

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



TÍTULO DO TRABALHO:

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE CATALISADOR BIFUNCIONAL PARA AUMENTAR A EFICIÊNCIA ENERGÉTICA NA PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO POR PIRÓLISE

AUTORES:

Tailane Hauschild^{1,2*}, Gabriela Alves Zorzi¹, Pedro Augusto Machado Vitor¹, Tania Maria Basegio¹, Luís António da Cruz Tarelho², Carlos Pérez Bergmann¹
*tailaneh86@gmail.com

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

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE CATALISADOR BIFUNCIONAL PARA AUMENTAR A EFICIÊNCIA ENERGÉTICA NA PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO POR PIRÓLISE

Resumo

O presente trabalho apresenta um método de síntese de um material inovador e de baixo custo, o qual foi aplicado em pirólise catalítica para aumentar a eficiência energética na produção de bio-óleo. Trata-se de um catalisador bifuncional (BCP-A1H-MgFe₂O₄) integrando biochar de casca de pinus (ativado fisicamente com CO₂) e funcionalizado com MgFe₂O₄ nanoestruturada. A avaliação das propriedades do catalisador desenvolvido foi realizada a partir das caracterizações por DRX, RAMAN e MEV/EDS. Foi avaliado o desempenho do catalisador em experiências de pirólise de biomassa à escala de bancada, numa infraestrutura que integra um reator de pirólise e um reator catalítico para vapores de pirólise e produção de bio-óleo. Nas experiências realizadas, foi observado o efeito catalítico sobre as propriedades do bio-óleo, principalmente na modificação da distribuição das componentes orgânicas (fração pesada (FP) e fração leve (FL)) e no conteúdo de água do bio-óleo. A variação do conteúdo de água (% em massa) na FP do bio-óleo, fração de interesse para aplicações como biocombustível, foi de 16,58% na pirólise sem catalisador para 12,51% na pirólise catalítica. A redução no conteúdo de água é um indício de que o catalisador promoveu o aumento do poder calorífico. A influência da catálise nas composições das frações de bio-óleo foi, também, verificada a partir da análise de FTIR, onde se observou um deslocamento dos picos nas bandas características de bio-óleo produzido por pirólise, que é um indício de uma reorganização dos grupos funcionais no bio-óleo produzido com o catalisador BCP-A1H-MgFe₂O₄. Os resultados obtidos são promissores na perspectiva da aplicação da pirólise catalítica para melhoria das propriedades de bio-óleos.

Palavras-chave: bio-óleo, pirólise catalítica, catalisador bifuncional, eficiência energética.

Abstract

This work presents a method for synthesizing an innovative and low-cost material, which was applied in catalytic pyrolysis to increase energy efficiency in bio-oil production. It is a bifunctional catalyst (BCP-A1H-MgFe₂O₄) that integrates pine bark biochar (physically activated with CO₂) and is functionalized with nanostructured MgFe₂O₄. The developed catalyst's properties were evaluated based on characterizations by XRD, RAMAN and SEM/EDS. The catalyst's performance was evaluated in bench-scale biomass pyrolysis experiments in an infrastructure that integrates a pyrolysis reactor and a catalytic reactor for pyrolysis vapors and bio-oil production. In the experiments performed, the catalytic effect on the properties of the bio-oil was observed, mainly in the modification of the distribution of the organic components (heavy fraction (FP) and light fraction (FL)) and in the water content of the bio-oil. The variation of water content (% by mass) in the FP of bio-oil, a fraction of interest for applications as biofuel, was 16.58% in pyrolysis without catalyst and 12.51% in catalytic pyrolysis. The reduction in water content indicates that the catalyst promoted increased calorific value. The influence of catalysis on the compositions of bio-oil fractions was also verified from the FTIR analysis, where a shift of the peaks in the characteristic bands of bio-oil produced by pyrolysis was observed, which is an indication of a reorganization of the functional groups in the bio-oil produced with the BCP-A1H-MgFe₂O₄ catalyst. The results are promising, showing that applying catalytic pyrolysis improves bio-oil properties.

