1.7 mostra que o carvão produzido na etapa de pirólise primária pode agir como catalisador em reações de craqueamento convertendo os vapores de pirólise primários em CO , CO_2 e hidrocarbonetos leves e ainda catalisar reações de polimerização produzindo mais carvão. Os vapores de pirólise formados também podem sofrer reações secundárias intraparticulares quando se utilizam catalisadores. Como os catalisadores possuem atividade e maior área superficial, as reações secundárias se tornam mais severas, gerando mais carvão e gases não condensáveis. O carvão secundário formado nos poros de catalisadores é também classificado como coque, segundo NEVES et al. (2010) e LAPPAS et al. (2002). Na fase gasosa, os vapores de pirólise estarão expostos a reações secundárias quanto maior for o tempo de residência dos mesmos no reator e quanto maior a temperatura desta região. A eficiência na coleta na condensação do bio-óleo também é fator importante para minimizar as reações secundárias (VENDERBOSCH; PRINS, 2010). Como mostra a figura 1.7, o carvão produzido na pirólise primária também podem sofrer reações secundárias de gaseificação com CO_2 e H_2O para geração de gases não condensáveis (NEVES et al., 2011).

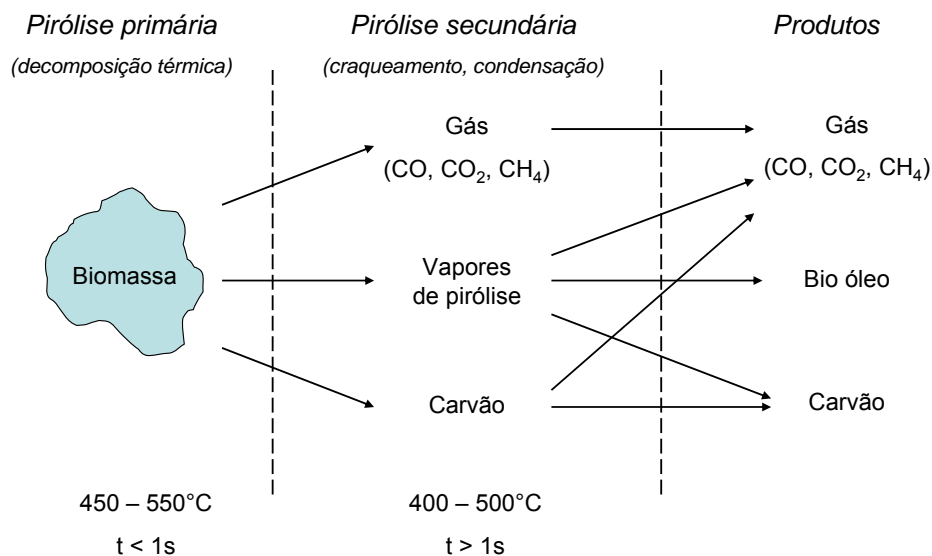


Figura 1.7 – Mecanismo de conversão térmica da biomassa no processo de pirólise (Adaptado de NEVES et al., 2011 e VENDERBOSCH; PRINS, 2010).

1.3.3 Reatores de pirólise rápida

O reator de pirólise é o principal componente do processo e apesar de representar apenas entre 10 e 15% do custo total, tem sido o foco de quase todas as pesquisas para o desenvolvimento do processo de pirólise rápida (BRIDGWATER, 2003). Durante os últimos trinta anos, várias configurações de reatores de pirólise têm sido exploradas de modo a atingir os requisitos de transferência de calor necessários para produzir altos rendimentos de bio-óleo, assim como resolver as questões de custos de redução de tamanho de partículas e teor de umidade da biomassa (RINGER; PUTSCHE; SCAHILL, 2006).

As unidades comerciais atualmente em operação são relativamente pequenas em relação a processos convencionais. A tecnologia ainda está em estágio inicial no que diz respeito à produção em escala comercial. As plantas da empresa Red Arrow podem ser consideradas comerciais, mas são voltadas para atender um mercado muito limitado, no caso, para produção de flavorizantes. Sistemas de grande escala para atender aos mercados de energia ainda não alcançaram “status” comercial (RINGER; PUTSCHE; SCAHILL, 2006). Atualmente poucas empresas, como por exemplo, a Ensyn Technologies, Dynamotive, Forschungszentrum Karlsruhe (FRZ) e BTG, têm incentivado iniciativas para comercialização de unidades de grande porte (OASMAA et al., 2010). BRIDGWATER e PEACOCKE (2000) fizeram uma vasta revisão das tecnologias desenvolvidas em diversas escalas.

1.3.3.1 Reator de leito fluidizado

Reatores de leito fluidizado têm sido largamente utilizados na indústria química e de processamento de petróleo, possuindo uma longa trajetória operacional. Este tipo de reator é caracterizado por permitir altas taxas de aquecimento e temperaturas uniformes no leito, quesitos essenciais para pirólise rápida. O dimensionamento do reator, assim como do leito fluidizado, é de extrema importância, pois deve ser estabelecida uma vazão de gás de fluidização de forma que se tenha um tempo de residência na seção acima do leito entre 0,5 e 2s (RINGER; PUTSCHE; SCAHILL, 2006; BRIDGWATER, 2007). A Figura 1.8 mostra o esquema simplificado do reator.

O bom funcionamento deste tipo de reator depende da quantidade e eficiência do suprimento de calor. O calor pode ser fornecido ao leito através de pré-aquecimento dos gases de fluidização, que muitas vezes é a corrente gasosa dos produtos de pirólise, ou por meio de queimadores (RINGER; PUTSCHE; SCAHILL, 2006). Geralmente os reatores de leito fluidizado para pirólise rápida são projetados para que o carvão produzido seja arrastado para fora do reator, pois esses catalisam reações secundárias dos vapores de pirólise. Altas vazões de inerte são então necessárias, exigindo reatores relativamente grandes e maior eficiência dos ciclones e sistema de coleta de líquido. O carvão recolhido dos ciclones pode ser exportado ou usado como fonte de calor no próprio sistema através de combustão (BRIDGWATER, 2011).

Por ser de fácil construção e operação, este tipo de reator é o mais utilizado no mundo, seja em escala experimental ou industrial. Em 2005, a empresa canadense Dynamotive colocou em operação uma unidade com capacidade de 100 ton/dia de biomassa seca em West Lorne. Em 2006, uma unidade de maior capacidade (200 ton/dia) começou a ser construída em Guelph (VENDERBOSCH; PRINS, 2010). A tecnologia utilizada nestas unidades, chamada de Biotherm, é uma adaptação da tecnologia desenvolvida pela *Resource Transformations International* (RTI), utilizada para produção de bio-óleo e carvão para ser utilizado como carbono ativado (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). Outras entidades e empresas têm desenvolvido reator de leito fluidizado como, por exemplo, a Bioware no Brasil, VTT na Finlândia, Aston University e Biomass Engineering Ltd. na Inglaterra, Agritherm no Canadá, Anhui University of Science and Technology na China e o National Renewable Energy Laboratory (NREL) nos Estados Unidos (BRIDGWATER, 2011).

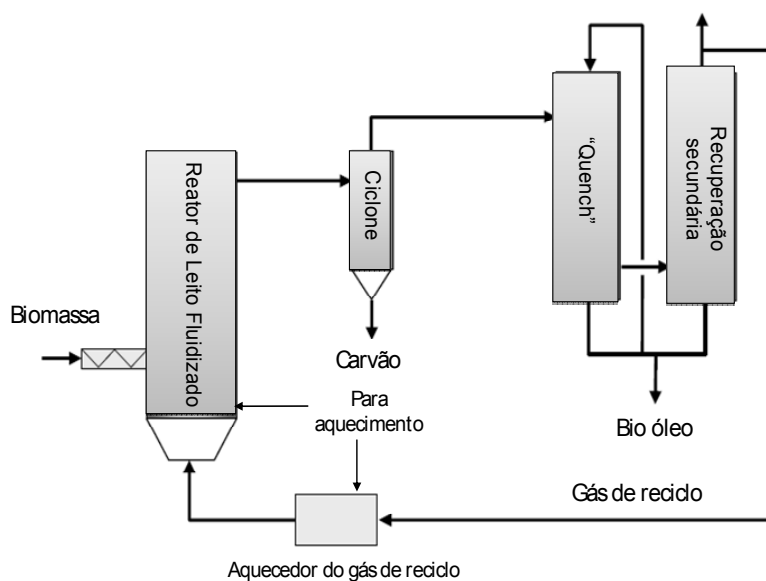


Figura 1.8 – Esquema do reator de leito fluidizado para pirólise rápida (Adaptado de RINGER; PUTSCHE; SCAHILL, 2006).

1.3.3.2 Reator de leito fluidizado circulante

Este tipo de transporte de sólidos tem sido praticado há várias décadas no refino de petróleo no processo de craqueamento catalítico fluido (FCC) e é caracterizado por altas taxas de transferência de calor e baixos tempos de residência. Este tipo de reator se caracteriza pela circulação de areia (ou um catalisador) através de dois vasos, sendo o primeiro o reator de pirólise e o segundo um combustor para queima do coque e carvão formado na reação (RINGER; PUTSCHE; SCAHILL, 2006; BRIDGWATER, 2007). A Figura 1.9 mostra o esquema simplificado do reator.

A queima do carvão é uma das principais vantagens desta tecnologia, pois o calor gerado na queima é transportado pela areia ao reator para suprir as reações de pirólise. Outra vantagem é que reatores de leito circulante operam com tempos de residência (0,5 a 1s) menores do que o reator de leito fluidizado (2 a 3s). O controle da temperatura de reação e da circulação do sólido são os grandes desafios desta tecnologia (RINGER; PUTSCHE; SCAHILL, 2006). Inerente ao sistema de circulação de sólidos, as cinzas provenientes da biomassa se acumulam durante a operação, que devido a sua ação catalítica, pode causar perda de rendimento de líquido (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). A vazão de areia é entre 10 e 20 vezes maior do que a vazão de biomassa alimentada no reator e a energia envolvida para movimentar esta grande massa de sólido é consideravelmente alta. Esta

tecnologia tem sido extensamente aplicada à pirólise rápida de biomassa pela Ensyn Technologies Inc., através de sua tecnologia chamada de *Rapid Thermal Processing* (RTP). Várias empresas e centros de pesquisa utilizam esta tecnologia, como por exemplo, a Red Arrow (Estados Unidos), que possui duas unidades de capacidade de 40 ton/dia para produção de flavorizantes (RINGER; PUTSCHE; SCAHILL, 2006). Recentemente a Ensyn se associou a UOP, sob o nome de Envergent Technologies LCC, com o intuito de comercializar a tecnologia pirólise rápida para produção de combustíveis e geração de eletricidade. Outra *Join Venture* foi anunciada recentemente entre as empresas finlandesas Metso e UPM para desenvolvimento de uma tecnologia baseada na integração entre um reator de pirólise e uma caldeira de leito fluidizado já existente, com o propósito de produzir um bio-óleo juntamente com a queima do carvão gerado (VENDERBOSCH; PRINS, 2010).

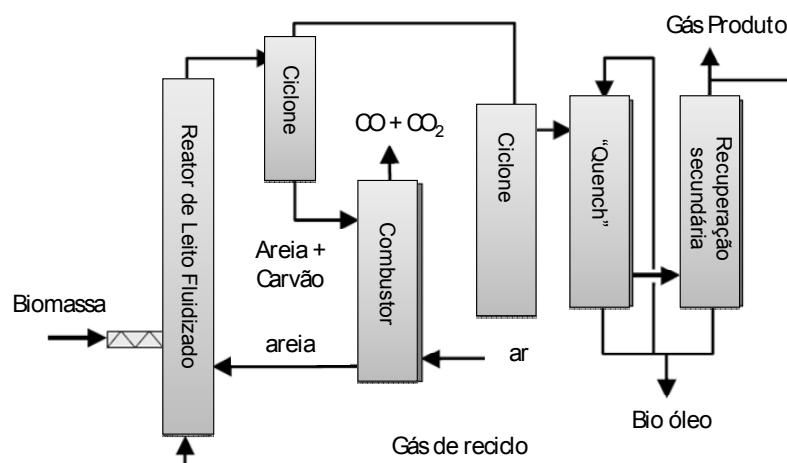


Figura 1.9 - Esquema do reator de leito fluidizado circulante para pirólise rápida (Adaptado de RINGER; PUTSCHE; SCAHILL, 2006).

1.3.3.3 Reator de vortex

Este tipo de reator (Figura 1.10) foi desenvolvido pelo *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) para explorar o fenômeno da ablação, que consiste em derreter e vaporizar as partículas de biomassa a partir do contato com uma superfície a alta temperatura (RINGER; PUTSCHE; SCAHILL, 2006). O processo se inicia com aceleração das partículas de biomassa através do uso de gás inerte e a introdução de forma tangencial num reator tubular. Ao entrarem no reator a altas velocidades, as partículas são forçadas a irem de

encontro com a parede do reator devido à força centrífuga exercida. A parede do reator é mantida a 625°C e nesta temperatura as partículas de biomassa são efetivamente derretidas e os vapores formados são rapidamente retirados do reator devido às altas vazões de gases utilizadas. Este tipo de configuração permite alcançar tempos de residência entre 50 e 100 milissegundos e o uso de partículas maiores, devido à forma como é feita a transferência de calor (RINGER; PUTSCHE; SCAHILL, 2006). Contudo, transferir este tipo de reator para escalas maiores (*scale-up*) ainda não é economicamente vantajoso como no caso do leito fluidizado, pois sendo a área de transferência de calor proporcional a superfície aquecida do reator, o custo energético da planta ficaria alto demais. A empresa alemã Py Tec é a única empresa desenvolvendo esta tecnologia, com uma unidade de capacidade de 50 t/dia e previsão de construção de uma unidade de demonstração de 2 t/h na Alemanha (VENDERBOCH; PRINS, 2010). A Universidade de Aston opera uma unidade piloto voltada para pesquisa (BRIDGWATER, 2007).

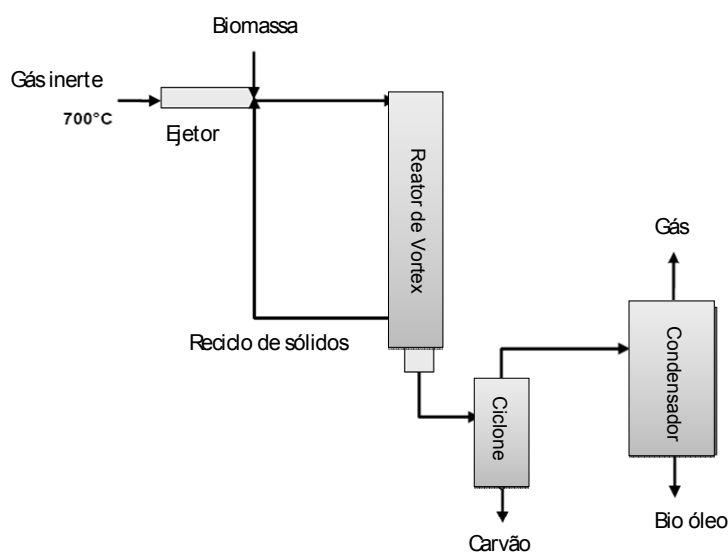


Figura 1.10 - Esquema do reator de vortex para pirólise rápida (Adaptado de RINGER; PUTSCHE; SCAHILL, 2006).

1.3.3.4 Pirólise a vácuo

Esta tecnologia foi desenvolvida pela empresa Pyrovac no Canadá para converter biomassa em produtos líquidos. O uso de um reator a vácuo apresenta como principais vantagens, a prática de baixos tempos de residência e a facilidade em condensar os vapores de pirólise devido à ausência da utilização de gases de arraste ou de fluidização. Contudo, o

processo não pode ser considerado como pirólise rápida devido à baixa taxa de transferência de calor exercida. Por isso, valores típicos de rendimentos de bio-óleo ficam entre 30 e 45% enquanto que nas tecnologias de leito fluidizado, chegam até 70%. Outra barreira para implementação desta tecnologia é a configuração do reator, que apresenta um projeto mecânico complicado, gerando aumento nos investimentos e nos custos de manutenção. Uma unidade demonstrativa de capacidade de 3000 kg/h foi construída em 2000, mas sua operação foi descontinuada em 2002 devido a falta de mercado para o bio-óleo produzido nesta planta (RINGER; PUTSCHE; SCAHILL, 2006).

1.3.3.5 Reator de cone rotativo

Esta tecnologia é semelhante ao do reator de leito fluidizado circulante, tendo como diferença principal o fato de que a força centrífuga resultante de um cone rotativo ser utilizada para o transporte do sólido, em vez de um gás (Figura 1.11). A areia e a biomassa são introduzidas na base do cone aquecido, onde a rotação deste faz com que as partículas sejam direcionadas para o seu bordo superior. Neste ponto, a areia é derramada pelos bordos do cone, enquanto que os vapores de produto são direcionados para um condensador. O carvão formado e a areia são enviados para um combustor onde a areia é re-aquecida antes de ser introduzida na base do cone com a alimentação de biomassa fresca. Este tipo de reator projeto tem demonstrado rendimentos de 70% de bio-óleo. Uma das vantagens desta tecnologia é a menor utilização de gás inerte, facilitando a condensação do bio-óleo. Uma das desvantagens é que o processo de integração é complexo, envolvendo um cone rotativo, um leito borbulhante de combustão do carvão, e transporte pneumático de areia de volta para o reator (RINGER; PUTSCHE; SCAHILL, 2006, BRIDGWATER, 2011).

O reator de cone rotativo foi desenvolvido pela Universidade de Twente em meados dos anos 90 e implementado industrialmente pela empresa holandesa BTG através de uma planta de capacidade de 50 t/d instalada na Malásia em 2004. Esta mesma empresa possui um projeto em fase avançada para construção de unidade com capacidade de 5 t/h em Hengelo na Holanda (VENDERBOSCH; PRINS, 2010, BRIDGWATER, 2011).

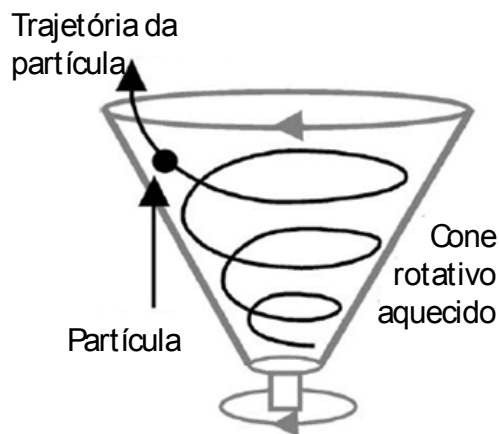


Figura 1.11 – Princípio de funcionamento do reator de cone rotativo (Adaptado de BRIDGWATER, 2003).

1.3.3.6 Reator de fluxo de arraste

Reatores de fluxo de arraste possuem princípio de funcionamento simples, contudo, muitos estudos utilizando deste tipo de reator não têm obtido sucesso devido à pobre transferência de calor entre o gás de arraste quente e as partículas de biomassa. Altas velocidades de gás e regimes de turbulência são necessárias para uma efetiva troca de calor. Estas condições dificultam a condensação dos vapores de pirólise, devido ao abaixamento da pressão de vapor, e conseqüentemente geram rendimentos de líquido menores que o leito fluidizado e leito fluidizado circulante. (BRIDGWATER, 2011).

1.3.3.7 Outros sistemas de reação

Há um número relevante de institutos de pesquisas desenvolvendo sistemas reativos onde a pirólise da biomassa ocorre em parafusos transportadores. A transferência de calor é dada por meio do contato com areia, esferas cerâmicas ou por meio de aquecimento externo. Devido ao tempo de residência variar entre 5 e 30 segundos, alguns sistemas têm sido desenvolvidos para pirólise intermediária.

O uso de microondas para converter a biomassa também tem sido estudado apesar de haver dúvidas se este processo pode ser considerado como pirólise rápida. Com intuito de redução do oxigênio presente, o uso de altas pressões de hidrogênio no reator de pirólise, num

processo chamado de hidropirólise, tem sido considerado como opção para redução do oxigênio presente no bio-óleo em apenas uma etapa (BRIDGWATER, 2011).

A Tabela 1.2 mostra resumidamente os principais reatores desenvolvidos para pirólise de biomassa, suas características e exemplos de unidades construídas.

Tabela 1.2 – Resumo dos principais reatores de pirólise de biomassa (adaptado de BRIDGWATER, 2003, 2011).

Tipo	Características	Maiores unidades construídas	Capacidade (kg/h)
Leito fluidizado	- Simples construção e operação.	Dinamotive – Canadá	8000
	- Alta eficiência de transferência de calor.	RTI – Canadá	20
	- Tempo de residência controlado pela vazão de gás de fluidização.	Agritherm – Canadá	200
	- De fácil <i>scale-up</i> . - Maior dificuldade para coletar o bio-óleo.	Biomass Engineering – Inglaterra	200
Leito fluidizado circulante	- Baixos tempos de residência.	Ensyn – Canadá	4000
	- Tecnologia bastante conhecida. - Queima contínua do carvão. - Difícil controle de temperatura.	VTT - Finlândia	20
Vortex	- Possibilidade do uso de partículas maiores de biomassa. - Gás inerte não é requerido, facilitando a condensação do bio-óleo. - De difícil <i>scale-up</i> .	PyTec – Alemanha	250
Vácuo	- Gás inerte não é requerido, facilitando a condensação do bio-óleo. - Baixos rendimentos de bio-óleo. - Reator complexo e de elevado custo.	Nenhuma conhecida	-
Cônico	- Possibilita uso de combustor para queima do carvão. - Altos rendimentos de bio-óleo. - Complexa integração entre o reator e o combustor é requerida.	BTG - Holanda	2000
Fluxo de arraste	- Tecnologia simples. - Pobre transferência de calor. - Altas vazões de gás são requeridas.	CNRS – França	Não conhecida

1.4 Bio-óleo

O bio-óleo é um líquido escuro com odor de fumaça e é também referido como líquido pirolítico, óleo de pirólise ou bio-óleo bruto. É uma complexa mistura de compostos derivados da despolimerização da celulose, hemicelulose e lignina e possui praticamente a mesma composição elementar da biomassa (BRIDGWATER, 2011). Os compostos presentes no bio-óleo correspondem a ácidos, alcoóis, cetonas, aldeídos, fenóis, ésteres, éteres, açúcares, furanos, compostos nitrogenados e compostos multifuncionais. A massa molecular destes compostos varia significativamente de 18 (água) até 5000 g/mol ou mais (no caso da lignina pirolítica). A massa molecular média do bio-óleo pode variar de 370 a 1000 g/mol (QIANG; WEN-ZHI; XI-FENG, 2009). Como mostra a Tabela 1.3, as propriedades físico-químicas do bio-óleo diferem bastante dos derivados do petróleo.

Tabela 1.3 – Comparação entre propriedades do bio-óleo e do óleo combustível (Adaptado de BRIDGWATER, 2004).

Propriedades	Bio-óleo	Óleo combustível
<i>Teor de umidade (%p)</i>	15 – 30	0,1
<i>pH</i>	2,5	-
<i>Densidade</i>	1,2	0,94
<i>Análise Elementar (%p)</i>		
<i>C</i>	54 – 58	85
<i>H</i>	5,5 – 7,0	11
<i>O</i>	34 – 40	1,0
<i>N</i>	0 – 0,2	0,3
<i>Cinzas (p/p%)</i>	0 – 0,2	0,1
<i>Poder calorífico superior (MJ/kg)</i>	16 – 19	40
<i>Viscosidade @ 50°C (cP)</i>	40 – 100	180
<i>Sólidos (%p)</i>	0,2 – 1	1
<i>Resíduo de destilação (%p)</i>	Até 50	1

Em torno de 400 compostos já foram identificados em diferentes bio-óleos, a maioria deles em baixas concentrações. Devido à grande variedade de compostos, uma completa caracterização química é praticamente impossível principalmente devido à presença de lignina pirolítica. Este último é derivado da quebra parcial da lignina e não pode ser identificado através de cromatografia gasosa ou cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) (QIANG; WEN-ZHI; XI-FENG, 2009).

A composição química do bio-óleo é influenciada por fatores como tipo de biomassa, pré-tratamento da carga (tamanho de partículas, teor de umidade e cinzas), condições operacionais (temperatura, tempo de residência, etc) assim como o tipo de coleta do produto (filtração dos gases e condensação dos vapores) (QIANG; WEN-ZHI; XI-FENG, 2009; OASMAA; CZERNICK, 1999). Como resultado, as propriedades do bio-óleo variam bastante com esses fatores. As principais propriedades são descritas a seguir.

1.4.1 Propriedades do bio-óleo

1.4.1.1 Teor de oxigênio

Uma das principais diferenças entre o bio-óleo e o óleo combustível é a presença de compostos oxigenados na sua composição. O bio-óleo retém a maior parte do oxigênio presente na biomassa original, representando uma fração de 45-50% do bio-óleo (OASMAA; CZERNICK, 1999). Os compostos oxigenados são responsáveis pela característica polar do bio-óleo, tornando-o praticamente imiscível em frações de petróleo, que possuem característica apolar. O alto teor de oxigênio tem impacto negativo no poder calorífico do bio-óleo, que tem valores típicos entre 14-18 MJ/kg, ou seja, 40% do valor correspondente para combustíveis fósseis (41-43 MJ/kg). Os compostos oxigenados também são responsáveis pela instabilidade e corrosividade do bio-óleo (VENDERBOSCH; PRINS, 2010, QIANG; WEN-ZHI; XI-FENG, 2009).

1.4.1.2 Teor de água

A água é o composto mais abundante no bio-óleo e é proveniente das reações de pirólise e da umidade presente na biomassa original. Sua quantidade pode variar entre 15-30% dependendo do tipo de biomassa e condições de processo (OASMAA; CZERNICK, 1999). O bio-óleo tem uma limitada solubilidade em água. De acordo com RADLEIN (2002, citado por QIANG; WEN-ZHI; XI-FENG, 2009), o bio-óleo é considerado uma microemulsão, onde a água e os compostos solúveis em água são a fase contínua e os compostos insolúveis em água são a fase dispersa. Com o aumento da quantidade de água no bio-óleo, estas microemulsões são quebradas e o bio-óleo tende a separar em uma fase aquosa e outra orgânica mais pesada.

A água é de difícil separação do bio-óleo. A presença de água tem fatores positivos, como a diminuição da viscosidade, facilitando o transporte, bombeamento e a atomização em combustores. Por outro lado, a presença de água reduz o poder calorífico do bio-óleo e ocasiona perda de eficiência em processos de combustão (VENDERBOSH; PRINS, 2010; OASMAA; CZERNICK, 1999).

1.4.1.3 Presença de sólidos

Os sólidos presentes nos bio-óleos são principalmente formados por carvão, cinzas e material utilizado nos leitos fluidizados que de alguma forma não foram coletados pelos equipamentos de separação gás-sólido como, por exemplo, ciclones. Partículas sólidas presentes no bio-óleo ocasionam diversos problemas na estocagem e transporte como entupimento e erosão de linhas. As partículas de carvão agem como catalisador de reações de envelhecimento do bio-óleo, gerando aumento de viscosidade. Grande parte das cinzas que são recuperadas com o bio-óleo está associada às partículas de carvão. Além disso, os metais presentes nas cinzas, como potássio e sódio, formam compostos de baixo ponto de fusão que aderem em componentes a altas temperaturas, como turbinas, ocasionando corrosão (QIANG; WEN-ZHI; XI-FENG, 2009).

1.4.1.4 Estabilidade à estocagem

Devido ao baixo tempo de residência e a rápida condensação praticados na pirólise, muitos compostos presentes no bio-óleo não estão em equilíbrio termodinâmico, tomando parte de várias reações após estocagem, como polimerização, esterificação e eterificação (OASMAA; CZERNICK, 1999, DIEBOLD, 2000). Segundo OASMAA e KUOPPALA (2003), estas reações conferem ao bio-óleo grande instabilidade, que pode ser traduzida em aumento lento de viscosidade durante estocagem, aumento rápido da viscosidade quando esse é aquecido, evaporação de componentes voláteis e oxidação com ar. Neste estudo também foi demonstrado que as principais mudanças nas propriedades físico-químicas (viscosidade, densidade e poder calorífico), ocorrem nos seis primeiros meses de estocagem e que estas mudanças estão em grande parte associadas à polimerização da lignina pirolítica. Segundo os autores, este processo de agregação da lignina pirolítica é o principal fator para envelhecimento do bio-óleo e que seu término só ocorre com a separação deste material rico

em lignina do resto da matriz oleosa. De acordo com BRIDGWATER (2011), uma forma de desacelerar o envelhecimento e aumento de viscosidade é a adição de alcoóis como etanol e metanol. DIEBOLD (2000) relacionou uma série de reações possíveis de ocorrerem durante a estocagem do bio-óleo, indicando que os aldeídos são um dos compostos mais instáveis.

1.4.1.5 Estabilidade térmica

Elevadas temperaturas aceleram as reações de envelhecimento. Segundo OASMAA et al. (1997), quatro estágios podem ser observados durante o aquecimento do bio-óleo: espessamento, separação de fases, formação de goma a partir da lignina pirolítica (em torno de 140°C) e formação de coque/carvão a partir da goma a altas temperaturas. De acordo com BOUCHER et al. (2000) as propriedades do bio-óleo são bastante alteradas acima de 80°C. Realizando testes em diferentes temperaturas foi verificado o mesmo aumento de massa molecular mantendo o bio-óleo a 80°C durante uma semana e à temperatura ambiente durante um ano. Devido à instabilidade térmica, o bio-óleo não pode ser destilado para remover água ou compostos voláteis, uma vez que aquecido acima de 100°C produz em torno de 50% de um resíduo sólido.

1.4.1.6 Acidez e corrosividade

O bio-óleo usualmente contém entre 7 e 12% de ácido, pH entre 2 e 4 e ácidos totais entre 50 e 100 mg KOH/g. Aço carbono, alumínio e materiais à base de níquel são suscetíveis à corrosão com bio-óleo. A corrosão provocada pelo bio-óleo é agravada pelo aumento da fração de água e por altas temperaturas. Os materiais resistentes incluem aço inoxidável, materiais à base de cobalto e vários polímeros como polietileno, polipropileno e resina de poliéster (VENDERBOSCH; PRINS, 2010, QIANG; WEN-ZHI; XI-FENG, 2009; OASMAA; CZERNICK, 1999).

1.4.1.7 Aplicações do bio-óleo

O uso do bio-óleo como combustível de transporte ainda não é praticável. Propriedades importantes na queima de combustíveis em motores, como ignição e atomização, são afetados pela presença de água no bio-óleo, por sua alta viscosidade e

corrosividade (QIANG; WEN-ZHI; XI-FENG, 2009). Testes de combustão têm mostrado que o bio-óleo pode ser usado como substituto do óleo combustível em caldeiras para geração de energia. Para uso na produção de eletricidade, modificações são necessárias nos motores a diesel e até mesmo misturas com óleo diesel tem se mostrado possíveis. O uso da queima do bio-óleo para utilização em turbinas a gás também tem sido documentado (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). Segundo OASMAA et al. (2005), a escassez de unidades de grande porte de pirólise rápida para produção de quantidade suficiente de bio-óleo, para uso em testes de longa duração, é uma das principais barreiras para o uso do bio-óleo como combustível em caldeiras, motores e turbinas. VENDERBOSH e PRINS (2010) citaram algumas atuais aplicações industriais do bio-óleo, como por exemplo, a co-incineração com carvão para geração de vapor de utilidade pública na cidade de Manitowoc (E.U). A empresa holandesa BTG (Biomass Technology Group) está coordenando um consórcio europeu formado por nove empresas para o projeto e construção de unidade protótipo de pirólise (5 t/h), a maior já construída na Europa, com o objetivo de gerar bio-óleo para testes de geração de eletricidade e vapor (EMPYRO PROJECT, 2010). Outras experiências significativas para utilização do bio-óleo na geração de energia foram extensamente revisadas por CHIARAMONTI, OASMAA e SOLANTAUSTA (2007).

