

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



TÍTULO DO TRABALHO:

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO AUMENTO DE HIDROGÊNIO E OXIGÊNIO NA FÓRMULA MÍNIMA DA BIOMASSA DE CANA-ENERGIA SACCHARUM SPONTANEUM E SEUS EFEITOS NO RENDIMENTO DE PRODUTOS DA PIRÓLISE EM SIMULADOR DE PROCESSO NACIONAL DWSIM

AUTORES:

Thomas Rafael de Oliveira, Antonio Carlos Luz Lisboa

INSTITUIÇÃO:

Universidade Estadual de Campinas

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO AUMENTO DE HIDROGÊNIO E OXIGÊNIO NA FÓRMULA MÍNIMA DA BIOMASSA DE CANA-ENERGIA *SACCHARUM SPONTANEUM* E SEUS EFEITOS NO RENDIMENTO DE PRODUTOS DA PIRÓLISE EM SIMULADOR DE PROCESSO NACIONAL DWSIM

Resumo

O presente trabalho objetiva avaliar a influência do aumento de hidrogênio e oxigênio na fórmula mínima da biomassa de cana-energia de ocorrência natural, *Saccharum spontaneum*, no rendimento dos produtos de pirólise a 450 °C e 40 bar, a fim de se determinar as melhores condições para um maior rendimento de produto líquido (bio-óleo). Adotou-se o simulador de processo DWSIM 6.4.9, um reator estequiométrico e considerou-se a fórmula mínima da biomassa ($C_xH_yO_z$) de forma idêntica a de artigo do PDPetro (2022) publicado pelos mesmos autores. As simulações consideraram o subíndice referente ao hidrogênio variando entre 1,0-5,0 e, para o oxigênio, variando entre 0,5 e 2,5, com incrementos de 1,0 e 0,5, respectivamente, partindo-se da fórmula, $CH_{1,75}O_{0,84}$, obtida por meio da análise imediata e elementar da biomassa em procedimento similar ao adotado em artigo prévio. A massa molar da biomassa variou entre 26,44 g/mol e 30,44 g/mol e 21,75 g/mol e 53,75 g/mol ao se aumentar os teores de hidrogênio e oxigênio na biomassa, respectivamente. O coeficiente estequiométrico do bio-óleo foi ajustado para fechar a estequiometria. Observa-se que ao aumentar o hidrogênio, aumenta-se o rendimento de líquidos de 51,79% para 53,57%, diminui-se o de gases (32,20% a 29,46%) e praticamente não se altera o de sólidos (26,01%-26,97%). Ao se aumentar o teor de oxigênio na biomassa, por sua vez, os gases diminuem (36,66%-21,42%) e aumentam as frações de sólidos (24,61%-30,62%) e líquidos (48,73-57,96%) de forma mais significativa. Tais resultados são compatíveis com a literatura e modelam, de forma satisfatória, o observado experimentalmente: 1) a ocorrência de maior formação de anéis aromáticos ligados a radicais metila e maior protonação de naftaleno ao aumentar o teor de hidrogênio e 2) a ocorrência de impedimentos estereo-espaciais ao se aumentar o teor de oxigênio, o que previne a ocorrência de reações secundárias de craqueamento e repolimerização do bio-óleo. Tais achados ilustram a importância de se estudar novas tecnologias para o melhoramento genético de variedades de cana-energia partindo-se da variedade *Saccharum spontaneum* (principal espécie utilizada nos programas de hibridização), a fim de se ajustar a porcentagem de hidrogênio e oxigênio em sua composição para que se obtenha maior teor de bio-óleo na pirólise. Os mesmos podem fomentar futuros estudos a fim de se avaliar condições ótimas para um maior rendimento de produto líquido e com teor de oxigênio aceitável tanto para sua estabilização quanto para o co-processamento com combustíveis fósseis utilizando tecnologias de petróleo existentes.

Palavras-chave: Biomassa, DWSIM, pirólise, simulação de processos.

