

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Biomass to Liquids: A obtenção de biocombustíveis sintéticos através da síntese Fischer-Tropsch

AUTORES:

Aires Duarte, Doutorando em Energia pelo PPGE, bolsista PRH4-ANP, aires@iee.usp.br

INSTITUIÇÃO:

Instituto de Eletrotécnica e Energia (IEE) – Universidade de São Paulo (USP)

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

Biomass to Liquids: A obtenção de biocombustíveis sintéticos através da síntese Fischer-Tropsch

Abstract

The board of this study consists in an alternative way focused on vehicular use synthetic fuels obtaining, using as main process the technological route known as Biomass-to-Liquids (BTL), which one consists on Fischer-Tropsch synthesis use for hydrocarbons chain “building” starting from monomer units obtained from a gas mixture made up mostly by carbon monoxide (CO) and hydrogen (H), known as syngas – from fossil energy sources such as coal or natural gas – or also biosyngas – from carbonaceous renewable raw materials, such as biomass. This paper aims to address the beginning of the production chain in order to introduce a concept for biomass and the biosyngas obtaining means through the process known as gasification. Then there is the use of that input in the Fischer-Tropsch synthesis – widely used throughout the twentieth century, in specific countries, to supply the local vehicle fleet – where its basic principle is introduced, as well as the main hydrocarbons chain formation mechanisms thus different molecular weights providing gasoline and diesel oil. This essay presents concepts for the word fuel, the same way that makes it for fossil fuels, their major products and their properties in order to use them as a comparison standard for synthetic biofuels, it was also presented the historical development of this technology and first and second generation of biofuels, in order to bring evidence to suggest the benefits of the Fischer-Tropsch diesel fuel once compared to its conventional equivalent come from the petrochemical and finally to demonstrate it as a socio-environmentally superior quality synthetic biofuel for the future of global energy matrix.

Introdução

A indústria petrolífera encontra-se no centro das questões energéticas da atualidade. Muitas são as pesquisas que buscam caminhos alternativos para proporcionar um suporte ao abastecimento dos combustíveis veiculares – gasolina e óleo diesel principalmente. As rotas CTL (*coal-to-liquids*) e GTL (*gas-to-liquids*), já conhecidas e utilizadas, se enquadram nesses caminhos secundários, contudo cada uma ainda fazendo uso de matéria prima fóssil (carvão e gás natural respectivamente). Tem-se, como proposta para obtenção dos combustíveis supracitados, a rota BTL (*biomass-to-liquids*) por essa representar uma forma renovável e sustentável de obtenção de combustíveis veiculares menos danosos ao meio ambiente; isso pois, a biomassa moderna também é uma matéria prima que contém o elemento carbono (C) contudo, não é fóssil. A síntese Fischer-Tropsch, desenvolvida durante a década de 1920, na Alemanha, possibilita a formação de cadeias de hidrocarbonetos partindo-se do gás de síntese (mistura gasosa onde o CO e H₂ são predominantes) e assim viabiliza a produção de gasolina e óleo diesel, dentre outros hidrocarbonetos de maior e menor peso molecular. Partindo-se do pressuposto de que para a obtenção do gás de síntese é necessária uma matéria prima carbonada, é possível que a mesma seja, de forma conveniente, renovável e sustentável. A biomassa moderna se enquadra nesse perfil de matéria prima. Há uma união de grande sinergia entre o processo de gaseificação da biomassa para obtenção do gás de síntese e sua utilização na síntese Fischer-Tropsch. Produzir gás de síntese através da gaseificação da biomassa moderna poderá representar a obtenção dos mesmos combustíveis já conhecidos (gasolina e óleo diesel) de forma menos poluente, com a vantagem da sustentabilidade ambiental e alternativa independente da indústria petrolífera tradicional. Esses combustíveis obtidos pela síntese Fischer-Tropsch, embora menos conhecidos do que outras

tecnologias – como a do etanol veicular, o GNV ou a célula a combustível – tem como destacada vantagem sobre outras alternativas o fato de não requerer, num momento inicial, adaptações para adequação mecânica nos motores do ciclo Otto e ciclo Diesel.