Uma grande variedade de produtos químicos pode ser produzida a partir de compostos presentes no bio-óleo como resinas, flavorizantes e fertilizantes. Apesar da maioria dos compostos estarem presentes em pequenas quantidades, a produção de especialidades químicas a partir do bio-óleo é alvo de considerável interesse devido ao grande valor econômico desses produtos em comparação com combustíveis e também devido à possibilidade de viabilizar economicamente uma biorrefinaria, onde combustíveis e produtos químicos seriam produzidos de forma otimizada (BRIDGWATER, 2003; BRIDGWATER, 1999). Atualmente a única aplicação comercial das espécies químicas presentes no bio-óleo é para produção de flavorizantes alimentícios (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006).

A vantagem em relação à biomassa sólida, no que se diz respeito à logística de transporte, pode tornar viável a utilização do bio-óleo como carga em unidades de grande escala de gaseificação para produção de gás de síntese e o consequente uso deste para produção de combustíveis líquidos através da tecnologia Fischer-Tropsch (MOHAN; PITTMAN; STEELE, 2006). Um resumo das aplicações do bio-óleo é mostrado na Figura 1.12.

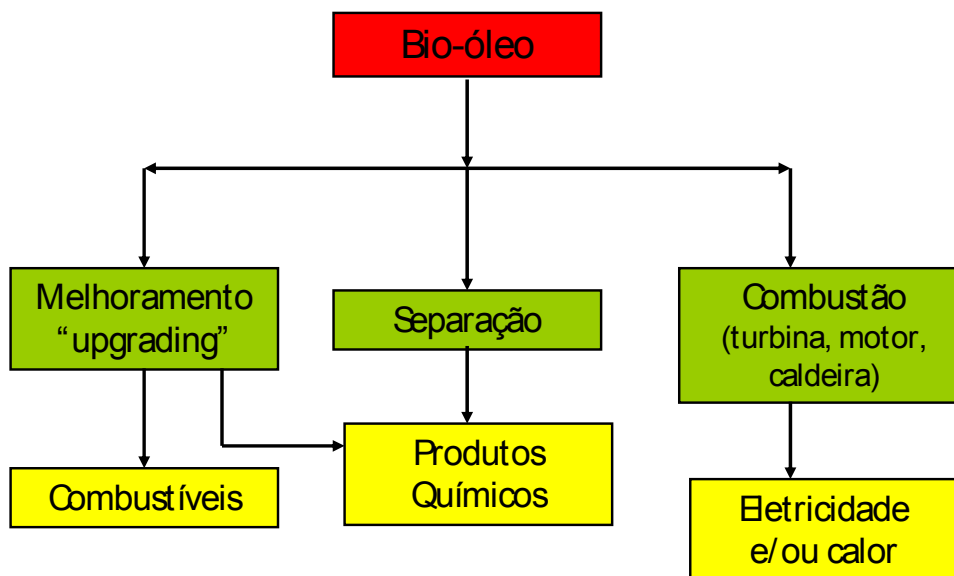


Figura 1.12 – Aplicações do Bio-óleo (adaptado de BRIDGWATER, 2003).

1.4.2 Padronização do bio-óleo

Para que o bio-óleo seja inserido no mercado de combustíveis de forma abrangente, é necessário que se estabeleçam quais critérios de qualidade serão adotados, tornando imprescindível o uso de metodologias e normas que sejam similares, dentro do possível, às aplicadas aos combustíveis fósseis.

As normas estabelecidas para análises de combustíveis fósseis têm sido sistematicamente testadas em bio-óleos pelo *Technical Research Centre of Finland* (VTT) desde a década de 90 e os resultados relatados em detalhes por OASMAA et al. (1997) e OASMAA e PEACOCKE (2001). Nestas publicações, adaptações e modificações nas análises foram propostas pela VTT, já que, devido às diferenças marcantes entre o bio-óleo e combustíveis fósseis, os padrões de análises desenvolvidos para este último não são em grande parte adequados ao bio-óleo. Outro ponto importante é a grande variedade de fontes e processos utilizados para produção do líquido pirolítico, promovendo diferenças significativas entre eles.

Em 2009 a *American Standard Tests Methods* (ASTM) publicou o padrão D 7544 (*Standard Specification for Pyrolysis Liquid Biofuel*) definindo as especificações para cada método analítico aplicado ao bio-óleo com objetivo de padronizá-lo para uso em fornos e caldeiras industriais. Como mostra a Tabela 1.4, os métodos aplicados são os mesmos utilizados para combustíveis fósseis, com exceção do padrão D 7579 que foi desenvolvido

especificamente para análise de sólidos presentes em bio-óleos, utilizando mistura de metanol e diclorometano como solvente. O padrão ASTM D 7544 também traz recomendações importantes para estocagem de bio-óleo por longos períodos. A aplicação do bio-óleo como combustível em turbinas e motores a diesel está sujeita à futuras avaliações, havendo possivelmente a necessidade do desenvolvimento de novos padrões (OASMAA, ELLIOT e MULLER, 2009).

Tabela 1.4 – Especificações para o Bio-óleo (Adaptado de ASTM D 7544).

Propriedade	Método Analítico	Especificação	Unidades
Calor de combustão	D 240	15 min	MJ/kg
Água presente	E 203	30 max	%p
Sólidos presentes	D 7579	2.5 max	%p
Viscosidade a 40°C	D 445 (sem filtração)	125 max	mm ² /s
Densidade a 20°C	D 4052	1.1 – 1.3	kg/dm ³
Enxofre	D 4294	0.05 max	%p
Cinzas	D 482	0.25 max	%p
pH	E 70	Não especificado	---
Flash point	D 93 (procedimento B)	45 min	°C
Pour Flash	D 97	-9 max	°C

1.4.3 Caracterização química

A caracterização química do bio-óleo tem fundamental importância para compreensão do seu comportamento em toda cadeia produtiva, desde o processamento até sua utilização. A solução de problemas como instabilidade à estocagem, viscosidade e corrosividade depende em grande parte da identificação dos compostos presentes no bio-óleo. A caracterização química completa do bio-óleo ainda não é possível, já que, este possui uma grande variedade de compostos, muito deles não detectáveis pelos métodos qualitativos mais usuais. O uso de várias técnicas de análises associadas ou não, tem sido amplamente estudado, sendo a cromatografia gasosa acoplada a um detector de massa (CG-EM) e cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC), as técnicas mais encontradas na literatura para identificação dos compostos no bio-óleo.

De acordo com MEIER (1999, citado por GARCIA-PEREZ M. et al., 2007), de forma geral o bio-óleo é composto por aproximadamente 20% em massa de água, 40% por compostos detectáveis por cromatografia gasosa (CG), 15% por compostos detectáveis por cromatografia líquida de alta resolução (HPLC) e em torno de 15% em massa por compostos de alto peso molecular ainda não detectáveis.

Estratégias de fracionamento utilizando solventes de diferentes polaridades ou acidez têm sido reportadas por vários autores como meio de separar o bio-óleo em famílias de compostos, facilitando assim o processo de caracterização química. Segundo GARCIA-PEREZ et al. (2007) os compostos dos bio-óleos podem se divididos em oito macros famílias: compostos voláteis não polares, compostos voláteis polares, monolignols, compostos polares de moderada volatilidade, açúcares, compostos derivados de extrativos, compostos apolares e polares de alto peso molecular.

A Figura 1.13 apresenta um esquema típico de separação que foi proposto por OASMAA, KUOPPALA e SOLANTAUSTA (2003). Primeiramente foi realizada extração do bio-óleo com água e depois com diclorometano na fase insolúvel e dietil éter e diclorometano na fase solúvel em água. Os extrativos foram separados do bio-óleo original através do solvente n-hexano. Os compostos das frações obtidas foram identificados através de CG/EM. Compostos polares como aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos e monômeros de lignina (guaiacóis) foram encontrados na fase solúvel em água e dietil éter. Anidroaçúcares, principalmente levoglucosan e celobiosan, foram detectados na fase solúvel em água e insolúvel em dietil éter. Na fase insolúvel em água e solúvel em diclorometano foram encontrados derivados de ligninas de baixo peso molecular e extrativos, enquanto que na fase insolúvel em água e diclorometano foram detectados derivados de lignina de alto peso molecular e sólidos.

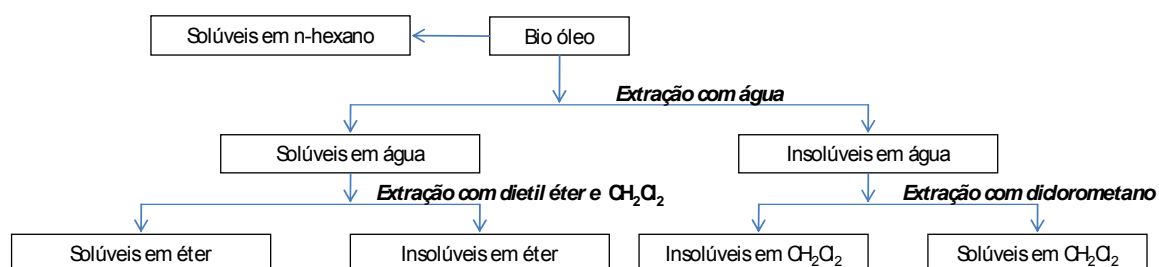


Figura 1.13 – Esquema de extrações para caracterização do bio-óleo proposto por OASMAA, KUOPPALA e SOLANTAUSTA (2003).

YANIK et al.(2007) estudaram a composição química do óleo de pirólise produzido a partir de três tipos de resíduos agrícolas. Os bio-óleos produzidos apresentaram duas fases (oleosa e aquosa), sendo que as fases oleosas foram submetidas à extração com água produzindo duas fases, uma solúvel e outra insolúvel em água. Análise de CG/EM indicou que 8-20% dos compostos orgânicos, dependendo do tipo de biomassa processada, estavam presentes na fase aquosa original e na fase solúvel em água. Cetonas não aromáticas e ácido acético foram os compostos encontrados em maior quantidade. Compostos derivados da degradação das moléculas originais da biomassa (lignina, hemicelulose e celulose), como açúcares, cresóis e guaiacóis foram identificados em maior quantidade na fase solúvel em água. Compostos de baixo peso molecular e com certa polaridade, como acetona, formaldeído, ácido fórmico e metanol foram detectados por HPLC/UV. Comparando-se os rendimentos entre as fases produzidas originalmente, concluiu-se que a maioria dos compostos orgânicos estava presente na fase oleosa.

Em avaliação interlaboratorial relatada por OASMAA e MEIER (2005), CG e HPLC foram usados para identificação de ácidos orgânicos. Os perfis dos cromatogramas mostraram que o ácido acético e o ácido fórmico foram encontrados em quantidades muito superiores aos outros ácidos. A determinação dos açúcares foi realizada tanto por CG quanto por HPLC, onde levoglucosan foi identificado em maior presença. A presença de fenóis e hidrocarbonetos poliaromáticos também foi comprovada através de CG e HPLC.

A relação entre a composição química do bio-óleo e suas propriedades físico-químicas foram estudadas por SIPILÄ et al. (1998). A técnica de extração com água e dietil éter foi utilizada para separar os diferentes bio-óleos estudados em frações distintas. O pH foi influenciado principalmente pela presença de ácidos voláteis na fração solúvel em água. A viscosidade foi mais baixa para bio-óleos que obtiveram maior proporção de fase solúvel em água após extração e menor proporção de fase insolúvel em água. Foi observada também queda na viscosidade em bio-óleos com maior presença de alcoóis. Os autores concluíram também, que entre 70 e 90% do poder calorífico dos bio-óleos estudados foram influenciados pelos compostos de maior peso molecular presentes nas frações insolúvel em dietil éter e insolúvel em água.

1.5 Melhoramento do bio-óleo

Como foi descrito na seção anterior, propriedades como alta corrosividade, instabilidade térmica, alta viscosidade e incompatibilidade com os combustíveis fósseis são obstáculos para o uso do bio-óleo como substituto da gasolina e do diesel. Rotas visando à redução dos níveis de oxigênio presente no bio-óleo, como hidroxidação e craqueamento com zeólitas são consideradas promissoras. Misturas com diesel para co-processamento e reforma com vapor para produzir hidrogênio ou gás de síntese, também têm sido estudadas (HUBER, IBORRA e CORMA, 2006).

1.5.1 Hidroxidação

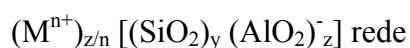
A hidroxidação (HDO) é um processo realizado a temperaturas moderadas e altas pressões de hidrogênio na presença de catalisadores à base de níquel e molibdênio (NiMo) e à base de cobalto e molibdênio (CoMo), suportados em alumina, sendo o oxigênio removido sob forma de água (QI et al., 2007). A direta aplicação das tecnologias de hidroxidação de combustíveis fósseis não é possível para o bio-óleo. Em estudos realizados, grandes diferenças foram observadas nas condições operacionais utilizadas como temperatura, pressão, tempo de residência e consumo de hidrogênio. Catalisadores de metais nobres como Ru, Pd, Rh e Pt têm sido estudados, pois a presença de água no bio-óleo provoca desativação nos catalisadores convencionais através da conversão da alumina em hidróxidos, (VENDERBOSCH et al., 2010). Uma das vantagens do uso de hidroxidação é a remoção de oxigênio sob forma de água ao invés de CO e CO₂, evitando a perda de carbono no bio-óleo e ao mesmo tempo aumentando a razão H/C, em função da adição de hidrogênio ao processo (HUBER et al., 2010).

O hidroxidação de bio-óleo foi extensamente estudado pelo *Pacific National Laboratory (PNNL)* nos Estados Unidos e seus principais desenvolvimentos foram revisados por ELLIOT (2007).

VENDERBOSCH et al. (2010) estudaram tecnologias de HDO a diferentes pressões, temperaturas e velocidades espaciais. Foi mostrado que o uso de um tratamento térmico a alta pressão em ausência de catalisador e hidrogênio, chamado de HPTT, pode ser usado como etapa inicial ao HDO, reduzindo de 40 para 25% o oxigênio presente no bio-óleo. Segundo o autor, o uso combinado dessas tecnologias poderia gerar um produto com níveis de oxigênio próximo a 5%, tornado viável seu co-processamento em unidades de craqueamento catalítico.

1.5.2 Craqueamento sobre zeólitas

O termo “zeólita” foi utilizado inicialmente para designar uma família de minerais naturais que apresentavam propriedades de troca iônica e dessorção reversível de água. Esta última propriedade deu origem ao nome “zeólita”, no qual deriva a palavra grega “zeo”, que significa “que ebule” e o termo “lithos”, que significa “pedra”. Atualmente o termo engloba um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características estruturais comuns. A estrutura da zeólita é formada por uma rede tridimensional de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 ligados entre si através de átomos de oxigênio, sendo a fórmula estrutural representada por:



onde M é um cátion de valência n e $y+z$ é o número total de tetraedros de alumínio e silício na rede cristalina. Este tipo de estrutura proporciona a zeólita uma grande área superficial interna comparada à externa. A presença de canais e cavidade de dimensões moleculares bem definidas confere a estrutura características de seletividade de forma, onde apenas moléculas com determinados tamanhos conseguem ingressar no interior dos poros. Existem diferentes estruturas de zeólitas, sendo as do tipo Y e ZSM-5 largamente utilizadas no refino de petróleo nas unidades de craqueamento catalítico (FCC) (GIANNETTO, 1990).

Na faixa de temperatura entre 350 e 450°C reações incluindo desidratação, descarbonilação, descarboxilação, craqueamento, aromatização, alquilação, condensação e polimerização ocorrem nos sítios ácidos das zeólitas, onde as ligações C-OH e C-CO(OH) dos compostos oxigenados são quebradas eliminando CO , CO_2 e água (STEFANIDIS et al., 2011a, CZERNIK; FRENCH, 2010).

As vantagens do uso de zeólitas incluem a não utilização de hidrogênio, o uso de pressão atmosférica e temperaturas próximas as usadas na pirólise de biomassa. VITOLO et al. (1999) testaram dois tipos de catalisadores HZSM-5, com diferentes razões sílica/alumina, e zeólita Y em diferentes bio-óleos. Os catalisadores H-ZSM-5 possuem sítios ativos de grande força ácida e poros intermediários (5,5 Å) que impedem o acesso de hidrocarbonetos cíclicos e apenas moléculas lineares, como, por exemplo, parafinas, são convertidas em hidrocarbonetos leves. As zeólitas Y possuem sítios ácidos mais fracos e poros maiores (7,4 Å), admitindo a entrada de moléculas maiores. O uso de catalisadores HZSM-5 produziu maior rendimento de líquido, enquanto que a zeólita Y gerou mais coque e carvão. Significativa produção de compostos aromáticos e decréscimo da quantidade de compostos

oxigenados foram observados no uso de zeólitas HZSM-5 a diferentes temperaturas e tempos de residência.

Sendo os altos rendimentos de coque uma das desvantagens do uso de zeólitas, pois provoca rápida desativação dos sítios ativos do catalisador, o uso de unidades convencionais de FCC, dada sua característica de queima contínua do coque, vem sendo considerada a opção mais econômica para tornar o processamento de bio-óleo viável industrialmente. Todavia, os baixos rendimentos de hidrocarbonetos, devido à baixa razão H/C da carga, e incertezas relacionadas à operação da unidade ainda são obstáculos a serem transpostos (BRIDGWATER; CZERNIK, 2004).

Outra questão a ser estudada no uso de zeólitas para conversão de produtos provenientes da biomassa lignocelulósica são os metais contaminantes, como potássio e sódio. Como ocorre no caso das cargas derivadas de petróleo, onde estão presentes metais como níquel e vanádio, tais contaminantes afetam tanto a atividade quanto a seletividade do catalisador, atuando como potentes agentes de desidrogenação da carga, provendo em consequência, uma maior formação de coque e gás combustível.

1.5.3 Processos combinados

HUBER et al. (2010) propuseram o uso combinado de hidroprocessamento e conversão sobre zeólitas para produção de insumos petroquímicos como benzeno, tolueno e xileno. O processo é realizado em três etapas: hidrogenação a baixa temperatura (125°C) utilizando catalisador à base de rutênio, hidrogenação a alta temperatura (250°C) utilizando catalisador a base de platina e por fim uma etapa de craqueamento sobre zeólita. O processamento direto do bio-óleo cru utilizando zeólitas tem como principal desvantagem a alta produção de coque. A primeira etapa de hidroconversão tem como objetivo aumentar a relação H/C da carga, convertendo compostos carbonilados em alcoóis, que são termicamente mais estáveis e produzem menos coque aos serem craqueados. A segunda etapa aumenta ainda mais a relação H/C, gerando uma carga propícia para geração de altos rendimentos de compostos aromáticos e olefinas na etapa de craqueamento catalítico, onde é utilizado zeólita ZSM-5.

1.5.4 Emulsões com diesel

O co-processamento do óleo de pirólise em um esquema convencional de refino de petróleo é uma das rotas promissoras para aproveitamento do bio-óleo como fonte geradora de energia. Devido à característica polar do bio-óleo, a produção de misturas com diesel não é factível, fazendo-se necessária a geração de emulsões estáveis através do uso de emulsificantes. IKURA, STANCIULESCU e HOGAN (2003) realizaram uma série de testes para determinar a relação entre o uso de emulsificantes e as condições operacionais adotadas para produção de *blends* de bio-óleo e diesel. A concentração de emulsificante, fração de bio-óleo misturada e agitação da mistura foram os fatores determinantes para estabilidade das emulsões. Foram testadas de 10 a 30% em massa de bio-óleo na mistura. O número de cetano, importante parâmetro para medir a qualidade do diesel, foi reduzido de 46 (diesel puro) para 34, após mistura com 30% de bio-óleo. De forma geral, as emulsões apresentaram metade da corrosividade do bio-óleo puro e foi observado aumento da viscosidade quanto maior a fração do bio-óleo na emulsão. Para produzir emulsões estáveis foram necessárias concentrações de 0,8% a 1,5% em massa de emulsificantes. Os testes mostraram que nestas frações o aumento de custo devido ao uso de emulsificantes comerciais, tornaria o custo de produção inviável economicamente, tornando necessário o desenvolvimento de novos emulsificantes para a aplicação em questão.

1.5.5 Reforma a vapor

A produção de hidrogênio a partir da reforma do bio-óleo tem sido investigada pelo *National Renewable Energy Laboratories* (NREL), onde estudos de mecanismos de reação com compostos modelos foram utilizados. Reatores de leito fixo usados na reforma convencional de nafta e gás natural não são aplicáveis à reforma de bio-óleo devido à alta formação de coque, causando obstrução do leito. CZERNIK, FRENCH e FEIK (2002) realizaram reações em leito fluidizado utilizando catalisadores comerciais a base de níquel e produziram 6 kg de hidrogênio para cada 100 kg de bio-óleo. Em outro estudo, CZERNIK, EVANS e FRENCH (2007) realizaram estudo de reforma de bio-óleo a 850°C. Em testes utilizando catalisador de reforma comercial triturado, obteve-se 12,9 kg de hidrogênio por 100 kg de bio-óleo. Os testes com catalisadores desenvolvidos em laboratórios obtiveram rendimento de hidrogênio menor, provavelmente devido à baixa concentração de níquel na composição ou a baixa área superficial do catalisador. Contudo, as perdas de catalisador por

atrito foram menores do que nos catalisadores comerciais, confirmando a necessidade do uso de catalisadores próprios para operação em leito fluidizado.

1.6 Pirólise catalítica

Sob o ponto de vista do processo, além da abordagem do craqueamento do bio-óleo sob leito catalítico para melhoramento de sua qualidade, vem sendo estudado a pirólise catalítica da biomassa, que consiste na produção de um bio-óleo com menor teor de oxigênio em apenas uma etapa. Esta forma de processamento tem como vantagem a eliminação do custo de condensação e revaporização durante a produção e re-processamento do bio-óleo respectivamente. Para uma melhor distinção, a pirólise de biomassa até agora mencionada, onde se utiliza um meio inerte para transferência calor, será chamada de pirólise térmica. A Figura 1.14 mostra as rotas para melhoramento do bio-óleo através de craqueamento catalítico. A primeira (a) é referente ao reprocessamento do bio-óleo citado na seção anterior. A rota (b) é a mais encontrada na literatura e consiste na utilização de dois leitos seqüenciais, onde no primeiro a biomassa é convertida através de pirólise térmica e no segundo, os vapores de pirólise produzidos passam por um leito fixo de catalisador. A outra configuração (c), denominada por alguns autores como pirólise *in situ* (ALMEIDA, 2008, PARK et al., 2011, OLAZAR et al., 2000), consiste na introdução direta da biomassa no leito catalítico. Esta última aliada a um reator de leito fluidizado circulante apresenta como vantagem a regeneração do catalisador, enquanto que na primeira, problemas associados ao coqueamento e perda de atividade do leito fixo têm sido relatados. PARK et al. (2011) fez uma extensa revisão dos principais estudos realizados em pirólise catalítica.

O uso de catalisadores com acidez elevada, como ZSM-5 tem sido o foco de grande parte dos estudos de pirólise catalítica encontrados na literatura. O uso de catalisador convencional de FCC (zeólita Y), que possui acidez mais baixa, tem sido pouco estudado. O objetivo da maioria dos estudos com zeólitas é a redução do teor de oxigênio do bio-óleo via descarboxilação (produção de CO₂), descarbonilação (produção de CO) e desidratação. A desvantagem é a significativa perda de rendimento líquido. Poucas informações estão disponíveis sobre uso de catalisadores básicos, que correspondem aos óxidos metálicos. O uso deste tipo de catalisador, segundo fontes encontradas (NOKKOSMAKI et al., 2000, PUTÜN, 2010), teria como propósito a de obter altas taxas de desoxigenação associada a uma menor perda de rendimento líquido.

Em relação à escala e tipo de reator utilizado na pirólise catalítica, grande parte dos estudos encontrados na literatura correspondem a unidades de bancada e leito fluidizado utilizando leitos seqüenciais (rota “b” da Figura 1.14). Dentre as fontes pesquisadas, apenas o trabalho de LAPPAS et al. (2002) utilizou condições semelhantes ao presente estudo, ou seja, pirólise *in situ* em reator de leito circulante em escala piloto.

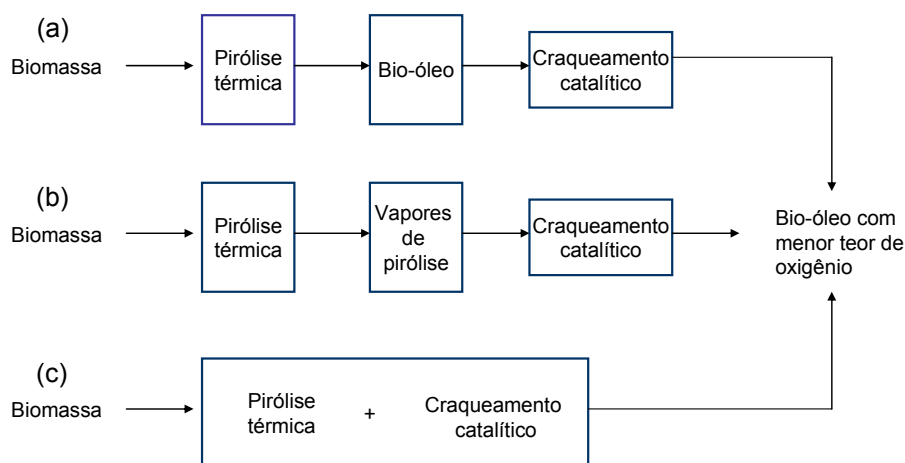


Figura 1.14 – Rotas para melhoramento do bio-óleo: craqueamento do bio-óleo sobre zeólitas (b) pirólise catalítica utilizando dois leitos seqüenciais e (c) pirólise *in situ* (Adaptado de PARK et al., 2011).

1.6.1 Estudos com catalisadores ácidos

WILLIAMS e HORNE (1995) realizaram estudo de craqueamento dos vapores de pirólise de resíduos de madeira sobre leito fixo de catalisador. Foram utilizados três tipos de zeólitas (H-ZSM-5, Na-ZSM-5 e zeólita Y) e alumina ativada. Os catalisadores ZSM-5 obtiveram rendimentos de hidrocarbonetos maiores do que a zeólita Y e a alumina ativada. Coque e água foram obtidos em maior quantidade em zeólita Y e alumina. Em todos os catalisadores foram produzidos significantes quantidades de compostos poliaromáticos. Foi observado que estes compostos apresentaram queda quando aplicados ciclos de regeneração no catalisador. Foram estudados ainda os efeitos da diluição do catalisador nos rendimentos, indicando que a adição de esferas de aço no leito de catalisador foi benéfica para produção de hidrocarbonetos, principalmente compostos monoaromáticos.

WILLIAMS e NUGRANAD (2000) estudaram a pirólise catalítica de casca de arroz, utilizando leito fluidizado de areia para promover a pirólise térmica e sequencialmente um

leito fixo catalítico contendo ZSM-5 para catalisar os vapores da pirólise. Foram realizados inicialmente testes a temperaturas entre 400 e 600°C na pirólise convencional e depois entre 400 e 600°C no leito catalítico e 550°C no leito fluidizado de areia. Na pirólise convencional foi obtido um líquido homogêneo e viscoso, enquanto que na pirólise catalítica foram obtidas duas fases, uma oleosa e outra aquosa. O uso de catalisador resultou em redução do rendimento do líquido, devido à remoção de oxigênio via CO, CO₂ e água, ocasionando aumento do rendimento de gás. Com aumento da temperatura na pirólise catalítica de 400 para 600°C, ocorreu queda do rendimento da fase oleosa (7,2-3,4%) e aquosa (28,1-18,3%), diminuição do coque e aumento do gás. Foi também observada a diminuição da produção de água, pois com aumento da temperatura, o mecanismo para remoção de oxigênio passa a ser via descarboxilação através da produção de CO e CO₂, ao invés de desidratação. Na pirólise catalítica, ocorreu considerável queda do oxigênio no bio-óleo (38,8-14,5%), sendo esta acentuada com aumento de temperatura de 400 para 600°C (14,5-8,2%). Como ocorreu aumento da fração de carbono no bio-óleo na pirólise catalítica e foi mantida a fração de hidrogênio, a relação C/H aumentou de 6,8 para a pirólise térmica para 10 na pirólise catalítica, comparando-se o teste a 400°C. Os resultados mostraram que as concentrações de monoaromáticos e poliaromáticos foram maiores para os bio-óleos gerados a partir da pirólise catalítica. Os monoaromáticos consistiram em sua maioria em tolueno, benzenos alquilados, indenos e metil indenos. Os poliaromáticos consistiram em sua maioria em naftaleno, fenantreno e fluoreno e seus alquilados homólogos, entre outros. Em geral os monoaromáticos decresceram com o aumento da temperatura enquanto que os poliaromáticos tiveram o comportamento oposto.

SAMOLADA, PAPAFOUCA e VASALOS (2000) utilizaram uma mistura de compostos oxigenados para simular os vapores de pirólise e estudar a influência de diversos tipos de catalisadores na qualidade do bio-óleo. Foram realizados testes comparativos de pirólise utilizando biomassa sólida. Catalisadores como zeólita HZSM-5, aluminas, catalisador comercial de FCC e metais de transição foram testados em leito fixo. A mais alta conversão dos compostos modelos foi obtida utilizando-se zeólita HZSM-5, resultando na produção de um produto contendo grandes quantidades de compostos aromáticos. Os catalisadores contendo metais de transição foram efetivos na redução da quantidade de água devido a reações de *water gás shift* (WGS), produzindo hidrogênio e dióxido de carbono. O catalisador de FCC produziu alto rendimento de líquido, mas com diferenças mínimas em relação à composição da mistura original. Resultados similares foram obtidos nos testes com biomassa sólida.

OLAZAR et al. (2000) realizaram estudo da pirólise *in situ* da serragem de madeira utilizando catalisador HZSM-5 em reator de leito de jorro (“conical spouted-bed”). Foram realizados testes a 400, 450 e 500°C. Em comparação com testes sem utilização de catalisador, o uso de HZSM-5 provocou redução dos rendimentos de líquido e carvão e aumento do rendimento dos gases em todas as temperaturas. A produção de hidrocarbonetos leves nos gases (C1-C4) foi consideravelmente maior para os testes com catalisador, atingindo um pico em 450°C. O rendimento de CO foi ligeiramente maior quando catalisador foi usado, enquanto que o de CO₂ foi menor. O produto líquido se distribuiu em uma fase orgânica e outra aquosa, sendo a primeira apresentando maior rendimento para os testes não catalíticos e a segunda apresentando maior rendimento para os testes catalíticos. Porém, a proporção de compostos orgânicos na fase aquosa foi menor para os testes com HZSM-5, justificando o alto grau de desoxigenação obtido através da formação de água. Em relação à composição da fase aquosa, foi observada redução nos rendimentos da maioria dos compostos, sendo o metanol, levoglucosan, álcoois, ácidos e fenóis, os mais afetados pela utilização do catalisador.

LAPPAS et al. (2002) realizaram estudo comparativo entre pirólise catalítica e convencional em unidade leito fluidizado circulante. Na pirólise catalítica foram utilizados catalisador comercial de equilíbrio de uma unidade de FCC industrial e catalisador tipo ZSM-5, enquanto que na pirólise convencional foi utilizada sílica inerte. Na pirólise catalítica foi adotada uma relação sólido/biomassa (S/B) entre 3-18 (g/g) e na pirólise convencional de 21 a 24 (g/g). Em comparação com a pirólise convencional, os testes de pirólise catalítica mostraram que houve aumento na produção de gás, coque e água, estando este último diretamente ligado ao aumento da razão S/B. Os rendimentos de líquido foram menores na pirólise catalítica, porém foi detectada menor presença de compostos oxigenados de alto peso molecular, indicando melhora na qualidade do bio-óleo gerado. Não ocorreram diferenças significativas nos rendimentos dos diferentes grupos de compostos quando comparando o catalisador de equilíbrio de FCC e a ZSM-5.

