

PIRÓLISE RÁPIDA EM LEITO FLUIDIZADO: UMA OPÇÃO PARA TRANSFORMAR BIOMASSA EM ENERGIA LIMPA

► Resumo

Uma inovadora tecnologia de pirólise rápida em reator de leito fluidizado borbulhante está em fase de desenvolvimento por um grupo de engenheiros da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). O objetivo da pesquisa é otimizar uma planta piloto com capacidade nominal de 200kg por hora de biomassa seca para a produção de bio-óleo a partir de resíduos agro-industriais (bagaço, casca, serragem, etc). A planta piloto foi construída e é operada pelos técnicos da Unicamp nas instalações do Centro de Tecnologia Copersucar (CTC), em Piracicaba. O bio-óleo tem várias aplicações como combustível e matéria-prima. O carvão em pó ou finos de carvão tem hoje uma grande aplicação na mineração para pelletização de minério de ferro. Apresentam-se aspectos relacionados com a tecnologia de leito fluidizado para pirólise rápida de biomassa. Mostram-se ainda características de qualidade e a porcentagem elutriados dos finos de carvão para diferentes condições de operação da planta, visando o trabalho estável do reator.

Palavras-chave: pirólise, biomassa, fluidização, bio-óleo, carvão

► Summary

An innovative fast pyrolysis technology based on bubbling fluidized bed reactor has been developed by State University of Campinas (UNICAMP) engineers. The research aim is the pilot plant optimization with 200 kg/h dry biomass feed capacity using agro. Industrial residues (bagase, husk, sawmill, etc) as raw material. The pilot plant was built and is operated by Unicamp experts at CTC, Piracicaba. Bio-oil is the main output and its applications are as bio-full and chemical. The powder charcoal can be used to produce iron ore pellets. The main aspects related to the fluidized bed technology to biomass fast pyrolysis are presented here. Quality characteristics and yields of charcoal are also reported to be useful in modeling the stable operation of the reactor.

■ Introdução

No decorrer da história, o uso da biomassa tem variado consideravelmente sob a influência de dois fatores principais: a densidade demográfica e a disponibilidade de recursos. Uma vez que a produção fotossintética anual de biomassa é cerca de oito vezes maior que a energia total usada no mundo e que esta energia pode ser produzida e usada de forma ambientalmente sustentável, não resta dúvida de que esta fonte potencial de energia armazenada deve ser cuidadosamente levada em consideração em qualquer discussão sobre o fornecimento de energia nos dias atuais e no futuro.

Até finais do século XVIII e início do XIX, o carvão mine-

ral e a lenha foram as principais matérias-primas utilizadas pelo homem para a obtenção de energia e produtos químicos. Porém, por volta do ano de 1930, esta situação mudou devido ao desenvolvimento da indústria petroquímica. As crises de petróleo da década de 70 evidenciaram a forte dependência mundial deste produto fóssil. A partir destas crises, iniciaram-se grandes esforços, não só para desenvolver tecnologias de produção de energia a partir da biomassa, como também para a obtenção de outros subprodutos da indústria química e que até hoje são produzidos basicamente a partir do petróleo (Hall, 1991).

*JM Mesa¹,
JD Rocha², E Olivares²,
LA Barboza¹, LE Brossard³,
LE Brossard Junior²*

¹ UNICAMP / FEAGRI
Faculdade de Engenharia
Agrícola

² UNICAMP / NIPE
Núcleo Interdisciplinar de
Planejamento Energético

³ Universidade de Oriente Sede
Mella
Facultad de Ingenieria Química

1, 2 Cidade Universitária
"Zeferino Vaz"
CP 6011
CEP 13084-971. Campinas. SP

3 ave: Las Américas, s/n
Ampliación de Terraza,
Santiago de Cuba
CP 90 600. Cuba

A biomassa lignocelulósica é uma mistura complexa de polímeros naturais de carboidratos conhecidos como celulose, hemicelulose, além de lignina e pequenas quantidades de outras substâncias, como extrativos e cinzas.

A composição da biomassa apresenta um papel importante na distribuição dos produtos de pirólise. Cada material exibe uma característica particular quando é pirolisado devido à proporção dos componentes que os constituem.