Metodologia

Atualmente existem muitas pesquisas em desenvolvimento no setor de energias alternativas objetivando a diversificação da matriz energética mundial, assim como a redução da evidente dependência por combustíveis fósseis contribuindo, dessa forma, para redução das emissões dos gases de efeito estufa (GEE). No contexto energético mundial é possível contar com as tecnologias que envolvem a biomassa moderna, significando, assim, importantes passos para um caminho sustentável e renovável de exploração e geração de energias menos poluentes. Pode-se considerar biomassa como sendo qualquer combustível ou matéria bruta derivados de organismos que estiveram vivos recentemente. Tal proposição exclui, claramente, os tradicionais combustíveis fósseis que, mesmo tendo sido derivados de matéria orgânica vegetal e animal, foram precisos milhões de anos para sua conversão na forma que são encontrados na atualidade. Como exemplos de biomassa moderna tem-se a madeira, detritos animais e resíduos agro-industriais, sendo de grande interesse os resíduos agrícolas como a casca de arroz, a serragem e o bagaço da cana de açúcar.

Os chamados combustíveis fósseis representam cerca de 80,1% do suprimento de energia no mundo; 6,3% provém do uso de fontes nucleares e 13,6% do uso de energias renováveis, sendo que a maior parte (8,5%) provém da chamada biomassa tradicional (lenha) [1]. Com exceção de algumas microalgas e matérias com altos índices de umidade a biomassa se caracteriza, essencialmente, por ser uma matéria carbonada em estado sólido. Assim como nos combustíveis convencionais, a energia contida na biomassa é a energia química associada com os átomos de carbono e hidrogênio contidas nas moléculas orgânicas oxidáveis. O uso correto da biomassa moderna poderá significar uma considerável fonte de energia nos anos vindouros; energia esta, menos poluente se comparada às tradicionais fontes fósseis e também considerada ecologicamente aceitável dadas as suas principais características: sustentabilidade e renovabilidade. Muitas são as tecnologias que procuram recuperar e/ou converter a energia latente contida em uma quantidade da ordem de dois trilhões de toneladas de biomassa produzidas anualmente – o que significa algo em torno de 400 toneladas per capita e isso corresponde a mais de 3.000 EJ, o equivalente a oito vezes o consumo mundial de energia [2].

Ao se referir à biomassa moderna entende-se como aquela produzida de uma forma sustentável (florestas energéticas, por exemplo) e utilizada para geração de eletricidade, produção de calor (na co-geração, por exemplo) e combustíveis líquidos veiculares. Podem ser englobados nessa divisão os resíduos vegetais e florestais de reflorestamento e/ou manejo sustentável, assim como os resíduos da pecuária e agricultura e resíduos urbanos (efluentes líquidos, por exemplo). A biomassa moderna está incluída nas “novas fontes renováveis de energia” que, juntamente com outras como a energia eólica, solar, geotérmica, dentre outras, totalizam cerca de 16 exajoules ($16 \times 1.018 \text{ J}$), o que equivale a 3,4% do total de energia gerada no mundo, sendo de 1,91% sua participação [3].

Um dos principais usos para a matéria prima carbonada fóssil (petróleo, carvão e gás natural) é na indústria de combustíveis líquidos veiculares – gasolina e óleo diesel. Desde o início da moderna civilização, a queima de combustíveis tem sido utilizada como fonte de iluminação e geração de energia e, provavelmente, continuará, pelo menos, como fonte de energia ainda por muitos anos. A combustão foi, primeiramente, utilizada como fonte de luz, aquecimento e também cozimento de

alimentos porém, para finalidades práticas, um rápido progresso tomou lugar após a Revolução Industrial, quando muitas indústrias surgiram como um resultado desta evolução e também com o nascimento da indústria petrolífera. Combustível passou ser entendido de diferentes formas de acordo com o a época e o contexto no qual estava inserido. Uma definição interessante foi dada pela NASA, na qual combustível é tido como uma substância capaz de produzir energia. Os combustíveis, em sua maioria, são constituídos majoritariamente de três elementos químicos: o carbono(C), o hidrogênio (H) e o oxigênio (O), que se acham agrupados sob diferentes formas e que vêm acompanhados de algumas substâncias que podem constituir impurezas ou aditivos.[4]