ATUXTA et al. (2005) estudaram a cinética das reações de pirólise catalítica da serragem de madeira na presença de catalisador HZSM-5 em um reator de leito de jorro na temperatura de 400°C. Foram utilizadas misturas de areia com diferentes frações de catalisador. O uso de catalisador provocou aumento no rendimento de gases e diminuição no de líquido e coque. O produto foi gerado em duas fases, sendo a fase mais pesada (orgânica) praticamente toda convertida em fase mais leve (aquosa) através de reações de craqueamento. A desoxigenação foi mais severa na fase aquosa devido à reações de desidratação, descarboxilação e descarbonilação, sendo esta última acentuada através do aumento da

relação catalisador/inerte. Para pirólise catalítica foram propostas mais duas etapas adicionais na cinética em relação à pirólise térmica: a conversão do líquido em coque/carvão através de reações de aromatização e condensação e a conversão do líquido em gás (Figura 1.15). Para cada etapa foram calculadas as constantes cinéticas.

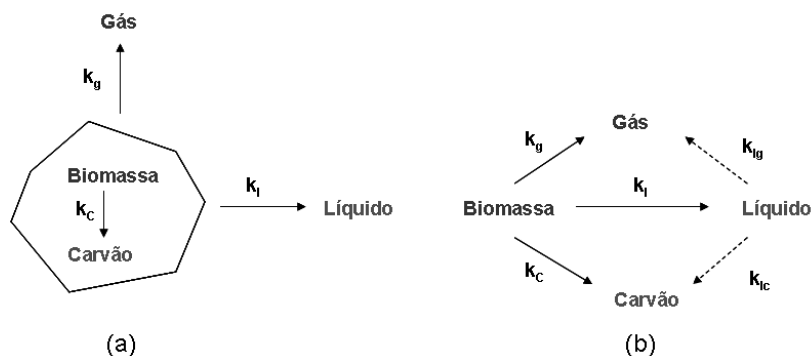


Figura 1.15- Esquema reacional para pirólise de biomassa. Pirólise térmica (a) e pirólise catalítica (b). (ATUXTA et al., 2005).

AHO et al. (2008) investigaram a influência de diversas estruturas de zeólitas (Beta, ZSM-5, Y e modernita) na composição do bio-óleo final a partir da pirólise catalítica *in situ* de madeira de pinho. O estudo foi realizado em um reator de leito fluidizado piloto a 450°C e utilizando um tempo de residência de 5,9 s. Os resultados mostraram que o rendimento de gás não foi influenciado pelo tipo de zeólita aplicada. O rendimento de líquido foi maior na pirólise catalítica, porém obtendo uma quantidade maior de água. A distribuição dos diferentes grupos químicos foi similar para os diferentes tipos de zeólitas. A formação de ácidos e álcoois foram menores para a ZSM-5, enquanto que a formação de cetonas foi maior comparando com outras zeólitas. Uma pequena quantidade de poliaromáticos foi detectada no bio-óleo produzido com a modernita, enquanto que na pirólise não catalítica não foram detectados estes tipos de compostos. A formação de coque foi maior na zeólita Y, devido a seu tamanho de poros maiores, que permite o acesso de moléculas maiores. Nos testes com ZSM-5 o coque formado foi baixo, mas sua perda de área foi alta.

ZHANG et al. (2009), realizou comparação entre a pirólise térmica e catalítica *in situ* de sabugo de milho moído, utilizando-se catalisador HZSM-5. Os testes foram realizados em um reator de leito fluidizado a 550°C. Uma particularidade desta unidade é a utilização de três condensadores em série para coletar o bio-óleo em diferentes frações (pesada, leve e aquosa). O uso de catalisador provocou queda no rendimento de líquido no primeiro estágio de condensação, indicando que o uso de catalisador favoreceu a quebra da fração mais pesada do bio-óleo. No caso do terceiro condensador, o uso de catalisador aumentou o rendimento de

produto neste vaso, devido à maior formação de água. No segundo condensador, a quantidade foi praticamente a mesma. Aumento na produção de coque e gás também foi observado. O uso de catalisador HZSM-5 aumentou consideravelmente o teor de aromáticos (de 7,62% para 74,22%) na fração do segundo condensador e diminuiu a quantidade dos outros componentes. Comparando com a pirólise térmica, o uso de HZSM-5 produziu um bio-óleo com 25% menos de oxigênio. Esta queda contribuiu para o aumento do poder calorífico do bio-óleo de 18,8 MJ/Kg para 34,6 MJ/Kg.

Neste mesmo trabalho, o autor propôs um esquema reacional da pirólise catalítica (Figura 1.16). O processo é dividido em duas etapas: primeiro a geração dos vapores de pirólise a partir do processo térmico e a segunda o craqueamento catalítico dos vapores primários para geração de compostos mais leves. No primeiro estágio ocorre produção de água, gás, vapores primários e carvão. No segundo estágio os vapores primários são adsorvidos pela superfície ativa do catalisador onde ocorrem reações de desoxigenação gerando água CO, CO₂ e hidrocarbonetos aromáticos. Estas reações resultam na diminuição do rendimento de bio-óleo. As reações sobre a superfície do catalisador também formam coque, desativando o catalisador. Este também é formado pela polimerização dos compostos aromáticos.

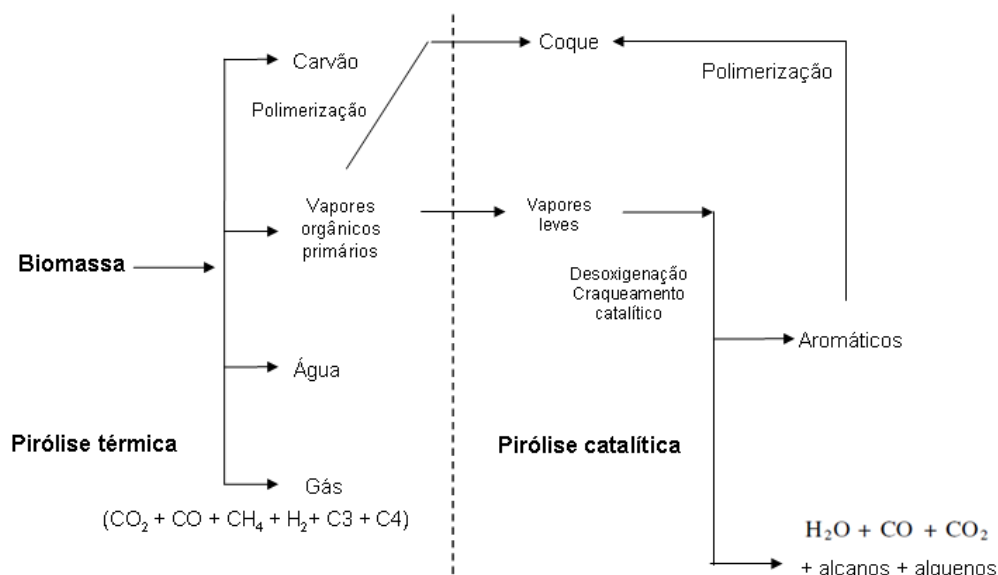


Figura 1.16 – Mecanismo da pirólise catalítica da biomassa (adaptado de ZHANG et al., 2009).

CZERNIK e FRENCH (2010) estudaram a conversão catalítica dos vapores de pirólise utilizando diferentes tipos de biomassa e catalisadores. As biomassas usadas foram madeira, celulose e lignina comerciais. Os catalisadores testados foram zeólitas comerciais (Y, ZSM-5

e SAPO), zeólitas modificadas por substituição com metais (Co, Fe, Ni, Ce, Ga, Cu, Na) e sílica. Os testes foram realizados à temperaturas de 400, 500 e 600°C. Nos testes catalíticos a quantidade de coque variou de 30 a 50% utilizando celulose, de 10 a 30% com madeira e de 5 a 15% utilizando lignina. À temperatura de 600°C obtiveram-se os menores rendimentos de coque. De maneira geral, os catalisadores tipo ZSM-5 levaram aos melhores resultados no que diz respeito à conversão dos compostos oxigenados dos vapores de pirólise em hidrocarbonetos, com destaque para o NiZSM-5, que proporcionou as maiores conversões. O aumento da temperatura de reação também contribuiu para este resultado, onde devido à menor produção de coque, maior quantidade de produtos voláteis estaria disponível para as reações secundárias.

1.6.2 Estudos com catalisadores básicos

NOKKOSMÄKI et al (2000) estudaram a conversão dos vapores de pirólise da madeira de pinho em diferentes escalas utilizando catalisadores de óxido de zinco. Foram realizados primeiramente testes em um micropirolisador acoplado a um leito fixo de catalisador para identificar as melhores condições operacionais para os testes em escala de bancada. Três tipos de catalisadores de óxido de zinco foram utilizados: ZnO (puro), ZnO (0,5% de magnésio) e ZnO (15% de alumina). A madeira foi pirolisada a 600°C e os vapores foram convertidos a temperaturas de 300, 400 e 500°C. O catalisador com 0,5 % de magnésio a 400°C apresentou uma maior atividade catalítica, sendo escolhido para os testes em bancada. Este reduziu os componentes de maior peso molecular comparado ao ZnO puro e gerou menos coque comparado ao ZnO com 15% de alumina. Em escala de bancada foi utilizado um reator de leito fluidizado acoplado a um leito fixo de catalisador. A biomassa foi pirolisada a 525°C e os vapores convertidos cataliticamente a 400°C. Para obtenção do bio-óleo de referência, foi utilizado carbeto de silicone. Os resultados foram similares ao do micropirolisador, mostrando que catalisador de ZnO não teve efeito sobre a fração correspondente aos compostos derivados da lignina, mas obteve significativa redução (10%) nos rendimentos dos polissacarídeos. Com isso, foi gerado um aumento no rendimento dos compostos de baixo peso molecular, como ácidos voláteis (acético e fórmico), metanol, acetaldeído, entre outros. Foram também realizados testes de estabilidade utilizando a viscosidade como parâmetro. Foi constatado que o bio-óleo gerado a partir da pirólise

catalítica com ZnO apresentou uma estabilidade térmica maior, com viscosidade 70% menor que o bio-óleo de referência, quando estes foram mantidos a 80°C por 24 horas.

ALMEIDA (2008) realizou estudo de pirólise catalítica de biomassa *in situ* em um reator termogravimétrico vortex desenvolvido pela Universidade de Twente. O estudo foi realizado em três etapas. Na primeira, foram realizados testes com serragem de madeira comercial (Lignocel), comparando o uso de ZSM-5 à pirólise térmica. O uso de catalisador aumentou o rendimento de gás e coque e diminuiu do rendimento de líquido. O aumento da temperatura de 450°C para 550°C resultou em aumento de gás e diminuição de coque. Os testes com ZSM-5 resultaram em maior desoxigenação através da produção de água. A temperatura de 500°C foi escolhida para a etapa seguinte por produzir maior rendimento de líquido. Na segunda etapa, foi realizada comparação entre catalisadores ácidos e básicos utilizando Lignocel. Os catalisadores ácidos testados foram um ZSM-5 típico e outro com fosfato de alumínio incorporado à matriz. Os catalisadores básicos foram o MgO e a hidrotalcita. Os catalisadores básicos apresentaram maior descarboxilação e também maior formação de coque. Os catalisadores ZSM-5 e hidrotalcita foram os que obtiveram o maior grau de desoxigenação, sendo estes selecionados para próxima etapa. Na terceira etapa foi utilizada como matéria prima a palha de cana. Além da hidrotalcita e ZSM-5 foram testados os catalisadores nitrato de magnésio (básico) e ácido fosfórico, ambos impregnados na palha. Os resultados também indicaram maior descarboxilação para os catalisadores básicos e maior descarbonilação para a ZSM-5. Os produtos identificados no bio-óleo oriundos da pirólise catalítica com ZSM-5 e hidrotalcita foram praticamente os mesmos, porém com diferentes intensidades relativas. Os compostos presentes em maiores quantidades foram: água, acetona, hidroxí-acetaldeído, ácido acético e 1-hidro 2-propanona.

PUTÜN (2010) estudou a pirólise de sementes de algodão em um reator de leito fixo em escala de bancada na presença de catalisador de MgO. Em testes preliminares, em ausência de catalisador, foram determinadas as condições para os experimentos catalíticos, que foram: temperatura de 550°C e vazão de nitrogênio de 200 ml/min. Na pirólise catalítica foi utilizada no leito do reator uma mistura da biomassa e catalisador em concentrações de 5 a 20% de catalisador. O aumento do teor de catalisador levou a uma queda de rendimento líquido de 12% e aumento de 7% no gás e 6% no coque. O bio-óleo resultante da pirólise catalítica apresentou poder calorífico e relação H/C próximos a frações médias de petróleo. O bio-óleo catalítico apresentou maiores rendimentos de compostos aromáticos e parafinas, e menores rendimentos de compostos polares do que o bio-óleo gerado a partir da pirólise térmica.

STEFANIDIS et al. (2011b) realizaram estudo de pirólise catalítica em reator de leito fixo a temperatura de 500°C. Foram testados diversos catalisadores incluindo catalisadores ácidos (ZSM-5 e Ecat), catalisadores básicos (MgO, NiO e TiO₂), aluminas e um inerte. Em todos os testes catalíticos foram observados diminuição nos rendimentos de compostos orgânicos e aumento nos rendimentos de água, coque e gás, quando comparados com os testes com inerte. Comparando catalisadores ácidos e básicos, não ocorreram diferenças significativas entre os rendimentos dos produtos mencionados. A remoção de oxigênio via produção de CO₂ nos testes com catalisadores básicos foi maior quando comparado com os catalisadores ácidos, que obtiveram maior produção de CO. Esta diferença foi atribuída a descarboxilação através da conversão de ácidos carboxílicos à cetonas. Aluminas e ZSM-5 foram os que obtiveram melhor seletividade para hidrocarbonetos. De forma geral foi concluído que apesar dos catalisadores básicos e ácidos terem apresentado boa capacidade para remoção de oxigênio, a concentração deste no produto líquido ainda foi alta, pois ocorreu grande perda de produto orgânico pela alta formação de coque.

1.7 Pirólise de biomassa no contexto de uma biorrefinaria

Biorrefinaria é um ambiente que integra processos e equipamentos de conversão de biomassa com o objetivo de produzir uma gama de produtos, como por exemplo, biocombustíveis para o transporte, energia, produtos químicos, entre outros (CHERUBINI, 2010). Uma das vantagens da biorrefinaria em relação a uma refinaria convencional é a maior variedade de co-produtos possíveis de se produzir a partir de grande variedade de matérias-primas. Numa refinaria convencional, apenas 5% da produção corresponde a produtos químicos, porém o valor de mercado destes é alto, gerando receitas comparáveis às dos combustíveis. No caso de uma biorrefinaria, esta flexibilidade seria ainda mais vantajosa, pois a biomassa é quimicamente mais heterogênea que o petróleo, podendo gerar uma gama maior de produtos (BRIDGWATER, 2011).

Existem diversos conceitos de biorrefinarias, voltados para diferentes *pools* de bio-derivados, sendo os principais baseados em dois grupos de tecnologias: bioquímica e termoquímica. Na plataforma termoquímica, a pirólise de biomassa tem importância primordial. A biomassa, por ser um recurso amplamente disperso, acarreta num custo extremamente alto em relação ao transporte para uso em unidades de processamento de grande escala, devido à sua baixa densidade. Além disso, o consumo energético dos meios de

transporte passa a tornar questionável o uso da biomassa como fonte sustentável para produção de energia. Portanto, a produção do bio-óleo, que possui elevada densidade ($1,2 \text{ kg/m}^3$) quando comparado com as biomassas em geral, teria um impacto considerável no custo de produção. Isto leva ao conceito de pequenas plantas descentralizadas de pirólise de biomassa, próximas aos centros produtores, como por exemplo, plantações, onde o bio-óleo produzido seria escoado para uma biorrefinaria (BRIDGWATER, 2011). A Figura 1.17 mostra o esquema conceitual de uma biorrefinaria para produção de químicos, combustíveis e energia, tendo como espinha dorsal os processos de pirólise rápida e gaseificação. O custo de produção ainda é a principal barreira para implementação de biorrefinarias, pois diferente de uma refinaria convencional, é necessária uma variedade maior de tecnologias (mais complexas) para produção de combustíveis e produtos químicos, e muitas delas ainda estão em estágio de desenvolvimento. Além disso, estudos mais profundos em relação ao mercado, rendimentos, impactos, balanço de carbono e aspectos sociais são necessários para garantir o uso otimizado dos recursos, gerando o máximo de produtividade e reduzindo a geração de resíduos (CHERUBINI, 2010, BRIDGWATER, 2011).

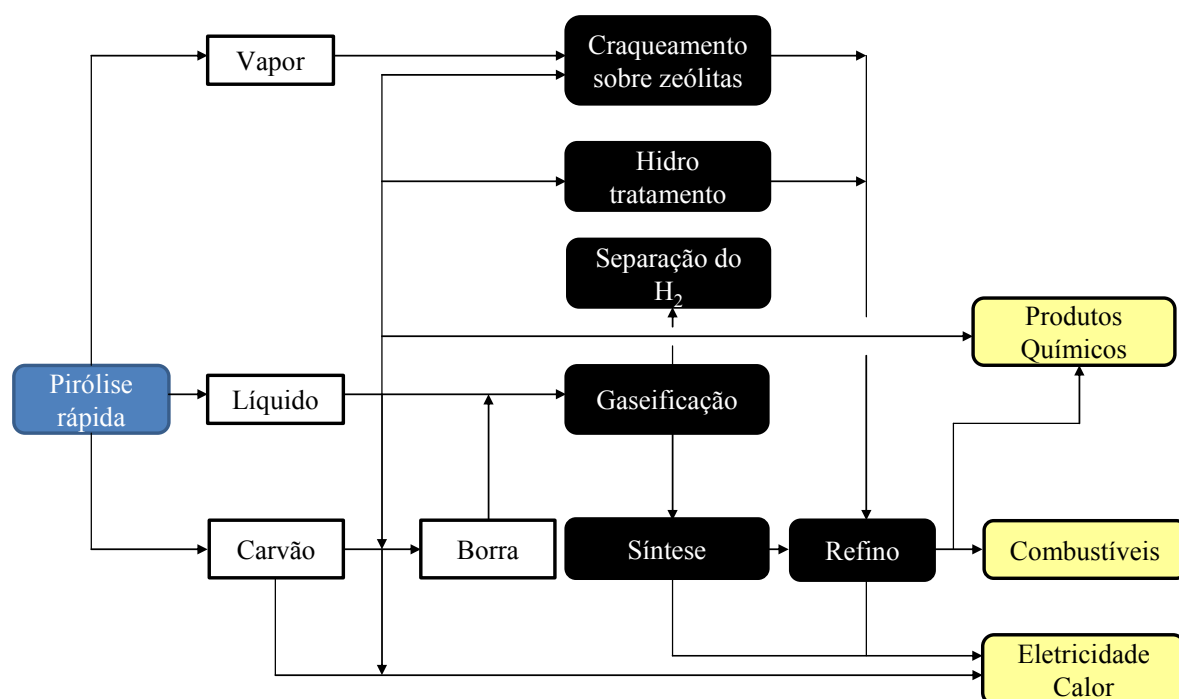


Figura 1.17 – Esquema conceitual de uma biorrefinaria baseada em processos termoquímicos (BRIDGWATER, 2011).

2 METODOLOGIA

2.1 Considerações Gerais

O processo de pirólise rápida de biomassa, conforme verificado na pesquisa bibliográfica, apresenta similaridades em termos operacionais com o craqueamento catalítico fluido. Devido a disponibilidade de uma unidade piloto de FCC no Centro de Pesquisa da Petrobras (CENPES), projetada para processar frações pesadas de petróleo, a unidade piloto denominada de “Craqueamento Catalítico 2” (CC-2) foi escolhida para realizar os testes de pirólise catalítica de biomassa. Foi avaliada inicialmente a adaptação desta planta para o referido estudo.

2.2 Fonte de Biomassa

Nos testes de pirólise catalítica foi utilizado como fonte de biomassa o produto comercial Lignocel BK40-90, fornecido pela empresa J. Rettenmaier & Söhne GMBH + CO. A Lignocel é produzida a partir de madeira florestal, através de processo que inclui etapas de corte, secagem, moagem, peneiramento e acondicionamento final. O produto final é fornecido em tamanho de partículas entre 300 μm e 500 μm . A escolha da Lignocel teve como motivação o fato dos resíduos florestais serem considerados como uma carga “limpa”, ou seja, possuem baixos níveis de cinzas (abaixo de 1%), enquanto que no caso de resíduos agrícolas podem chegar a 25% (RAVEENDRAN, 1995). Segundo RAVEENDRAN (1995), as cinzas presentes na biomassa têm impacto significativo nos rendimentos dos produtos de pirólise, reduzindo a produção de bio-óleo e favorecendo a formação de coque e carvão. A produção excessiva de carvão e coque numa unidade piloto de leito circulante, como será mostrada adiante, foi um fator limitante na operação da CC-2 devido a problemas de restrição ou bloqueio de linhas e vasos. ALMEIDA (2008) e LAPPAS et al. (2002) também utilizaram Lignocel em estudos em escala piloto.

2.3 Unidade Piloto de FCC

O processo de craqueamento catalítico (FCC) numa refinaria de petróleo tem como objetivo aumentar a produção de GLP e gasolina através da conversão catalítica de frações pesadas de petróleo (gasóleo e resíduos). Sua grande flexibilidade operacional permite o ajuste da produção da refinaria de acordo com o mercado local, tornando este processo muito lucrativo num esquema de refino.

O conversor é o principal componente de uma unidade de FCC (Figura 2.1) e é dividido em duas zonas acopladas: reação e regeneração. Na zona de reação a carga é injetada pré-aquecida na base do reator, denominado de *riser*, e vaporizada ao entrar em contato com o catalisador a alta temperatura proveniente do regenerador. No *riser* ocorrem as reações de craqueamento produzindo vapores de frações de petróleo e coque. Estes são enviados ao retificador, onde o produto vaporizado é separado do catalisador através de ciclones e enviado para uma fracionadora, onde as frações de petróleo são obtidas. Ainda no retificador, os produtos que ficaram adsorvidos nos poros do catalisador são retirados através de injeção de vapor d'água. O catalisador com atividade reduzida devido à deposição de coque na sua superfície, chamado de catalisador gasto, é então direcionado para o regenerador, onde o coque é queimado e o catalisador com sua atividade restaurada, chamado de regenerado, retorna a base do *riser* para encontro com a carga. No regenerador e retificador, o catalisador se encontra sob regime de fluidização através da injeção de ar e vapor d'água respectivamente. O *riser*, devido às altas velocidades de gás, é caracterizado como leito de transporte. A contínua recirculação do catalisador entre retificador-regenerador-*riser* define o conversor como de leito fluidizado circulante.

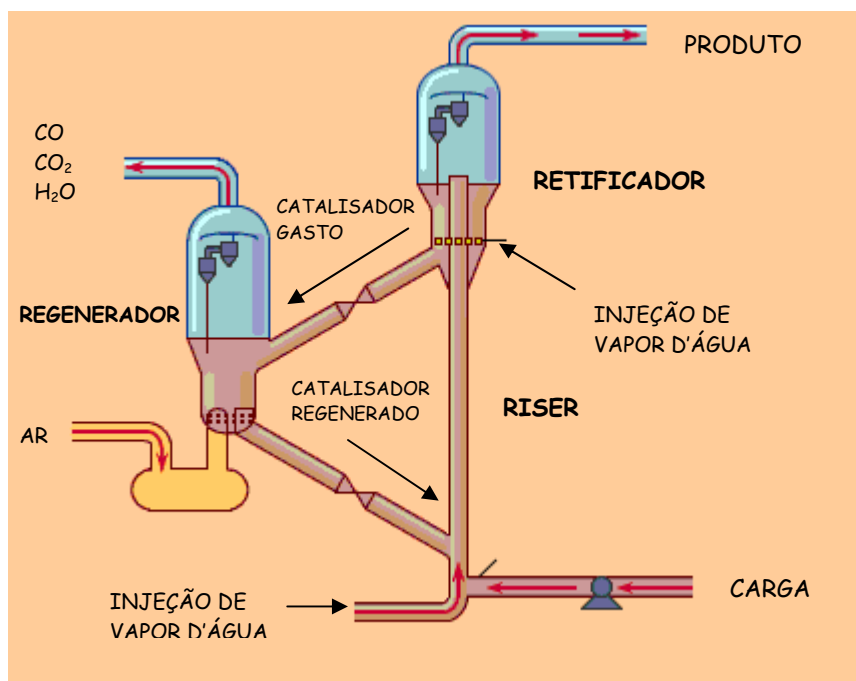


Figura 2.1 - Esquema do conversor de FCC.

A unidade CC-2 é uma unidade piloto de craqueamento catalítico que opera em modo contínuo a pressão atmosférica e com vazão de carga em torno de 1 kg/h. Seu projeto foi concebido de forma a reproduzir um conversor de FCC como mostram as Figuras 2.2 e 2.3.

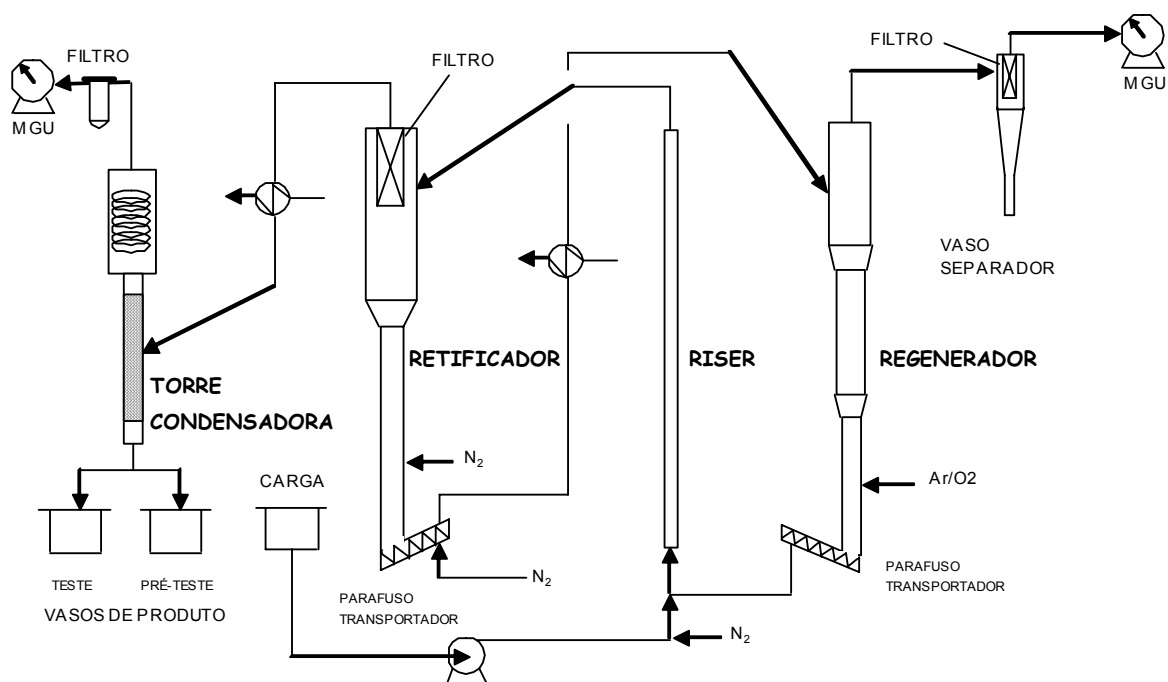


Figura 2.2 – Fluxograma simplificado da unidade piloto CC-2.



Figura 2.3 – Unidade piloto CC-2

Por se tratar de unidade em menor escala, a CC-2 possui diversas particularidades em relação a uma unidade industrial, sendo as mais relevantes descritas a seguir:

- Controle de fluxo de catalisador – O fluxo de catalisador é controlado através da rotação de parafusos transportadores. Em unidades industriais este controle é feito através de válvulas que podem ser corrediças (*slide valves*) ou plugue (*plug valves*). Na válvula corrediça, um disco atua como gaveta, correndo em guias localizadas nas laterais da área de passagem do catalisador. A válvula plugue utiliza um plugue em forma de cone que se ajusta à tubulação.
- Separação de produtos – No caso da CC-2 não é realizada separação das frações do produto pelo uso de fracionadoras, apenas a condensação deste como um todo. O rendimento de cada fração de petróleo é determinado posteriormente por destilação em laboratório.
- Separação catalisador-gás – Em unidades industriais ciclones são utilizados no interior dos vasos de regeneração e retificação. Na CC-2, as baixas vazões de gás inviabilizam

o projeto de ciclones. São então utilizados um filtro de malha de aço no interior do retificador e outro no interior do vaso separador na saída do regenerador.

- Gases – Na CC-2, apesar da possibilidade do uso de vapor, é preferível, por questões operacionais, o uso de nitrogênio para fluidização, retificação, dispersão da carga e transporte pneumático do catalisador entre os vasos. No regenerador é utilizado mistura de ar com oxigênio puro para queima do coque.
- Aquecimento – Numa unidade industrial de FCC o calor produzido pela queima do coque é a fonte de energia para as reações de craqueamento no *riser*, que são em sua maioria endotérmicas, assim como para pré-aquecimento da carga, elevação da temperatura do ar de queima e para suprir as perdas de calor para atmosfera. Em uma unidade piloto, por estas perdas serem maiores que numa unidade industrial, a queima de coque não é suficiente para suprir toda a demanda energética do conversor. É necessário então o uso de aquecimento elétrico nas linhas e vasos para se atingir as temperaturas desejadas, assim como o uso de mantas de isolamento para minimizar as perdas de calor.

2.3.1 Descrição dos Equipamentos da CC-2

2.3.1.1 Regenerador

O vaso de regeneração é dotado de 3 seções de diferentes diâmetros com volume total de 9,6 litros (Figura 2.4). A seção inferior tem diâmetro de 25 mm, possuindo uma entrada de nitrogênio para fluidizar o catalisador e eliminar qualquer traço de oxigênio que venha junto com o catalisador. A fluidização também ajuda no escoamento do catalisador para o parafuso transportador. A seção intermediária tem 62,7 mm e é onde possui a maior concentração de catalisador sendo fluidizado. Possui também 5 entradas para distribuição do ar de queima. A seção superior tem 128 mm de diâmetro interno e tem a função de diminuir a velocidade de gás evitando que haja arraste de catalisador. O regenerador possui entradas para acoplamento de termopares para medição de temperatura da parede do vaso, usada para controle, e para medição das temperaturas do leito. O vaso ainda possui uma entrada para carregamento do inventário de catalisador para os testes e outra para retorno do catalisador proveniente do retificador.