Os principais métodos de conversão termoquímica da biomassa são: a pirólise, a liquefação, a gaseificação e a combustão. A liquefação direta da biomassa é um tipo de hidrogenação na qual a matéria orgânica é misturada com um solvente em presença de um catalisador em alta pressão e temperatura moderada, obtendo-se um produto líquido. A gaseificação é o processo de termoconversão no qual a biomassa sólida se converte em um gás por meio da oxidação parcial a elevada temperatura.

A combustão acontece através de um conjunto de reações de radicais livres mediante as quais o carbono e o hidrogênio no combustível reagem com o oxigênio formando CO₂, água e liberando calor útil. A pirólise se caracteriza pela degradação térmica do combustível sólido a qual pode ser realizada em ausência completa do agente oxidante ou em uma quantidade tal que a gaseificação não ocorra extensivamente.

A gaseificação, a pirólise e a carbonização, esta última conhecida como pirólise lenta, podem ser consideradas variações de um mesmo processo, conforme mostrado na Tabela 1. O reator químico é o elemento principal nos processos químicos aplicados. Por isso, é importante o conhecimento de aspectos relativos a cinética química, termodinâmica, mecânica dos fluidos, transferência de calor e massa.

A escolha da tecnologia de leito fluidizado é devido a sua versatilidade e custos atrativos de implantação (Bridgwater, 2001). Alguns tipos de reatores já são testados no mundo para realizar a pirólise rápida de biomassa, assim podemos relacionar: O reator de leito fluidizado borbulhante da empresa *Wellman*, na Inglaterra, tem capacidade de alimentação de 250kg/h de biomassa. Com a mesma tecnologia, também existem os reatores de 75kg/h e 400kg/h (em construção) da

empresa *Dynamotive* e o de 20kg/h da empresa RTI, ambas no Canadá. Vários reatores de leito transportado com capacidade de até 3.300kg/h pertencentes à empresa americana *Red Arrow*, um de capacidade de 650kg/h na empresa ENEL na Itália, e o outro de 20kg/h no instituto VTT na Finlândia, todos fornecidos pela empresa canadense *Ensyn*. Um reator de leito circulante com capacidade de 10kg/h de biomassa está operando na fundação CRES da Grécia. Um reator experimental de leito rotativo no instituto BTG na Holanda com capacidade de 250kg/h e um outro de 2.000kg/h de capacidade ainda em fase de projeto. Dois reatores de pirólise ablativa, um no NREL, laboratório do governo dos Estados Unidos, e o outro na Universidade de Aston na Inglaterra, ambos com capacidade de 20kg/h de alimentação de biomassa. Um sistema de pirólise a vácuo de 3.500kg/h de capacidade pertencente à empresa *Pyrovac* no Canadá (Rocha, 2002).

O reator de leito fluidizado desenvolvido pelos pesquisadores da UNICAMP nas instalações do Centro de Tecnologia Copersucar (CTC), em Piracicaba, é o primeiro reator de pirólise rápida de biomassa no Brasil para produzir bio-óleo. Neste trabalho, mostram-se detalhes dessa tecnologia, assim como as características de qualidade dos produtos da pirólise.

Detalhes sobre a tecnologia de leito fluidizado da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)

A instalação experimental em escala piloto está baseada na tecnologia de leito fluidizado. As principais partes da planta são: um reator do tipo de leito fluidizado, uma primeira bateria de ciclones (2 ciclones) de eficiência média que separam os finos de carvão até uma determinada classe de tamanhos (ponto A), uma segunda bateria de ciclones (1 ciclone) de alta eficiência para separar partículas de carvão de menor tamanho (ponto B), um sistema de recuperação de bio-óleo e um sistema de alimentação de biomassa, conforme mostrado no esquema da Figura 1.

O reator está configurado basicamente para uma capacidade nominal em torno de 280 kW_{th} e utiliza durante sua operação um leito de material inerte. O reator é de secção transversal cilíndrica e está construído em aço carbono com diâmetro interno de

Tabela 1. Rendimentos dos produtos típicos obtidos por diferentes formas de pirólise de madeira (base seca) (Bridgwater, 2001).