A gasolina é um combustível constituído basicamente por hidrocarbonetos e, em menor quantidade, por produtos oxigenados. É utilizada como combustível de automóveis e aviões, tendo sido, juntamente com o óleo diesel, um dos fatores do progresso industrial, obtido a partir do final do século XIX. O óleo diesel também é obtido pela destilação fracionada do petróleo depois que a gasolina, o querosene e os produtos leves são removidos do óleo cru, sendo utilizado em motores de combustão interna por compressão empregados nas mais diversas aplicações. Para se compreender melhor um combustível é preciso conhecer os conceitos de octanagem, ou número de octano (NO), e número de cetano (NC), que se apresentam como características fundamentais para a classificação dos combustíveis gasolina e óleo diesel, respectivamente. A octanagem pode ser definida como sendo o índice de resistência à detonação de um combustível no motor de explosão interna do ciclo Otto, sendo a gasolina o mais utilizado; já o número de cetano é capaz de indicar a qualidade da detonação de um combustível num motor do ciclo Diesel, tendo influência direta na partida do motor e no seu funcionamento sob carga e sendo o óleo diesel o principal utilizado nesses motores.

Apresentando mais um conceito, há os combustíveis sintéticos que, diferentemente dos supracitados, são aqueles que também são obtidos pela conversão de uma determinada forma de material carbonado em outra, contudo, de uma forma particular, como ocorre nos processos CTL (*coal-to-liquids*) e GTL (*gas-to-liquids*), a partir do carvão mineral e do gás natural, respectivamente, ao se obter um importante insumo de produção denominado gás de síntese para que, partindo-se do mesmo, sintetize-se gasolina e diesel, dentre outros produtos. À parte dos combustíveis oriundos da tradicional indústria petrolífera, os notórios biocombustíveis são apresentados como alternativas a esses combustíveis de origem fóssil, caracterizando-se como combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos obtidos pelo emprego de matéria-prima renovável e sustentável definida como biomassa moderna – englobando suas inúmeras variedades, como plantas oleaginosas, biomassa florestal ou culturas orgânicas que podem ser renovadas a curto prazo – em seus processos produtivos. Inicialmente os biocombustíveis foram produzidos através do cultivo de plantas com elevado teor de açúcares, como a cana-de-açúcar e a beterraba, por exemplo, para que, em seguida, esses açúcares fossem fermentados proporcionando a obtenção do etanol; outra possibilidade era a cultura de espécies vegetais oleaginosas, ou seja, ricas em óleos vegetais, como a soja, a palma, dentre outras, para obtenção do óleo contido e, após devido processamento, o mesmo tornar-se-ia biodiesel e poderia ser queimado em motores do tipo diesel.

A união dessas duas definições remete ao conceito de biocombustíveis sintéticos em que a obtenção de um elemento combustível depende da conversão de uma matéria-prima carbonada, nesse caso, especificamente a biomassa moderna, extraindo-se dela o gás de síntese (*biosyngas*) e a partir dele é possível a obtenção combustíveis veiculares, como a gasolina e o óleo diesel, pela utilização de uma síntese química conhecida como BTL (*biomass-to-liquids*)[5]. O princípio da obtenção dos biocombustíveis sintéticos pode ser observado na figura (1).