Keywords: bio-oil, catalytic pyrolysis, bifunctional catalyst, energy efficiency

Introdução

A descarbonização e inserção de alternativas renováveis no setor dos transportes têm promovido a produção de bio-óleo por tecnologia de pirólise de biomassa. Contudo, o bio-óleo bruto apresenta baixa qualidade como combustível, derivado das suas características, como elevado conteúdo de água e oxigênio, acidez e instabilidade química. Dentre os métodos de melhoria da qualidade do bio-óleo, destaca-se o processo de craqueamento catalítico dos vapores de pirólise precursores do bio-óleo. No âmbito das aplicações de materiais na catálise, o biochar, produto de baixo custo resultante do processo de pirólise, apresenta características intrínsecas com atividade catalítica tão boas quanto aos materiais convencionais como a sílica, resinas, entre outros, e ainda pode servir como material de suporte para ser funcionalizado com outros materiais catalíticos, como compostos metálicos. Como exemplo, a ferrita de magnésio (MgFe_2O_4) apresenta características advindas de suas propriedades magnéticas, elétricas, estabilidade química e térmica, que são de interesse para a produção de biochar funcionalizado. Neste contexto, os objetivos gerais deste trabalho compreendem o desenvolvimento de catalisadores bifuncionais, impregnando o catalisador nanoestruturado ferrita de magnésio (MgFe_2O_4) em biochar de casca de pinus para obtenção de biochar/ MgFe_2O_4 , e a avaliação da sua influência na melhoria da qualidade do bio-óleo produzido por pirólise de biomassa. Em uma primeira fase, foi concebido e desenvolvido com sucesso um método de síntese de um material inovador e de baixo custo. Trata-se de um catalisador bifuncional integrando biochar funcionalizado com ferrita de magnésio (MgFe_2O_4) nanoestruturada.

Metodologia

Foi adaptado o método de síntese por co-precipitação, a partir de uma solução precursora MgFe_2O_4 contendo cloretos de ferro e de magnésio. Os diferentes materiais que foram testados para a funcionalização com a ferrita de magnésio, foram imersos na solução precursora para impregnação dos íons precursores nas superfícies e poros desses materiais. Após o banho sob agitação e aquecimento, as misturas foram submetidas a secagem em estufa e tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio. Os materiais testados na produção de biochar funcionalizado com a ferrita de magnésio foram os seguintes: (i) casca de pinus in-natura (CP); (ii) biochar de CP produzido a 550°C (BCP-550); (iii) biochar de CP produzido a 800°C e ativado fisicamente com CO_2 por 1 hora (BCP-A1H); e, (iv) biochar de CP produzido a 800°C e ativado fisicamente com CO_2 por 2 horas (BCP-A2H). Um esquema do método de síntese desenvolvido está representado na Figura 01.



Figura 01 – Esquema representativo do método de síntese desenvolvido e descrição dos materiais obtidos.

Numa segunda fase, foi realizada a avaliação do desempenho dos catalisadores em experiências de pirólise de biomassa à escala laboratorial de bancada, numa infraestrutura que integra um reator de pirólise e um reator catalítico para vapores de pirólise, e produção de bio-óleo. Foram realizados experimentos de pirólise sem catalisador (PSC) para servir de referência na avaliação da influência dos catalisadores nos experimentos de pirólise catalítica (PC). Os materiais utilizados como catalisadores no craqueamento catalítico dos vapores de pirólise foram os seguintes: (i) os biochars utilizados na síntese do catalisador BCP-550 e BCP-A1H; (ii) a MgFe_2O_4 na forma de pó; e (iii) o catalisador bifuncional desenvolvido BCP-A1H- MgFe_2O_4 .

A Figura 02 ilustra a instalação experimental e a metodologia seguida nos experimentos de pirólise e pirólise catalítica em reator de leito fixo vertical em escala de bancada, que compreende: (i) carregar o reator de pirólise (tubo de quartzo) com 30g de biomassa de pinus seca em estufa, (ii) carregar o catalisador (10% em massa de catalisador relativamente à massa da carga de biomassa), no reator de catálise; (iii) acoplar o reator de catálise ao reator de pirólise (tubo de quartzo) para aplicar o catalisador utilizando a metodologia ex-situ, ou seja, com o catalisador posicionado na passagem dos vapores de pirólise; (iv) utilizar um conjunto de borbulhadores submersos em um banho frio para promover a condensação dos vapores de pirólise e recolha de bio-óleo; e (v) realizar a separação das frações leve e pesada do bio-óleo.