Abstract

The present work aims to evaluate the influence of hydrogen and oxygen increase in the minimum formula of naturally occurring energy cane biomass, *Saccharum spontaneum*, on the pyrolysis products yield at 450 °C and 40 bar, in order to determine the best conditions for a higher yield of liquid products (bio-oil). DWSIM 6.4.9 process simulator with a stoichiometric reactor was adopted and the minimum formula for the biomass ($C_xH_yO_z$) was considered in an identical way as in

the PDPetro paper (2022) published by the same authors. The simulations considered the sub-index varying between 1.0 and 5.0 for hydrogen, and between 0.5 and 2.5, for oxygen, with increments of 1.0 and 0.5, respectively, starting from the formula, $\text{CH}_{1.75}\text{O}_{0.84}$, obtained through the biomass proximate and ultimate analysis in a procedure similar to that one adopted in the previous paper. The biomass molar mass varied between 26,44 g/mol and 30,44 g/mol and 21,75 g/mol and 53,75 g/mol when increasing the hydrogen and oxygen amount in the biomass, respectively. The bio-oil stoichiometric coefficient was adjusted to follow the stoichiometry. Liquid yields increased (from 51.79% to 53.57%, gases yield decreased (32.20% to 29.46%) and the solids yield practically did not change (26.01%-26.97%) when hydrogen was varied. When the oxygen content in the biomass was increased, gases decreased (36.66%-21.42%) and the solids fractions (24.61%-30.62%) and liquids (48,73 %-57.96%) increased more significantly. These results are satisfactorily compatible with the literature and model the experimental observations as follows: 1) the occurrence of higher formation of aromatic rings linked to methyl radicals and higher protonation of naphthalene when hydrogen content was increased; 2) the occurrence of stereo-spatial impediments when increasing the oxygen content, which prevents the occurrence of secondary reactions of cracking and repolymerization of bio-oil. These results show the importance of studying new technologies for the genetic improvement of energy cane varieties, starting from the *Saccharum spontaneum* variety (main species used in hybridization programs), in order to adjust the percentage of hydrogen and oxygen in its composition for a higher bio-oil production (yield) in pyrolysis. This work also intends to promote future studies to evaluate optimal conditions for a higher liquid yields with acceptable oxygen content; for its stabilization and also for co-processing with fossil fuels using existing petroleum technologies.

Keywords: Biomass, DWSIM, pyrolysis, process simulation.

Introdução

A escassez de combustíveis fósseis e a necessidade de buscar novas fontes de energia limpas e renováveis são temas de preocupação emergente no cenário geopolítico atual. Entre elas, diversos tipos de biomassa podem ser empregados de acordo com as particularidades de cada país quanto ao clima, solo e cultivo. No Brasil, uma das biomassas mais vantajosas para ser utilizada para geração energética é a cana-de-açúcar, sendo o país seu maior produtor em âmbito mundial, responsável por cerca de 40% da produção (GRASSI e PEREIRA, 2019). Isso se deve às condições ambientais adequadas mas também pelo apoio governamental para sua produção, como preconizadas na lei 6961/2009 de zoneamento agroecológico da cana (CARVALHO e TANNOUS, 2017), que prevê subsídios agrícolas e incentivos fiscais bem como políticas públicas para seu desenvolvimento.

Nesse contexto, variedades especiais de canas-de-açúcar — as espécies denominadas “canas-energia” —, apresentam alto teor de fibras em sua composição (~30%) e maior adaptabilidade à escassez hídrica, sendo opções vantajosas para o fornecimento de energia e calor para a agroindústria através de processos termoquímicos, como a pirólise (OLIVEIRA et al., 2021). As variedades de cana-energia podem ser de ocorrência natural (*Saccharum robustum* e *Saccharum spontaneum*) ou geneticamente modificadas, como as obtidas em programas de hibridização, como a espécie IACSP955000, desenvolvida pelo IAC (Instituto Agrônomo de Campinas), e resultante de sucessivos retrocruzamentos de variedades comerciais (*Saccharum officinarum*) com cultivares

ancestrais do gênero *Saccharum*, sendo majoritariamente empregadas as espécies de cana-energia *Saccharum spontaneum*) (GRASSI e PEREIRA, 2019).