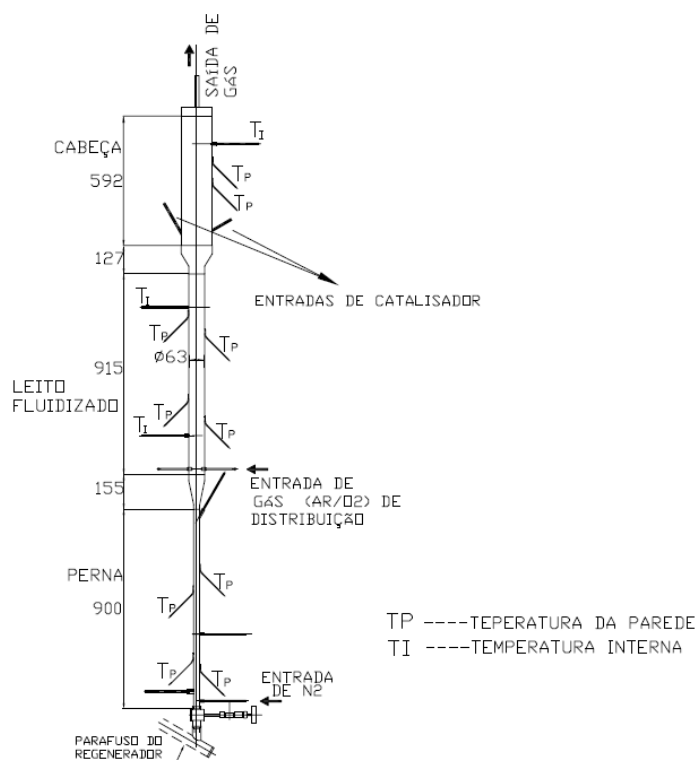


Figura 2.4 – Regenerador da unidade CC-2.

2.3.1.2 Vaso separador

Tem a função de reter o catalisador que tenha sido arrastado do regenerador. Possui entrada de gás tangencial e filtro interno acoplado no topo do vaso formado por uma tela de aço inox com abertura de 100 μ m soldada em uma estrutura cilíndrica.

2.3.1.3 Retificador

O retificador (Figura 2.5) possui duas seções: inferior com diâmetro de 26,6 mm onde o catalisador é fluidizado e superior com diâmetro de 102,3 mm e comprimento total de 3 m. Na seção inferior possui entrada de vapor ou nitrogênio. O filtro acoplado no topo do vaso para separação do gás e catalisador possui as mesmas dimensões e características do instalado no vaso separador.

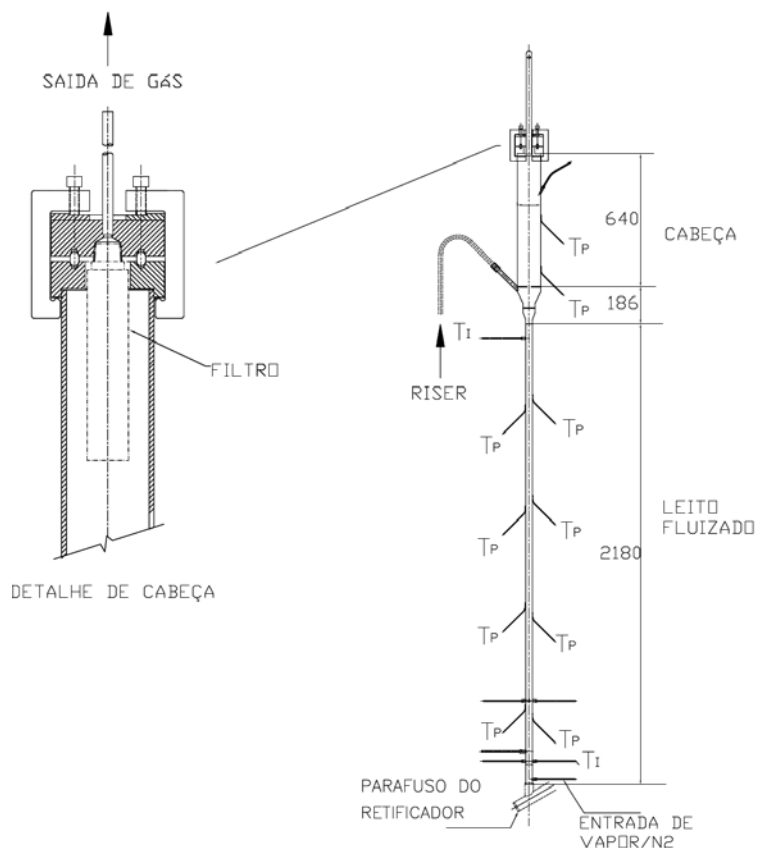


Figura 2.5 – Retificador da unidade CC-2.

2.3.1.4 Riser

O reator de riser é um tubo de diâmetro interno de 16,57 mm e comprimento de 2.171 mm e possui ainda 800 mm de trecho com inclinação de 30° na entrada do retificador para evitar acúmulo de catalisador. Este vaso foi projetado para que seu volume atenda o tempo de residência para as reações de craqueamento, que é em torno de 2 segundos.

2.3.1.5 Sistema de condensação

A torre condensadora (Figura 2.6) possui uma seção superior de 152 mm de diâmetro e 580 mm de comprimento com serpentina interna de comprimento de 8 m para passagem de gás freon a fim de manter a temperatura abaixo de 0°C. A seção inferior tem 50 mm de diâmetro e 1 m de comprimento e é preenchida com recheio tipo anéis de Pall. Na entrada, que está localizada 30 cm acima do fundo, o condensado desce e o gás sobe através do recheio. O condensado sai pelo fundo e acumulado no vaso de produto, que pode ser de teste ou pré-teste. Antes da torre condensadora há um trocador bitubular com passagem de água na

camisa para redução da temperatura do gás. Após a torre, há um filtro de linha para retenção de óleo que não foi condensado.

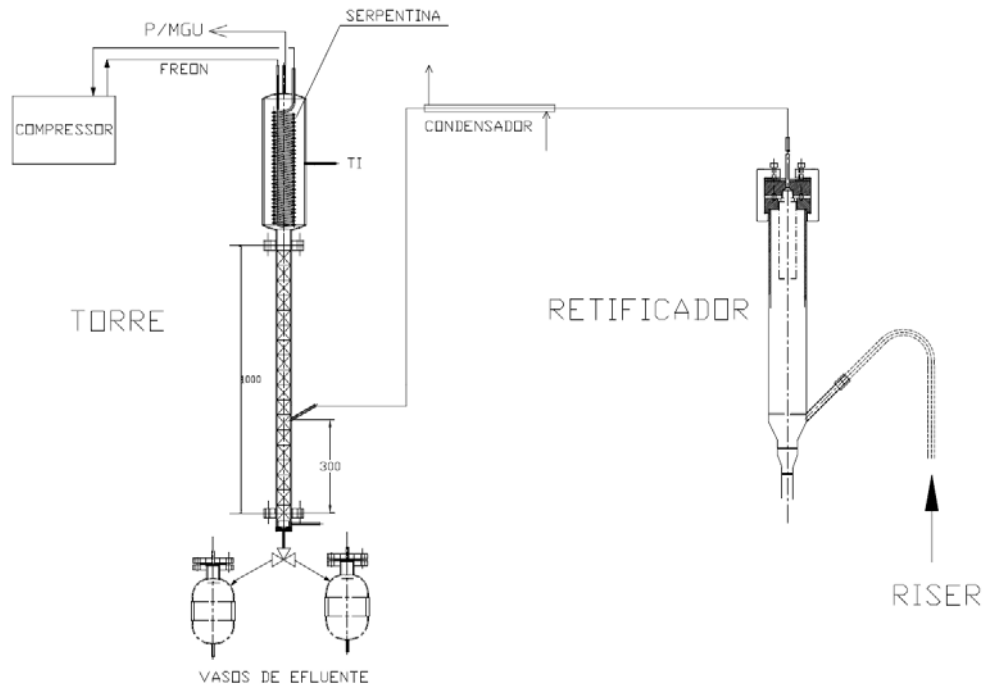


Figura 2.6 – Sistema de condensação e coleta de produto líquido.

2.3.1.6 Parafusos transportadores

O princípio de funcionamento dos parafusos transportadores é o deslocamento do sólido através de rotação do parafuso. Observando a Figura 2.7, para cada revolução do parafuso, o volume de sólido na região A é deslocado para região B e assim sucessivamente até o final do parafuso.

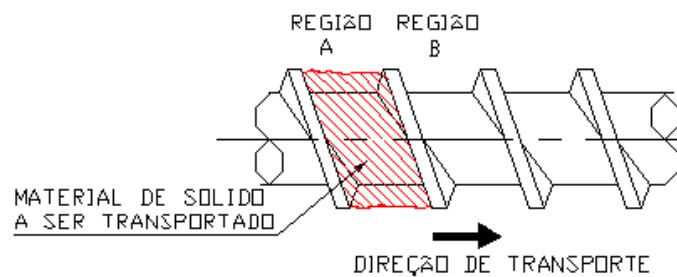


Figura 2.7 – Transportador de sólido tipo parafuso.

Ambos os parafusos transportadores da CC-2 são instalados com inclinação de 30° a fim de aumentar a resistência contra pressão de gás tanto na pressão de entrada quanto na saída. A Figura 2.8 corresponde ao desenho do parafuso do retificador e seus principais componentes. A diferença para o parafuso do regenerador, é que neste a saída de catalisador é por baixo. Ambos os parafusos possuem poços de termopar para medição de temperatura e entrada de nitrogênio para proteção da gaxeta de grafite da ação do oxigênio e altas temperaturas.

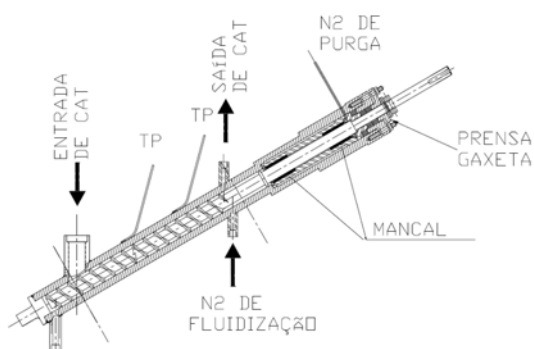


Figura 2.8 – Parafuso transportador do retificador da CC-2.

2.3.1.7 Medidores de gás úmido (MGU)

O MGU é um tipo de medidor de vazão por deslocamento positivo (Figura 2.9). O gás que entra no instrumento faz girar um cilindro calibrado, onde cada rotação do cilindro corresponde à passagem de um determinado volume de gás e realizando ainda a totalização do volume de gás passante. É utilizado para medir e contabilizar o volume dos gases de reação e regeneração.



Figura 2.9 – Medidores de gás úmido da CC-2.

2.3.2 Sistema de Controle

A CC-2 é dotada de sistema para controle de variáveis como temperatura, pressão e vazão, possuindo um nível de automação que permite que grande parte da operação da unidade seja feita de forma remota pelo operador numa sala de controle. O sistema de controle utilizado na CC-2 é baseado na arquitetura de sistema digital de controle distribuído (SDCD). O acompanhamento de cada processo é realizado através de um console de operação, que funciona como interface homem-máquina do sistema. Trata-se de um sistema dedicado onde um sistema supervisor, proprietário do fabricante do SDCD (Bailey), roda sob uma plataforma de hardware do fabricante “DIGITAL” (minivax), no sistema operacional DEC OpenVMS™ Operating System.

As principais malhas de controle da CC-2 estão indicadas na Figura 2.10. O controle de pressão da unidade tem como objetivo manter o equilíbrio de pressões entre o regenerador e o retificador, garantindo que a circulação de catalisador seja feita no sentido correto, ou seja, regenerador->riser->retificador->regenerador. Na CC-2, o controle é feito através da variação na abertura de válvulas de controle na saída do regenerador e da torre condensadora.

Os níveis de catalisador nos vasos são medidos através de transmissores de diferencial de pressão, onde no topo é medida a pressão do vaso e na tomada inferior é medida a pressão de coluna de catalisador, que sob regime de fluidização se comporta como um líquido. O nível de catalisador do retificador é controlado através da rotação de um parafuso transportador. O nível de catalisador no regenerador não é controlado, sendo resultado do controle de pressão.

O controle da vazão de carga líquida é realizado através da variação da rotação do motor de uma bomba de engrenagens. A medida de vazão é feita de forma indireta, pelo cálculo da diferença da massa da carga, medida através de balança, sobre o tempo. As vazões de nitrogênio são medidas e controladas através de medidores térmicos de vazão mássica.

Como já foi mencionado, o aquecimento de linhas e equipamentos é feito através de resistências elétricas. As medições de temperatura são realizadas através de termopares. O controle de temperatura é feito através da variação da corrente de alimentação das resistências elétricas. A CC-2 possui 25 malhas de controle de temperatura, sendo quatro no regenerador, quatro no *riser* e três no retificador. O controle de temperatura da torre de condensação é feito através de controle liga-desliga (*on-off*), acionando e desligando o compressor de freon. A temperatura de reação (TRX) é a principal variável de uso efetivo numa unidade de FCC. A faixa usual da TRX em um processo de FCC convencional é de 520-550 °C, onde se obtém maior conversão com maiores rendimentos de gasolina e GLP. A TRX é controlada pelo

ajuste na vazão de catalisador regenerado para o *riser* e é medida internamente na saída deste. No caso da CC-2, este controle é feito através variação na rotação do parafuso transportador.

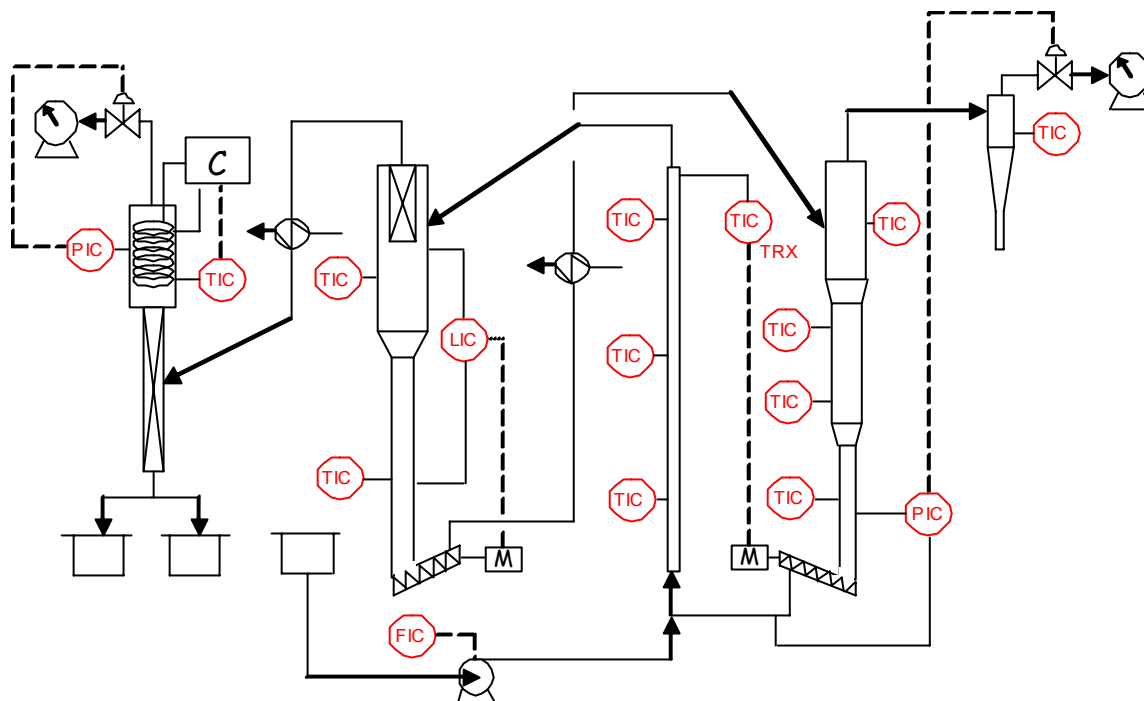


Figura 2.10 – Principais malhas de controle da unidade piloto CC-2.

2.3.3 Medição da circulação de catalisador

A razão entre a vazão de catalisador e a vazão de carga (C/O) é uma importante variável usada como parâmetro de severidade do processo de FCC. Altas razões C/O são usadas em processos para maximizar a produção de gás numa refinaria, no caso, insumos petroquímicos. A medição da vazão de catalisador é feita por modo indireto, ou seja, através da medição das temperaturas de entrada e saída de catalisador e ar num trocador bitubular, situado na linha de transferência do retificador para o regenerador (Figura 2.11).

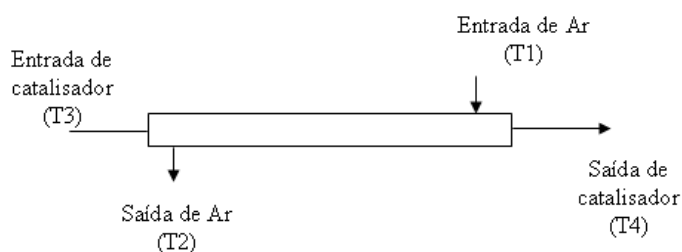


Figura 2.11 – Trocador de calor para cálculo de circulação de catalisador

Através das temperaturas é obtido um valor de razão como mostra a equação 2.1. Este valor é então inserido numa equação (equação 2.2) de primeiro grau, onde a variável de resposta (y) é a vazão de catalisador (g/h).

$$\text{RAZÃO} = \Delta T_{\text{AR}} - \Delta T_{\text{CAT}} \quad (2.1)$$

$$Y = \text{RAZÃO} * A + B \quad (2.2)$$

A equação 2.2 é previamente construída a partir de um procedimento chamado de calibração do trocador, realizado uma vez por ano. Neste procedimento é realizado em duas etapas, onde primeiramente é construída uma curva *nível do retificador x massa de catalisador*, através da introdução gradual de massa conhecida de catalisador no retificador, medindo para cada adição o nível do leito fluidizado. A etapa seguinte é a transferência do catalisador para o regenerador durante um tempo determinado numa dada rotação do parafuso. Parada a transferência mede-se a diferença de nível e através da curva *nível retificador x massa de catalisador* tem-se a massa de catalisador pelo tempo transferido. As temperaturas T1, T2, T3, T4 do trocador são registradas. Esta segunda etapa é repetida para diferentes rotações do parafuso, obtendo-se um gráfico RAZÃO x vazão de catalisador e a equação da reta.

NOTA: No presente estudo de pirólise de biomassa, a C/O será denominada de S/B (razão sólido / biomassa), pois será testado também um material inerte.

2.4 Adaptação da unidade CC-2 para realização de testes de pirólise catalítica

A adaptação da unidade piloto CC-2 ocorreu em duas etapas: desenvolvimento de sistema de carga para alimentação da biomassa sólida e realização dos testes de condicionamento da unidade com o novo sistema de carga.

2.4.1 Desenvolvimento de sistema de carga

Sendo a unidade CC-2 projetada para injeção de carga líquida, o ponto de partida para adequar a planta ao processo de pirólise rápida de biomassa foi o desenvolvimento de um sistema de alimentação próprio para uso de cargas sólidas. O objetivo foi projetar um sistema confiável e robusto que permitisse a alimentação contínua de biomassa a uma vazão de 1 kg/h. Foi feita a opção pelo uso de parafuso transportador para alimentação da biomassa e controle de vazão. Este tipo de sistema é largamente utilizado em unidades para processamento de biomassa (DAI; GRACE, 2008). O planejamento inicial era de se processar palha de cana, sendo, portanto os sistemas apresentados nesta seção projetados para este tipo de biomassa.

Inicialmente foram desenvolvidos e testados sistemas para injeção da biomassa no *riser*, devido ao tempo de residência ser próximo ao preconizado na pirólise rápida de biomassa (~2s). Este tipo de sistema onde a reação ocorre em leito de transporte é similar ao utilizado por LAPPAS et al. (2002, 2008) e também a outro descrito em uma patente da Ensyn Technologies (ENSYN, 1995). Como mostrado na Figura 2.12, ambos os sistemas citados consistem basicamente de uma câmara de mistura onde o catalisador ou um inerte a alta temperatura entra em contato com a biomassa, transferindo calor suficiente para produzir vapores de pirólise com um mínimo de produção de carvão e/ou coque. A reação prossegue no riser num tempo de no máximo 1 segundo. Contudo, nas tentativas de injeção na CC-2, diversas dificuldades foram encontradas, como por exemplo, constantes entupimentos por formação de coque no *riser*, que inviabilizaram o uso deste tipo de sistema.

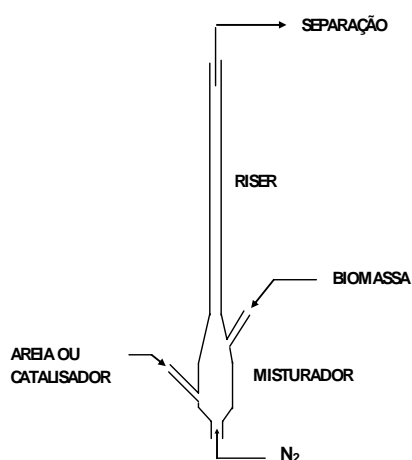


Figura 2.12 – Esquema de introdução de biomassa no *riser*.

Optou-se então por realizar a reação em leito fluidizado. O regenerador por apresentar um volume maior passou a ser usado como reator, tendo o retificador a partir de então a função de regenerador, o que resultou na troca de função dos equipamentos da unidade como mostra a Figura 2.13. A retificação do catalisador ficou sendo realizada por injeção de nitrogênio na base do reator. O *riser* passou a ser utilizado apenas como linha de transferência de catalisador entre o reator e o regenerador.

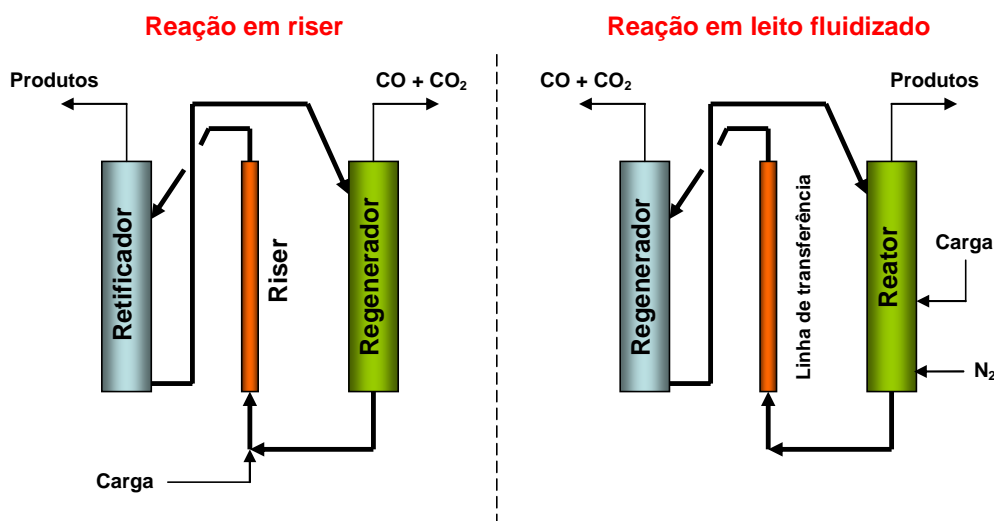


Figura 2.13 – Esquema de modificação das funções dos equipamentos da CC-2

Contudo, esta mudança teria impacto direto no tempo de residência dos vapores de pirólise. No *riser*, este valor é próximo de 2 segundos, enquanto que no regenerador, o tempo passaria para 20 segundos para mesma vazão de gás. Aumento na vazão de gás a ponto de se obter tempos de residência próximos de 2 segundos levaria ao arraste excessivo de catalisador para fora do regenerador. Considerando a classificação dos tipos de pirólise dada por BRIDGWATER (2011), o processo ocorrendo no vaso de regeneração estaria classificado como pirólise intermediária e não rápida. Os impactos desta mudança só puderam ser avaliados de forma conclusiva após condicionamento da unidade, nos testes de pirólise catalítica, e serão mostrados no capítulo 3 (Resultados e discussão).

A Figura 2.14 mostra o projeto final do sistema de carga e a forma como o sistema ficou montado na CC-2. O parafuso foi acoplado na segunda seção do regenerador, acima do leito de catalisador fluidizado. Optou-se pela instalação com inclinação de 30° para facilitar o escoamento da biomassa através do parafuso. O silo de carregamento tem capacidade de em torno de 2,5 kg de biomassa, é fechado e opera pressurizado para impedir retorno dos gases do reator. Neste vaso foi instalada uma haste com um pequeno impelidor na ponta acoplada a

um motor para evitar entupimento na entrada do parafuso. Apesar da obtenção de um sistema confiável e robusto, não foi possível encontrar uma forma de medir a vazão da biomassa alimentada no reator, sendo este realizado por diferença entre a massa carregada no silo antes do testes e a massa no silo drenada após o teste.

A operação da unidade foi mantida como da unidade piloto de FCC, sendo agora a carga alimentada no regenerador. Em relação ao sistema de controle, foi adicionado um controle de rotação do parafuso de alimentação e a temperatura de reação passou a ser considerada as temperaturas das paredes da seção inferior e intermediária do reator.

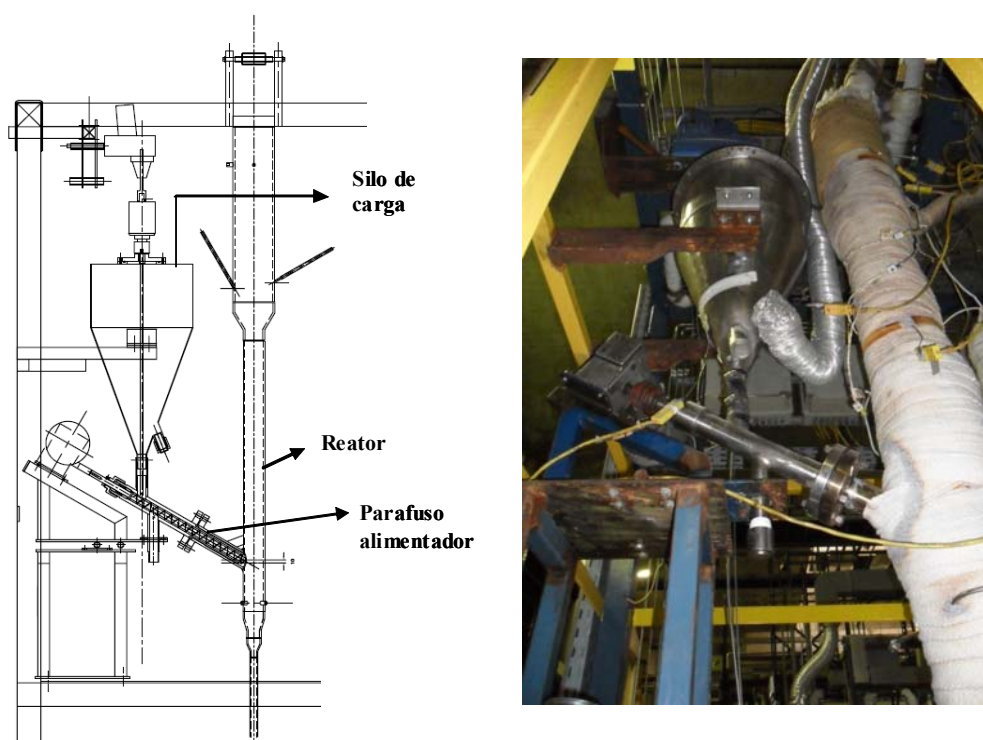


Figura 2.14 – Sistema de alimentação de biomassa acoplada a CC-2.

2.4.2 Rotina operacional dos testes de pirólise de biomassa

Na preparação da unidade para realização do teste, são ajustados os valores desejados (*set points*) dos controladores de temperatura das linhas e dos vasos de acordo com a programação experimental especificada para o teste. Paralelamente a biomassa é pesada e carregada no silo de carga sob agitação. Depois de atingidas as temperaturas, o catalisador é pesado e carregado no reator através de um silo, onde o catalisador é fluidizado e transferido

por transporte pneumático. As vazões de nitrogênio são então ajustadas para que se obtenha boa fluidização do catalisador nos vasos de regeneração e reação. Os parafusos transportadores são então acionados e se inicia a circulação do catalisador entre o reator e o regenerador. São realizados ajustes na vazão de catalisador e na pressão da unidade para que se obtenha não somente uma boa transferência de catalisador, como também estabilidade dos níveis deste nos vasos.

Ao se atingir uma circulação estável do catalisador, é iniciada a injeção de carga no reator acionando-se o parafuso de carga. Neste período, chamado de fase de estabilização, o produto é recolhido no vaso de pré-teste. Esta fase tem duração de 30 a 60 minutos e tem como objetivo garantir que as correntes (líquida e gasosa) estejam constantes ao longo do tempo ao iniciar o teste, tanto em relação à vazão quanto à composição. Depois de verificado que as variáveis da unidade se encontram estáveis, o produto líquido é alinhado para o vaso de teste. Neste momento, o volume de gás de reação e regeneração começam a ser contabilizados nos MGU's, dando-se início ao teste. Uma amostra de gás de reação é coletada em saco de saran (policloreto de vinilideno) para injeção no cromatógrafo a fim de obter sua composição. A composição do gás de regeneração é obtida continuamente através de analisador em linha. Depois de passado o tempo especificado para o teste, encerra-se a injeção de carga no reator e o efluente líquido é novamente direcionado para o vaso de pré-teste.

Depois de finalizado o teste, é alinhado oxigênio também para o reator e a circulação do catalisador é mantida durante um período de tempo determinado para que o coque remanescente nos poros e na superfície do catalisador seja queimado, e também o que foi acumulado nas paredes dos vasos durante o teste.

As cinzas, finos de carvão e o catalisador que foram arrastados são recolhidos do vaso separador, pesados e armazenados. Esta corrente foi definida como "particulados". A biomassa remanescente do silo de carga é recolhida e pesada. Inicia-se então a etapa de coleta e contabilização do produto líquido. Esta corrente é composta pelo líquido condensado no sistema de condensação e armazenado no vaso de teste e a massa de líquido que foi arrastado e capturado nos filtros. O efluente líquido da etapa de pré teste é descartado. Após todos os efluentes drenados, efetua-se lavagem dos filtros e de todo o sistema de condensação com acetona.

2.4.3 Cálculos dos rendimentos

Um dos principais parâmetros operacionais de uma unidade piloto é o balanço de material. Trata-se de uma importante ferramenta para identificação de possíveis perdas em um processo em escala piloto. O balanço material é calculado pela soma dos rendimentos dos produtos gerados (equação 2.9). Os rendimentos são calculados através da razão mássica entre os produtos (bio-óleo, gás, coque e particulados) e a massa de biomassa introduzida no reator durante o teste (equações 2.5, 2.6, 2.7 e 2.8). O carvão produzido está inserido no rendimento de coque, já que não puderam ser distinguidos, pois ambos são queimados no regenerador. O carvão é gerado através da degradação primária da biomassa e o coque é formado através das reações secundárias dos vapores de pirólise primários na superfície e poros dos catalisadores. A quantidade de biomassa alimentada (MB_o) durante toda fase de operação (estabilização + teste) é calculada pela diferença da massa carregada no silo e a massa remanescente recolhida após o teste finalizado. Como não é monitorada a vazão de carga e a massa de carga no silo, não é possível determinar diretamente a massa alimentada durante o teste (MB_T). Esta é então determinada através do cálculo proporcional utilizando a relação entre o tempo de teste (t_t) e o tempo total de operação (t_o) (equação 2.3). A vazão de carga (Q) é então obtida através da equação 2.4.

$$\text{Massa alimentada no teste.....} MB_t \text{ (g)} = MB_o \text{ (g)} * (t_t \text{ (h)} / t_o \text{ (h)}) \quad (2.3)$$

$$\text{Vazão de carga.....} Q \text{ (g/h)} = MB_t / t_o \quad (2.4)$$

$$\text{Rendimento de líquido.....} R_L \text{ (%p)} = M_{tL} \text{ (g)} / MB_t \text{ (g)} \quad (2.5)$$

$$\text{Rendimento de gás.....} R_G \text{ (%p)} = M_{tG} \text{ (g)} / MB_t \text{ (g)} \quad (2.6)$$

$$\text{Rendimento de coque.....} R_K \text{ (%p)} = M_{tK} \text{ (g)} / MB_t \text{ (g)} \quad (2.7)$$

$$\text{Rendimento de particulados.....} R_P \text{ (%p)} = M_{tP} \text{ (g)} / MB_t \text{ (g)} \quad (2.8)$$

$$\text{Balanço material....} B_M \text{ (%p)} = R_L \text{ (%p)} + R_G \text{ (%p)} + R_K \text{ (%p)} + R_C \text{ (%p)} \quad (2.9)$$

Para obtenção da massa total do produto líquido (M_{tL}) são somadas as massas dos efluentes recolhidos no sistema de condensação e no filtro.