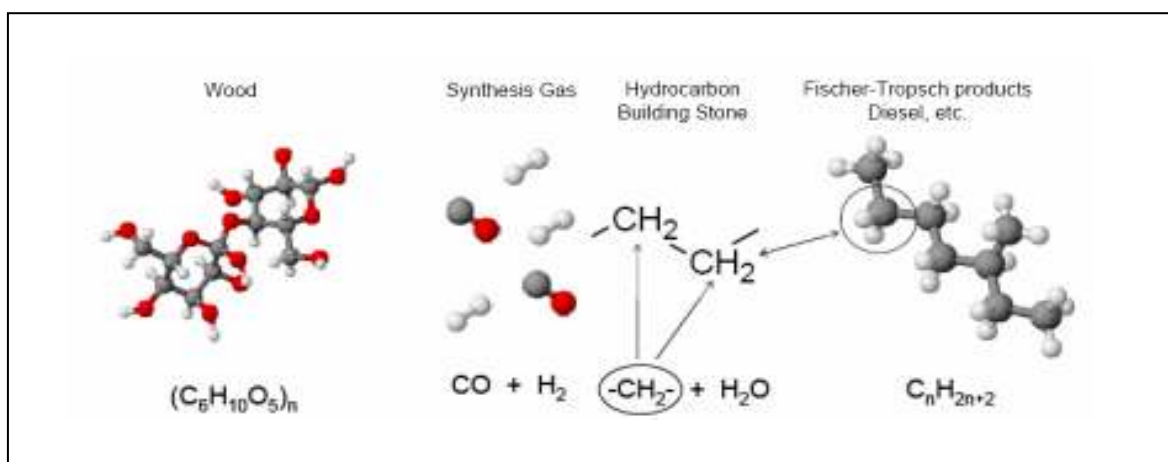


Figura 1 Princípio da síntese de biocombustíveis a partir da biomassa moderna (ex.: madeira) [6]

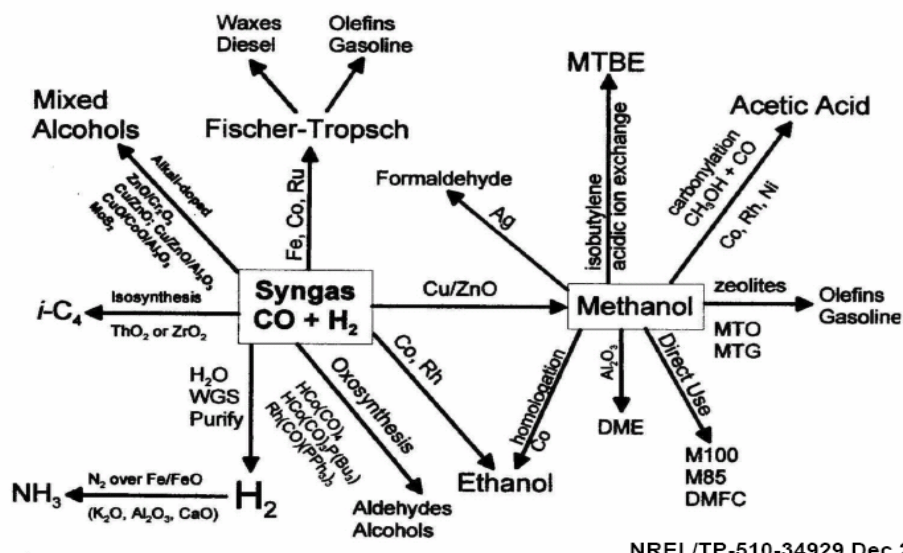
Há de se desenvolver políticas e regulamentações destinadas a expandir a utilização da biomassa moderna ao longo das próximas décadas. Dentre muitas tecnologias conhecidas para o bom aproveitamento da biomassa temos as de gaseificação, esperadas como uma importante parte do esforço em satisfazer as expectativas de expansão da utilização da matéria verde para fins energéticos. Tais tecnologias permitem a conversão dos estoques de biomassa em combustíveis menos poluentes através do gás de síntese (*synthesis gas* ou simplesmente *syngas*). Os processos de gaseificação da biomassa caracterizam-se, comumente, por produzirem gases combustíveis de baixo ou médio poder calorífico, gás de síntese para manufatura de produtos da indústria química ou hidrogênio. A gaseificação oferece uma combinação de flexibilidade e aceitabilidade ambiental que se prova essencial no cumprimento das futuras necessidades energéticas. [7]

Em se tratando da gaseificação da biomassa pode-se defini-la como uma conversão térmica (Reação 1) em uma mistura gasosa (combustível) na presença de um agente oxidante. Ainda é definido que, nessa conversão em gás de gaseificação haja, comumente, como principais componentes, o monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H₂), metano (CH₄) e água (H₂O) em forma de vapor – principais responsáveis pela determinação de seu poder calorífico; ainda há o nitrogênio (N₂) e o dióxido de carbono (CO₂) que são considerados inertes e a presença de traços de hidrocarbonetos de baixo peso molecular como o eteno (C₂H₄), o etano (C₂H₆) e o propeno (C₃H₆); bem como alcatrão e material particulado.