		Líquido	Carvão	Gás
Pirólise rápida	Temperaturas moderadas (450 -550°C), curtos tempos de residência dos vapores e biomassa com baixa granulometria	75%	12%	13%
Carbonização	Baixas temperaturas (400-450 °C), curtos tempos de residência (pode ser de horas ou dias), partículas grandes	30%	35%	35%
Gaseificação	Alta temperatura (900°C), longos tempos de residência	5%	10%	85%

417mm, revestido internamente com isolamento térmico refratário de 88mm de espessura. Sua capacidade nominal de alimentação é de 200kg.h⁻¹ de biomassa polidispersa e possui uma placa de distribuição de ar por onde o ar de fluidização entra no leito.

O sistema de alimentação está composto por uma esteira transportadora, um silo de secção quadrada e uma rosca sem fim. A biomassa é alimentada à rosca através de um dosador rotativo de velocidade variável. A Figura 1(a) mostra um esquema do reator com a localização das tomadas de pressão estática, temperatura e concentração ao longo da altura do reator e a Figura 2(b) mostra uma vista em detalhes da planta. É utilizado um sistema de aquisição de dados computacional que registra a temperatura em quatorze pontos em tempo real. São medidos também valores de pressão estática ao longo da altura do reator com manômetros de tubo em "U". O monitoramento dos dados inclui a retirada de uma amostra de carvão vegetal na seção abaixo do ciclone e de bio-óleo no sistema de recuperação. A amostra de gases pirolíticos é retirada continuamente através de uma linha de gás até a unidade de amostragem que está acoplada ao analisador de monóxido de carbono CO.

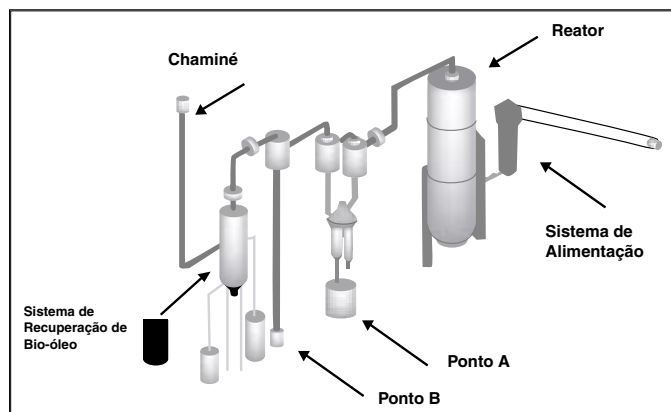


Figura 1. Planta de Pirólise Rápida em Leito Fluidizado

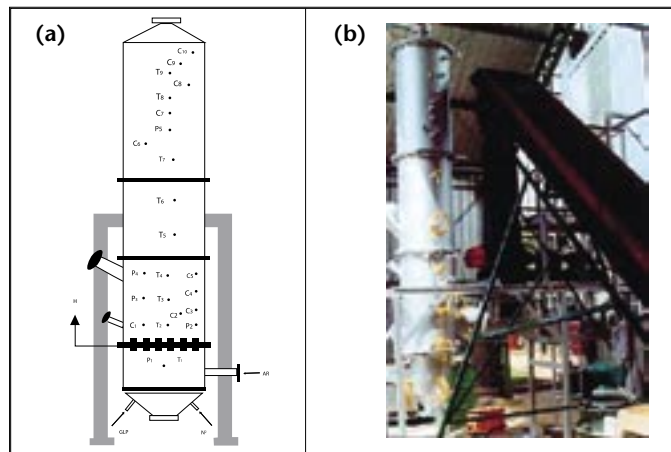


Figura 2. (a) Esquema do reator com a localização das tomadas de pressão estática, temperatura e concentração ao longo da altura do reator, (b): Vista em detalhe da planta.