A massa do produto gasoso (M_{tG}) é calculada através das massas dos componentes do gás (CO_2 , CO e hidrocarbonetos). Para isto, o volume de cada componente (V_i) foi obtido através do volume total (V_T) de gás contabilizado pelo MGU do reator durante o teste e da concentração volumétrica (Y_i) dos gases obtida na cromatografia gasosa (equação 2.10). Utilizou-se então a equação dos gases ideais (equação 2.11) para obter a massa de cada componente do gás (M_i) sendo o somatório destes a quantidade de total de gás produzido (M_{tG}) (equação 2.12).

$$V_i (l) = Y_i * V_T \quad (2.10)$$

$$M_i (g) = PM_i * P * V_i / R * T \quad (2.11)$$

$$M_{tG} (g) = \sum_i M_i \quad (2.12)$$

A massa de coque (M_{tK}) produzido é calculada a partir das massas de CO (M_{CO}) e CO_2 (M_{CO_2}) presente no gás de combustão obtido através dos dados de concentração volumétrica média dos componentes e do volume total de gás contabilizado pelo MGU do regenerador. As equações envolvidas são as mesmas utilizadas para o gás produto (equações 2.10 e 2.11). A massa de carbono total (M_C) foi então calculada através de relações estequiométricas de acordo com a equação 2.13. Para cálculo do coque foi considerado o fator de 1,1 (equação 2.14), que representa a massa de hidrogênio no coque (~7%) mais a quantidade de coque acumulada na unidade que não foi queimada durante o teste. Este fator é utilizado nas unidades piloto de FCC, de mesma escala, do fabricante de catalisador Grace Davison.

$$M_C (g) = [M_{CO} (g) * 12 (g/mol) / 28 (g/mol)] + [M_{CO_2} (g) * 12 (g/mol) / 44 (g/mol)] \quad (2.13)$$

$$M_{coque} (g) = M_C (g) * 1,1 \quad (2.14)$$

2.4.4 Testes de condicionamento da CC-2

Após a montagem do sistema de carga na unidade CC-2 foram realizados testes de condicionamento para introdução da carga no leito catalítico do reator, onde os efeitos da temperatura, pressão e vazão de carga puderam ser avaliados. Um catalisador de equilíbrio de FCC (Ecat), amostrado da unidade U-1250 da Refinaria Duque de Caxias (REDUC), foi usado como catalisador devido a sua disponibilidade. O Ecat é formado por zeólita Y trocada

com terras raras e uma matriz à base de sílica e alumina e é constituído de uma mistura de partículas com diferentes tempos de residência no conversor de FCC. Esta mistura é resultado da retirada de tempos em tempos de catalisador regenerado associada a uma reposição de catalisador virgem. Este procedimento tem como objetivo manter uma atividade média do catalisador, já que ocorre uma contínua desativação por perda de área superficial e contaminação por metais como vanádio e níquel.

Inicialmente foram realizadas tentativas de injeção com palha de cana com granulometria entre 300 e 500µm. A utilização deste tipo de biomassa inviabilizou a operação devido à alta formação de coque, ocasionando bloqueio de linhas e vasos rapidamente após a injeção da carga. A utilização da Lignocel se mostrou mais efetiva, possibilitando operações mais longas.

Foram então realizados testes com a Lignocel variando a temperatura de reação e a rotação do fuso. As adaptações realizadas nesta fase são descritas a seguir e foram em grande parte consequência da análise das correntes de processo (gás, líquido e sólido), em termos de rendimentos e características, com o objetivo de obter balanços materiais entre 80 e 90%. Esta faixa de valores é comumente observada em estudos de pirólise de biomassa em escala piloto (LAPPAS et al., 2002, ALMEIDA, 2008, SAMOLADA; PAPAFOUCA; VASALOS, 2000).

Em relação à corrente líquida foram realizadas as seguintes modificações:

- Em função do arraste de líquido para o filtro após a torre de condensação, foi introduzido um segundo estágio de condensação, que consiste de dois vasos, um para teste e outro para pré-teste como mostra a Figura 2.15. O sistema é imerso num recipiente contendo gelo seco. No topo de cada vaso foi acoplado um cartucho contendo palha de aço para funcionar como *demister*, com a função de reter as pequenas partículas de bio-óleo dispersas no gás que não foram condensadas.
- Foi retirado o recheio da seção inferior da torre condensadora, minimizando assim o acúmulo da fração mais pesada e viscosa do bio-óleo (fase orgânica).
- Obstruções nas linhas de saída do reator e do vaso de separação indicaram a ocorrência de condensação de vapor de pirólise e acúmulo de carvão arrastado do reator, provocando perda de rendimento líquido, além de desbalanceamento da pressão da unidade e consequente perda de circulação. Foram então instaladas na saída do reator e vaso separador, linhas para injeção de nitrogênio com objetivo de aumentar a velocidade do gás produto e das partículas de carvão. A linha de saída

do reator e da parede do vaso separador foram mantidas acima de 400°C para evitar condensação de produto, de acordo com sugerido por BRIDGWATER et al. (1999).



Figura 2.15 – Segundo estágio de condensação.

Em relação à corrente sólida, foi identificado através de amostragens de catalisador na saída do regenerador, que o coque formado não estava sendo queimado de forma eficiente. Foram realizadas então as seguintes adaptações:

- Para obter uma melhor distribuição de oxigênio no regenerador, três novas entradas de ar foram instaladas ao longo do vaso, sendo que antes estava disponível apenas um ponto de injeção na base do regenerador.
- Passou a ser injetado ar na base do *riser* dando início a queima do coque antes da chegada do catalisador no regenerador.

Na corrente gasosa não foram identificados pontos críticos que estivessem impactando no balanço de massa. Testes de pressão realizados antes de cada teste garantiram não haver perda de gás em conexões e válvulas.

No decorrer da série de testes foi observada dificuldade em se manter a unidade estável, sendo indício de oscilações na vazão de carga. Como esta não pôde ser medida durante os testes, a vazão do gás produto medida no MGU foi utilizada para estimar o comportamento da alimentação de carga. A Figura 2.16 mostra o perfil da vazão do gás

produto em um dos testes. O perfil do gráfico mostra grande variação, onde 95% dos valores de vazão de gás se situaram na faixa de $863 \text{ L/h} \pm 207$.

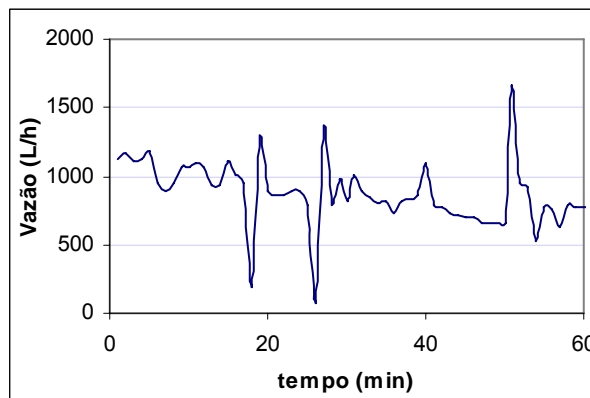


Figura 2.16 – Gráfico de vazão de gás produto.

Oscilações na alimentação da carga são prejudiciais à operação da unidade, dificultando principalmente a seção de regeneração e a circulação de catalisador em função de picos de formação de coque e carvão.

Apesar das oscilações na vazão de carga terem sido observadas em toda faixa testada (391 a 2064 g/h), a Figura 2.17 mostra que quanto menor foi a vazão de carga utilizada, melhor foi o balanço de massa obtido. Os dados indicam que para fechamento de balanço de massa em torno de 90%, a vazão de carga deveria ser mantida abaixo de 500 g/h. A relação inversamente proporcional entre vazão de carga e balanço material pode ser explicada pela limitação de queima no regenerador, onde a partir de certo ponto começa a haver acúmulo de coque em toda a unidade. Altas vazões também poderiam estar acima da capacidade do leito do reator em transferir o calor necessário para reações de degradação térmica da biomassa, tendo como consequência uma sobrecarga ainda maior do regenerador devido à biomassa não convertida. Para aumento da vazão de carga seria necessária a troca do vaso de regeneração por outro de maior capacidade. A torre de refrigeração pode ser considerada também como um fator limitante ao processo para vazões mais altas, não estando adequada para condensar uma quantidade elevada de líquido. O uso de injeção de nitrogênio na saída do reator e vaso de separação também é prejudicial à operação da torre, devido à diminuição da pressão parcial dos produtos da pirólise. Aumentar ainda mais a capacidade de refrigeração e/ou aumentar a área de troca térmica não foi uma opção considerada, pois de acordo com dados da literatura (BRIDGWATER, 2011), os equipamentos próprios para retenção dos vapores de pirólise são lavadores de gases (*scrubbers*).

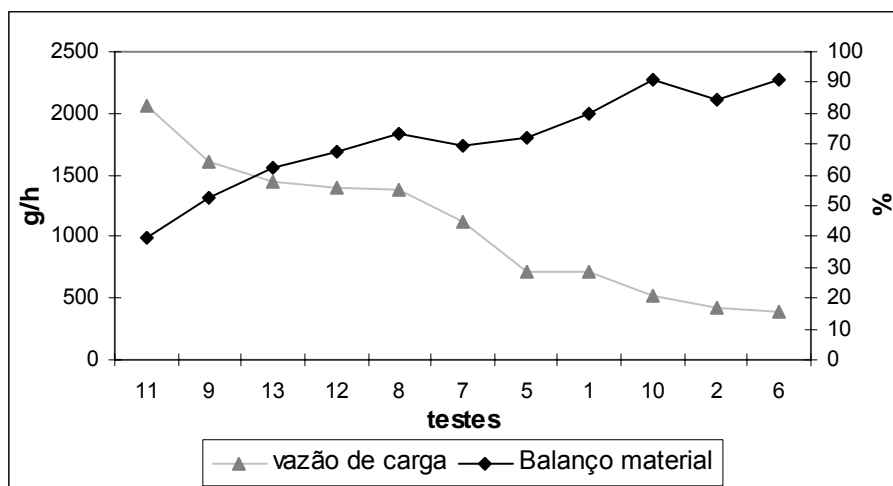


Figura 2.17 – Gráfico vazão de carga x balanço de massa

Para garantir continuidade e estabilidade operacional, é necessário que a biomassa seja introduzida de forma contínua no reator. Além disso, como foi mostrado, a vazão de carga deve ser limitada em determinado ponto para obtenção de balanços materiais próximos a 90%. Observações feitas durante os testes mostraram que a dificuldade de se manter a vazão constante foi gerada pela dificuldade da biomassa escoar do silo até o parafuso transportador. Concluiu-se que o sistema de carga, que inicialmente foi projetado para alimentar palha de cana, não se mostrou tão eficaz para o uso com Lignocel, que apresentou dificuldade maior em escoar pela parede do silo até o parafuso. Para minimizar a aglomeração das partículas da biomassa, impedindo seu escoamento, foi introduzido no silo um raspador de parede como mostra na Figura 2.18.



Figura 2.18 – Detalhe do raspador instalado no silo de carregamento.

Testes adicionais foram então realizados, utilizando-se a mesma carga e catalisador dos testes iniciais. A Figura 2.19 mostra o gráfico da vazão de gás produto de um dos testes,

onde se observa substancial melhora em relação ao perfil mostrado na Figura 2.16. Em relação aos dados adquiridos, 95% dos valores de vazão se situaram na faixa de $1187 \text{ L/h} \pm 22$. As vazões de biomassa utilizadas ficaram entre 600 e 700g/h, resultando em balanços de massa entre 80 e 90%. Vazões menores não puderam ser atingidas com estabilidade, devido à necessidade do uso de rotações no parafuso muito baixas ($<10\%$). Foi observada também considerável melhora na regeneração do catalisador. As perdas de balanço remanescentes podem ser atribuídas a perda de produto líquido e de acúmulo de coque na unidade.

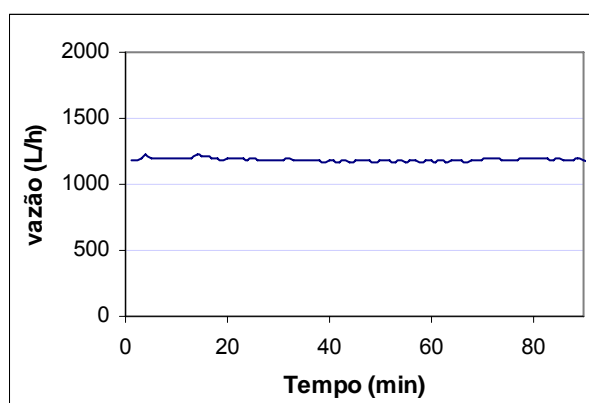


Figura 2.19 – Gráfico da vazão de gás produto.

Os testes de pirólise catalítica foram então realizados na unidade CC-2 em sua configuração final como mostra a Figura 2.20.

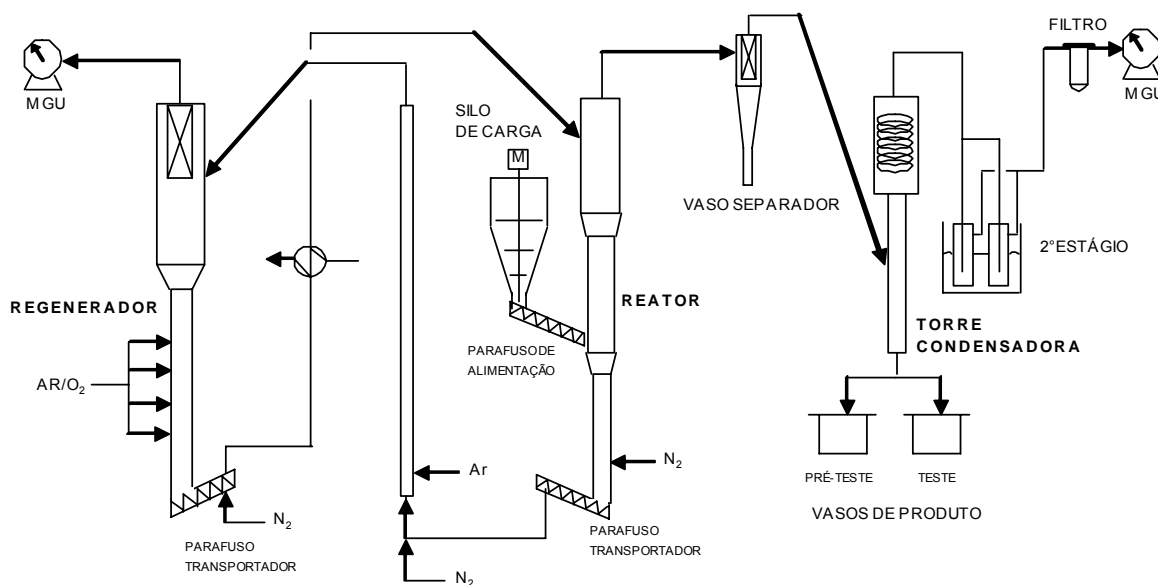


Figura 2.20 – Esquema da unidade CC-2 em modo de pirólise rápida de biomassa.

2.5 Catalisadores utilizados nos testes de pirólise catalítica da biomassa

De acordo com os objetivos apresentados para o estudo, foram testados um catalisador ácido e um básico. Em ambos os casos foram utilizados catalisadores comerciais. O catalisador ácido escolhido foi o de equilíbrio de FCC (Ecat), de mesma origem e composição do catalisador utilizado nos testes de condicionamento. A escolha do Ecat foi motivada pela importância de se testar um catalisador largamente utilizado nas unidades de FCC da PETROBRAS.

Como catalisador básico foi utilizada uma hidrotalcita fornecida pela ALBEMARLE. Este catalisador tem como componente principal o óxido de magnésio. Hidrotalcitas são hidróxidos duplos lamelares (HDL) com camadas positivamente carregadas, que podem acomodar cátions de metais entre grupos OH. As hidrotalcitas quando submetidas a tratamento térmico, produzem uma mistura de óxidos, os quais apresentam elevada área superficial. Nos testes para a produção do bio-óleo de referência, ou seja, via pirólise térmica ou não catalítica, foi utilizado um composto sílica/caulim produzido no CENPES. O preparo consistiu basicamente na mistura de 25% de sol de sílica e 75% de caulim (silicato hidratado de alumínio) seguido de secagem por atomização. Após o preparo, a área superficial foi diminuída em uma unidade piloto de desativação hidrotérmica a 500°C, para que fosse obtido um material com características próximas a um inerte, como por exemplo, a areia. O uso do caulim na composição foi para fornecer maior resistência mecânica e propriedades físicas semelhantes a um catalisador de FCC, no que se diz respeito à fluidização. Testes preliminares utilizando sílica pura na CC-2 mostraram dificuldades na fluidização assim como quebra excessiva de partículas. No presente estudo, este material será denominado apenas como “sílica”.

2.6 Planejamento Experimental

Foram escolhidas temperaturas de reação de 450 e 550°C, representando os limites para maximização do efluente líquido no processo de pirólise rápida (VENDERBOSCH; PRINS, 2010). A Tabela 2.1 apresenta o planejamento experimental. Para cada condição operacional (material-temperatura) foi planejada realização de uma réplica, somando o total de doze testes. A duração planejada para cada teste foi de 1,5h, limitação imposta pela capacidade do silo de carga. Foram utilizados 2600g de catalisador ou material inerte em cada experimento, sendo este circulado na unidade na faixa de vazão de 3000-4000 g/h. Devido a

limitações operacionais da unidade já mencionadas, optou-se por não variar a vazão de carga. Manteve-se a mesma rotação do parafuso alimentador (15 %) para todos os testes, obtendo-se vazões na faixa de 600-700 g/h.

Tabela 2.1 – Planejamento de testes de pirólise catalítica

Material	Temperatura de reação (°C)
Sílica	450
	550
Ecat	450
	550
Hidrotalcita	450
	550

As outras variáveis de processo foram mantidas as mesmas para todos os testes. A Tabela 2.2 mostra as principais variáveis e seus valores de set-point.

Tabela 2.2 – *Set point* das principais variáveis da CC-2

Equipamento	Malha de controle	Ponto de ajuste
Regenerador	Temperatura parede	700°C
	Vazão total de N ₂	700 NL/h
	Vazão de oxigênio	88 NL/h
<i>Riser</i>	Temperatura parede	600°C
Reator	Vazão Total de N ₂	700 NL/h
Torre de condensação	Temperatura interna	-5°C
Vaso separador	Temperatura parede	450°C

2.7 Caracterização

2.7.1 Caracterização da biomassa

2.7.1.1 Análise elementar

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinados utilizando o equipamento ThermoFinnigan FLASH EA1112 baseado no método ASTM D 5291. O teor de oxigênio foi determinado por diferença como mostra a equação 2.15.

$$\%O = 100 - \%C - \%H - \%N - \%S - \%cinzas \quad (2.15)$$

2.7.1.2 Poder calorífico superior (PCS)

O poder calorífico é quantidade de energia produzida pela combustão de uma determinada massa de combustível. O PCS é dado pela soma da energia liberada na forma de calor e a energia gasta na vaporização da água presente na amostra e da água que se forma na reação de combustão. A determinação do poder calorífico superior foi baseado no método ASTM 5865 utilizando bomba calorimétrica modelo C5000 da marca IKA WORKS.

2.7.1.3 Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica foi obtida através de separação por peneiras utilizando agitador eletro-magnético fabricada pela Bertel. Foram utilizadas peneiras de aberturas 20, 25, 40, 50, 70 e 80 ABNT.

2.7.1.4 Densidade aparente

A densidade aparente pode ser definida como a medida de massa ocupada por unidade de volume do material, incluindo o volume dos vazios entre as partículas. A densidade aparente foi determinada através da pesagem da amostra em um volume conhecido baseado no método ASTM D 1895.

2.7.1.5 Umidade

A umidade da amostra foi determinada através do cálculo de perda de massa de acordo com o padrão ASTM E871 utilizando balança termogravimétrica modelo MA-35 do fabricante Sartoris.

2.7.1.6 Composição química

Os teores de celulose, hemicelulose, lignina (ácido solúvel e ácido insolúvel) e cinzas presentes nas amostras de biomassa foram determinados a partir de métodos desenvolvidos pelo National Renewable Laboratory (NREL) descritos em “NREL Chemical Analysis and Testing Tasks - Laboratory Analytical Procedure 003 and 004” e “Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass - Laboratory Analytical Procedure (LAP) NREL/TP-510-42618”.

2.7.2 Caracterização dos catalisadores e do material inerte

2.7.2.1 Composição química

A composição química foi determinada pela técnica de fluorescência de raios-X (FRX) num espectômetro da marca Philips, modelo PW 1710 de acordo com o método KTM 88-11382/2 aplicado pela Akzo Nobel .

2.7.2.2 Densidade aparente

A densidade aparente é determinada através da massa necessária para preencher um funil graduado de 25 ml contendo água. Este procedimento é baseado no método KTM 13100 aplicado pela Akzo Nobel. A densidade aparente é calculada através da relação: ρ (g/ml) = massa de catalisador/inerte (g) / 25 ml.

2.7.2.3 Volume de poros

O volume de poros foi obtido através da quantidade de água absorvida em uma amostra de catalisador ou inerte submetido à centrifugação durante 30 minutos numa rotação de 3000 rpm em uma centrífuga da Kendro Laboratory Products, modelo Multifuge 3s. O catalisador/inerte previamente calcinado a 600°C por 1h.

2.7.2.4 Índice de atrito

O ensaio para determinação do índice de atrito é realizado através de injeção de nitrogênio numa determinada vazão numa câmara contendo catalisador/inerte durante 20 h. As partículas mais finas geradas pela quebra do catalisador são retidas num cartucho de celulose situado no topo da câmara. O índice de atrito é calculado através da equação 2.16.

$$I.A = \% (\text{catalisador retidas no cartucho (g)} / \text{massa total de catalisador (g)}) \quad (2.16)$$

2.7.2.5 Tamanho de partícula

A distribuição do tamanho de partículas e o tamanho médio de partículas foram determinados utilizando o analisador de distribuição granulométrica Mastersizer 2000, fabricado pela Malvern de acordo com o método KTM 13114 aplicado pela Akzo Nobel.

2.7.2.6 Caracterização textural

As propriedades texturais dos catalisadores e do inerte foram determinadas por adsorção de nitrogênio à temperatura do nitrogênio líquido, usando o equipamento Gemini 2375. A área específica (SA) foi determinada pelo método BET a partir de isoterma de adsorção. A área de mesoporos (MSA) e volume de microporos (MiPV) foram determinados a partir do método t-plot. As amostras foram calcinadas à 600°C por 1 h.

2.7.2.7 Teor de carbono

Esta análise teve como objetivo determinar a quantidade de carvão presente na corrente de particulados arrastado do reator e retidos no vaso de separação. O equipamento utilizado foi o determinador de carbono modelo CS-230 do fabricante LECO.

2.7.3 Caracterização do bio-óleo

2.7.3.1 Análise elementar

As amostras da fase aquosa e fase oleosa dos bio-óleos produzidos na CC-2 foram analisadas em equipamento ThermoFinnigan FLASH EA1112 baseado no método ASTM D 5291. O teor de oxigênio foi determinado por diferença como mostra a equação 2.17.

$$\%O = 100 - \%C - \%H - \%N \quad (2.17)$$

2.7.3.2 Teor de água

As análises de teor de água das fases orgânica e aquosa dos bio-óleos foram realizadas no CENPES através de titulação Karl Fischer utilizando o equipamento 702KFS Titrino, fabricado pela Metrohm de acordo com o método Karl Fisher volumétrico (ASTM E-203/01).

2.7.3.3 Acidez

O índice de acidez foi determinado por titulação com KOH utilizando equipamento 702KFS Titrino, fabricado pela Metrohm de acordo com o método utilizado para derivados de petróleo (ASTM D 664).

2.7.3.4 Caracterização química

As amostras de bio-óleo, fase oleosa e fase aquosa foram analisadas pelo Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). As amostras foram

analisadas através de cromatografia gasosa usando o equipamento GC/qMS Shimadzu, modelo QP 2010-PLUS, com uma coluna capilar DB-5 (metil silicone com 5% de grupos fenila) com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de fase estacionária, nas condições descritas abaixo:

Injeção.....	splitless (volume injetado 5µL)
Solvente.....	acetona
Temperatura inicial.....	40 °C
Taxa de aquecimento 1.....	2 °C/min
Temperatura 2 (°C).....	200 °C (3min)
Taxa de aquecimento 1.....	10 °C/min
Temperatura final.....	300 °C (15min)
Injetor.....	280 °C
Fonte de íons.....	200 °C

Inicialmente estava planejada a preparação das amostras através de fracionamento utilizando cromatografia líquida preparativa, que consiste em separar as amostras de bio-óleo em várias frações utilizando solventes de polaridades distintas. Porém, resultados iniciais indicaram que grande parte dos compostos dos bio-óleos gerados estavam presentes na fração de média polaridade, na qual foi utilizado, o diclorometano como solvente para extração. Foi adotado então como procedimento, extrações com água (10ml) e diclorometano (3x5ml) para as fases aquosas e para os bio-óleos obtidos em fase única. Os extratos foram diluídos em acetona na concentração de 1000 ppm e depois foram injetados no cromatógrafo. Nas fases oleosas não foram realizadas extrações prévias devido ao baixo teor de água presente, sendo as amostras diluídas em acetona na concentração de 1000 ppm para posterior injeção.

2.7.3.5 Densidade

As densidades de cada fase foram analisadas em densímetro digital, modelo DMA48, fabricado pela Anton Parr, de acordo com o método ASTM D4052.

2.7.3.6 Poder calorífico superior (PCS)

O poder calorífico superior das fases oleosas dos bio-óleos foram determinados através de bomba calorimétrica modelo C5000 da marca IKA WORKS, baseando-se no método ASTM 5865. Não foram medidos o poder calorífico das fases aquosas e dos bio-óleo gerados em fase única, por estas apresentarem alto teor de água.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização da biomassa

A Tabela 3.1 mostra a análise elementar, físico-química e a composição química da Lignocel BK-40/90. Os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio são próximos a outros tipos de madeiras encontrados na literatura: madeira de pinho (44,8%, 6,5%, 0,05% e 48,6%) (OLAZAR et al., 2000), resíduo de madeira de construção (45,8%, 5,7%, 0,1% e 46,6%) (WILLIAMS; HORNE, 1995) e Lignocel HBS 150-500 (49,4%, 6,3%, 0,2% e 42,9%) (LAPPAS et al., 2002).

Tabela 3.1 – Análise elementar, físico-química e composição química da Lignocel BK-40/90.

Análise	<i>Lignocel BK-40/90</i>	
<u>Análise Elementar</u>		
Carbono	(%p/p)	46,1
Hidrogênio	(%p/p)	6,3
Nitrogênio	(%p/p)	0,3
Enxofre	(%p/p)	n.a
Oxigênio	(%p/p)	46,7
<u>Umidade</u>	(%p/p)	7,4
<u>Composição química</u>		
Celulose	(%p/p)	39,3
Hemicelulose	(%p/p)	27,6
Lignina	(%p/p)	27,1
Extrativos	(%p/p)	3,7
Grupos acetil	(%p/p)	2,6
Cinzas	(%p/p)	0,6
<u>Poder calorífico superior</u>	MJ/kg	18,2
<u>Massa específica</u>	g/cm³	0,3

n.a – não analisado

O teor de cinzas encontrado na Lignocel é consideravelmente menor quando comparado a resíduos agrícolas, como por exemplo, a palha de cana (11,7%) (ALMEIDA,

2008), casca de arroz (17,1%) (WILLIAMS; NUGRANAD, 2000) e palha de trigo (11,2%) (RAVEENDRAN et al., 1995). O teor de umidade encontrada para Lignocel é menor que 10%, sendo adequada para uso em pirólise de biomassa segundo BRIDGWATER, MEIER e RADLEIN (1999).

O poder calorífico da Lignocel BK-40/90 (18,6 MJ/kg) está na faixa de valores (14,6-20,5 MJ/kg) apresentada por RAVEENDRAN et al. (1995) para diversos tipos de biomassa.

A composição química da Lignocel BK-40/90 apresentou valores de celulose, hemicelulose e lignina de 39,3%, 27,6% e 27,1% respectivamente. Em comparação com a palha de cana, o teor de celulose apresentado por ALMEIDA (2008) (41,4%) é próximo ao encontrado na Lignocel BK-40/90, porém o resíduo da cana apresenta 5% a mais de teor de hemicelulose e 5% a menos de teor de lignina.

A Figura 3.1 apresenta a distribuição granulométrica da Lignocel BK-40/90. O diâmetro médio de partículas ficou entre 300 e 425 μm , faixa próxima à fornecida pelo fabricante (300-500 μm). Nos experimentos realizados por LAPPAS et al. (2002, 2008) em reator de leito fluidizado circulante, foram utilizados tamanhos de partículas próximos ao deste estudo com o objetivo de maximizar a transferência de calor entre a biomassa e o sólido.

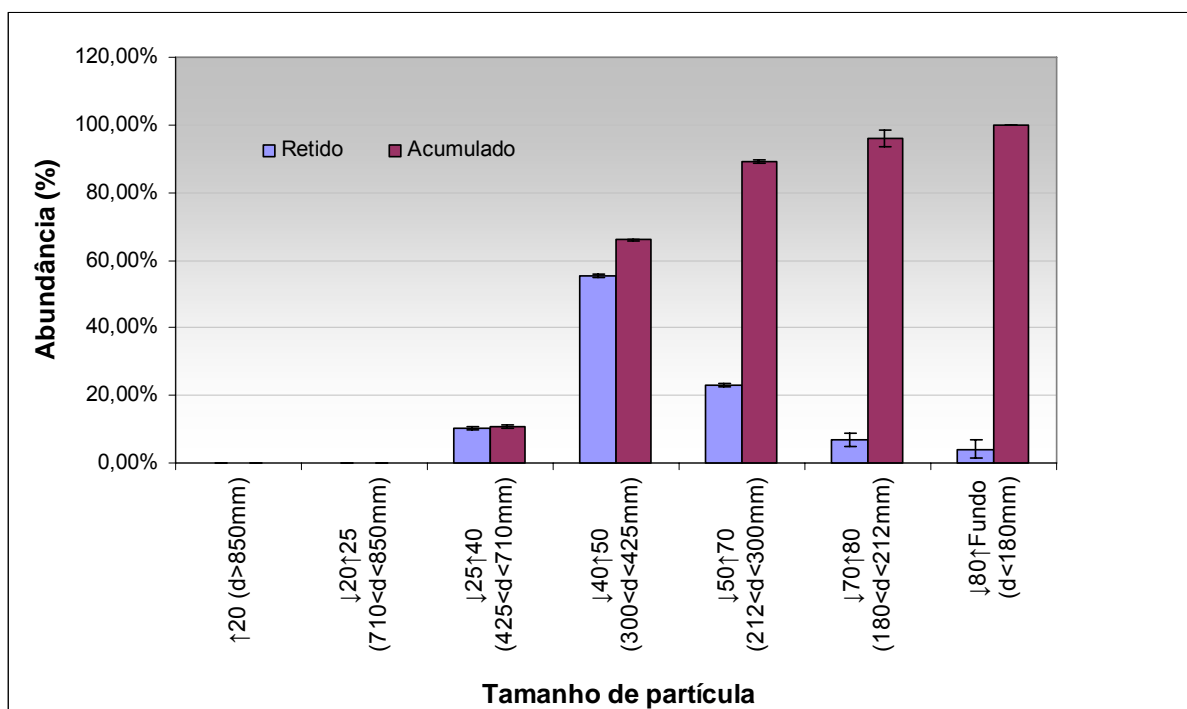


Figura 3.1 – Distribuição granulométrica da Lignocel BK-40/90.