Dentre as variedades de cana-energia supracitadas, a espécie *Saccharum spontaneum* apresentou o maior rendimento de bio-óleo à 450 °C e 40 bar em artigo prévio (OLIVEIRA e LISBÔA, 2022). Em tal estudo, a biomassa foi caracterizada como $\text{CH}_{1,75}\text{O}_{0,84}$ através da análise imediata e elementar, estando próxima à faixa de razão atômica de canas-energia citadas por Motta et al. (2023), com H/C: 1,2-1,7 e O/C: 0,4-0,9. Tais variedades de cana-energia podem ser classificadas como biomassas do tipo CHL, pois apresentam teor de celulose>hemicelulose>lignina.

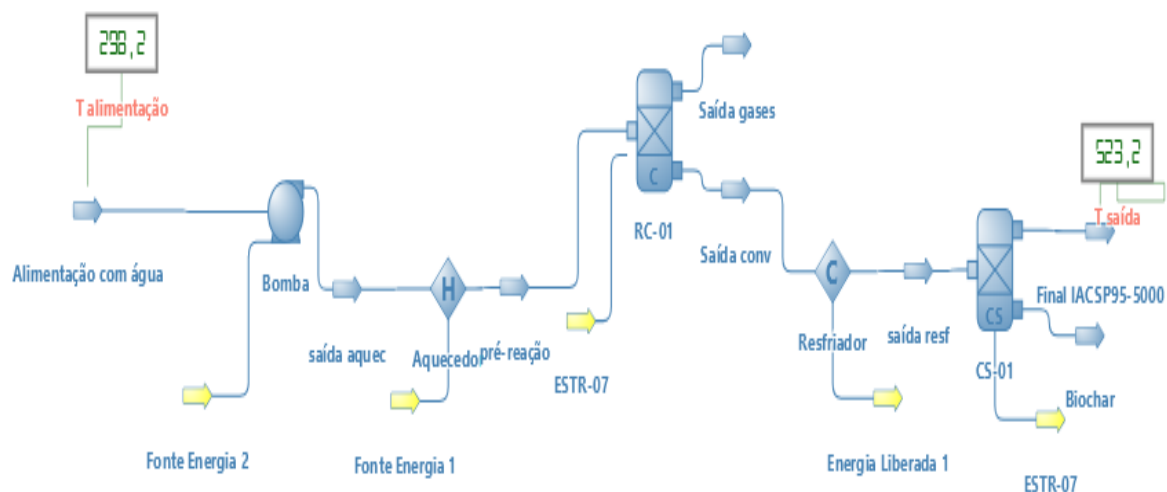
De acordo com a última autora, a fim de se aumentar o rendimento de bio-óleo na pirólise, deve-se optar por biomassas com menor razão de H/C, menor teor de cinzas e altos níveis de materiais voláteis, como é o caso das variedades de cana-energia (1,75, 1,62% e 84,72% respectivamente), sendo o teor de materiais voláteis, por sua vez, dependente, dentre outros fatores, da porcentagem de oxigênio na biomassa (TANG et al., 2020). Dessa forma, estudar os efeitos do aumento do teor de hidrogênio e oxigênio na biomassa de cana-energia no rendimento dos produtos da pirólise é útil tanto para escolher a melhor variedade (a fim de se maximizar o rendimento de bio-óleo) quanto para prever como será a composição dos produtos de acordo com as especificidades de cada biomassa. Este é o objetivo do presente estudo.

