

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE CATALÍTICA DE PINUS UTILIZANDO ESFERAS DE BOEHMITA RECOBERTAS POR FERRITA DE CÁLCIO

AUTORES:

Gabriela Alves Zorzi^{1*}, Tailane Hauschild¹, Tania Maria Basegio¹, Luís António da Cruz Tarelho², Carlos Pérez Bergmann¹

* 00275651@ufrgs.br

INSTITUIÇÃO:

¹Escola de Engenharia, Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), ²Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro, Portugal

AVALIAÇÃO DOS PRODUTOS DA PIRÓLISE CATALÍTICA DE PINUS UTILIZANDO ESFERAS DE BOEHMITA RECOBERTAS POR FERRITA DE CÁLCIO

Resumo

Este trabalho consistiu na avaliação da influência do catalisador nos produtos de pirólise de biomassa de pinus, particularmente no bio-óleo e nos gases permanentes, produzidos utilizando como catalisador ferrita de cálcio suportada em esferas de boehmita. Para tanto, foram realizados experimentos de pirólise em um reator de leito fixo a escala de bancada pela metodologia ex-situ. O processo de pirólise foi conduzido na temperatura de 550 °C, com taxa de aquecimento de 30 °C/min, tempo de patamar de 30 minutos, utilizando 100 mL/min de nitrogênio como gás de arraste e para inertizar o sistema. O catalisador desenvolvido ferrita de cálcio suportada em esferas de boehmita, foi sintetizado pelo método de combustão em solução. O catalisador e seu suporte foram submetidos a análises por MEV-EDS. Os produtos da pirólise, nomeadamente, biochar, bio-óleo e gases permanentes, foram coletados e submetidos a análise gravimétrica. A biomassa foi submetida à análise imediata, para determinar o conteúdo de cinzas, matéria volátil e carbono fixo. As frações do bio-óleo, aquosa e pesada, foram submetidas à análise de teor de umidade método Karl-Fischer. Os gases permanentes foram analisados em dois intervalos por cromatografia gasosa para a determinação dos compostos presentes. A partir dos dados pode-se evidenciar a eficácia do uso do catalisador nos gases permanentes, pelo aumento da fração de hidrogênio no intervalo II de 5,9% na pirólise sem catalisador, pirólise térmica (PT), para 8,4% na pirólise catalítica (PC), e pela redução no teor de umidade na fração pesada do bio-óleo de 11,5% em PT para 8,75 % em PC, que é um indicativo de aumento de poder calorífico nessa fração. Além disso, concentração de metano diminuiu, particularmente, no intervalo I essa redução foi maior, de 10,60 % em PT para 9,70 % em PC.

Palavras-chave: pirólise, ferrita de cálcio, catalisador suportado, eficiência energética.

Abstract

This work consisted of evaluating the influence of the catalyst on the pyrolysis products of pine biomass, specifically bio-oil and permanent gases, produced using calcium ferrite supported on boehmite spheres as the catalyst. Pyrolysis experiments were conducted in a bench-scale fixed-bed reactor using an ex-situ methodology. The pyrolysis process was carried out at a temperature of 550 °C, with a heating rate of 30 °C/min, a hold time of 30 minutes, using 100 mL/min of nitrogen as the sweep gas and to inert the system. The developed catalyst, calcium ferrite supported on boehmite spheres, was synthesized using the solution combustion method. The catalyst and its support were analyzed by scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS). The pyrolysis products, namely biochar, bio-oil, and permanent gases, were collected and subjected to gravimetric analysis. The biomass was subjected to proximate analysis to determine the ash content, volatile matter, and fixed carbon. The aqueous and heavy fractions of the bio-oil were analyzed for moisture content using the Karl Fischer method. The permanent gases were analyzed at two intervals by gas chromatography to determine the present compounds. The data show the effectiveness of using the catalyst in the permanent gases, as evidenced by the increase in the hydrogen fraction in interval II from 5.9% in non-catalytic pyrolysis (PT) to 8.4% in catalytic pyrolysis (PC), and by the reduction in moisture content in the heavy fraction

of the bio-oil from 11.5% in PT to 8.75% in PC, which is an indicator of an increase in calorific value in this fraction. Additionally, the concentration of methane decreased, particularly with a greater reduction in interval I, from 10.60% in PT to 9.70% in PC.