Procedimento Experimental

O reator é inicialmente aquecido utilizando finos de carvão vegetal oriundos do processo de carbonização da lenha, obtido comercialmente. O processo de pré-aquecimento acontece até que o leito de areia sílica atinja uma temperatura entre 550°C e 600°C. Nestas condições, e encontrando-se a vazão mássica de ar no valor estabelecido segundo o planejamento experimental, alimenta-se a biomassa vegetal. Para realizar a coleta das amostras de carvão vegetal, espera-se que a distribuição de temperaturas ao longo da altura do reator seja aquela correspondente às condições de regime estacionário.

As amostras são colhidas mediante o uso de válvulas de amostragem situadas nos respectivos pontos de amostragem da Figura 1 (pontos A e B). Os recipientes utilizados para a coleta são de vidro e, depois da amostragem, os mesmos contendo as amostras de finos de carvão são hermeticamente fechados. As amostras nos pontos A e B são tomadas simultaneamente. O tempo é medido entre o início e o fim da amostragem para estimar a vazão em massa de carvão vegetal. São tomadas também leituras de pressão estática e de temperatura ao longo do reator.

Considerações para o desenvolvimento da pesquisas

As etapas fundamentais da estratégia para o desenvolvimento de pesquisas relacionadas com a termoconversão de biomassa vegetal em reatores de leito fluidizado desenvolvidas pelos autores apresentam-se a seguir (Figura 3):

A utilização da Estratégia Generalizada visa vincular os parâmetros de operação do reator com a qualidade dos produtos, esta análise é feita em nível de laboratório ou planta piloto. A qualidade dos produtos encontra-se também comprometida com a mudança de escala da tecnologia, sendo necessário que os parâmetros econômicos e financeiros também sejam correlacionados, levando em conta os parâmetros de operação do reator e a capacidade da planta.

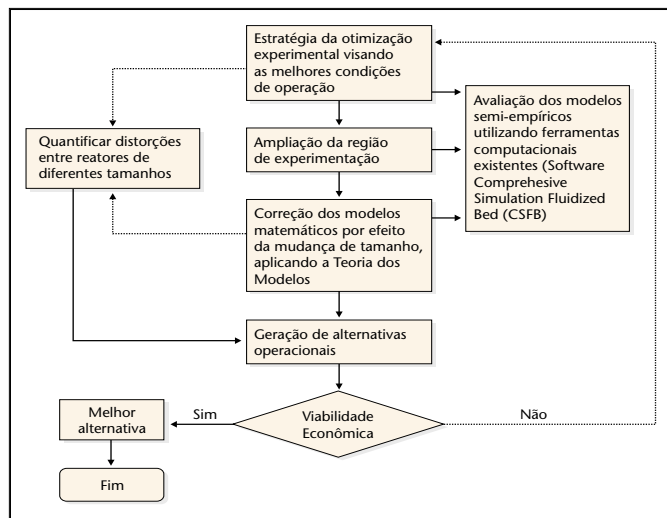


Figura 3. Esquema generalizado para o desenvolvimento de pesquisas relacionadas com a termoconversão de biomassa vegetal.

Características dos produtos

Na figuras 4(a) e 4(b), mostram-se os produtos obtidos (bio-óleo e finos de carvão) a partir do processo de pirólise rápida em leito fluidizado. O bio-óleo é o produto de maior importância devido ao seu alto valor agregado e aplicabilidade.

Bio-óleo, ou líquido pirolítico

O líquido pirolítico é referenciado na literatura técnica com vários nomes, tais como: óleo de pirólise, bio-óleo bruto, bio-combustível, líquidos de madeira, óleo de madeira, líquido condensado da fumaça, destilado da madeira, alcatrão pirolenhoso, ácido pirolenhoso, etc. A composição e rendimento dos líquidos condensados variam segundo a tecnologia utilizada, ou seja, os líquidos condensados a partir da fase gasosa do processo de carbonização apresentam composição e rendimento diferente quando comparado com aqueles obtidos pelo processo de pirólise rápida, a vácuo, etc. O tipo de biomassa utilizada é também uma variável que influencia nas características e rendimentos dos líquidos condensados.

O bio-óleo é uma mistura complexa de compostos orgânicos que, embora tenha natureza química diferente do petróleo, pode ser considerado como petróleo de origem vegetal obtido pelo processo de pirólise rápida de biomassa. O bio-óleo apresenta uma cor marrom e a sua composição elementar é aproximada a da biomassa.