Metodologia

A biomassa *Saccharum spontaneum* foi caracterizada de acordo com a análise elementar de artigo prévio (OLIVEIRA e LISBÔA, 2022) utilizando procedimento idêntico ao de Melgar et al. (2007), para determinar a fórmula mínima da biomassa, $\text{CH}_{1,75}\text{O}_{0,84}$. Partindo-se desta, variou-se, de forma isolada, a quantidade atômica de hidrogênio (de 1,0 para 5,0) e de oxigênio (de 0,5 para 2,5) com incrementos de 1,0 e 0,5, respectivamente. Para cada novo índice de hidrogênio e oxigênio colocados na fórmula mínima, um novo valor de massa molar foi inserido no simulador, em arquivo Java Script, modificando também a quantidade de “C”, “H” e “O” para cada caso trabalhado. Considerou-se, para cálculo da massa molar da biomassa, as massas atômicas: C = 12 u, H= 1 u e O = 16 u, respectivamente. Para cada análise, o coeficiente estequiométrico do bio-óleo foi ajustado para seguir a estequiometria da reação.

O fluxograma de processo utilizado é descrito pela Figura 1, publicado em artigo prévio (OLIVEIRA e LISBÔA, 2022). Considerou-se que os produtos de pirólise são constituídos de sólidos (biochar), líquidos (bio-óleo) e gases: CO, CO₂ e H₂.

Figura 1. Fluxograma de processo no DWSIM

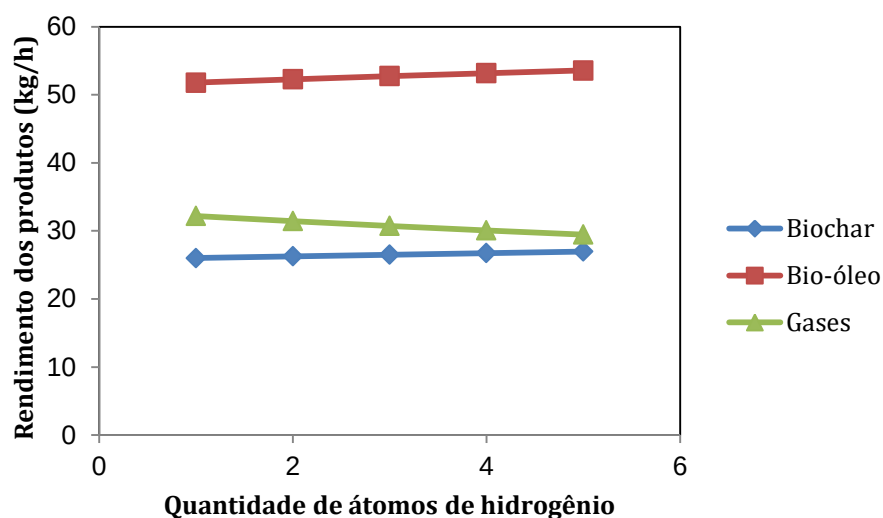
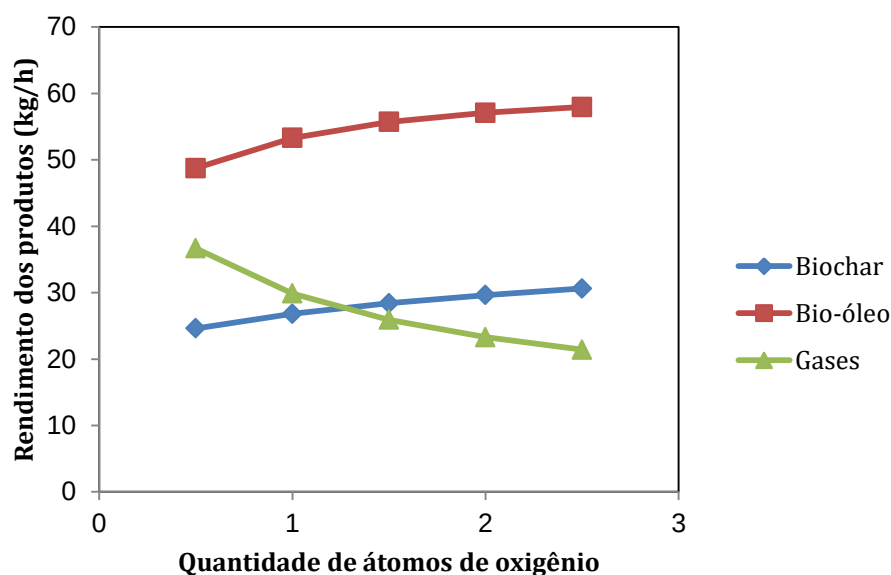