Keywords: pyrolysis, calcium ferrite, supported catalyst, energy efficiency.

Introdução

A utilização de biomassa como fonte energética é amplamente realizada por queima direta. Porém, em sua forma natural sua densidade energética é baixa, o que prejudica o transporte. O transporte de fontes energéticas é essencial enquanto a autossuficiência energética não for possível, pois é inviável depender apenas da disposição geográfica de recursos naturais. No âmbito dos processos de valorização energética de biomassa, a pirólise se destaca pela variedade de aplicações possíveis a partir dos três produtos obtidos, especificamente, biochar, bio-óleo e gases permanentes. Produtos esses que, caso fossem incorporados aos processos convencionais de conversão de biomassa em energia, poderiam agir no sentido de diminuir a pegada de carbono da totalidade do processo. A ferrita de cálcio com frequência apresenta duas principais fases, espinélio (CaFe_2O_4) e brownmillerita ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) (ANTUNES *et al.*, 2022), já tendo sido utilizadas como catalisador na produção de biodiesel e na combustão de propileno (HIRABAYASHI *et al.*, 2006). Outros óxidos de cálcio já foram utilizados na co-pirólise com impactos no bio-óleo de redução na viscosidade, densidade e conteúdo de oxigênio e água (MUELAS *et al.*, 2020).

Assim, nesse trabalho, objetiva-se a produção de um catalisador baseado em cálcio e ferro, suportado em uma esfera de boehmita para uso *ex-situ* no processo de pirólise de pinus, e indicar o seu efeito sobre esse processo pela comparação da pirólise catalítica (PC) com a pirólise realizada sem catalisador, pirólise térmica (PT), e com o suporte de boehmita virgem (PB).

Metodologia

A metodologia utilizada no trabalho consistiu na produção e utilização de material catalítico, e realização de experimentos de pirólise em triplicata sem catalisador, ensaio térmico (T), e com o uso do suporte virgem de pirólise (B) e do catalisador suportado (C).

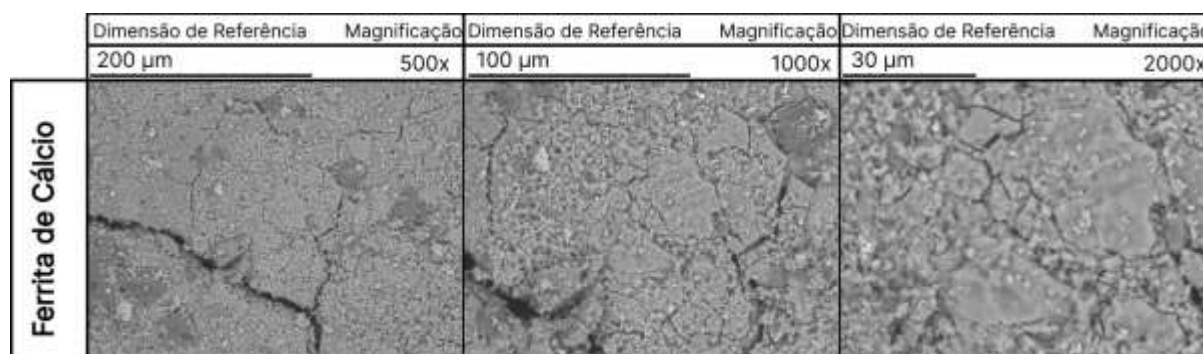
A obtenção do catalisador empregado foi realizada a partir da modificação da síntese por combustão em solução de $\text{Fe}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$, em que o suporte de boehmita foi mantido 24 horas em solução precursora de nitratos de ferro e cálcio, com agitação até 60 °C e mantida nesse patamar por 10 minutos com a adição do combustível anidrido maleico com razão estequiométrica. Em seguida, a mistura precursora era aquecida em mufla até o patamar de 800 °C a uma taxa de aquecimento de 2,5 °C/min. análises de Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) foram realizadas no material produzido verificar a presença dos elementos necessários para produção do material desejado. Para análise MEV/EDS utilizou-se Espectroscópio por Energia Dispersiva de Raios X (EDS), marca Oxford Instruments, modelo SwiftED3000 e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), marca Hitachi, modelo TM3000.