3.2 Caracterização dos catalisadores e do material inerte

A Tabela 3.2 mostra os resultados da caracterização dos catalisadores e do material inerte. Como era esperado o catalisador de equilíbrio de FCC (Ecat) apresentou área e volume microporoso significativos, características típicas das zeólitas. A sílica, que consiste de um compósito com sílica/caulim, apresentou menor área superficial dentre os materiais, comportamento já esperado uma vez que a proposta foi que a sílica representasse a pirólise térmica ou não catalítica. Porém o valor encontrado de 50 m²/g está acima dos valores para os sólidos inertes usualmente utilizados, como por exemplo, no estudo de ALMEIDA (2008), que usou sílica com área de 17 m²/g. Esta diferença se deu pelo tipo de sílica utilizada na preparação do compósito sílica/caulim, que no caso da utilizada no presente estudo, possui maior tamanho de partículas, o que resultou em tamanhos de poros maiores e menor empacotamento do compósito final.

Tabela 3.2 – Caracterização dos catalisadores e do material inerte.

Materiais		Sílica	Ecat	Hidrotalcita
<u>Caracterização textural</u>				
Área superficial (BET)	m²/g	52,9	183,6	150,1
Área de microporos	m²/g	15,2	121,2	-
Volume de microporos	mL/g	-	0,06	-
<u>Composição química</u>				
SiO₂	(%p/p)	65,8	49,6	0,8
Al₂O₃	(%p/p)	29,9	44,9	41,0
MgO	(%p/p)	0,03	0,07	57,0
<u>Índice de atrito</u>	(%)	4,0	0,6	1,6
<u>Diâmetro médio d50</u>	µm	92,3	73,2	72,1
<u>Volume de poros</u>	mL/g	0,4	0,3	0,5
<u>Densidade aparente</u>	g/cm³	0,6	0,9	0,8

O Ecat apresentou área superficial típica de catalisadores de equilíbrio de FCC, semelhante ao utilizado por LAPPAS et al. (2002, 2008). A hidrotalcita apresentou área um pouco menor do que o Ecat, porém em função de sua estrutura lamelar, não foram identificados microporos. A sílica foi a que apresentou maior índice de atrito, mostrando uma

menor resistência mecânica. As composições químicas dos materiais se situaram na faixa esperada. A hidrotalcita e a sílica apresentaram valores bem próximos ao estudo de ALMEIDA (2008), que utilizou o mesmo catalisador básico e inerte. A hidrotalcita apresentou como componente majoritário o MgO, que dá sua característica básica. O teor de alumina presente na sílica foi devido ao caulim.

Medidas de acidez não foram realizadas neste estudo. Pela própria natureza dos materiais utilizados serem tão distintas, tais análises não se tornaram necessárias (TANABE, 1970). Além disso, métodos aplicados atualmente para medição de acidez como dessorção a temperatura programada (TPD) de n-propilamina e infravermelho com adsorção de piridina não são eficazes na diferenciação de acidez dos três materiais estudados. Este fato pode ser comprovado comparando-se os resultados do estudo de ROSAS et al (2001), onde foi medida a acidez do Ecat, com o estudo realizado por ALMEIDA (2008), que mediu a acidez de hidrotalcita e de um inerte de mesma composição do presente estudo. O primeiro estudo comprovou que o Ecat é ácido. Entretanto, por causa do baixo número de centros ácidos do Ecat, o segundo estudo mostrou que os valores do inerte e do material alcalino medidos foram muito próximos a ele. Conclui-se então que as análises mencionadas não são adequadas para diferenciar os materiais através da acidez, pois os valores medidos estão dentro da incerteza dos métodos.

3.3 Pirólise catalítica

3.3.1 Análise dos rendimentos

Foi realizado um total de 24 testes, sendo que dentre estes, sete foram descartados devido aos balanços de massas terem ficado abaixo de 70%. Outros cinco testes foram descartados devido a problemas nas análises das composições de gás produto e de gás de regeneração. Os 12 testes aproveitados representaram dois testes para cada condição operacional (material-temperatura). Os rendimentos dos produtos foram calculados em base úmida, ou seja, considerando no cálculo a água presente na biomassa. Nas Tabelas 3.3 e 3.4 são apresentados os resultados de rendimentos de gás, coque e líquido para os diferentes materiais testados nas temperaturas de 450°C e 550°C, respectivamente. Na Figura 3.2 são apresentadas graficamente as médias dos rendimentos assim como os valores das réplicas através de barras.

Tabela 3.3 – Rendimentos dos produtos de pirólise a 450°C.

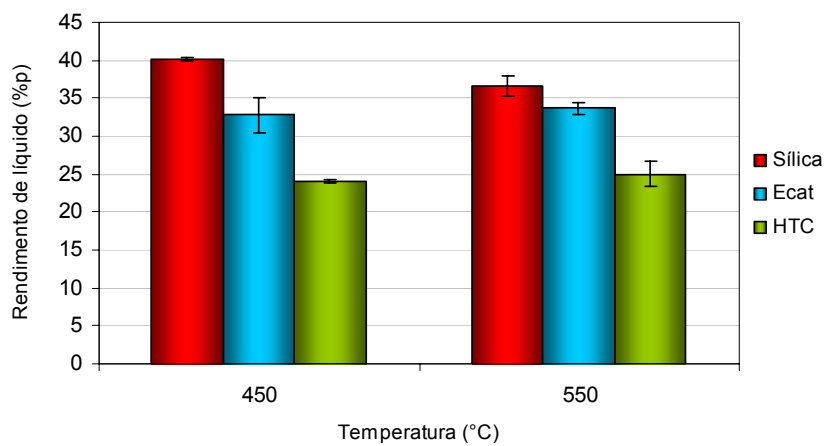
<i>Teste</i>	<i>C.46T.01</i>	<i>C.46T.02</i>	<i>C.43T.04</i>	<i>C.45T.02</i>	<i>C.41T.03</i>	<i>C.41T.04</i>
Material	Sílica	Sílica	Ecat	Ecat	HTC	HTC
Vazão de carga (g/h)	618	801	703	578	602	684
S/B	5	4	6	5	6	5
t_{res} (s)	23,2	22,3	21,7	21,5	23,6	22,0
Coque (%p)	21,8	23,3	31,7	35,5	35,9	34,5
Líquido (%p)	40,3	39,9	30,5	34,9	23,9	24,3
Gás (%p)	18,4	16,3	14,3	17,1	15,5	15,2
Particulados (%p)	2,6	1,6	2,6	1,4	1,3	6,0
Balço (%p)	83,0	81,1	79,1	89,1	76,6	80,0
C.P (%p)	43,9	41,1	43,4	39,9	43,8	34,5
C₁ – C₄ (%p)	1,7	1,0	1,0	1,3	1,0	0,7
CO (%p)	8,5	8,2	7,2	8,6	5,3	5,2
CO₂ (%p)	6,8	6,9	5,9	6,6	8,9	10,3
CO₂ / CO	0,8	0,8	0,8	0,8	1,7	2,0

HTC – hidrotalcita t_{res} – tempo de residência dos vapores de pirólise no reator. C.P – teor de carbono nos particulados

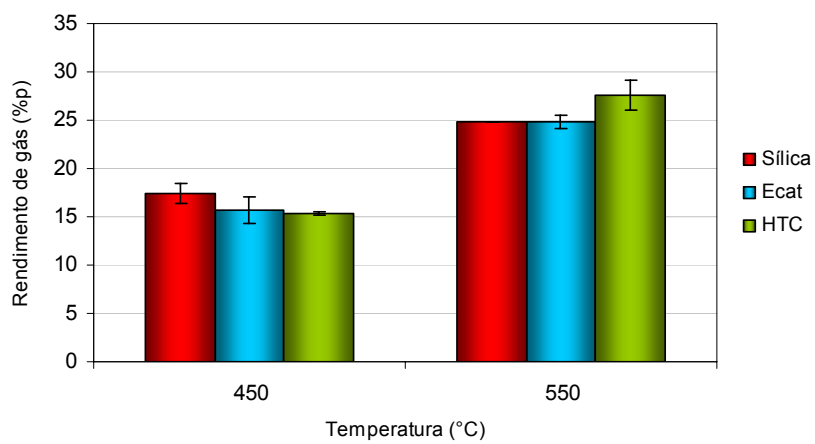
Tabela 3.4 – Rendimentos dos produtos de pirólise a 550°C.

<i>Teste</i>	<i>C.42T.01</i>	<i>C.39T.05</i>	<i>C.40T.01</i>	<i>C.43T.01</i>	<i>C.41T.01</i>	<i>C.41T.05</i>
Material	Sílica	Sílica	Ecat	Ecat	HTC	HTC
Vazão de carga (g/h)	716	790	758	701	765	808
S/B	5	4	4	5	5	4
t_{res} (s)	19,2	19,0	18,6	19,2	18,1	17,8
Coque (%p)	17,1	16,2	23,6	22,4	30,7	27,3
Líquido (%p)	35,3	37,9	32,9	34,4	28,2	23,5
Gás (%p)	24,8	27,8	25,5	24,2	27,3	25,0
Particulados (%p)	2,8	0,8	1,2	3,4	1,7	6,6
Balço (%p)	80,0	79,5	83,2	84,3	87,9	82,4
C.P (%)	6,8	2,6	n.a	n.a	n.a	8,3
C₁ – C₄ (%p)	3,4	4,0	3,5	3,2	3,5	2,8
CO (%p)	15,3	14,5	15,0	15,2	12,1	9,0
CO₂ (%p)	5,7	5,2	6,8	5,5	11,0	12,7
CO₂ / CO	0,4	0,4	0,4	0,4	0,9	1,4

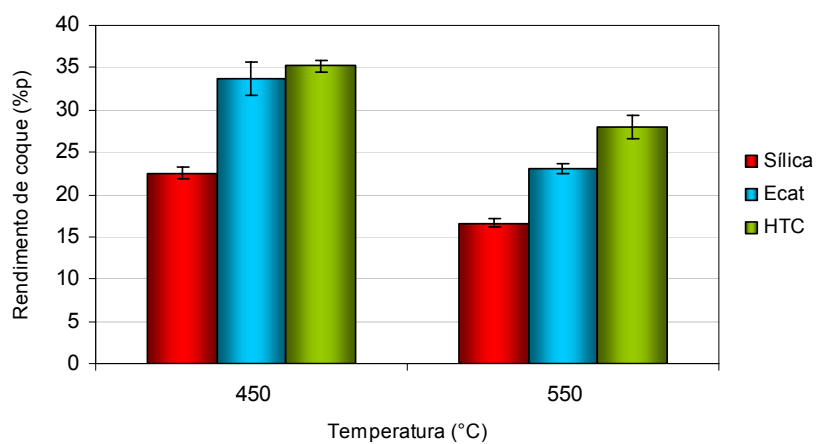
HTC – Hidrotalcita t_{res} – tempo de residência dos vapores de pirólise no reator. C.P – teor de carbono nos particulados
n.a – não analisado



(a)



(b)



(c)

Figura 3.2 – Rendimentos dos produtos de pirólise: (a) Líquido (b) Gás (c) Coque.

Conforme mostrado nas Tabelas 3.3 e 3.4, as faixas encontradas para os rendimentos de líquido (36-40%), gás (18-25%) e coque (17-23%) nos testes com sílica, considerando as duas temperaturas estudadas (450 e 550°C) se assemelham ao processo de pirólise intermediária, citado por BRIDGWATER (2011). Neste processo, considerando temperatura próxima a 500°C e uso de um inerte, os rendimentos apresentados pelo autor correspondem a 50% de líquido, 25% de gás e 25% de carvão. Este perfil de rendimentos diferencia-se consideravelmente da pirólise rápida, onde o rendimento de líquido pode chegar a 75%, ficando gás e carvão em 13% e 12%, respectivamente (BRIDGWATER, 1999). Esta diferença é dada pelo tempo de residência dos vapores de pirólise no reator. Para pirólise rápida são aceitáveis tempos de até 2 segundos, enquanto que na intermediária a faixa característica é de 10 a 30 segundos. Maiores tempos de residência resultam no aumento das reações secundárias dos vapores de pirólise, provocando quebra excessiva das moléculas, diminuindo assim o rendimento de líquido e produzindo mais gás e carvão. Os valores para os rendimentos encontrados nos testes estão de acordo com as observações feitas na seção 2.4.1, onde foi descrito que a reação passaria a ser realizada num vaso de maior volume.

Os tempos de residência do estudo ficaram entre 17,8 e 23,6 segundos, sendo os testes a 550°C os que obtiveram menores valores devido à maior produção de gás. O tempo de residência foi calculado considerando apenas o nitrogênio e os gases não condensáveis. Esta aproximação foi realizada devido à dificuldade de se estimar a massa molecular média do bio-óleo para cálculo de seu volume na temperatura de reação. Além disso, grande parte do bio-óleo é formada por moléculas de alto peso molecular que não são vaporizadas a temperatura de reação e apenas ficam dispersas no vapor de pirólise, sendo seu volume insignificante quando comparado ao do nitrogênio e dos produtos não condensáveis. Esta simplificação foi considerada em outros estudos utilizando leito fluidizado, como o realizado por HEO et al. (2010).

A relação sólido/biomassa não foi uma variável controlada e sim resultado do ajuste da unidade na fase de estabilização. As pequenas variações da relação S/B encontradas entre os testes não permitiram que fossem avaliadas sua influência sobre os rendimentos de produtos.

Os balanços de massa situaram-se entre 76 e 89%. Essa faixa de balanço é comumente observada em estudos de pirólise de biomassa em escala piloto e bancada (LAPPAS et al., 2002, ALMEIDA, 2008, SAMOLADA; PAPAFOUCA; VASALOS, 2000). As diferenças entre o rendimento de líquido preconizado para pirólise intermediária (50%) e o rendimento máximo encontrado para sílica (40%), indicam que parte das perdas foi proveniente da

corrente líquida. Outro possível fator para perda de massa, como mostrado na seção 2.4.4, foi o coque, devido ao seu acúmulo na unidade.

3.3.2 Efeito da temperatura

O efeito da temperatura de reação foi mais evidente em termos da evolução de gás e coque formados, apresentando os dois catalisadores e a sílica o mesmo comportamento. Como observado nas Figuras 3.2(b) e 3.2(c), o incremento da temperatura de 450°C para 550°C resultou no aumento do rendimento de gás e queda no rendimento de coque, fato relatado na literatura (BRIDGWATER; MEIER; RADLEIN, 1999, OLAZAR et al., 2000). Segundo ONAY e KOÇKAR (2006), a diminuição do coque com aumento da temperatura está relacionada com uma maior decomposição primária da biomassa ou a uma maior decomposição secundária do carvão formado, enquanto que um maior craqueamento secundário dos vapores de pirólise devido a maior temperatura, acarretaria o aumento no rendimento de gás.

Os rendimentos de particulados correspondem às cinzas, carvão e catalisador/inerte arrastados do reator. Observando as Tabelas 3.3 e 3.4, o teor de carbono dos particulados dos testes a 450°C ficou na faixa de 35-44%, consideravelmente superior ao encontrado nos testes a 550°C (3-8%). Apesar de o resultado representar apenas o carvão arrastado do reator, ou seja, apenas uma parte do que foi produzido, pode-se afirmar que os testes a 450°C obtiveram maior geração desta corrente. Como já foi mencionado, o aumento da temperatura de reação provoca maior degradação primária da biomassa, gerando menos carvão. O rendimento total de carvão não pôde ser obtido, já que parte deste é queimada no regenerador, estando assim inserido no rendimento de coque.

Segundo BRIDGWATER (2007), o perfil típico do rendimento de bio-óleo em função da temperatura passa por um máximo próximo a 500 °C, como foi mostrado na Figura 1.5. Este mesmo comportamento foi também descrito por RICHARDS e THUNMAN (2002), e DEMIRBAS (2007). Como neste estudo não foram testadas temperaturas entre 450 e 550°C, não foi observado um pico e sim apenas um pequeno aumento de rendimento no caso do Ecat e hidrotalcita. A queda de rendimento ocorrida no caso da sílica pode ser explicada por perdas na etapa de recolhimento do produto líquido.

3.3.3 Efeito do catalisador

A influência do tipo de catalisador foi evidente para os rendimentos de coque e líquido e menos significativo para o rendimento de gás. Os três materiais estudados apresentaram rendimentos de gases similares para as duas temperaturas estudadas. Dado que a sílica possui área superficial bem inferior a do Ecat e da hidrotalcita, esse resultado é um indicativo de que o efeito do tempo de residência na produção de gases não condensáveis na pirólise intermediária é preponderante em relação às reações secundárias nas superfícies dos sólidos para produção dos mesmos.

Como apresentado na seção 3.3.1, as faixas de rendimentos encontradas para a sílica, foram similares ao esperado para pirólise intermediária. Levando em consideração que os valores apresentados na literatura para este processo são referentes à pirólise térmica, pode-se considerar que sílica apresentou comportamento similar a um sólido inerte, apesar de sua área ter se apresentado um pouco acima do esperado.

Comparando com a sílica, o Ecat e a hidrotalcita resultaram em menores rendimentos de líquido e maiores rendimentos de coque. Esse comportamento devido ao uso de catalisadores é descrito por vários autores (LAPPAS et al., 2002, SAMOLADA; PAPAFOOTICAS; VASALOS, 2000, ALMEIDA, 2006). A perda de rendimento líquido é causada pela desoxigenação parcial através da formação de água, CO e CO₂, e pela formação de coque. Os menores rendimentos de líquido e maiores de coque foram obtidos com uso da hidrotalcita. Os catalisadores básicos são conhecidos por promoverem reações de condensação aldólica (STEFANIDIS et al., 2011b), onde são produzidos cetonas de alto de peso molecular, que pelo seu tamanho de cadeia podem ser consideradas precursores da formação de coque. Comparando o Ecat com a hidrotalcita, as diferenças nos rendimentos de líquido se mantiveram constantes para as duas temperaturas, enquanto que para o coque, esta diferença foi maior a 550°C, indicando que o efeito do aumento da temperatura no rendimento de coque foi mais evidente para o catalisador ácido. ALMEIDA (2008) e FISK et al. (2006) também obtiveram maiores rendimentos de coque para a hidrotalcita, porém ALMEIDA (2008) obteve rendimentos de líquido similares para o catalisador ácido e básico. STEFANIDIS et al. (2011b) não encontraram diferenças significativas nos rendimentos de gás, líquido e coque entre catalisadores ácidos e básicos. Estas diferenças podem estar associadas ao tipo de reator, pois no caso dos dois estudos mencionados, foram utilizados craqueamento dos vapores de pirólise em leito fixo e reator de vórtex.

3.3.4 Composição do gás

O rendimento dos componentes dos gases de pirólise em função da temperatura e tipo de material utilizado é mostrado na Figura 3.3. Foi predominante na composição de gás a presença de compostos oxigenados (CO, CO₂), enquanto que hidrocarbonetos (C₁-C₄) foram encontrados em quantidades menores. Estes resultados concordam com os encontrados por LAPPAS et al. (2002). Porém comparando o uso de Ecat com a sílica, o autor citado mostrou que ocorreu aumento de rendimento para todos os componentes do gás utilizando Ecat, enquanto que neste estudo, a composição do gás praticamente não foi alterada. O aumento da temperatura teve mais impacto no rendimento de CO para os três materiais testados. Para hidrocarbonetos leves esta diferença foi menor, enquanto que para o CO₂ não foi observado diferença no uso de Ecat.

Em relação à distribuição de rendimentos de CO e CO₂, a sílica e o Ecat apresentaram rendimentos de CO maior que o de CO₂ em ambas as temperaturas, enquanto que a hidrotalcita apresentou relação CO₂/CO acima de 1, como mostra a Figura 3.4. Em relação à sílica, dados encontrados na literatura utilizando inerte (ALMEIDA, 2008, LAPPAS et al., 2002), apresentam produção de CO₂ maior do que CO, porém como já foi dito, diferenças texturais foram encontradas para a sílica utilizada no presente estudo. O resultado encontrado para a hidrotalcita indica que catalisadores básicos favorecem a desoxigenação via descarboxilação, enquanto que o catalisador ácido e sílica favoreceram reações de descarbonilação. A produção de CO₂ via reações de formação de cetonas a partir de ácidos carboxílicos catalisada por catalisadores básicos é reportada na literatura (STEFANIDIS et al., 2011b). A remoção de oxigênio na forma de CO₂ é preferível, pois apenas um átomo de carbono é necessário para remoção de dois átomos de oxigênio, reduzindo assim a perda de rendimento de compostos orgânicos. Resultados semelhantes foram obtidos por ALMEIDA (2008) e STEFANIDIS et al. (2011b) para o uso de catalisadores básicos.

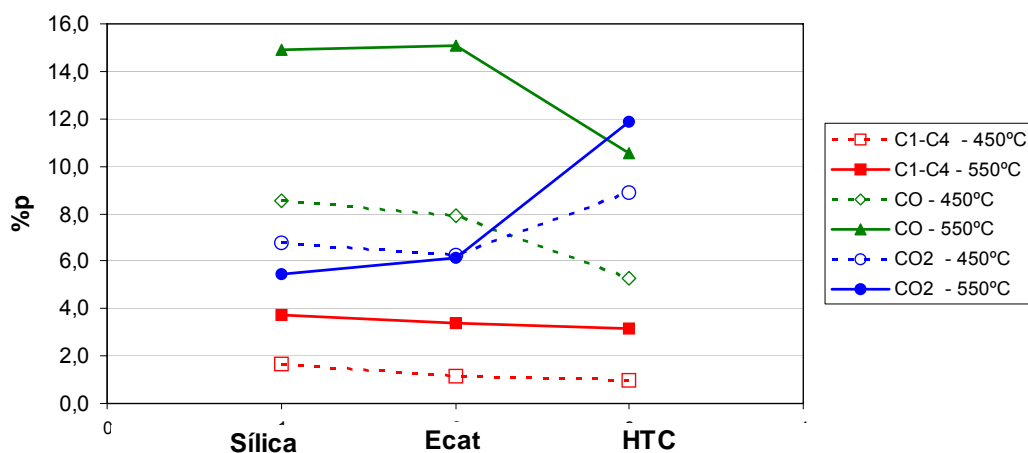


Figura 3.3 – Rendimentos dos componentes dos gases de pirólise.

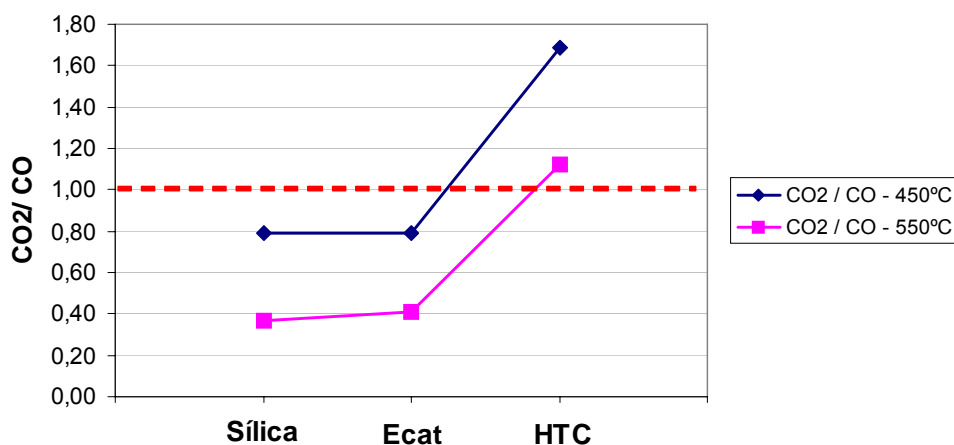


Figura 3.4 – Relação CO₂/CO dos gases de pirólise.

3.3.5 Características físico-químicas e composição elementar dos bio-óleos

Os resultados de análise elementar, teor de água, acidez e propriedades físico-químicas dos produtos líquidos são mostrados nas Tabelas 3.5 e 3.6. Os resultados de teor de C, N, H, O e água são apresentados em base úmida, ou seja, considerando a umidade da biomassa. Em todos os testes a 550°C e nos testes com sílica a 450°C, foram obtidos produtos líquidos com duas fases, uma classificada como aquosa (rica em água) e outra como orgânica. As duas fases foram facilmente separadas em funil de decantação como mostra a Figura 3.5. Os testes com hidrotalcita e Ecat a 450°C geraram apenas uma fase, porém com aspecto e composição similar às fases aquosas dos seus respectivos testes a 550°C.



Figura 3.5 – Separação das fases do efluente líquido do teste C.39T.05.

Segundo OASMAA et al.(1997), a separação do bio-óleo se dá quando a quantidade de água na mistura excede um certo limite, ocasionando a separação entre os compostos mais pesados (derivados da lignina) e os compostos orgânicos hidrofílicos polares originados da decomposição da celulose e hemicelulose, como por exemplo, ácidos carboxílicos de baixo peso molecular, alcoóis e cetonas. De acordo com OASMAA e CZERNIK (1999), a solubilidade entre o bio-óleo e a água varia de acordo com a composição química do bio-óleo, produzido a partir de biomassas e condições de processo diferentes. A produção de um bio-óleo com aspecto heterogêneo é típico do processo de pirólise intermediária, onde longos tempos de residência são aplicados, provocando reações secundárias dos vapores de pirólise, produzindo assim componentes de menor peso molecular e água. O uso de catalisadores também pode favorecer a separação de fases no bio-óleo, mesmo em condições de pirólise rápida, como foi observado por OLAZAR et al. (2000) e ATUXTA et al. (2002). Isto ocorre em função das reações de desidratação promovida pelos catalisadores. A Figura 3.6 mostra um típico diagrama de fases de um bio-óleo produzido a partir de pirólise rápida, indicando que acima de 22% de teor de água na mistura ocorre separação das fases. Para termos de comparação, as composições das fases dos testes catalíticos apresentadas nas Tabelas 3.5 e 3.6 foram inseridas no gráfico. As fases aquosas apresentaram valores similares ao diagrama em termos de teor de água e compostos orgânicos. As fases orgânicas apresentaram quantidade de água menor em relação aos valores teóricos e densidades próximas a 1,2, possuindo assim características próximas ao bio-óleo produzido através de pirólise rápida, quando este é obtido em fase única. O teste C.41T.05 com hidrotalcita apresentou teor de

água na fase orgânica bem distinto (37,5%) dos outros pontos, provavelmente devido à má separação das fases no funil de decantação.

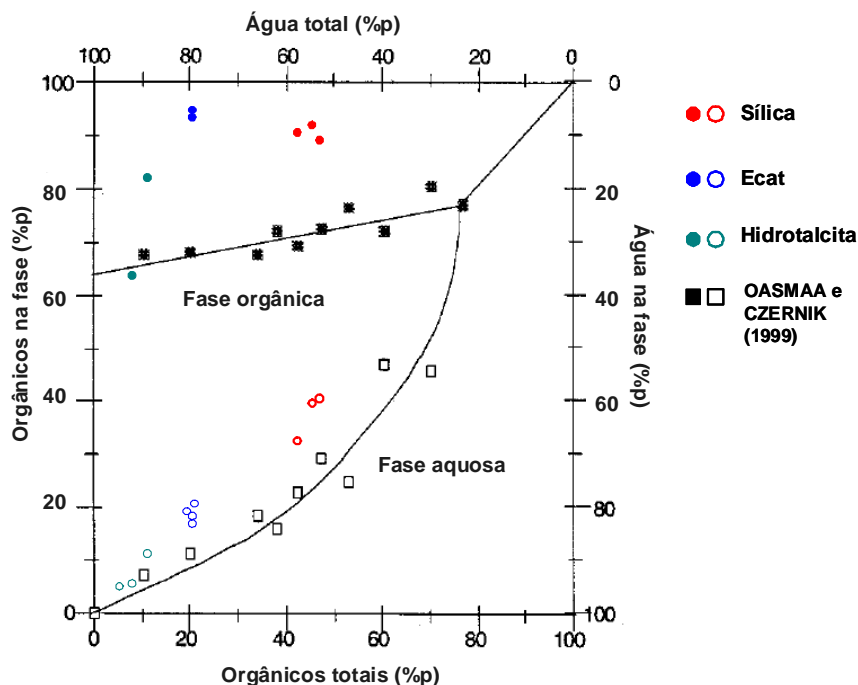


Figura 3.6 – Diagrama de separação de fases do bio-óleo e água a partir da pirólise rápida (adaptado de OASMAA e CZERNIK, 1999).

Os valores de poder calorífico obtidos nas fases orgânicas, devido aos seus menores teores de água, foram superiores em comparação com bio-óleos produzidos a partir de pirólise rápida, obtidos em fase única, que variam entre 16 e 19 MJ/kg (VENDERBOSCH; PRINS, 2010). Para os testes com Ecat a 550°C foram obtidos os maiores valores (~31 MJ/kg), justificado pelo maior teor de carbono e hidrogênio e menor teor de oxigênio. A hidrotalcita apresentou valores próximos ao Ecat, porém as fases orgânicas apresentaram menores teores de carbono e maiores de hidrogênio. Grande parte dos valores obtidos de ácidos totais estão dentro da faixa de 50 a 100 mgKOH/g esperada para bio-óleos (QIANG; WEN-ZHI; XI-FENG, 2009). Foram encontrados valores discordantes na maioria dos pares de mesma condição operacional (temperatura-material), inviabilizando uma análise precisa de tendência. Nos testes com hidrotalcita não foram detectadas acidez.

Tabela 3.5 – Análise elementar e propriedades físico-químicas do produto líquido da pirólise a 450°C.

Teste	C.46T.01		C.46T.02		C.43T.04	C.45T.02	C.41T.03	C.41T.04
Material	Sílica		Sílica		Ecat	Ecat	HTC	HTC
Aspecto	2 fases		2 fases		1 fase	1 fase	1 fase	1 fase
Fases	F.A	F.O	F.A	F.O	-	-	-	-
Carbono (%p)	20,3	58,7	16,4	60,1	9,0	10,3	3,5	4,9
Hidrogênio (%p)	9,7	7,1	10,4	7,3	10,3	10,6	11,5	11,5
Oxigênio (%p)	69,7	33,9	72,9	32,3	80,4	78,8	84,7	83,3
Nitrogênio (%p)	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
Densidade	1,06	1,15	1,08	1,15	1,03	1,02	0,99	0,99
Acidez (mgKOH/g)	78,6	n.d	47,5	60,5	83,5	81,8	n.d	n.d
Água na fase (%p)	59,4	13,1	72,9	15,9	-	-	-	-
Água total (%p)	53,7		66,6		80,7	79,0	92,3	97,1
PCS (MJ/kg)	n.a	25,4	n.a	25,3	n.a	n.a	n.a	n.a
Fase orgânica (%p)	12,2		11,0		-	-	-	-
Fase aquosa (%p)	87,8		89,0		100	100	100	100
PCS - Poder calorífico superior	F.A – fase aquosa		F.O – fase orgânica		n.a - não analisado n.d – não detectado			

Tabela 3.6 – Análise elementar e propriedades físico-químicas do produto líquido da pirólise a 550°C.