É importante destacar que a composição do gás pode variar de acordo com diversos fatores, tais como o modelo de forno de gaseificação que será utilizado, a forma como a energia será fornecida ao processo, a injeção ou não de vapor d'água junto ao comburente – seja ele ar ou oxigênio puro –, o tempo de retenção a carga de biomassa, o sistema de coleta dos gases e dos demais produtos (cinzas) e também do tipo da matéria carbonada utilizada, dado que, dentre as muitas possibilidades (bagaço de cana-de-açúcar, cavacos de madeira, palha de milho, cascas de arroz, serragem, resíduos agrícolas diversos, etc.) cada espécie apresenta diferentes composições. [8] [9]. Obtido então o gás de síntese –

após a subsequente e de destacada importância, etapa de limpeza – o mesmo configura-se por ser um produto intermediário que abrange uma larga gama de aplicações (Figura 2), sendo definido como uma mistura combustível de gases, constituída majoritariamente por monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂).



NREL/TP-510-34929 Dec 2003

Figura 2 Produtos que podem ser obtidos partindo-se do gás de síntese (syngas) [10]

A tecnologia conhecida como Fischer-Tropsch pode ser considerada única em muitos sentidos. Foi desenvolvida na Alemanha, nos anos 20, pelos pesquisadores Franz Fischer e Hans Tropsch e tem perdurado devido a contratempos no mercado energético mundial. O interesse em tal tecnologia e seu potencial relacionado aos combustíveis alternativos surgiu na década de 30; em seguida, nos anos 50, continuou graças à Segunda Guerra Mundial; nos anos 70 devido à crise do petróleo; já na atualidade – últimos 10 anos – é possível que tal interesse seja pela necessidade, cada vez maior, de fontes sustentáveis de produção de combustíveis líquidos, principalmente gasolina e óleo diesel.

As qualidades ambientais dos produtos Fischer-Tropsch têm sido reconhecidas como valiosas no que tange os combustíveis menos poluentes. As percepções entre oferta e demanda têm criado um incentivo econômico para pesquisa de tecnologias alternativas consideradas “verdes”. Esses fatores, quando combinados, nos levam a esperar que a tecnologia Fischer-Tropsch irá, pelo menos, se tornar um fator significativo de suporte no cenário energético global. Inicialmente a tecnologia Fischer-Tropsch era utilizada para converter carvão, pela rota CTL, em combustíveis líquidos para transportes terrestres. Posteriormente o gás natural se tornou a principal matéria prima ficando conhecido pela tecnologia GTL. Na atualidade há a rota conhecida como BTL que consiste na conversão da biomassa em diversos hidrocarbonetos, dentre eles, os combustíveis sintéticos líquidos. A síntese Fischer-Tropsch produz cadeias de hidrocarbonetos de diferentes tamanhos. O crescimento das cadeias é modelado a partir da reação do CO com o H₂ na superfície de um catalisador, comumente à base de ferro (Fe) ou cobalto (Co). A variação do comprimento das cadeias será determinada pela probabilidade das cadeias de hidrocarbonetos se propagarem ou terminarem. Foi em 1946 que o pesquisador E.F.G. Herington tratou de estudar essa probabilidade. O Dr. Harington foi um importante físico-químico inglês que dedicou parte de suas pesquisas para o estudo dos hidrocarbonetos combustíveis durante a segunda guerra mundial. Em 1951 sua formulação foi redescoberta por