A biomassa de pinus foi analisada por análise imediata, de acordo com as normas CEN/TS 14780:2006 Solid biofuels – Methods for sample preparation, CEN/TS 14775 Solid biofuels - Method for the determination of ash. Para a realização dos experimentos de pirólise, a biomassa seca (25 g) foi

submetida às condições taxa de aquecimento de 30 °C/min, da temperatura ambiente até um patamar de 550 °C, mantido por 30 min, sob atmosfera de N₂ a uma vazão de 100 mL/min. A massa de suporte e catalisador empregado diretamente nos vapores de pirólise em PB e PC, respectivamente, foi de 5 g. O biochar foi coletado ao final do experimento para análise gravimétrica, essencial para a verificação da manutenção de condições semelhantes nos ensaios. O bio-óleo, condensado nos borbulhadores mantidos a 0 °C, foi coletado ao final do experimento para análise por FT-IR, teor de umidade por Karl-Fischer e gravimétrica. Os gases permanentes foram coletados dois intervalos: o intervalo I, com temperatura entre 200 °C e 550 °C, e o intervalo II durante o patamar de 550 °C, objetivando obter uma amostra representativa desses dois estágios do processo. Os gases permanentes foram submetidos a análise por cromatografia gasosa para avaliar a concentração dos principais gases presentes (H₂, N₂, CO, CO₂, CH₄, etano, etileno e propano).

Resultados e Discussão

A análise por EDS do catalisador demonstrou a presença de cálcio e ferro na superfície do catalisador, na concentração semiquantitativa de 23,1 % e 19,6 %, respectivamente, proporção próxima à esperada para a ferrita de cálcio (1:1), além da presença de carbono, alumínio e oxigênio. Na Figura 1, as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizadas para a análise por EDS.



A biomassa de pinus utilizada apresentou teor de umidade de 9,1 %, teor de voláteis de 83,4 %, teor de cinzas de 2,4 % e carbono fixo de 14,1 %. O rendimento médio de biochar, bio-óleo e gases permanentes por diferença, apresentado na Figura 4, evidenciam o efeito proporcionado pelo uso do catalisador. O teor de umidade presente nas amostras de bio-óleo, um fator que influencia diretamente o poder calorífico, é dado na Figura 5. Para um aumento no poder calorífico inferior, espera-se que a presença do catalisador ocasione a diminuição no teor de umidade, particularmente na fração pesada (FP), pois é a mais interessante para exploração como combustível, esse efeito ocorre, do bio-óleo em PB e PC, com valores de 9,29 % e 8,75 %, respectivamente, indicando um efeito positivo do uso do catalisador. Já na fração aquosa do bio-óleo (FA), o menor teor de umidade ocorre na pirólise térmica (43,27 %), e sem variação significativa entre a PB e PC, com valor de aproximadamente 47 %.

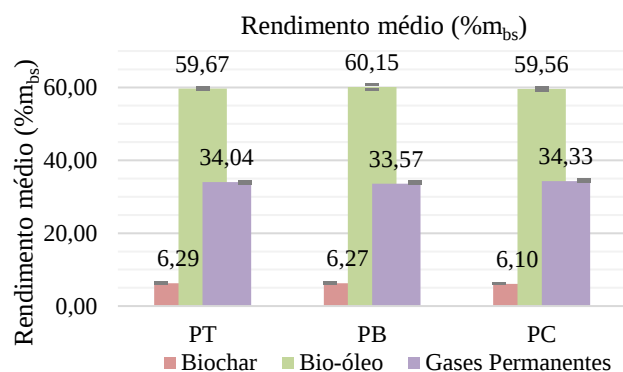


Figura 4 – Rendimento médio pela massa de biomassa seca (%m_{bs}) dos produtos da pirólise térmica (PT), com suporte de boehmita virgem (PB) e com catalisador de ferrita de cálcio (PC).