Resultados e Discussão

A Tabela 1 ilustra o rendimento dos produtos da pirólise, variando hidrogênio e oxigênio, na fórmula mínima da biomassa, indo de 1,0 para 5,0 e 0,5 para 2,5, respectivamente. Nestas condições, a massa molar da biomassa variou entre 26,44 a 30,44 g/mol e 21,75 a 53,75 g/mol. O rendimento de sólidos, líquidos e gases é descrito na Tabela 1 e Figuras 2 e 3.

Tabela 1. Rendimento dos produtos de pirólise variando hidrogênio e oxigênio

Quantidade de hidrogênio considerado	Massa Molar	Fração sólida	Fração líquida	Fração gasosa
1,0	26,44	26,01	51,79	32,20
2,0	27,44	26,27	52,29	31,44
3,0	28,44	26,51	52,75	30,74
4,0	29,44	26,75	53,17	30,08
5,0	30,44	26,97	53,57	29,46
Quantidade de oxigênio considerado	Massa Molar	Fração sólida	Fração líquida	Fração gasosa
0,5	21,75	24,61	48,73	36,66
1,0	29,75	26,82	53,30	29,88
1,5	37,75	28,39	55,70	25,91
2,0	45,75	29,62	57,09	23,29
2,5	53,75	30,62	57,96	21,42

Figura 2. Efeito do incremento de hidrogênio nos produtos da pirólise (*biochar*, bio-óleo e gases)**Figura 3.** Efeito do incremento de oxigênio nos produtos da pirólise (*biochar*, bio-óleo e gases)

Observa-se que aumentando o teor de hidrogênio na biomassa, aumenta o rendimento de líquidos, diminui o de gases e praticamente não se altera o de sólidos, indo de 51,79% a 53,57% para líquidos, de 32,20% a 29,46% para gases e de 26,01% para 26,97% para sólidos em uma variação aproximadamente linear para líquidos e gases (Figura 1). Uma variação mais significativa dos rendimentos destes é observado ao variar o teor de oxigênio na biomassa (Figura 2), com aumento de líquidos de 48,73% a 57,96 %, diminuição de gases de 36,66% a 21,42% e aumento mais expressivo de sólidos, indo de 24,61% a 30,62%.

O aumento aproximadamente linear do rendimento de bio-óleo com o aumento do teor de hidrogênio na matéria-prima está em concordância com o estudo de Tang et al. (2020). Os autores descrevem que ao aumentar o teor de hidrogênio na biomassa, ter-se-á maiores chances de se formar anéis aromáticos ligados a radicais metila e também haverá maior protonação nos grupos de naftaleno, o que por sua vez aumenta o rendimento de bio-óleo. Analisando de forma isolada o incremento de oxigênio no teor de bio-óleo, os resultados são também concernentes à literatura. Tang et al. (2020) cita que ao aumentar o teor de oxigênio (aumentando-se o teor de materiais voláteis), não se terá espaço, provavelmente por impedimentos estérico-espaciais, para se ter reações secundárias de *cracking* do bio-óleo e de repolimerização, diminuindo a geração de gases e aumentando o rendimento de bio-óleo. Verifica-se ainda que tal estérico impedimento é mais pronunciado nos produtos de pirólise variando o teor de oxigênio; isso se deve, provavelmente, a seu maior volume atômico comparado ao hidrogênio.