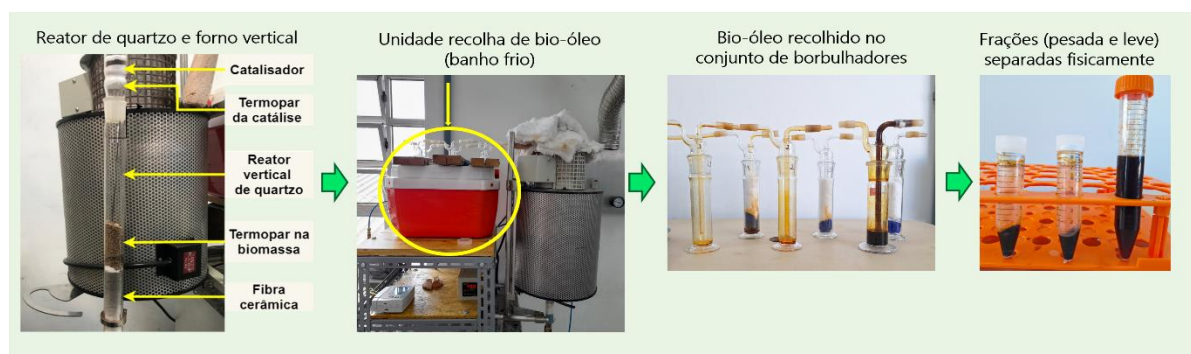


Figura 02 – Instalação experimental e esquema representativo da metodologia utilizada nos experimentos de pirólise e pirólise catalítica em reator de leito fixo vertical em escala de bancada, e bio-óleos produzidos.

Resultados e Discussão

Durante o desenvolvimento e aplicação do método de síntese, foi utilizada a metodologia de DRX de forma sistemática às várias amostras produzidas, como forma de identificar se o método de síntese permitia obter as fases pretendidas. Dentre os materiais utilizados para funcionalização, foi possível impregnar a MgFe_2O_4 no biochar produzido a 800°C e ativado com CO_2 por 1 hora (BCP-A1H). A Figura 03 apresenta o difratograma DRX que mostra a existência das fases desejadas nos catalisadores MgFe_2O_4 e BCP-A1H- MgFe_2O_4 (biochar de casca de pinus, ativado fisicamente com CO_2 por 1 hora, e funcionalizado com MgFe_2O_4).

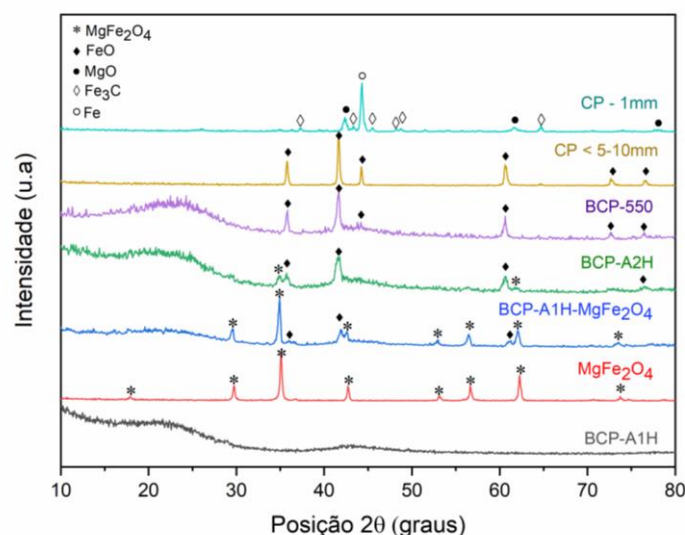


Figura 03 – Difratoograma DRX dos materiais produzidos pelo método de síntese desenvolvido, e identificação da fase MgFe_2O_4 pretendida.