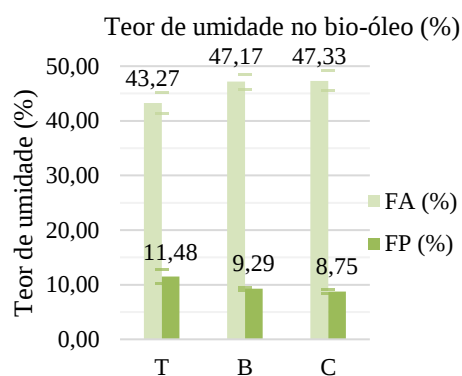


Figura 5 – Teor de umidade na fração aquosa (FA) e pesada (FP) de bio-óleo

A pequena variação no rendimento do biochar está de acordo com o esperado, pois ao utilizar o catalisador *ex-situ* não há variação das condições de pirólise para a biomassa, incidindo apenas nos vapores de pirólise, sendo assim essa pequena variação é indicativa do rigor de execução dos ensaios experimentais. Já tratando-se do rendimento de bio-óleo e gases permanentes, também não houve grande variação no rendimento, indicando que esse parâmetro foi pouco impactado pelo catalisador. Essa pequena variação levou à reflexão dos mecanismos que poderiam levar o suporte a ter um rendimento de bio-óleo maior do que em PC. Uma das hipóteses foi de que o material do suporte deveria ter sido calcinado à temperatura do patamar utilizado no catalisador (800 °C), ou ao menos superior à condição experimental de catálise (450 °C), pois parte desse aumento de rendimento pode ser explicado pelo aumento no teor de umidade, em ambas as frações.

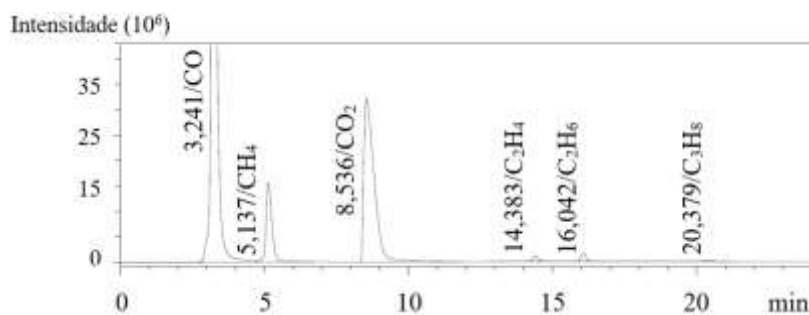


Figura 6 – Cromatograma obtido por ionização de chama da amostra de gases permanentes

Na Figura 6, o cromatograma do intervalo I demonstra a presença dos gases permanentes combustíveis etano, etileno e propano, não sendo observados picos em tempos de retenção que não coincidiam, indicando a representatividade dos resultados. O pico correspondente ao gás propano é pouco expressivo, o que se confirma na Figura 7, pois a concentração máxima desse gás combustível é de 0,02% para PC. Não foi observada a presença de etano e etileno nos gases permanentes do segundo intervalo em PT e PB.

