

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Biocombustíveis Sintéticos: SunDiesel® – Óleo diesel Fischer-Tropsch

AUTORES:

DUARTE, Aires – Doutorando do PPGE-USP, bolsista PRH4-ANP

MATAI, Patrícia – Prof.^a Dr.^a da Escola Politécnica (EP) – USP.

INSTITUIÇÃO:

Universidade de São Paulo (USP)

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. 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 6ºPDPETRO.

Biocombustíveis sintéticos: SunDiesel – Óleo diesel Fischer-Tropsch

Abstract

The board presented here consists in a study of an alternative way focused on synthetic fuels for vehicular purpose through main the technological route known as *Biomass-to-Liquids* (BTL), which 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 lingocellulosic biomass (wood). This essay brings up a concept for synthetic biofuels in order to suggest the benefits of the Fischer-Tropsch diesel fuel once compared to its conventional equivalent come from the petrochemical. It presents the CHOREN industries, in Saxon, Germany, their researches and goal on the synthetic fuels field and its synthetic diesel regarded as SunDiesel®. It contains the main steps that raw material (wood chips) should follow in order to be transformed in a gaseous fuel through the Carbo-V gasification process and then the obtaining of the synthetic diesel after the Fischer-Tropsch synthesis. The synthetic diesel might posses a socio-environmentally superior quality for the future of global energy matrix.

Introdução

Há uma necessidade global de se ampliar o abastecimento de combustíveis veiculares menos poluentes, tanto por questões energéticas quanto sócio-ambientais. Uma potencial alternativa, que traduz o ideal do combustível menos poluente a partir de uma matéria-prima renovável e sustentável, é a rota tecnológica conhecida como *Biomass-to-Liquids* (BTL) possível graças à síntese Fischer-Tropsch – processo químico desenvolvido na Alemanha, na década de 1920, capaz de converter o gás de síntese (mistura gasosa majoritariamente formada por monóxido de carbono e hidrogênio), em hidrocarbonetos de diferentes pesos moleculares. Este processo possibilita a obtenção de combustíveis sintéticos líquidos, como a gasolina e o óleo diesel, oriundos de matéria vegetal carbonada, especificamente, a biomassa lignocelulósica (madeira). Essa alternativa energética tende a se tornar um suporte ao mercado de combustíveis veiculares, podendo contar com a utilização de uma matéria-prima não fóssil, sustentável e renovável e dessa forma contribuir também para uma menor dependência da tradicional indústria petrolífera, assim como promover a utilização de um combustível menos poluente ambientalmente. Tal realidade, ainda que modesta e de alcance limitado atualmente, poderá encontrar um fértil e promissor solo no contexto energético brasileiro uma vez que há uma

considerável oferta dessa matéria-prima e que essa poderia ser convertida, pelo meio já mencionado, em combustíveis sintéticos veiculares. Até o momento o Brasil não dispõe de nenhuma planta que utilize a rota BTL para produção de combustíveis veiculares. Atualmente, a CHOREN Fuel Freiberg GmbH & Co. KG, em Friburgo, Alemanha, é a primeira planta de biocombustíveis sintéticos em escala comercial no mundo, concluída em 2008 e, portanto, pioneira e a maior dentro dessa categoria até a presente data. De acordo com estimativas da empresa, até 2015 a CHOREN deverá suprir 15% de todo o consumo de combustíveis veiculares da Alemanha. Esta empresa é detentora da mais avançada tecnologia de gaseificação de biomassa no mundo, a patenteada Carbo-V, que pode ser utilizada para geração de calor ou combustíveis sintéticos veiculares isentos de alcatrão, enxofre e contaminantes inorgânicos comumente presentes nos combustíveis veiculares oriundos da petroquímica tradicional. O óleo diesel menos poluente produzido pelo processo, denominado SunDiesel® pelas empresas Volkswagen e Daimler, quando comparado ao diesel petroquímico, emite de 30 a 40% menos poluentes ao ser utilizado. Outro aspecto de grande relevância no que tange o diesel menos poluente produzido a partir de biomassa, está relacionado às emissões de dióxido de carbono (CO₂), um dos gases de efeito estufa (GEE): a queima desse diesel libera o carbono contido nele na mesma proporção que foi, num momento anterior, absorvido pela biomassa utilizada como matéria-prima de sua produção. O estudo e compreensão de tal avanço tecnológico, dentro da realidade técnico-ambiental brasileira – mesmo que em um período de tempo ainda distante – poderá contribuir para estratégias de geração de energia limpa no país.