Conclusões

O presente trabalho procurou analisar o efeito do aumento de hidrogênio e oxigênio na biomassa de cana-energia *Saccharum spontaneum* nos produtos de pirólise: sólidos (biochar), líquidos (bio-óleo) e gases: CO, CO₂ e H₂. Observou-se que ao aumentar o teor de hidrogênio e oxigênio se tem, para ambos os cenários, um aumento no rendimento de bio-óleo, indo de 51,79% a 53,57% e 48,73% a 57,96 % e diminuição do rendimento de gases, indo de 32,20% a 29,46% e 36,66% a 21,42%, respectivamente, com maior alteração no rendimento de sólidos ao se variar o oxigênio (24,61% a 30,62%), sendo tais perfis compatíveis com a literatura. Observou-se ainda que a variação do teor de oxigênio influenciou de forma mais pronunciada o rendimento dos produtos de pirólise devido provavelmente ao seu maior volume atômico. Dessa forma, a fim de se aumentar o rendimento de bio-óleo na pirólise de cana-energia, o presente estudo sugere aumentar o teor de hidrogênio e oxigênio na biomassa, considerando manter H/C e O/C próximos aos da variedade *Saccharum spontaneum* original (1,75 e 0,84, respectivamente). Ressalta-se que o aumento do rendimento de bio-óleo parece ser pouco significativo ao aumentar H/C se comparado a aumentar isoladamente O/C. Deve-se atentar ainda que o teor de oxigênio no bio-óleo seja aceitável tanto para sua estabilização quanto para o seu co-processamento com combustíveis fósseis, utilizando tecnologias de petróleo existentes. Tais informações são importantes na tentativa de buscar novos cultivares de cana-energia em programas de hibridização para otimização de produção de bio-óleo em teste de pirólise.

Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). Os autores agradecem também ao Prof. Nicolas Spogis da Pontifícia Universidade Católica de Campinas pela tutoria na utilização do DWSIM.

Referências Bibliográficas

- CARVALHO, V. S.; TANNOUS, K. Thermal decomposition kinetics modeling of energy cane *Saccharum robustum*. **Thermochimica Acta**, v. 657, p. 56-65, 2017.
- GRASSI, M. C. B.; PEREIRA, G. A. G. Energy-cane and RenovaBio: Brazilian vectors to boost the development of Biofuels. **Industrial crops and products**, v. 129, p. 201-205, 2019.
- MELGAR, A.; PÉREZ, J. F.; LAGET, H.; HORILLO, A. Thermochemical equilibrium modelling of a gasifying process. **Energy Conversion and Management**, v. 48, n. 1, p. 59-67, 2007.
- MOTTA, I. L.; MARCHESAN, A. N.; GUIMARÃES, H. R.; CHAGAS, M. F.; BONOMI, A.; MACIEL, M. R. W.; MACIEL FILHO, R. Fast pyrolysis simulation via kinetic approach and multivariate analysis to assess the effect of biomass properties on product yields, properties, and pyrolyzer performance. **Energy Conversion and Management**, v. 296, p. 117676, 2023.
- OLIVEIRA, T. R.; TANNOUS, K.; LIMA, E. C. T. Pyrolysis of the hybrid energy cane: thermal decomposition and kinetic modeling using non-isothermal thermogravimetric analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, __, p. 1-18, 2021.
- OLIVEIRA, T. R.; LISBÔA, A. C. L. Modeling and simulation of a sugarcane pyrolysis plant for bio-oil production: Comparison between Aspen Plus and DWSIM. In: Proceedings of the 11th Brazilian Congress of R&D in Oil and Gas, v.11, 2022.
- TANG, Q.; CHEN, Y.; YANG, H.; LIU, M.; XIAO, H.; WU, Z.; NAQVI, S. R. Prediction of bio-oil yield and hydrogen contents based on machine learning method: effect of biomass compositions and pyrolysis conditions. **Energy & Fuels**, v. 34, n. 9, p. 11050-11060, 2020.