Os espectros Raman das amostras BCP-A1H; BCP-A1H- MgFe_2O_4 e MgFe_2O_4 , são apresentados na Figura 04. O espectro Raman da amostra de referência é relacionado à ferrita de magnésio (MgFe_2O_4), caracterizado pelos cinco modos Raman ativos, $F_{2g}(1)$, $F_{2g}(2)$ e F_{2g} localizados em 217, 329, 480, 548 e 704 cm^{-1} , respectivamente, e sem sinais remanescentes indicando fases secundárias. Por outro lado, o espectro Raman da amostra do biochar não funcionalizado (BCP-A1H), apresenta os modos característicos de materiais carbonáceos, bandas D e G, na faixa de 1300 a 1600 cm^{-1} . Por fim, como era esperado com base nos resultados DRX, para o biochar funcionalizado com a Ferrita de Magnésio, BCP-A1H- MgFe_2O_4 , observou-se a presença dos modos Raman que os dois materiais, ferrita de magnésio e biochar ativado, apresentaram individualmente. Os resultados da espectroscopia Raman são importantes para confirmar a presença da ferrita na superfície do biochar funcionalizado.

A distribuição de elementos químicos, identificados pela microsonda EDS, na superfície de amostras do biochar ativado (BCP-A1H), e dos catalisadores BCP-A1H- MgFe_2O_4 e MgFe_2O_4 são apresentados na Figura 05. Conforme se pode observar, a amostra de biochar ativado (BCP-A1H) tem sua superfície composta essencialmente por C, com uma distribuição uniforme na superfície do material, embora seja possível identificar vestígios de Fe, o que estará relacionado com a composição inorgânica do biochar. Em relação, aos catalisadores produzidos, verifica-se que o catalisador de referência (MgFe_2O_4) apresenta uma distribuição do Fe, do Mg e do O em toda a sua superfície. Também para o biochar funcionalizado, se observa uma distribuição de Fe, Mg, e O em toda a superfície do catalisador (BCP-A1H- MgFe_2O_4) em detrimento da concentração de C. Estes resultados complementam e confirmam as análises de DRX e Raman, confirmando que foi possível suportar a MgFe_2O_4 na superfície do biochar ativado (BCP-A1H).

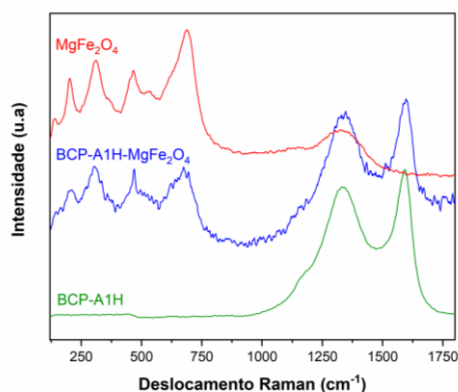


Figura 04 – Espectroscopia RAMAN do biochar ativado (BCP-A1H) utilizado para funcionalização com a $MgFe_2O_4$, a $MgFe_2O_4$ na forma de pó, e o catalisador bifuncional BCP-A1H- $MgFe_2O_4$.

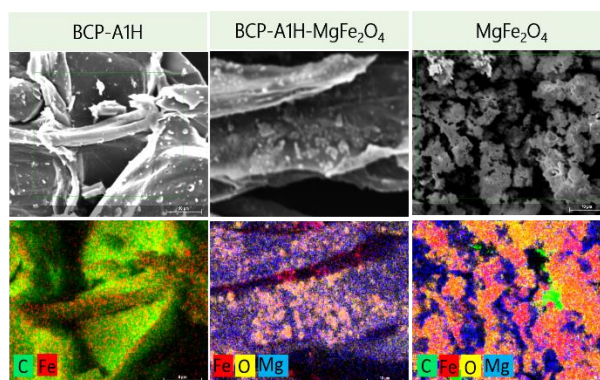


Figura 05 – Imagens MEV/EDS do biochar ativado (BCP-A1H) utilizado para funcionalização com a $MgFe_2O_4$, da $MgFe_2O_4$ na forma de pó, e do catalisador bifuncional BCP-A1H- $MgFe_2O_4$.

Nas experiências de pirólise e pirólise catalítica, foi observado o efeito do catalisador bifuncional desenvolvido sobre as propriedades do bio-óleo, principalmente na modificação da distribuição de abundância das componentes orgânicas do bio-óleo (fração pesada e leve), ver Figura 06. Observa-se uma redução da abundância relativa entre as frações leve e pesada do bio-óleo produzido por pirólise catalítica, particularmente para as pirólises com aplicação dos catalisadores BCP-A1H, $MgFe_2O_4$, e o catalisador bifuncional BCP-A1H- $MgFe_2O_4$.