Metodologia

Esta pesquisa caracteriza-se essencialmente como uma tese investigativa, contando com um estudo sobre o processo de gaseificação de biomassa conhecido como Carbo-V – um processo que envolve três etapas distintas de gaseificação em diferentes temperaturas – fazendo-se uso de dados obtidos em bibliografia *in situ* para introduzir o processo de obtenção do gás de síntese e, posteriormente, sua transformação em SunDiesel®. Algumas informações e documentos foram obtidos graças à colaboração de pesquisadores da empresa *CHOREN Fuel Freiberg GmbH & Co.* Alguns dados ainda estão em processo de estudo e novos contatos são pretendidos.

Resultados (parciais) e Discussão

Apresentados como alternativas aos combustíveis de origem fóssil, os biocombustíveis caracterizam-se como um combustível sólido, líquido ou gasoso obtido pelo emprego de matéria-prima renovável e sustentável definida como biomassa – englobando suas inúmeras variedades, como

plantas oleaginosas, biomassa florestal ou culturas orgânicas que podem ser renovadas a curto prazo – em seus processos produtivos. De acordo com Probst e Hicks (1982) os combustíveis sintéticos são aqueles obtidos pela conversão de uma determinada forma de material carbonado em outra forma como ocorre nos processos *Coal-to-Liquids* (CTL) e *Gas-to-Liquids* (GTL), por exemplo, em que a partir do carvão mineral e do gás natural, respectivamente, se obtenha um importante insumo de produção denominado gás de síntese (majoritariamente $\text{CO} + \text{H}_2$) para que, partindo-se do mesmo, sintetize-se gasolina e diesel, dentre outros produtos. 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 lignocelulósica, extraído dela o gás de síntese (*biosyngas*) e a partir dele se obtém combustíveis veiculares pela utilização de uma síntese química conhecida como *Biomass-to-Liquids* (BTL),

No presente cenário energético mundial, muitas pesquisas envolvem a produção de biocombustíveis sintéticos. Um exemplo bem sucedido é a empresa alemã CHOREN Fuel Freiberg GmbH & Co. KG, localizada no coração tecnológico e minerador de Friburgo, na Saxônia, leste da Alemanha, onde, desde a década de 1960, centros de processamento de carvão e pesquisas com biomassa têm sido desenvolvidas – desde 1998 a empresa vem operando uma planta piloto de conversão de biomassa; possui escritórios na cidade alemã de Hamburgo; em Pequim, capital da República Popular da China; e também em Houston, no estado do Texas, EUA. Foi construída, na Alemanha, uma planta-alfa (α -plant) para testes iniciais, seguida de uma planta-beta (β -plant) que, em seu primeiro estágio, é esperada uma produção de 1×10^6 ton de SunDiesel® – cerca de um terço do mercado de biocombustíveis na Alemanha (no médio prazo) – e, por fim, há planos para a construção de uma planta-sigma (Σ -plant), ainda na Alemanha, em escala comercial, com capacidade prevista para o processamento de 200×10^3 ton ano⁻¹ de combustíveis sintéticos BTL (CHOREN Industries, 2007).