Teste	C.42T.01		C.39T.05		C.40T.01		C.43T.01		C.41T.01		C.41T.05	
Material	Sílica		Sílica		Ecat		Ecat		HTC		HTC	
Aspecto	2 fases		2 fases		2 fases		2 fases		2 fases		2 fases	
Fases	F.A	F.O	F.A	F.O	F.A	F.O	F.A	F.O	F.A	F.O	F.A	F.O
Carbono (%p)	17,8	65,6	16,4	63,8	8,5	72,0	9,8	70,6	3,8	61,1	4,1	67,8
Hidrogênio (%p)	9,7	7,2	9,8	6,8	10,7	6,9	10,7	7,2	11,6	9,1	11,8	8,7
Oxigênio (%p)	72,2	26,2	73,5	29,1	80,5	20,8	79,2	21,9	84,3	28,6	83,1	23,0
Nitrogênio (%p)	0,3	1,0	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	0,3	1,2	1,0	0,5
Densidade	1,09	1,18	1,07	1,17	1,02	n.a	1,03	1,11	1,00	n.a	0,99	n.a
Acidez (mgKOH/g)	70,7	58,8	65,8	51,3	43,6	27,0	n.d	61,8	n.d	n.a	n.d	n.a
Água na fase (%p)	60,9	8,7	67,8	9,4	82,7	5,3	81,5	7,5	90,9	19,8	95,4	37,4
Água total (%p)	55,8		58,0		79,4		79,7		88,9		93,6	
PCS (MJ/kg)	n.a	26,4	n.a	25,0	n.a	31,1	n.a	30,1	n.a	31,8	n.a	27,6
Fase orgânica (%)	9,7		16,7		4,3		2,4		2,9		3,1	
Fase aquosa (%)	90,3		83,3		95,7		97,6		97,1		96,9	
PCS - Poder calorífico superior	F.A – fase aquosa				n.a - não analisado							
	F.O – fase orgânica				n.d - não detectado							

A Figura 3.7 mostra a média para cada par material-temperatura da fração correspondente das fases orgânica e aquosa no produto líquido. A sílica foi a que apresentou maior rendimento de fase orgânica (13,7% a 550°C), enquanto que os catalisadores Ecat e hidrotalcita produziram quantidades de fase orgânica abaixo de 5%. Não há na literatura estudos em pirólise intermediária que mostrem a distribuição das fases aquosa e orgânica. Porém, em comparação com a sílica, este resultado é um indicativo que tanto o uso de catalisador ácido quanto básico acentuou reações de desidratação e quebra das moléculas mais pesadas (derivados da lignina), pois estas estão presentes em sua maioria na fase orgânica. Nos testes a 450°C, este efeito foi ainda maior, obtendo um produto líquido com apenas uma fase, sendo estas características semelhantes em termos de análise elementar e teor de água às fases aquosas dos seus correspondentes testes a 550°C.

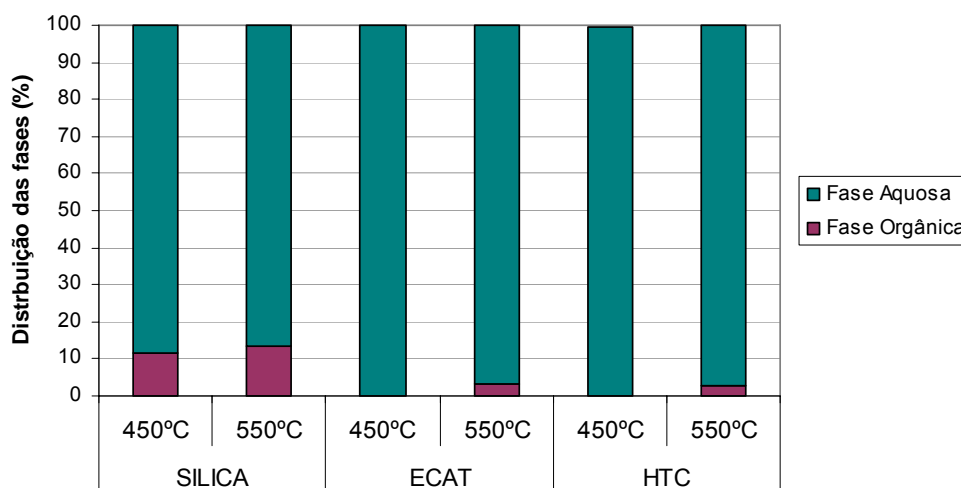


Figura 3.7 – Distribuição das fases aquosa e orgânica no produto líquido de pirólise.

Uma análise mais conclusiva foi realizada discriminando a fração dos compostos orgânicos da água produzida pela pirólise. A Tabela 3.7 mostra os teores de carbono, oxigênio, hidrogênio, nitrogênio, água e compostos orgânicos considerando o efluente líquido total. Os teores foram recalculados em base seca, ou seja, sem considerar a água presente na carga. A Figura 3.8 mostra graficamente a média dos teores de água e compostos orgânicos nos bio-óleos para cada condição operacional. A Figura 3.9 mostra o rendimento de cada fração em relação à massa de biomassa processada. Os testes com Ecat e hidrotalcita apresentaram menores rendimentos de compostos orgânicos do que a sílica. Como era esperado, o Ecat apresentou maior rendimento de água dentre os três materiais utilizados. A desoxigenação via desidratação é um comportamento esperado para catalisadores ácidos (LAPPAS et al., 2002, ZHANG et al., 2009). Nos testes com hidrotalcita foram encontrados os menores rendimentos de compostos orgânicos, o que pode ser atribuído à sua maior formação de coque, já que os rendimentos de gás foram próximos aos dos outros dois materiais.

De acordo com a Figura 3.8, o bio-óleo produzido a partir dos testes com sílica apresentou em torno de 50% de água em sua composição. Estes dados estão de acordo com BRIDGWATER (2011) para pirólise intermediária. Porém, em termos de rendimento, observando a Figura 3.9 verifica-se que houve baixa produção de compostos orgânicos. Considerando que a sílica apresentou baixa área superficial, isto comprova que as reações secundárias que ocorrem na fase gasosa devido ao maior tempo de residência dos vapores de pirólise, contribuem fortemente para a desidratação e craqueamento do produto final.

De acordo com o gráfico da Figura 3.9 não foi observada influência significativa da temperatura de reação nos rendimentos de água e compostos orgânicos. A mesma observação foi feita em relação aos rendimentos de líquido (item 3.3.1) considerando a água da biomassa. Os rendimentos de líquido corrigidos em base seca foram cerca de 5% menores.

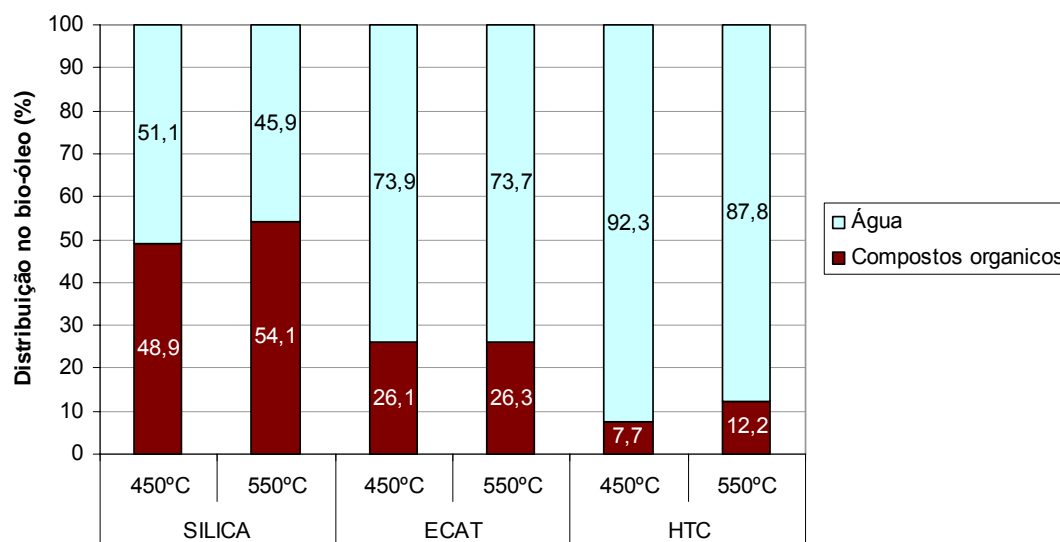


Figura 3.8 – Composição do efluente líquido total em base seca.

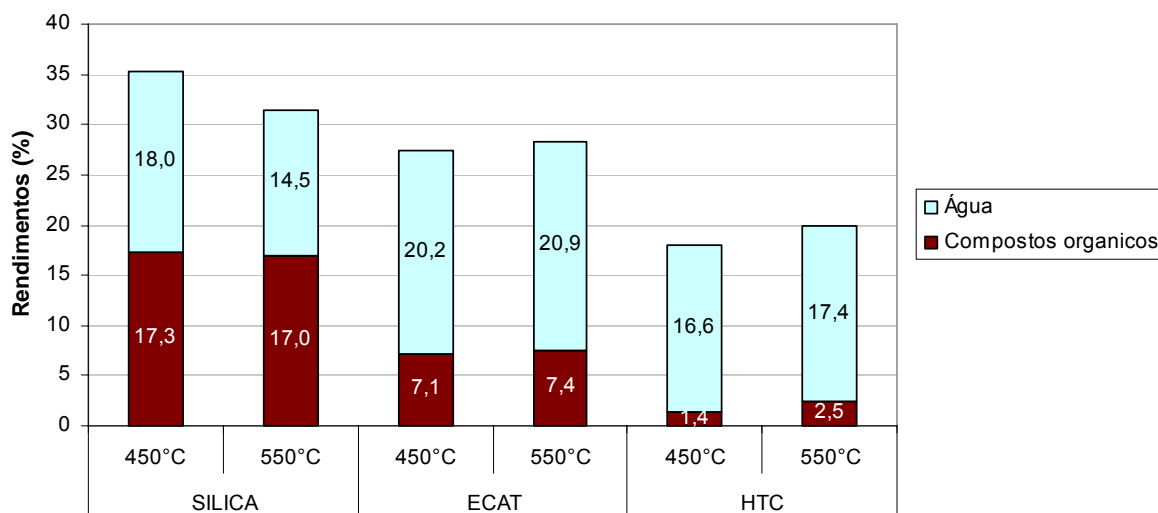


Figura 3.9 – Rendimentos de água produzida e dos compostos orgânicos do bio-óleo em base seca.

Tabela 3.7 – Teor de oxigênio, hidrogênio, carbono e água calculados em base seca em relação à carga considerando o efluente líquido total.

<i>Teste</i>	<i>C.46T.01</i>	<i>C.46T.02</i>	<i>C.43T.04</i>	<i>C.45T.02</i>	<i>C.41T.03</i>	<i>C.41T.04</i>	<i>C.42T.01</i>	<i>C.39T.05</i>	<i>C.40T.01</i>	<i>C.43T.01</i>	<i>C.41T.01</i>	<i>C.41T.05</i>
Material	Sílica	Sílica	Ecat	Ecat	HTC	HTC	Sílica	Sílica	Ecat	Ecat	HTC	HTC
T (°C)	450	450	450	450	450	450	550	550	550	550	550	550
C (%p)	30,6	26,1	11,9	13,1	5,1	7,1	28,4	30,3	14,5	14,4	7,4	8,9
H (%p)	9,0	9,8	10,0	10,5	11,7	11,6	9,0	8,9	10,4	10,5	11,7	12,0
O (%p)	60,0	63,7	77,7	76,1	82,8	80,8	62,1	60,5	74,8	74,8	80,5	77,7
N (%p)	0,4	0,4	0,4	0,3	0,4	0,5	0,5	0,3	0,3	0,3	0,4	1,4
Água (%p)	43,3	59,0	74,5	73,3	88,8	95,8	44,0	47,8	73,4	74,1	84,9	90,7
C.O (%p)	56,7	41,0	25,5	26,7	11,2	4,2	56,0	52,2	26,6	25,9	15,1	9,3

C.O – compostos orgânicos presentes no bio-óleo

3.3.6 Extensão da desoxigenação

A Figura 3.10 mostra as formas como o oxigênio da carga se apresenta nos produtos de pirólise. Observando essa figura, a desoxigenação pode ser entendida como a fração do oxigênio presente na carga convertida em água, CO e CO₂. ALMEIDA (2008) estabeleceu a equação 3.1 como forma de calcular o nível de desoxigenação.

Os compostos oxigenados fazem parte da composição do bio-óleo e sua remoção aliada ao aumento da produção de hidrocarbonetos é o objetivo de grande parte dos estudos de pirólise catalítica. O oxigênio pode estar presente também na composição do coque, formado em grande parte a partir da lignina através de reações de condensação e transferência de hidrogênio.

$$\text{Desoxigenação} = \frac{O_{\text{H}_2\text{O}} + O_{\text{CO}} + O_{\text{CO}_2}}{O_{\text{carga}}} \times 100 \quad (3.1)$$

A Figura 3.11 mostra a distribuição do oxigênio da biomassa nas diversas correntes da pirólise. Os valores utilizados para construção do gráfico foram calculados a partir dos dados da Tabela 3.7, calculados em base seca em relação à carga. Como pode ser observado através das perdas, parte do oxigênio não pôde ser quantificada. Isto pode ser explicado pelo próprio balanço material dos testes terem ficado entre 76 e 89%. O oxigênio presente no coque pode ser considerado um grande fator de perda, pois pelo fato de ser queimado e liberado sob a forma de CO e CO₂, não é quantificado. Isto é corroborado pelas maiores perdas observadas nos testes a 450°C, onde foram obtidos maiores rendimentos de coque. Apesar disto, foi calculado o grau de desoxigenação para cada condição operacional. A temperatura de 450°C foram obtidos os menores graus de desoxigenação, representando 55% para sílica, 57% para hidrotacita e 63% para o Ecat. Contudo, nesta temperatura foram registradas as maiores perdas de balanço de oxigênio. O Ecat também obteve o melhor resultado nos testes a 550°C (74%), seguido da hidrotalcita (71%) e sílica (60%).

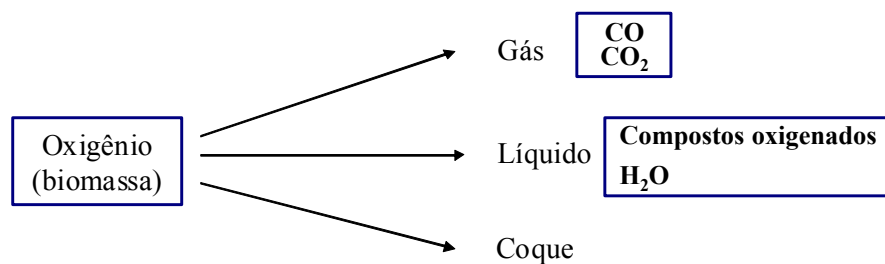


Figura 3.10 – Esquema da distribuição do oxigênio da biomassa nos produtos de pirólise.

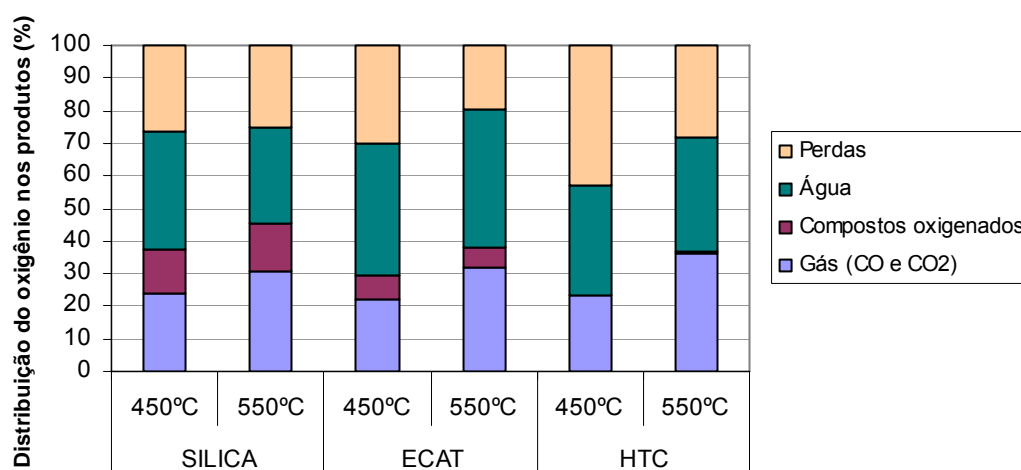


Figura 3.11 – Distribuição do oxigênio nas correntes de pirólise.

Apesar das altas taxas de desoxigenação, o alto teor de água nos bio-óleos indicou que a maior parte do oxigênio foi removida como água. A relação entre o oxigênio removido como água e o removido como CO e CO₂ é mostrado na Figura 3.12. Nos testes a 450°C o efeito da desidratação foi maior quando comparado a temperatura de 550°C para os três materiais testados, apresentando valores acima de 1. WILLIANS e NUGRANAD (2000) também obtiveram o mesmo comportamento, mostrando que o mecanismo de remoção de oxigênio muda com o aumento da temperatura. O Ecat foi o que promoveu maior desoxigenação via desidratação, sendo o único a apresentar esse comportamento também para temperatura de 550°C. A desoxigenação via descarboxilação e descarbonilação é mais atrativa em relação à desidratação, pois os produtos obtidos possuem compostos orgânicos mais ricos em hidrogênio, ou seja, com maior poder calorífico.

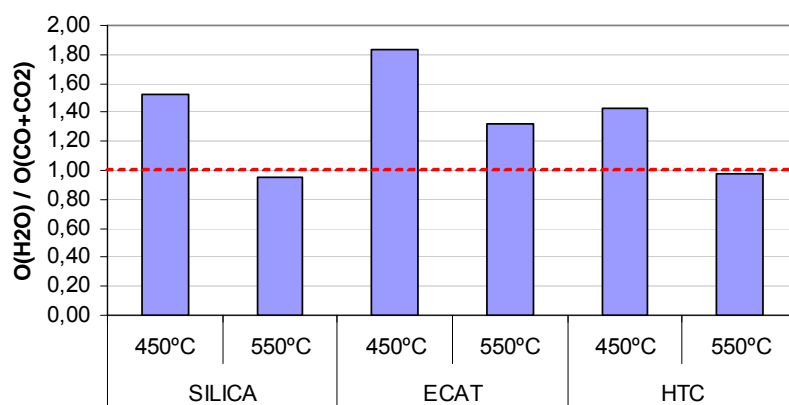


Figura 3.12 – Relação entre oxigênio removido via desidratação e via descarboxilação/descarbonilação.

Apesar das altas taxas de desoxigenação encontradas, os bio-óleos gerados ainda apresentaram elevadas concentrações de oxigênio, no caso acima de 60%, como pôde ser observado na Tabela 3.7. Um dos fatores para estes resultados, como dito anteriormente, foi à alta formação de água, principalmente nos testes a 450°C. Outra explicação é encontrada observando a Figura 3.13, que apresenta a distribuição do carbono da carga nos produtos de pirólise. O gráfico mostra que a desoxigenação foi acompanhada por uma grande concentração do carbono da biomassa no coque, resultando em perda de compostos orgânicos no líquido e em consequência aumentando a concentração de oxigênio. De acordo com o gráfico da Figura 3.13, na temperatura de 450°C esta concentração para a hidrotalcita foi de 70%, e 57% a 550°C, acompanhando a tendência de formação de coque. Este fato foi também observado para o Ecat (66 e 45%) e em menor escala para a sílica (33 e 43%).

Os dados apresentados indicam que há necessidade de se produzir um bio-óleo com maior teor de compostos orgânicos em detrimento da geração de coque e água. Este objetivo pode ser alcançado diminuindo o tempo de residência do vapores de pirólise no reator, o que reduziria as reações secundárias, e aumentando a transferência de calor para biomassa, o que reduziria a produção de coque devido à maior degradação primária da biomassa.

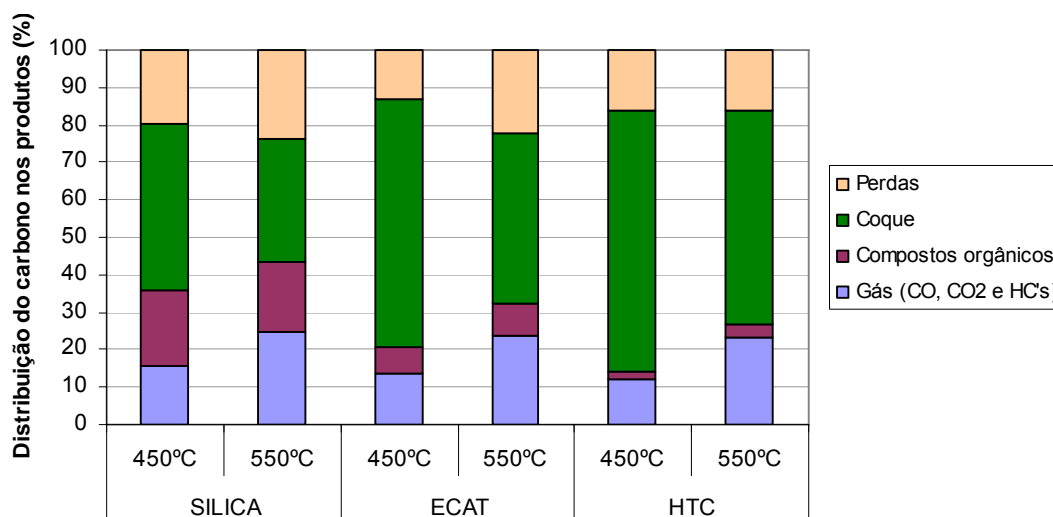


Figura 3.13 - Distribuição do carbono da biomassa nos produtos de pirólise.

3.3.7 Composição química dos bio-óleos

Os compostos presentes nas amostras de bio-óleo foram identificados através da técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM). De acordo com MEIER (1999, citado por GARCIA-PEREZ M. et al., 2007), de forma geral apenas 40% dos compostos presentes no bio-óleo são detectáveis por cromatografia gasosa, sendo o restante compostos detectáveis por cromatografia líquida de alta resolução (HPLC) e compostos de alto peso molecular derivados da lignina que não são detectáveis. A Tabela 3.8 mostra a quantidade de compostos identificados e os compostos majoritários para cada condição operacional. As fases orgânicas, apesar dos menores rendimentos em relação à fase aquosa, apresentaram uma maior variedade de compostos. As Figuras 3.14 e 3.15 mostram a distribuição das famílias dos compostos identificados nas fases orgânicas e aquosas, respectivamente. As principais famílias encontradas foram cetonas, aldeídos, éteres, hidrocarbonetos e fenóis. Em menores quantidades foram identificados ácidos, ésteres e alcoóis. Os testes com hidrotalcita e sílica a 550°C foram os que obtiveram quantidades mais relevantes de picos não identificados. A Figura 3.16 mostra o rendimento mássico em relação à carga de cada família de compostos no bio-óleo, considerando a soma destes na fase aquosa e orgânica. Os rendimentos foram calculados multiplicando-se a porcentagem da área dos picos de cada componente pelo rendimento em massa de cada fase sem considerar a água

presente no bio-óleo. Sendo os resultados gerados de forma semi-quantitativa, as porcentagens das áreas dos picos dos cromatogramas foram consideradas representativas das concentrações de cada composto identificado.

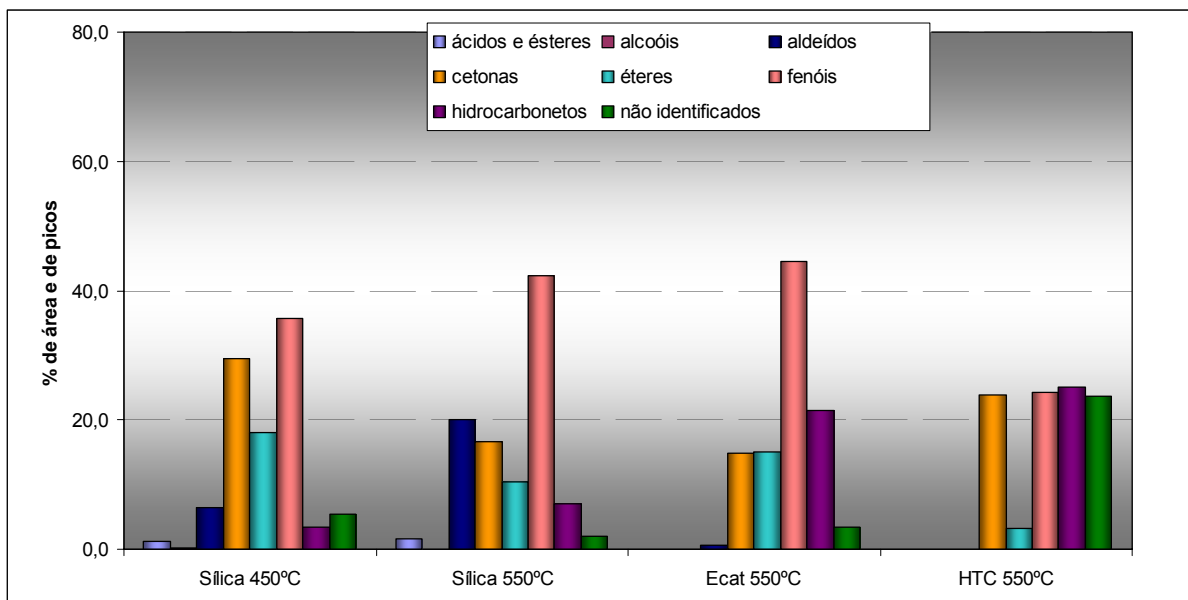


Figura 3.14 - Distribuição em classes químicas dos compostos das fases orgânicas.

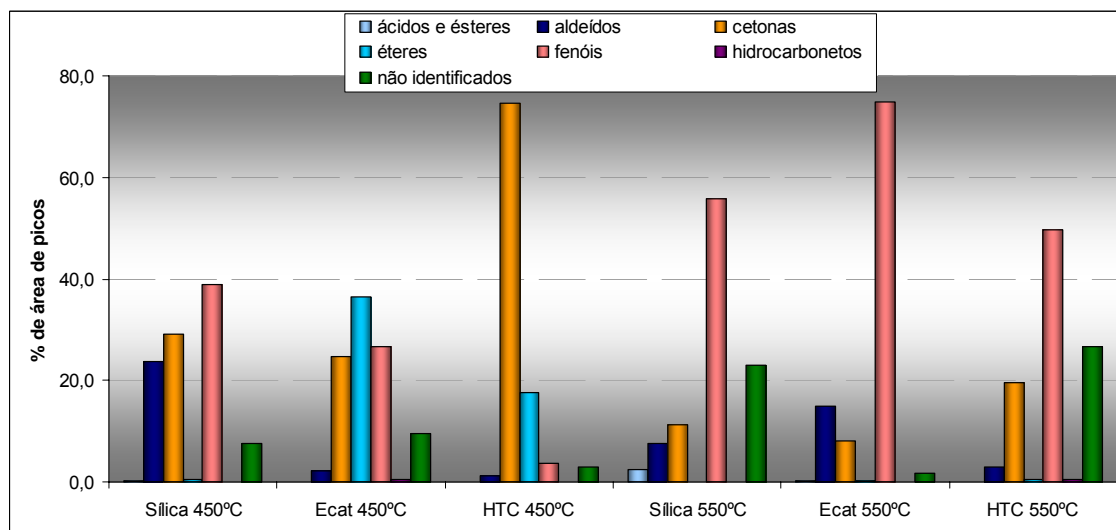


Figura 3.15 – Distribuição em classes químicas dos compostos das fases aquosas.

Tabela 3.8 – Caracterização química dos bio-óleos.

Material	Temperatura	Fases	n° de compostos identificados	Compostos majoritários (maior que 5% da área total de picos)
Sílica	550°C	Fase orgânica	132	Fenol Furfural C1-Fenol Ciclopentenona C1-furfural
		Fase aquosa	32	Benzenodiol Fenol C1-Fenol C1-Benzenodiol C1-Furfural C2-Benzenodiol
	450°C	Fase orgânica	102	C1-Hidroxi Pentanona Metoxi-Fenol C2-Furano
		Fase aquosa	47	furfural Metoxi-Fenol C1-Ciclopentenona C1-Hidroxi Cyclopentenone
Ecat	550°C	Fase orgânica	129	C1-Fenol C1-Pentanona, Hidroxi Fenol C2-Fenol
		Fase aquosa	34	Fenol C1-Fenol furfural Benzenodiol C1 -benzenodiol
	450°C	Fase única	39	C2-Furano Metoxi Fenol C1-Ciclopentenona Hidroxi Hexanona Fenol
Hidrotalcita	550°C	Fase orgânica	85	C1-Pentanona, Hidroxi C1-Fenol C2-Fenol
		Fase aquosa	50	Fenol C1-Fenol C2-Fenol C3-Fenol C4-Hidroxi- Ciclohexenona
	450°C	Fase única	33	C1-Cyclopentenona C2-Cyclopentenona C2-Furano C3-Ciclopentenona

De modo geral, dentre as classes químicas encontradas, os compostos fenólicos foram encontrados em maiores concentrações. Estes compostos presentes no bio-óleo são em grande parte derivados da quebra das cadeias da lignina. Os compostos fenólicos presentes em maiores concentrações foram o fenol, metil fenóis, benzenodiol e metilbenzenodiol. Como podem ser observados nas Figuras 3.14 e 3.15, os fenóis se concentraram mais na fase aquosa, sendo que três materiais geraram concentrações mais elevadas nos testes a 550°C. Para esta condição, o composto encontrado em maior abundância nos testes com sílica foi o benzenodiol. Nos testes com hidrotalcita, os metil fenóis corresponderam a 37% da área dos picos da fase aquosa. O Ecat foi o que obteve maior concentração de fenol, em torno de 33% de toda fase aquosa. Nos testes a 450°C, a hidrotalcita obteve menor concentração de fenóis dentre os materiais estudados. Na fase orgânica, os fenóis encontrados em maior quantidade foram os metil fenóis nos testes a 550°C e metoxi-fenóis nos testes com sílica a 450°C. O aumento da temperatura favoreceu a formação dos compostos fenólicos, sendo esta diferença mais marcante nas fases aquosas. Isto pode ser explicado pelo fato de que na temperatura de 450°C, grande parte da lignina tenha sido convertida em coque, desfavorecendo a conversão em fenóis. Em termos de rendimentos, observando a Figura 3.16, apenas nos testes com sílica (ambas as temperaturas) e Ecat (550°C) apresentaram rendimentos relevantes de fenóis. Os rendimentos com Ecat foram comparáveis aos estudos de pirólise *in situ* encontrados na literatura, como por exemplo, nos estudos de LAPPAS et al. (2002) e AHO et al. (2008), enquanto que os rendimentos nos testes com sílica foram superiores. A Figura 3.17 mostra a distribuição dos rendimentos dos compostos fenólicos encontrados em maiores quantidades. Os testes com sílica promoveram a formação de fenóis de maior peso molecular. Comparando o teste com sílica e Ecat a 550°C, sugere-se que a desalquilação dos metil-fenóis levou ao aumento da produção de fenol devido ao uso do Ecat. Os compostos fenólicos produzidos a partir da pirólise catalítica podem ser uma importante fonte para produção de aromáticos através do processo de hidrodessoxigenação (HUBER et al., 2010).