Como fonte de materiais, provavelmente, a mais promissora das aplicações do bio-óleo é como substituinte do fenol petroquímico em resinas fenólicas. A fração fenólica do alcatrão pode substituir o fenol petroquímico na formulação de resinas fenólicas em até 50% em massa.

Na Tabela 2 detalham-se algumas características representativas dos líquidos de pirólise rápida (Bridgwater, 2001).

Finos de Carvão

As amostras de carvão são coletadas mediante o uso de válvulas amostradoras situadas nos respectivos pontos de amostragem (pontos A e B Figura 1). As amostras nos pontos A e B são tomadas no mesmo instante de tempo. Paralelamente, mede-se o tempo entre o início e o fim da amostragem, visando-se estimar a vazão em massa de carvão vegetal. O carvão vegetal em pó tem uso na agricultura e na pelotização de minério de ferro.

As características de qualidade dos produtos dependem dos parâmetros de operação do reator e da natureza do agente de fluidização. O processo de pirólise rápida em reatores de leito fluidizado utilizando ar como agente de fluidização é complexo. Isso é provocado pelas restrições que devem ser cumpridas durante a operação do reator, tais como:

1. A vazão de ar utilizada deve ser tal, que garanta uma adequada fluidização do leito de inertes;
2. A vazão de ar deve corresponder a não mais do que 5 a 15% do ar estequiométrico;

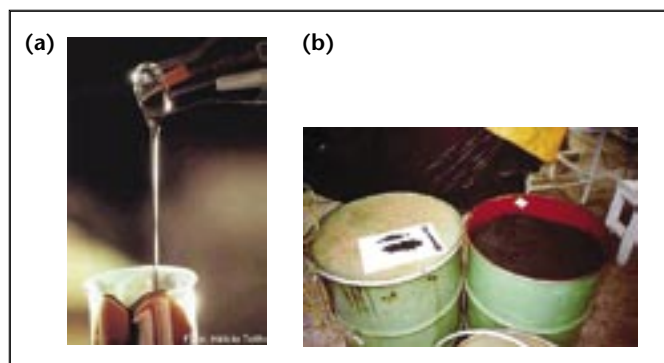


Figura 4. Produtos obtidos durante o processo de pirólise rápida.

Tabela 2. Composição Química representativa de líquidos de pirólise rápida

Componentes (%)	Massa (%)
Água	20-30
Fragmentos de lignina: Lignina pirolítica insolúvel	15-30
Aldeídos: formaldeídos, acetaldeído, hidroxiacetaldeído, glioxal, metilglioxal	10-20
Ácidos carboxílicos: fórmico, acético, propiônico, butírico, pentanóico, hexanóico, glicólico, hidroxiácidos.	10-15
Carboidratos: celobiosan, α -D-levoglucosan, oligosacarídeos, 1,6 anidroglucofuranose	5-10
Fenóis: fenol, cresol, guaiaicol, siringil	2-5
Furfuróis	1-4
Álcoois: metanol, etanol	2-5
Cetonas: acetol (1-hidroxi-2-propanona), ciclopentanonas	1-5

3. Conseguir baixos tempos de residências da fase gasosa dentro do reator, para evitar reações secundárias indesejadas;
4. Conseguir uma adequada distribuição de temperatura ao longo da altura do reator, a qual é uma consequência dos itens anteriores.

Na Tabela 3, apresentam-se os parâmetros de qualidades dos finos de carvão para diferentes condições de operação da planta de pirólise da UNICAMP que se encontra localizado no Centro de Tecnologia Copersucar (Ponto A de amostragem). A temperatura média do leito é de 450°C e a biomassa Capim Elefante (*Penisetum purpurio*).