A CHOREN é uma empresa de capital privado, fundada em 1990 pelo Dr. Bodo M. Wolf, CEO, três membros do Deutscher Brennstoff Institut – DBI (Instituto de Combustão Alemão) e fruto do esforço conjunto de 140 pesquisadores; em 1997 iniciou seu foco em gaseificação de biomassa, construindo, no ano seguinte, uma planta-piloto (α -plant), em Friburgo, para suas pesquisas; no ano 2000 a CHOREN Industries GmbH foi fundada, empregando mais de 200 colaboradores; em 2002 uma segunda planta de gaseificação foi inaugurada (β -plant) com capacidade produtiva inicial de 15×10^3 L de SunDiesel® ao ano. A planta-beta da CHOREN Industries pode ser dividida em: (1) recebimento, preparo e armazenamento da biomassa; (2) produção do gás de síntese; (3) limpeza desse gás e sua devida adequação ao processo Fischer-Tropsch; (4) síntese Fischer-Tropsch e preparação do combustível; e, por fim, (5) uma planta auxiliar – a conclusão dessa unidade produtiva, que se deu entre os anos de 2002 e 2003, pode ser considerada a etapa final de uma longa jornada para a empresa CHOREN.

O processo de conversão tem início com o a biomassa que, por sua vez, é processada é dimensionada ($\approx 120 \times 50 \times 30 \text{ mm}$) para facilitar o transporte e segue, em caminhões, na forma de cavacos de madeira; ela é descarregada e armazenada em tanques subterrâneos. Qualquer material estranho, como detritos metálicos e pequenas rochas, é separado e a biomassa úmida (até 35% de água) passa por um processo de secagem onde o próprio calor do processo é utilizado – depois de secos, os cavacos de madeiras são armazenados em grandes silos onde permanecerão até utilização. A planta-beta estima ser capaz de converter $68 \times 10^6 \text{ Kg}$ de biomassa seca, em forma de cavacos de madeira, a cada ano, em combustíveis sintéticos veiculares; convertendo cerca de $9 \times 10^3 \text{ Kg}$ de biomassa seca em $2,5 \times 10^3 \text{ L}$ de combustível a cada hora. Dessa biomassa, partes são de madeira reciclada descontaminada e parte são resíduos florestais de baixa qualidade, recolhidos das margens das estradas pela Sachsenforst, a corporação estatal de gerenciamento florestal interativo e consultoria estratégica em culturas silvestres da Saxônia, leste da Alemanha – é válido destacar o potencial para geração de oportunidades para a agricultura local, assim como para o sistema de transportes. É esperado que o aumento da demanda por biomassa seja suprido por um planejamento de rotação de culturas a curto prazo (gênero *populus* e espécies *willow* do gênero *salix*) que consistiria em plantações de espécies vegetais lignocelulósicas de rápido crescimento em regiões agriculturáveis – este se baseia na aplicação de florestas energéticas: se apenas 10% de toda área disponível para plantio ($\approx 1.2 \times 10^6 \text{ ha}$) do território alemão fosse utilizado para fins de culturas energéticas, seria possível suprir aproximadamente 13% do consumo de óleo diesel de todo o país.

Em seguida tem-se o processo de gaseificação que é conhecido como Carbo-V[®], desenvolvido e patentado pelas indústrias CHOREN sendo utilizado em três estágios distintos para a produção do gás de síntese (*biosyngas*) isento de alcatrões e com baixo teor de metano (CH_4). Esse gás é preparado para atender aos estritos parâmetros da síntese Fischer-Tropsch e, para isso, passa por processos de resfriamento, remoção mecânica de particulares e inúmeros processos de lavagem; ele contém mais de 80% da energia primária da biomassa, o que é um valor elevado – após sua conversão, aproximadamente 55% da energia da biomassa ainda está contida no combustível. A síntese Fischer-Tropsch, tecnologia fornecida pela Royal Dutch Shell, converte o gás de síntese em hidrocarbonetos gasosos, líquidos e sólidos; as ceras geradas são hidrocraqueadas para maximizar o rendimento dos produtos líquidos desejados – óleo diesel, separado de hidrocarbonetos mais leves, como a nafta, por processos de destilação. Os produtos gasosos não desejados e gases residuais são utilizados na estação de força para geração de calor e eletricidade. Especial atenção é dedicada ao dióxido de carbono (CO_2) que, após separado no processo de limpeza do gás de síntese (*biosyngas*) para melhorar sua qualidade, é liberado na atmosfera, retornando diretamente para o ciclo bioquímico do carbono ao ser reabsorvido pelos vegetais clorofilados.