Anderson. O mecanismo de reação consiste de uma polimerização que leva a uma distribuição teórica de produtos com diferentes pesos moleculares, que acabou por ser chamada distribuição Anderson-Schulz-Flory (ASF). Esta distribuição determina uma relação entre o rendimento de cada faixa de produto e o número de carbonos, mostrando uma seletividade desde gases até ceras (Figura 3). É um modelo estatístico simples que relaciona de forma linear o logaritmo da massa molar dos alcanos e o seu número de carbonos [11]. A probabilidade do crescimento (ou seletividade) da cadeia é expressa pela constante α (Equação 1) e o rendimento dos hidrocarbonetos com “n” moléculas de carbono.

$$C_n = \alpha^{n-1} (1 - \alpha)$$

Equação (1)

Onde:

α = probabilidade de crescimento da cadeia

n = comprimento dos hidrocarbonetos

C_n = fração de hidrocarbonetos que possuem comprimento n

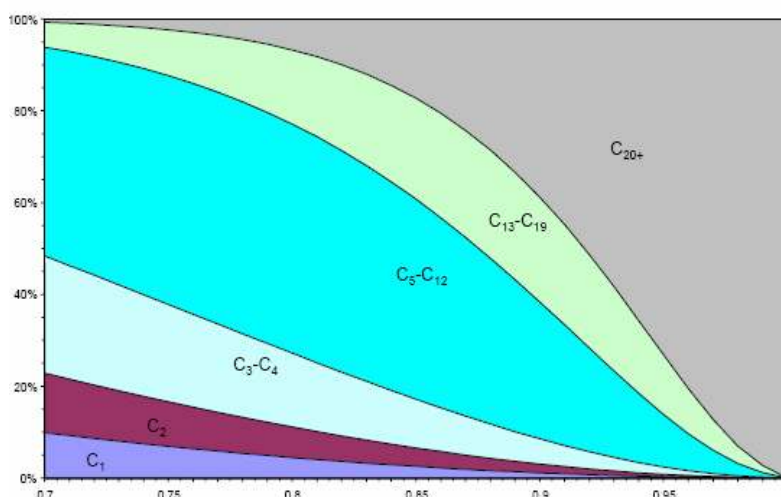


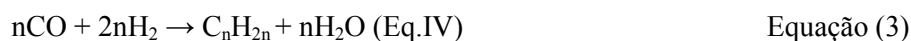
Figura 3 Distribuição teórica dos produtos FT para diferentes valores de α (ASF) [11]

As reações que ocorrem durante a síntese podem ser simplificadas em três distintas e a reação do gás d água:

(1) Reação de formação de parafinas (alcanos):



(2) Reação de formação de olefinas (alcenos):



(3) Reação de formação de produtos oxigenados:



A água – que é um produto de formação primária – pode reagir com o CO para formar o CO₂ através da reação de deslocamento do gás d'água (WSGR).



Tem-se assim, através de complexos mecanismos ainda não estudados por completo, a formação dos hidrocarbonetos que, de acordo com o tamanho de suas cadeias, originam a gasolina e o diesel, chamados de sintéticos por não serem oriundos do processo tradicional da indústria petroquímica convencional.

Resultados e Discussões

Os combustíveis menos poluentes oriundos da biomassa energética, possuem um crescente mercado em potencial e essa realidade poderá significar uma vantajosa posição para os países detentores das tecnologias de conversão, economicamente viáveis, numa escala industrial. De acordo com dados do Plano Nacional de Energia 2030, a tecnologia BTL encontra-se em um estado de desenvolvimento a nível de “planta-piloto” e o custo do investimento de uma planta em escala comercial pode se aproximar de US\$ 140.000,00 por barril de capacidade segundo um estudo conduzido pelo Department of Energy (DOE) dos EUA, no ano de 1998. Esse nível de investimento, embora estimado, pode ser comparado com aqueles utilizados em plantas cujas rotas empregadas são a CTL e a GTL e que já sofreram reduções ao longo do tempo, cabendo às inovações tecnológicas e economias de escala reduzir os custos da tecnologia BTL que, por sua vez, caracteriza-se por ser uma tecnologia nova e evolutiva. Segundo dados publicados, em 2006, pela Energy Information Administration (EIA) dos EUA, grandes plantas que operem pela rota BTL demandam grandes áreas para a produção em estágios e os custos são altos para o transporte da matéria-prima para tratamento e armazenamento e depois para ser processada na planta; ainda há questões que cercam os processos da gaseificação da biomassa, no que diz respeito aos seus avanços tecnológicos, se estes seriam capazes de reduzir o custo do processo para tornar a rota BTL mais competitiva.