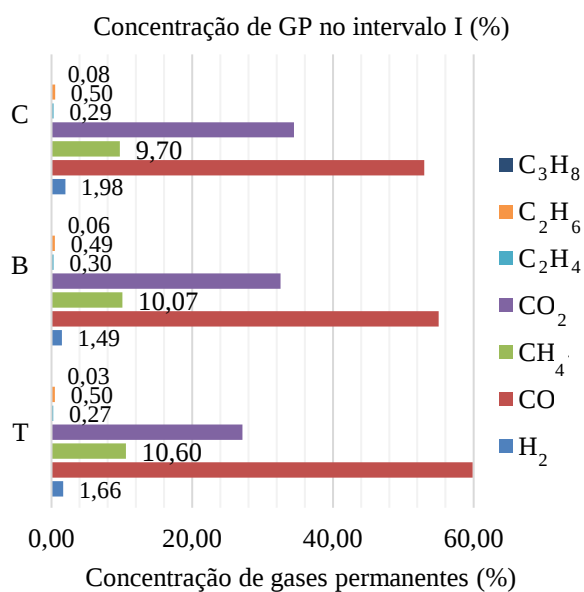


Figura 7 – Concentração normalizada de GP obtida por TCD e FID no intervalo I

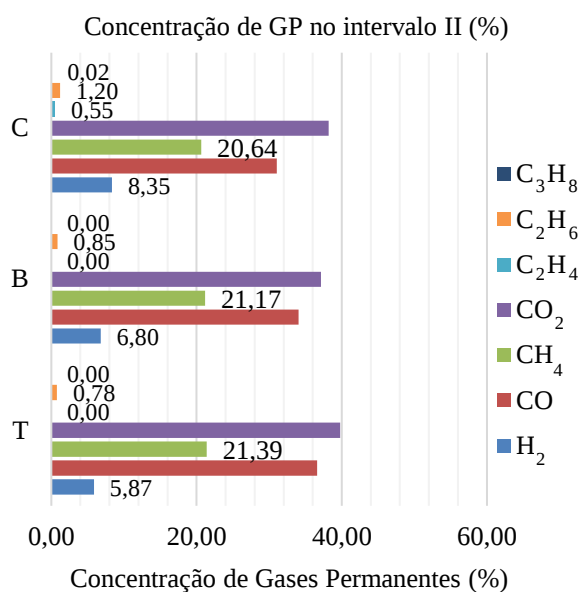


Figura 8 – Concentração normalizada de GP obtida por TCD e FID no intervalo II

As Figuras 7 e 8 foram obtidas a partir da normalização, retirando o nitrogênio para facilitar a comparação, dos dados de H_2 e N_2 obtidos por Detector de condutividade térmica (TCD) e CO , CH_4 , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 e C_3H_8 utilizando metanador e Detector de Ionização de chama (FID). mostram a concentração dos gases permanentes nos intervalos 1 e 2. Em ambos os intervalos, houve aumento na concentração de H_2 , importante gás combustível, quando foi utilizado o catalisador. O aumento mais expressivo foi no intervalo II de 5,87 % em PT para 8,35% em PC. Já para o metano, houve nos dois intervalos, sendo a maior redução no intervalo I, de 10,60 % para 9,70 % em PC. Ainda, sobre os gases não combustíveis o catalisador favoreceu a formação de CO_2 ao invés de CO .

Conclusões

O processo de pirólise foi aplicado na biomassa de pinus para avaliar o impacto do uso de ferrita de cálcio nos vapores de pirólise. Assim, demonstrou-se por cromatografia gasosa que o uso desse catalisador aumentou a concentração dos gases combustíveis, especialmente o hidrogênio que passou de 5,87% em PT para 8,35% em PC. Ainda, a diminuição do teor de umidade na fração pesada também é indicativa de aumento do poder calorífico desse material, interessante para aplicação como biocombustível. Já o rendimento foi pouco afetado pelo uso do catalisador, havendo pequena diminuição no rendimento de bio-óleo, de aproximadamente 59,6% para PC e PT e 60,2% para PB.

Agradecimentos

Pelo apoio financeiro ao Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - PRH - ANP, projeto “Novas tecnologias ensino à eficiência energética no setor de petróleo, gás e biocombustíveis”, convênio ANP - PRH 13.1 UFRGS, processo nº 042319.

Referências Bibliográficas

ANTUNES, I. *et al.* Solid state synthesis of $Ca_2Fe_2O_5$ by reactive firing of calcite and siderite. **Ceramics International**, [s. l.], v. 48, n. 22, p. 34025–34032, 2022. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.08.002>.

HIRABAYASHI, D. *et al.* Formation of brownmillerite type calcium ferrite ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) and catalytic properties in propylene combustion. **Catalysis Letters**, [s. l.], v. 110, n. 3–4, p. 269–274, 2006.

MUELAS, Á. *et al.* Properties and Combustion Characteristics of Bio-Oils from Catalytic Co-Pyrolysis of Grape Seeds, Polystyrene, and Waste Tires. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 34, n. 11, p. 14190–14203, 2020. Disponível em: <https://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02257>.