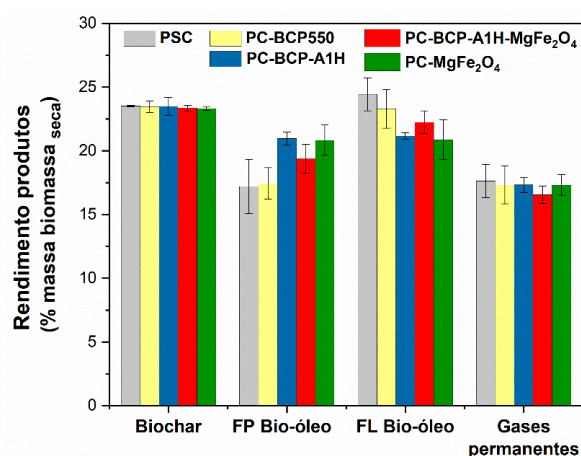


Figura 06 – Rendimentos dos produtos obtidos (biochar, fração pesada (FP) do bio-óleo, fração leve (FL) do bio-óleo e gases permanentes) por pirólise sem catalisador (PSC), e por pirólise catalítica (PC).

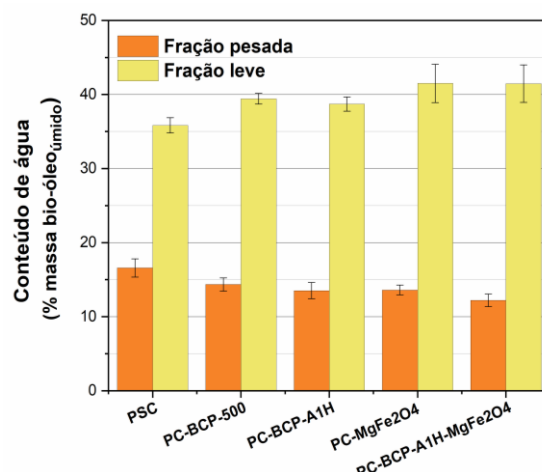


Figura 07 – Conteúdo de água nas frações leve e pesada do bio-óleo produzidos por pirólise sem catalisador (PSC) e, por pirólise catalítica (PC).

Os resultados obtidos evidenciam a influência do catalisador no conteúdo de água das frações leve e pesada do bio-óleo (Figura 07). Observa-se que houve uma redução do conteúdo de água na fração pesada do bio-óleo obtido por pirólise com aplicação dos catalisadores (PC), em relação a pirólise sem catalisador (PSC); o comportamento do conteúdo de água na fração leve do bio-óleo é complementar do observado para a fração pesada, ou seja, o uso de catalisador promove um aumento da concentração de água na fração leve. O menor conteúdo de água na fração pesada, foi observado para a o bio-óleo obtido com o catalisador bifuncional desenvolvido BCP-A1H-MgFe₂O₄.

Estes resultados indicam que o efeito do catalisador sobre o bio-óleo pode estar relacionado com alterações no arranjo da estrutura molecular dos compostos orgânicos, em particular com a modificação de grupos funcionais e a consequente maior ou menor afinidade desses compostos com as moléculas de água. De fato, indícios deste efeito do catalisador sobre a modificação da estrutura molecular orgânica do bio-óleo, traduzido pela respectiva abundância relativa das frações pesada e leve, já foi referida quando da análise da Figura 06. Porém, uma análise mais detalhada e fundamentada que permita compreender estes mecanismos está em curso, e tem que ser complementada com resultados experimentais acerca da composição química das frações do bio-óleo, caracterização essa que ainda está em curso.

Empregou-se a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) com o intuito de determinar os grupos funcionais presentes na fração pesada do bio-óleo obtido nos processos de pirólise catalítica e pirólise sem catalisador. No espectro da Figura 8 pode ser identificado o alargamento dos picos na banda dos 1700 e 1500 cm⁻¹ quando da utilização do catalisador, o que é indicativo de existir um efeito do catalisador sobre a estrutura molecular dos compostos da fração pesada bio-óleo. Esses picos são característicos dos bio-óleos produzidos por pirólise de biomassa; o pico em aproximadamente 1708 cm⁻¹ se deve a absorção do grupo C=O e o pico em 1638 cm⁻¹ é devido a ligações duplas, podendo indicar grupos aromáticos. A banda de absorção em 1741 cm⁻¹ é característica da ligação C=O de ésteres alifáticos.