Conclusões

Até o momento, é passível de verificação que, dada a constante busca por combustíveis renováveis, a tecnologia conhecida como BTL é capaz de traduzir, em uma única rota, o ideal dos combustíveis veiculares menos poluentes. Estes, por sua vez, são oriundos da biomassa que representa a sustentabilidade da proposta. A obtenção desses combustíveis é possível graças ao uso da conhecida tecnologia Fischer-Tropsch, ainda que sem precedentes em escala comercial até o momento, no campo teórico ela viabiliza essa obtenção. Ainda será preciso, e prudente, verificar as características apresentadas por esses combustíveis sintéticos em comparação aos seus respectivos (gasolina e óleo diesel) provenientes da tradicional indústria petrolífera. Uma crescente demanda toma lugar no mercado internacional por biocombustíveis e espera-se um significativo aumento na produção desses pois, se utilizados de forma sustentável de acordo com as necessidades de uma sociedade em constante

demanda, os processos de conversão da biomassa poderão guardar as chaves de uma nova vanguarda energética.

Agradecimentos

Agradeço ao apoio da Agência Nacional de Petróleo (ANP); à equipe do PRH4; ao Programa de Pós-Graduação em Energia (PPGE) da Universidade de São Paulo (USP) e ao inestimável suporte de minha professora orientadora, Dr.^a Patrícia Matai.

Referências bibliográficas

- [1] COSTA, S.O. *Estudo morfoestrutural ao microscópio óptico dos nanofósseis de Chiasmolithus (Família Coccolithaceae) reconhecidos no intervalo Paleoceno/Eoceno Médio da Bacia do Espírito Santo*. Anais da Academia Brasileira de Ciências, 1994.
- [2] BOYLE, G. *Renewable energy: power for a sustainable future*. Oxfordshire, England: Oxford University Press, Oxford University,. 1996.
- [3] GOLDEMBERG, J. *Etanol para um futuro energético sustentável*. Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, SP. Disponível em <<http://www.usp.br/jorusp/arquivo/2007/jusp794/pag02.htm>>
- [4] GARGIA, R. *Combustíveis e combustão industrial*. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2002.
- [5] PROBSTEIN, R.F.; HICKS, R.E. *Synthetic Fuels*. 1st Edition. New York: McGraw Hill Book Company, 1982, 490 p.
- [6] OPDAL, O.A. *Production of syntetic biodiesel via Fischer-Tropsch synthesis: Biomass to liquids in Namdalen, Norway*. Department of Energy & Process engineering, Norwegian University of Science and Technology, Norway, december, 2006. 84 p.
- [7] KLASS, D. L. *Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals*. 1st Edition. San Diego, Califórnia, USA. Academic Press – An Imprint of Elsevier, 1998, 651 p.
- [8] SALES, C.A.V.B; ANDRADE, R.V.; LORA, E.E.S. *Geração de eletricidade a partir da biomassa*. Vol. 2, nº 3, RENABIO, Biomassa e Energia, 2005. p. 195-204.
- [9] JUN, Y. *A review of kinetics for Fischer-Tropsch synthesis*. Department of Chemistry, Jinan University, Guangzhou 510632 China; Chinese Academy of Sciences, Taiyuan, China. 2004.
- [10] SPATH, P.L.; DAYTON, D.C. *Preliminary screening – Technical and economic assessment of synthesis gas to fuels and chemicals with emphasis on the potential for biomass derived syngas*. National Renewable Energy Laboratory, USA, 2003.
- [11] HAMELINCK, C.N. et al. *Production of FT transportation fuels from biomass; Technical options, process análise and optimisation and development potential*. Utrecht University, Utrecht, Netherlands, 2003, 69 p.