Tabela 3. Resultados experimentais obtidos na planta piloto de pirólise rápida a uma temperatura média de 450°C para o Capim Elefante

Pae(%)	HL (mm)	V(%)	Cz(%)	CF(%)	PCS(MJ/kg)	C(%)	H(%)	N(%)	O(%)	Rslc(%)	dpA	dpB
7	164	24,3	28,3	47,4	22,4	82,6	3,14	1,50	14,0	9,5	0,1	0,07
9	164	7,0	42,7	50,0	22,0	90,0	2,14	1,76	9,0	11,6	0,1	0,07
7	250	13,4	38,2	48,4	17,5	86,6	3,54	2,36	7,3	8,0	0,1	0,06
9	250	9,0	43,4	52,0	16,8	81,8	2,09	2,50	15,0	9,5	0,1	0,07
8	207	9,0	42,2	50,0	17,3	92,4	2,47	2,51	4,5	15,0	0,1	0,07

Na qual:

- V** é o teor de voláteis na amostra, em % em peso (base seca);
- C_z** é o teor de cinzas na amostra, em % em peso (base seca);
- CF** é o teor de carbono fixo na amostra, em % em peso (base seca);

Parâmetros obtidos pela análise elementar:

(Carbono (C), Hidrogênio (H), Nitrogênio (N) e Oxigênio (O);

- Rslc** Rendimento de carvão seco e livre de cinzas (Ponto A + Ponto B)
- dpA** Diâmetro médio do conglomerado de partículas no Ponto A de amostragem
- dpB** Diâmetro médio do conglomerado de partículas no Ponto B de amostragem
- Pae** Porcentagem de ar em relação ao estequiométrico
- H_L** Altura do leito de material inerte

Uma análise aprofundada dos modelos matemáticos que relacionam as características de qualidade acima mostradas para os finos de carvão, em função da porcentagem de ar em relação ao estequiométrico *Pae* e *H_L* se encontram publicados em Olivares-Gomez, (2002). Nesta primeira etapa, os resultados obtidos visam o trabalho estável do reator.

A segunda etapa do desenvolvimento da tecnologia está relacionada com a separação eficiente do bio-óleo, na qual uma parte importante dos componentes encontra-se em forma de névoas, sendo a sua separação muito difícil.

Os sistemas usados para recuperação devem levar em conta três fenômenos importantes: diminuição de temperatura, coalescência e impacto.

Conclusões

A unidade piloto de leito fluidizado para a pirólise de biomassa da UNICAMP trabalha em regime térmico estável,

porém, as flutuações de pressão durante a operação e a separação eficiente do bio-óleo da fase gasosa ainda não foram completamente resolvidas.

A utilização da Estratégia Generalizada visa a otimização da operação da planta com o menor tempo e recursos assim como estimar a influência do efeito da mudança de tamanho na qualidade dos produtos da pirólise e nos parâmetros econômicos e financeiros.

As operações unitárias relacionadas com a separação do bio-óleo da fase gasosa, o regime de funcionamento do reator e a escala de produção definem a viabilidade econômica do processo.

As condições de operação do reator definem em grande medida as principais características de qualidade e rendimento dos finos de carvão e do bio-óleo.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pelos recursos em bolsas e auxílio a pesquisa, sem os quais seria impossível o desenvolvimento desse trabalho, Processos: 98/15448-5; 01/08152-7.

Referências

- Bridgwater AV. (2001) *Towards the 'bio-refinery' fast pyrolysis of biomass*. *Renewable Energy World*, James James Editores, Londres, vol. 4, No.1, Jan-Fev 2001, p. 66-83.
- Hall DO, *Biomass Energy, Energy Policy-Renewables Series*, pp. 711-737, 1991.
- Olivares-Gomez E. (2002) *Estudo da Pirólise Rápida de Capim-Elfante (Pennisetum purpureum) em Leito Fluidizado Borbulhante Mediante Caracterização dos Finos de Carvão*. Tese de doutorado, FEAGRI/UNICAMP, Campinas, SP.
- Rocha JD, Olivares-Gómez E, Mesa Pérez JM, Cortez LAB, Seye O, Brossard González LE. *The demonstration fast pyrolysis plant to biomass conversion in Brazil*. *Proceedings of the VII World Renewable Energy Congress*, junho/julho de 2002, Colônia, Alemanha, CD-ROM, 5 pág. ISBN 008 0440 79 7.