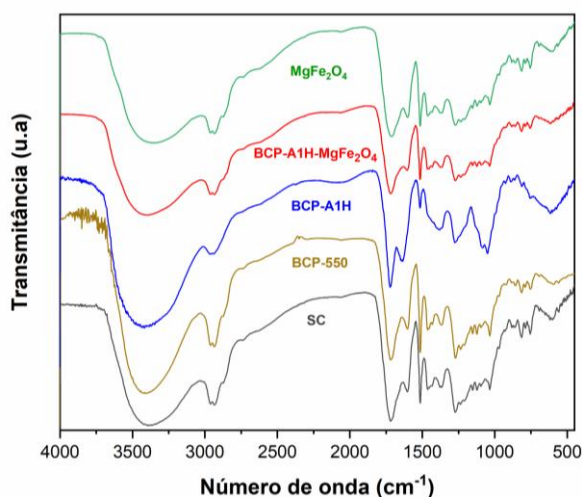


Figura 08 – Espectros de transmissão FTIR para a fração pesada dos bio-óleos produzidos por pirólise sem catalisador (PSC), e por pirólise catalítica (PC).

A próxima fase deste estudo inclui a avaliação do desempenho do catalisador bifuncional em reator de pirólise tipo Auger na escala protótipo. Os resultados a serem obtidos neste protótipo permitirão compreender e avaliar a influência dos catalisadores bifuncionais sobre a qualidade do bio-óleo, propriedades dos gases permanentes e eficiência energética do processo de pirólise.

Conclusões

Foi desenvolvido com sucesso um catalisador bifuncional biochar/MgFe₂O₄ e aplicado com sucesso o catalisador desenvolvido em experimentos de pirólise à escala de bancada para melhoria da qualidade do bio-óleo. O sucesso dos resultados até agora obtidos e os que se perspectiva obter em experiências à escala de demonstração protótipo, são indicativos de que vai ser desenvolvida uma solução viável e aplicável na indústria do petróleo, gás natural, biocombustíveis e/ou energia.

Agradecimentos

Pelo apoio financeiro à Financiadora de Estudos e Projetos - Finep, convênio ANP - PRH 13.1 UFRGS, processo nº 042319, do 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”. À Fundação Portuguesa para a Ciência e Tecnologia (FCT)/Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior (MCTES), Portugal, pelo apoio financeiro ao CESAM (UIDP/50017/2020+UIDB/50017/2020+LA/P/0094/2020), através de fundos nacionais. Pelo apoio financeiro do Projeto BioValChar - Valorização sustentável de biomassa residual para biochar, PCIF-GVB-0034-2019, <http://doi.org/10.54499/PCIF/GVB/0034/2019>, financiado pela Fundação Portuguesa para a Ciência e Tecnologia (FCT).

Referências Bibliográficas

- [1] Z. Yang, A. Kumar, e R. L. Huhnke, “Review of recent developments to improve storage and transportation stability of bio-oil”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 50, p. 859–870, out. 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.05.025.
- [2] Q. Zhang, J. Chang, T. Wang, e Y. Xu, “Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research”, *Energy Convers. Manag.*, vol. 48, nº 1, p. 87–92, jan. 2007, doi: 10.1016/j.enconman.2006.05.010.
- [3] Anupama e P. Khare, “A comprehensive evaluation of inherent properties and applications of nano-biochar prepared from different methods and feedstocks”, *J. Clean. Prod.*, vol. 320, p. 128759, out. 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.128759.
- [4] L. Atanda *et al.*, “Hybridization of ZSM-5 with Spinel Oxides for Biomass Vapour Upgrading”, *ChemCatChem*, vol. 12, nº 5, p. 1403–1412, 2020, doi: <https://doi.org/10.1002/cctc.201902023>.
- [5] A. T. Ubando, C. B. Felix, e W.-H. Chen, “Biorefineries in circular bioeconomy: A comprehensive review”, *Bioresour. Technol.*, vol. 299, p. 122585, mar. 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2019.122585.