O processo Carbo-V[®] pode ser tomado como o coração tecnológico da planta-beta, sendo a gaseificação a baixa temperatura (LTG – *low temperature gasification*) o primeiro estágio, dentre três, do processo de gaseificação. A biomassa empregada, cujo conteúdo de umidade varia de 15% a 20%,

é continuamente carbonizada, nesse primeiro estágio, através de uma oxidação parcial (com ar ou oxigênio) a temperaturas que variam de 400 a 500° C – isso acaba por convertê-la em um gás composto por hidrocarbonetos (compostos voláteis) e carbono sólido (carvão). No segundo estágio do processo, denominado por gaseificação a alta temperatura (HTV – *hight temperature gasification*), o gás contendo os hidrocarbonetos é oxidado (com ar ou oxigênio) em uma câmara de combustão, acima do ponto de fusão das cinzas combustíveis, para criar, dessa forma, um agente gaseificador quente. No terceiro estágio do processo, carvão aglomerado na forma de um pó combustível, é pulverizado no agente gaseificador quente do segundo estágio. O pó combustível e o agente gaseificante agora reagem endotermicamente, no reator de gaseificação, originando assim um gás sintético bruto. Seguindo um procedimento adequado para atender os diferentes fins possíveis, esse gás pode ser utilizado como gás combustível para geração de eletricidade, vapor, calor ou como gás de síntese para a produção de combustíveis sintéticos. A síntese Fischer-Tropsch, desenvolvida nos anos da década de 1920, na Alemanha, e largamente utilizada em escala industrial, entre as décadas de 1930 e 1940, é a responsável pela conversão do gás de síntese em combustíveis veiculares. A empresa petrolífera multinacional neerlandesa-britânica Royal Dutch Shell, ou simplesmente Shell, a partir da síntese Fischer-Tropsch, desenvolveu o processo *Middle Distillate Synthesis* (SDMS), que tem sido utilizado na planta de Bintulu, na Malásia, por mais de 10 anos com o gás natural; na planta-beta das indústrias CHOREN, é a primeira vez que essa tecnologia é combinada com a gaseificação da biomassa (dando origem ao processo denominado *Biomass-to-Liquids*).

O combustível produzido pela rota BTL das indústrias CHOREN é o óleo diesel sintético, um *designer fuel*, batizado de SunDiesel® pela empresas automobilísticas alemãs Volkswagen AG e Daimler AG, obtido de uma matéria-prima rica em carbono e contendo baixa quantidade de água. A partir de sua combustão, o SunDiesel® libera tanto dióxido de carbono (CO₂) quando foi previamente absorvido pela biomassa utilizada em sua produção. No processo desenvolvido pelas indústrias CHOREN, os carboidratos presentes na biomassa são, primeiramente, quebrados, originando constituintes de menor peso molecular, cujos elementos-base são, principalmente, o carbono (C) e o hidrogênio (H); as estruturas moleculares formadas por esses dois elementos serão recombinadas para formar longas cadeias de hidrocarbonetos que darão origem a combustíveis veiculares de alta performance. Quando comparado com o óleo diesel oriundo da petroquímica tradicional, o diesel sintético é tido como um combustível ecológico já que libera de 30% a 50% menos material particulado e até 90% menos de hidrocarbonetos voláteis e gases de efeito estufa (GEE) na atmosfera, uma vez que o carbono fóssil que seria liberado foi substituído por uma matéria-prima tida como neutra em dióxido de carbono (CO₂) – fechamento do ciclo do carbono; esse é o resultado de uma Análise de Ciclo de Vida (LCA – *Life Cycle Analysis*) de acordo com as normas internacionais ISO 14041.