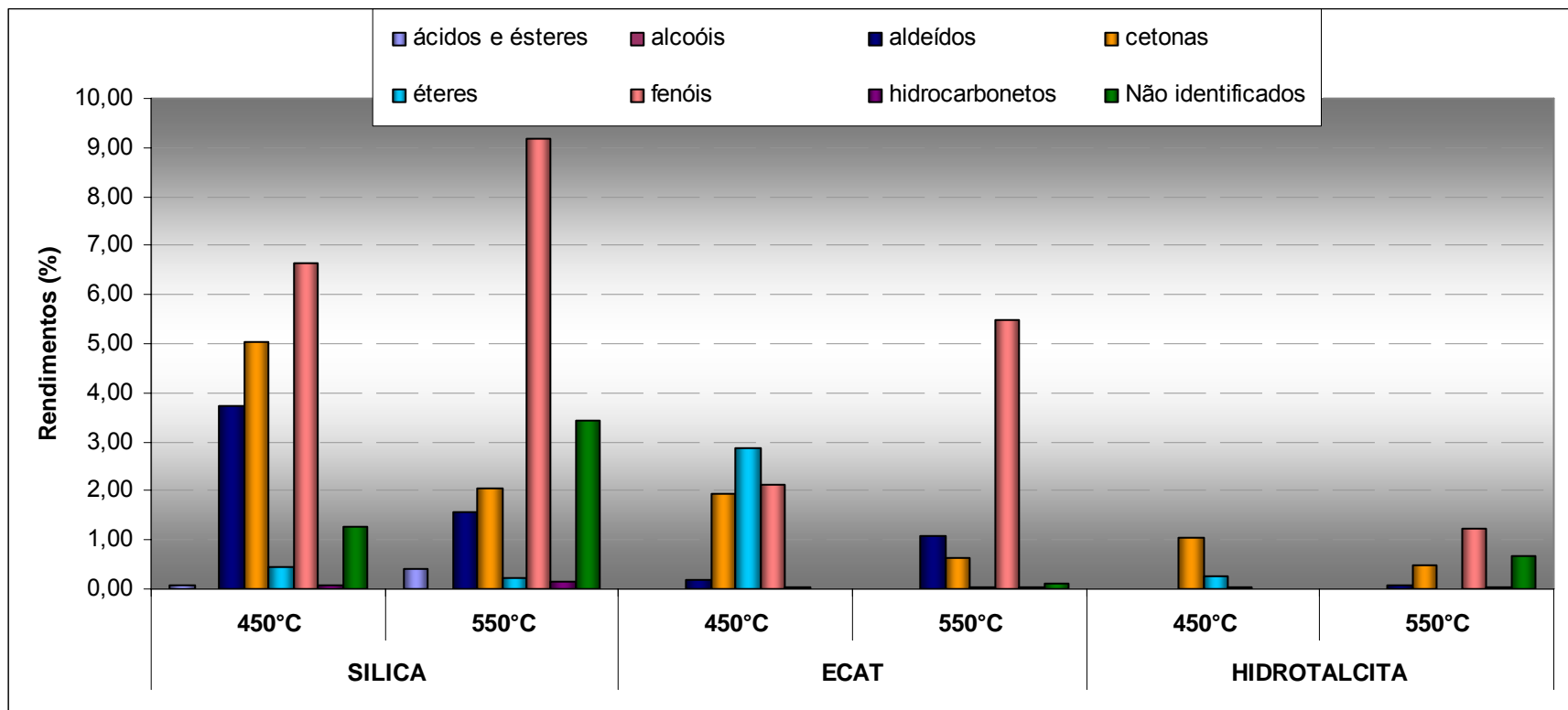


Figura 3.16 – Rendimentos dos compostos identificados nos bio-óleos.

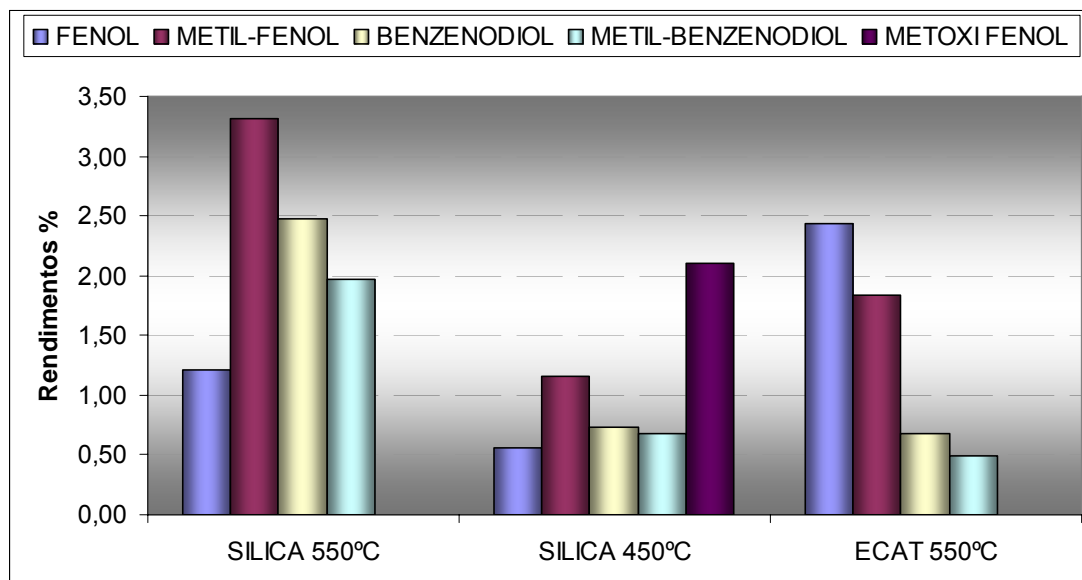


Figura 3.17 – Rendimentos dos compostos fenólicos.

As cetonas foram identificadas em quantidade significativa no bio-óleo nos testes com hidrotalcita a 450°C. As ciclopentanonas alquiladas representaram 70% das áreas dos picos identificados para esta condição. A produção de cetonas a partir de ácidos carboxílicos sobre catalisadores básicos foi reportada por STEFANIDIS et al. (2011b). Porém, foram nos testes com sílica que se obtiveram os maiores rendimentos. O aumento de temperatura provocou diminuição das cetonas com todos os materiais estudados, tanto na fase aquosa quanto na fase orgânica. Os aldeídos foram observados em maior concentração nos testes com sílica, sendo o furfural o composto encontrado em maior abundância com este material. Nas fases orgânicas, não foram identificados aldeídos para o Ecat e hidrotalcita. Os aldeídos, segundo DIEBOLD (2000), tomam parte de muitas reações para envelhecimento do bio-óleo depois de estocado. Em relação aos éteres, foram identificados nas fases orgânicas, compostos como benzofuranos e metóxi benzenos. Nas respectivas fases aquosas não foram encontrados éteres. Já nos testes com Ecat e hidrotalcita a 450°C, onde foram obtidos efluentes com apenas uma fase, foram encontrados éteres de menor peso molecular, sendo o dimetil furano o composto em maior concentração.

Apesar de ter sido verificada acidez em diversos efluentes através do método de titulação com KOH, não foram identificados ácidos em quantidades significativas através da técnica de CG. Apenas nos testes com sílica, tanto nas fases aquosas quanto nas orgânicas, foram encontrados ácidos com alguma relevância em termos quantitativos, como o ácido benzóico e o ácido propanóico. A acidez encontrada pode ser explicada pela presença de ácidos carboxílicos de peso molecular elevado que não são detectáveis por CG. OASMAA e

MEIER (2005) citaram o uso do HPLC como alternativa para identificação destes compostos. Outra hipótese, considerando apenas as fases aquosas, seria os ácidos não terem sido extraídos pelo diclorometano. Isto explicaria a ausência do ácido acético nos cromatogramas, pois este, dentre os ácidos comumente encontrados no bio-óleo, tanto proveniente de pirólise térmica quanto pirólise catalítica, é o que se apresenta em maior quantidade.

Açúcares de alto peso molecular não são voláteis o suficiente para serem detectados por CG-EM, sendo mais apropriado o uso do HPLC. Apenas o levoglucosan, um monossacarídeo formado a partir da celulose, pode ser detectado por CG, sendo sua presença na fase aquosa comumente relatada em estudos de pirólise rápida de biomassa (HUBER; IBORRA; CORMA, 2006). Estudos de pirólise catalítica indicaram que o uso de zeólitas provocou a degradação do levoglucosan, reduzindo seus rendimentos em relação à pirólise térmica (OLAZAR et al., 2000, FABBRI; TORRI; BARAVELLI, 2007), porém no presente estudo o levoglucosan não foi encontrado. Uma hipótese, é que em função dos altos tempos de residência praticados pelo regime de pirólise intermediária, os açúcares tenham sido totalmente degradados a dióxido de carbono, aldeídos, cetonas e furanos (STEFANIDIS et al., 2011a).

Os hidrocarbonetos foram encontrados apenas nas fases orgânicas e em concentrações significativamente maior nos testes com Ecat e hidrotalcita. Apenas compostos aromáticos e poliaromáticos foram encontrados. Nos testes com Ecat foram identificados alquil benzenos e em maior quantidade derivados de naftaleno. Já nos testes com hidrotalcita, as frações ficaram igualmente distribuídas entre alquil benzenos, alquil naftalenos e indenos. A produção de aromáticos e poliaromáticos utilizando tanto catalisadores ácidos quanto básicos foram comprovadas por diversos autores (WILLIANS; NUGRANAD, 2000, ALMEIDA, 2008, NOKKOSMAKI et al. 2000). Apesar de representarem em torno de 20% da fase orgânica, a Figura 3.17 mostra que os rendimentos de hidrocarbonetos produzidos foram muito baixos (<1%). LAPPAS et al. (2002) também obtiveram baixos rendimentos de hidrocarbonetos, utilizando reator similar e catalisador de FCC. O uso de ZSM-5 na pirólise catalítica tem mostrado uma melhor seletividade para hidrocarbonetos aromáticos, porém em sistemas reacionais diferentes, como demonstrado por OLAZAR et al. (2000), ZHANG et al. (2009) e WILLIANS e NUGRANAD (2000). Estudos de melhoramento de bio-óleo utilizando duas etapas, ou seja, produção de bio-óleo a partir de pirólise térmica e posterior conversão sobre ZSM-5 também apresentaram rendimentos maiores de compostos aromáticos (ADJAYE; BAKHSHI, 1994, SHARMA; BAKHSHI, 1991). A maior severidade da pirólise intermediária em termos de tempo de residência pode levar a uma maior conversão dos

hidrocarbonetos em gases não condensáveis. A polimerização dos compostos aromáticos formados e consequente formação de coque também pode ser um fator relevante.

4 CONCLUSÕES

Quanto à adequação da unidade piloto de FCC:

Em relação à fase de adaptação da unidade CC-2, conclui-se que a partir das observações feitas nos testes de condicionamento e de aceitação da unidade, foi comprovada a viabilidade do uso de uma planta piloto de FCC para realização de testes de pirólise de biomassa.

Quanto aos rendimentos:

- Os rendimentos obtidos de gás, líquido e coque foram diferentes do que é encontrado na literatura para processo de pirólise rápida e se assemelham ao processo de pirólise intermediária. Esta diferença se deu principalmente pelo tempo de residência dos vapores de pirólise no reator, que foi em geral dez vezes maior do que é praticado na pirólise rápida.
- Em se tratando de um processo de pirólise intermediária, pode-se concluir com base nos dados obtidos, que em relação aos incrementos na temperatura de reação, foi observado o mesmo comportamento que é descrito para a pirólise rápida, gerando aumento no rendimento de gás e líquido, com diminuição no rendimento de coque para os três materiais testados.
- Em função de sua atividade e a maior área superficial, o uso de catalisadores ácido e básico gerou aumento no rendimento de coque e diminuição no rendimento de líquido, quando comparado com a sílica. A classificação dos rendimentos em ordem decrescente para os três materiais foram: Sílica>Ecat>HTC, para o rendimento de líquido e HTC>Ecat>Sílica para o rendimento de coque.
- Os rendimentos de gás foram próximos apesar de a sílica apresentar área superficial mais baixa do que o Ecat e a hidrotalcita. Esse resultado é um indicativo de que o efeito do tempo de residência na produção de gases não condensáveis na pirólise

intermediária é preponderante em relação às reações secundárias nas superfícies dos sólidos para produção dos mesmos.

- Com base na composição dos gases de pirólise, conclui-se que o catalisador básico (hidrotalcita) favoreceu reações de descarboxilação enquanto que o catalisador ácido (Ecat) e a sílica favoreceram reações de descarbonilação. A desoxigenação via produção de CO₂ é mais atrativa, pois apenas um átomo de carbono é necessário para remoção de dois átomos de oxigênio.

Quanto às características físico-químicas e composição elementar dos bio-óleos:

- O elevado tempo de residência praticado nos testes de pirólise intermediária acentuou as reações secundárias dos produtos de pirólise na fase vapor do reator, gerando forte desidratação e quebras dos compostos de maior peso molecular. O elevado teor de água provocou a separação dos bio-óleos em duas fases, uma rica em água (aquosa) e outra orgânica.
- Em condições de pirólise intermediária, o uso de Ecat e hidrotalcita acentuou as reações secundárias reduzindo o rendimento dos compostos orgânicos. Além da questão das reações na fase vapor, o rendimento de coque também foi um fator importante para esta redução. Em termos de rendimentos de compostos orgânicos a sílica foi o material mais adequado.

Quanto à extensão da desoxigenação:

- O Ecat foi o catalisador que promoveu maior taxa de desoxigenação, seguido da hidrotalcita e depois da sílica. A temperatura de 450°C mostrou menores taxas de desoxigenação para os materiais utilizados.
- O Ecat foi o que apresentou maior desoxigenação via desidratação dentre os materiais testados, fato reportado na literatura para os catalisadores ácidos. A remoção do oxigênio sob forma de água é a menos recomendada, pois gera compostos orgânicos com menor teor de hidrogênio, ou seja, com menor conteúdo energético. Os testes à

temperatura de 550°C apresentaram menor tendência para desidratação para os três materiais utilizados.

- A fim de se obter um bio-óleo com menor concentração de oxigênio, o processo de pirólise de biomassa deve trabalhar em condições operacionais onde se minimize a formação de água e coque. No caso do presente estudo, o uso da sílica a temperatura de 550°C foi o mais indicado.

Quanto à composição química do bio-óleo:

- A condição de pirólise intermediária associada ao catalisador Ecat e a sílica apontaram para a produção de bio-óleos com perfil fenólico. O catalisador hidrotalcita não apresentou rendimentos significativos para nenhuma família de compostos.
- Dentre os materiais estudados, a sílica foi a que obteve melhores rendimentos em relação aos fenóis, principalmente a temperatura de 550°C, sendo estes superiores ao encontrado na literatura.
- Analisando as composições dos bio-óleos sob a ótica da produção de biocombustíveis, nenhum dos materiais estudados proporcionou a geração de rendimentos consideráveis de hidrocarbonetos.

4.1 Considerações finais

De forma geral, conclui-se que maiores tempos de residência na pirólise de biomassa foram determinantes no perfil de rendimentos e composição químicas do bio-óleo, os quais se apresentaram bem distintos em relação aos encontrados na literatura para a pirólise rápida. Neste estudo também foi mostrado que as diferenças de composição química e características texturais entre um catalisador ácido, um básico e uma sílica influenciaram claramente os rendimentos dos produtos de pirólise, além da composição química e aspecto do bio-óleo.

Os testes a temperaturas de 550°C se mostraram mais eficientes no que diz respeito a rendimentos dos produtos, taxa de desoxigenação e qualidade do bio-óleo.

Dentre os materiais estudados a hidrotalcita foi o que obteve resultados menos satisfatórios, produzindo baixos rendimentos de compostos orgânicos.

A sílica foi o material que obteve melhores resultados em termos de rendimento e qualidade do bio-óleo. Sua menor área superficial e sua característica de inerte se mostraram mais adequados para o processo de pirólise intermediária, onde a contribuição das reações secundárias em fase gasosa é elevada em função do tempo de residência no reator.

5 RECOMENDAÇÕES

Quanto às condições operacionais:

- Realização de testes a temperaturas intermediárias às estudadas, a fim de se obter o ponto de máximo rendimento de bio-óleo.
- Realização de testes a diferentes razões sólido/biomassa (S/B) a fim de se obter sua influência nos rendimentos dos produtos de pirólise.
- Estudos futuros devem ser realizados para se avaliar a influência de diferentes tempos de residência no rendimento e características do bio-óleo. O estudo deve abranger tempos de residência entre a pirólise rápida até próximo aos valores obtidos no presente estudo.

Quanto à matéria-prima e catalisadores:

- Realizar testes com palha de cana e comparar os resultados com os obtidos na pirólise da Lignocel. O uso de uma biomassa que seja representativa da produção agrícola no Brasil é necessário para futuros estudos de viabilidade econômica. Modificações na unidade devem ser previstas para operação com palha de cana, devido ao seu maior teor de cinzas.
- Realizar testes com diferentes granulometrias da biomassa a fim de se avaliar a influência da transferência de calor nos rendimentos dos produtos e características do bio-óleo.
- Estudar catalisadores com diferentes características texturais e atividade aos utilizados neste estudo, como exemplo, ZSM-5 e catalisadores mesoporosos.
- Estudos de desativação do catalisador devem ser realizados. O efeito dos sais presentes na biomassa, mesmo aquelas com baixo teor de cinzas como é o caso da lignocel, devem ser avaliados como forma de prever seu comportamento em longas campanhas numa unidade industrial de pirólise de biomassa.

Quanto à futuras adequações da unidade piloto:

- Mudança da configuração do reator que permita um estudo abrangente de diferentes tempos de residências.
- Mudanças que propiciem o processamento da palha de cana, como por exemplo, aumento do diâmetro da saída de gases do reator.
- Melhora na eficiência na queima de coque e coleta do bio-óleo com objetivo de se aumentar o balanço de massa. Uso de lavador de gases (scrubbers) e um regenerador de maior capacidade devem ser considerados.
- Mudanças no sistema de carga que permitam a medição contínua da vazão de carga.

Em todos os estudos propostos deverão ser realizados planejamentos experimentais, onde seja previsto um número adequado de testes que permita avaliar estatisticamente a influência dos principais parâmetros de processo nas variáveis de resposta, como rendimentos e taxa de desoxigenação.

REFERÊNCIAS

ADJAYE, J.; BAKHSHI, N. Upgrading of a wood-derived oil over various catalysts. *Biomass and Bioenergy*, v. 7, n. 1-6, p. 201-211, 1994.

AHO, A. et al. *Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: Influence of the zeolite structure*. *Fuel*, v. 87, n. 12, p. 2493–2501, 2008.

ALMEIDA, M.B.B. *Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha de cana de açúcar e seu co-processamento com gasóleo em craqueamento catalítico*. 2008. 167f. Tese (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM 7544: Standard Specification for Pyrolysis Liquid Biofuel*. West Conshohocken, 2009. 7 p

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM 7579: Standard Test Method for Pyrolysis Solids Content in Pyrolysis Liquids by Filtration of Solids in Methanol*. West Conshohocken, 2009. 4 p

APERGIS, A.; PAYNE, J.E. *Renewable energy consumption and economic growth: Evidence from a panel of OECD countries*. *Energy Policy*, v. 38, n. 1, p. 656-660, 2010.

ATUXTA, A. et al. Kinetic description of the catalytic pyrolysis of biomass in a conical spouted bed reactor. *Energy and Fuels*, v. 19, n. 3, p. 765-774, 2005.

BOUCHER, M.E. et al. *Bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark as a liquid fuel for gas turbines. Part II: Stability and ageing of bio-oil and its blends with methanol and a pyrolytic aqueous phase*. *Biomass and Bioenergy*, v.19, n.5, p. 351-361, 2000.

BRIDGWATER, A.V. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.51, n.1-2, p. 3-22, 1999.

BRIDGWATER, A.V.; MEIER, D.; RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry*, v. 30, n. 12, p. 1479-1493, 1999.

BRIDGWATER, A.V.; PEACOCKE, G.V.C. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 4, n. 1, p. 1-73, 2000.

BRIDGWATER, A.V. Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass. *Chemical Engineering Journal*, v. 91, n. 2-3, p. 87-102, 2003.

BRIDGWATER, A.V.; CZERNIK, S. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy and Fuels*, v. 18, n. 2, p. 590-598, 2004.

BRIDGWATER, A.V. "Biomass Pyrolysis – an overview prepared by task 34". In: TUSTIN, J., *IEA Bioenergy Annual Report 2006*, www.ieabioenergy.com, 2007.

BRIDGWATER, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Energy*, [s.n], p. 1-27, 2011.

CHERUBINI, F. The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Conversion and Management*, v.51, n.7, p. 1412-1421, 2010.

CHERUBINI, F.; STROMMAN, A. Principles of Biorefining. In: ASHOK et al. *Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes*. [S.l.: s.n., 2011]. Cap.1, p. 1-22.

CHIARAMONTI, D.; OASMAA, A.; SOLANTAUSTA, Y. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 11, n. 6, p. 1056-1086, 2007.

CZERNIK, S.; FRENCH, R.; FEIK, C. Hydrogen by catalytic steam reforming of liquid byproducts from biomass thermoconversion processes. *Ind Eng Chem Res*, v. 44, n. 4, p. 4209–4215, 2002.

CZERNIK, S.; EVANS, R.; FRENCH, R. Hydrogen from biomass-production by steam reforming of biomass pyrolysis oil. *Catalysis Today*, v. 129, n. 3-4, p. 265–268, 2007.

CZERNIK, S.; FRENCH, R. Catalytic Pyrolysis of Biomass for Biofuels Production. *Fuel Processing Technology*, v. 91, n. 1, p. 25-32, 2010.

DAI, J.; GRACE, J.R. A model for biomass screw feeding. *Powder Technology*, v.186, p. 40-55, 2008.

DEMIRBAS, A. The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis. *Fuel Processing Technology*, v.88, p. 591-597, 2007.

DEMIRBAS, A. Biorefineries: Current activities and future developments. *Energy Conversion and Management*, v. 50, n. 11, p 2782–2801, 2009.

DIEBOLD, J.P. A Review of the Chemical and Physical Mechanisms of the Storage Stability of Fast Pyrolysis Bio Oils. Golden (E.U.): National Renewable Energy Laboratory, 2000. 59 p. Relatório Técnico.

ELLIOT, D.C. Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils. *Energy & Fuels*, v. 21, n. 3, p. 1792-1815, 2007.

EMPYRO PROJECT. Apresenta escopo e notícias sobre projeto para construção de unidade de pirólise na Holanda. Disponível em: <<http://www.empyroproject.eu/>>. Acesso em: 05 mai. 2010.

ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. *International Energy Outlook 2009*. Disponível em: <<http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/world.html>>. Acesso em: mar. 2010.

ENSYN TECHNOLOGIES, INC. FREEL, B.A.; GRAHAM, R.G. *Method and apparatus for a circulating bed transport fast pyrolysis reactor system*. US n. 5.792.340. 7 abr. 1995, 11 ago. 1998.

FABBRI, D.; TORRI, C.; BAVARELLI, V. Effect of zeolites and nanopowder metal oxides on the distribution of chiral anhydrosugars evolved from pyrolysis of cellulose: An analytical study. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, v. 80, n. 1, p. 24-29, 2007.

FISK, C. et al. Novel approaches to catalytic upgrading of bio-oil. In: ASABE meeting, 2006, Oregon, p 1-10.

GIANNETTO, G. *Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales*. 1 ed. Caracas: Ed. EdiT, 1990. 170 p.

GARCIA-PEREZ, M. et al. Characterization of Bio-oils in Chemical Families. *Biomass and Bioenergy*, v. 31 n. 4, p. 222-242, 2007.

HEO, H. et al. Bio-oil production from fast pyrolysis of waste furniture sawdust in a fluidized bed. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 1, p. 91-96, 2010.

HUBER, G. W.; IBORRA, S; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. *Chemicals Reviews*, v. 106, n.9, p. 4044-4098, 2006.

HUBER, G. et al. Renewable chemical commodity feedstocks from integrated catalytic processing of pyrolysis Oils. *Science*, v. 330, [s.n.], p. 1222-1227, 2010.

IKURA, M.; STANCIULESCU, M.; HOGAN, E. Emulsification of pyrolysis derived bio-oil in diesel fuel. *Biomass and Bioenergy*, v. 24, n. 3, p. 221 - 232, 2003.

INSTITUTO DO HOMEM E MEIO AMBIENTE DA AMAZÔNIA. *Atividade madeira na Amazônia brasileira: produção, receita e mercados*. Belém, 2010. 32 p. Relatório Técnico.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. *Bioenergy Project Development & Biomass Supply*. Paris, 2007. 66 p. Relatório Técnico.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. *Sustainable Production of Second Generation Biofuels: Potential and perspectives in major economies and developing countries*. Paris, 2010. 221 p. Relatório Técnico.

LAPPAS, A. A. et al. Biomass pyrolysis in a circulating fluid bed reactor for the production of fuels and chemicals. *Fuel*, v. 81, n. 16, p. 2087–2095, 2002.

LAPPAS, A. A. et al. *Design, construction, and operation of a transported fluid bed process development unit for biomass fast pyrolysis: effect of pyrolysis temperature. Ind. Eng. Chem. Res*, v. 47, n. 3, p. 742-747, 2008.

LORA, E.S.; ANDRADE, R.V. Biomass as energy source in Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 13, n. 4, p. 777-788, 2009.

MCKENDRY, P. *Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. Bioresource Technology*, v.83, n. 1, p. 37-46, 2002a.

MCKENDRY, P. *Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. Bioresource Technology*, v. 83, n.1, p. 47-54, 2002b.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U.; STEELE, P. H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*, v.20, n.3, p. 848-889, 2006.

NEVES, D. et al. Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 7, n. 5, p. 1-20, 2011.

NIGAM, P.S.; SINGH, A. Production of liquid biofuels from renewable resources. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 37, n. 1, p. 52-68.

NOKKOSMÄKI, M.I. et al. Catalytic conversion of biomass pyrolysis vapours with zinc oxide. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, n. 55, n. 1, p. 119-131, 2000.

OASMAA, A.; CZERNIK, S. Fuel Oil Quality of Biomass Pyrolysis Oils: State of the Art for the End Users. *Energy & Fuel*, v. 88, n. 10, p. 914-921, 1999.

OASMAA, A. et al. Physical characterization of biomass-based pyrolysis liquids: Application of standard fuel oil analyses. Espoo (FIN): Technical Research Centre of Finland (VTT), 1997. 87 p. Relatório Técnico.

OASMAA, A.; PEACOCKE, C. A guide to physical property characterisation of biomass-derived fast pyrolysis liquids. Espoo (FIN): Technical Research Centre of Finland (VTT), 2001. 63 p. Relatório Técnico.

OASMAA, A.; KUOPPALA, E.; SOLANTAUSTA, Y. *Fast Pyrolysis of Forestry Residue 2: Physicochemical Composition of Product Liquid*. *Energy & Fuels*, v. 17, n. 1, p. 433-443, 2003.

OASMAA, A.; KUOPPALA, E. *Fast pyrolysis of forestry residue 3: Storage stability of liquid fuel*. *Energy and Fuels*, v.17, n.4, p. 1075-1084, 2003.

OASMAA, A. et al. Norms and Standards for Pyrolysis Liquids. End-User Requirements and Specifications. *Energy and Fuels*, v.19, n. 5, p. 2155-2163, 2005.

OASMAA, A.; MEIER D. *Norms and Standards for Fast Pyrolysis Liquids 1. Round Robin Test*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 73, n. 2, p. 323-334, 2005.

OASMAA, A. et al. Fast Pyrolysis Bio-Oils from Wood and Agricultural Residues. *Energy and Fuels*, v. 24, n.2, p. 1380-1388, 2010.

OASMAA, A.; ELLIOT D.; MÜLLER S. Quality Control in Fast Pyrolysis Bio-Oil Production and Use. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 28, n. 3, p. 404-409, 2009.

OLAZAR, M. et al. Pyrolysis of sawdust in a conical spouted-bed reactor with a HZSM-5 catalyst. *AIChE Journal*, v. 46, n. 5, p. 125-133, 2000.

ONAY, O.; KOÇKAR, M. Pyrolysis of rapeseed in a free fall reactor for production of bio-oil. *Fuel*, v. 85, n.12-13, p. 1921-1928, 2006.

OVEREND, R. P. Thermochemical Conversion of Biomass. In: *Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)*, [S.I : s.n.], não paginado, 2004.

PARK, J. P. et al. Catalytic cracking for improvement of bio oil quality. *Catalysis Surveys from Asia*, [s.n.], p. 1-20, 2011.

PROGRAMA DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O DESENVOLVIMENTO. *Biomass power generation: Sugar cane bagasse and trash*. Piracicaba, 2005. 217 p. Relatório Técnico.

PUTÜN, E. *Catalytic pyrolysis of biomass: Effects of pyrolysis temperature, sweeping gas flow rate and MgO catalyst*. *Energy*, v.35, n.7, p. 2761-2766, 2010.

QI, Z. et al. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Conversion and Management*, v. 48, n. 1, p. 87-92, 2007.

QIANG, L.; WEN-ZHI, L.; XI-FENG, Z. Overview of fuel properties of biomass fast pyrolysis oils. *Energy Conversion and Management*, v. 50, n. 5, p. 1376-1383, 2009.

RAVEENDRAN, K. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. *Fuel*, v. 74, n. 12, p. 1812-1822, 1995.

RICHARD, N.; THUNMAN H. General equations for biomass properties. [S.l.: s.n., 2002]. 33 p. Disponível em: <http://www.unece.lsu.edu/biofuels/documents/2003-2006/1b_002.pdf>. Acesso em: mar. 2011.

RINGER, M; PUTSCHE, V; SCAHILL, J. *Large Scale Pyrolysis Oil Production: A Technology Assessment and Economic Analysis*. Golden (E.U): National Renewable Energy Laboratory, 2006. 93 p. Relatório Técnico.

ROSAS, O.R. et al. Medida de densidade de sítios ácidos de catalisadores de craqueamento catalítico de equilíbrio utilizando dessorção de n-propilamina. In: 11º Congresso Brasileiro de Catálise e 1º Congresso de Catálise no Mercosul, 2001, Bento Gonçalves, p 1-4.

SAMOLADA, M. C.; PAPAFOUCA, A.; VASALOS, A. Catalyst Evaluation for Catalytic Biomass Pyrolysis. *Energy & Fuels*, v. 14, n. 6, p. 1161-1167, 2000.

SHARMA, R.; BAKHSHI, N. Upgrading of wood-derived bio-oil over HZSM-5. *Bioresource Technology*, v. 35, n.1, p. 57-66, 1991.

SIPILÄ, K. et al. Characterization of Biomass-Based Flash Pyrolysis Oils. *Biomass and Bioenergy*, v.14, n.2, p 103-113, 1998.

STEFANIDIS, S.D. et al. Catalytic upgrading of lignocellulosic biomass pyrolysis vapours: Effect of hydrothermal pre-treatment of biomass. *Catalysis today*, v.167, p. 37-45, 2011a.

STEFANIDIS, S.D. et al. In-situ upgrading of biomass pyrolysis vapors: Catalyst screening on a fixed bed reactor. *Bioresource Technology*, v. 102, [s.n.], p. 8261-8267, 2011b.

TANABE, K. Solid acids and bases: their catalytic properties. 1.ed. Toquio: Ed. Kodansha Scientific Books, 1970. 175 p.

THAMBUAJ, R. Fast Pyrolysis of Biomass for Green Power Generation. In: FIRST WORLD CONFERENCE AND EXHIBITION ON BIOMASS FOR ENERGY AND INDUSTRY, 2000, Sevilha, não paginado.

UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE (UNFCCC). Apresenta informações sobre as mudanças climáticas no mundo. Disponível em <http://unfccc.int/kyoto_protocol/items/2830.php>. Acesso em: mai. 2010.

WILLIAMS, P. T.; HORNE, P. A. The influence of catalyst type on the composition of upgraded biomass pyrolysis oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, n. 31, p. 39-61, 1995.

WILLIAMS, P. T.; NUGRANAD, N. Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks. *Energy*, v. 25, n.6, p. 493–513, 2000.

VENDERBOSCH, R.H et al. Stabilization of biomass-derived pyrolysis oils. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 85, n. 5, p. 674-686, 2010.

VENDERBOSCH, R.H.; PRINS, W. *Review: Fast Pyrolysis Technology Development. Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v.4, n. 2, p. 178-208, 2010.

VITOLLO, S. et al. Catalytic upgrading of pyrolytic oils to fuel over different zeolites. *Fuel*, v. 78, n. 10, p.1147-1159, 1999.

YANIK, J. et al. Fast Pyrolysis of Agricultural Wastes: Characterization of Pyrolysis Products. *Fuel Processing Technology*, v. 88, n. 10, p. 942-947, 2007.

ZHANG, H. et al. Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 3, p. 1428–1434, 2009.

ZHANG, L.; XU, C.; CHAMPAGNE, P. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. *Energy Conversion and Management*, v. 51, n. 5, p. 969-982, 2010.