O diesel sintético é um combustível livre de hidrocarbonetos aromáticos (BTX) e enxofre (S); possui um elevado número de cetano (NC) e uma densidade energética de 40 MJ L⁻¹, o que

proporciona uma melhor ignição e combustão, liberando dessa forma menos material particulado e hidrocarbonetos nos gases de exaustão dos motores automotivos. O SunDiesel® é considerado um *designer fuel* e poderá ser empregado na próxima geração de motores a combustão. A utilização desse tipo de combustível não demanda, num primeiro momento, alterações estruturais nos motores do Ciclo Diesel ou na estrutura da rede de distribuição – a planta-beta das indústrias CHOREN emprega uma rede de abastecimento já existente, vendendo experimentalmente seu produto puro ou para ser misturado ao óleo diesel comercial. A empresa CHOREN estima que os custos de manufatura dos combustíveis BTL irão, no médio prazo, atingir um patamar equivalente ao do biodiesel e, talvez, a longo prazo, reduções nos custos poderão ser esperadas, possibilitando a competição com os combustíveis fósseis. É importante ressaltar que a planta-beta é tida como de pequena escala, sendo a primeira de seu tipo a ser construída (pode ser tomada como um protótipo) e somente poderá atingir um nível produtivo competitivo com os devidos subsídios – a empresa CHOREN já investiu mais de € 100 x 10⁶ em pesquisas, desenvolvimento tecnológico, demonstrações da tecnologia BTL e na construção da planta-beta, nos últimos 13 anos. No outono de 2007, foi aprovada a participação das empresas alemãs Volkswagen AG e Daimler AG como parceiras minoritárias do grupo CHOREN com o intuito de acelerar o desenvolvimento da tecnologia BTL e introduzir o diesel sintético no mercado de combustíveis.

Conclusões (parciais)

A expansão do pólo tecnológico que tange os biocombustíveis sintéticos ainda pode tomar alguns anos mais para que atinja uma maturidade comercial mas certamente pesquisas e esforços têm sido direcionados nesse sentido. O sucesso conquistado até o momento, ainda que isolado, de uma planta de conversão de biomassa em biocombustíveis sintéticos poderá impulsionar outros centros tecnológicos a investirem recursos de forma semelhante. O diesel sintético é apresentado como um biocombustível de destacadas vantagens técnicas e ambientais quando comparado ao diesel petroquímico e aos biocombustíveis da 1ª geração. É passível de verificação a expansão da participação dos biocombustíveis na matriz energética mundial. Uma crescente demanda tem tomado 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 através das tecnologias da 2ª geração de biocombustíveis poderão guardar as chaves de uma nova vanguarda energética.

Agradecimentos

Agradece-se ao Programa de Recursos Humanos (PRH4) da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis; ao Programa de Pós-Graduação em Energia (PPGE) e suas unidades (Escola Politécnica – EP; Instituto de Eletrotécnica e Energia – IEE; Instituto de Física – IF; e Faculdade de Economia e Administração – FEA) da Universidade de São Paulo (USP).

Referências

AXEGÅRD, P. *The Kraft pulp mill as a biorefinery*. Division Fiber, Pulp Energy and Chemicals, STFI-Packforsk. P.O. Box 5604, S-114 86, Stockholm, Sweden, 2007? 6p.

BARTOK, W. *Combustion of synthetic fuels*. Washington, D.C., USA., American Chemical Society, 1983, ACS Symposium series 217.

BERNDES, G.; HOOGWILK, M; van den BROEK, R. *The contribution of biomass in the future global energy supply: a review of 17 studies*. Department of physical resource theory, Calmers University of Thechnology and Göteborg University, Göteborg, Sweden; Department of science, technology and society, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 2003. 28 p.

CHOREN Industries, BTL-plant Freiberg, SunDiesel® made by Choren, Freiberg, Germany, 2007. p.63

HAMELINCK, C.N. et al. *Production of FT transportation fuels from biomass; Technical options, process analysis and optimization and development potential*. Utrecht University, Utrecht, Netherlands, 2003, 69 p.

HAMELINCK, C.N. *Outlook for advanced biofuels*.Utrecht University, Netherlands. 2004

KLASS, D. L. *Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals*.1st Edition. San Diego, California, USA. Academic Press – An Imprint of Elsevier, 1998, 651 p.

MORRISON, L.H. *Diesel engineering handbook*. Diesel Publications, Inc. 192, Lexington Ave., New York City, United States of America, USA, 1943. 964 p.

PROBSTEIN, R.F.; HICKS, R.E. *Synthetic Fuels*. 1st Edition. New York: McGraw Hill Book Company, 1982, 490 p.

STEYNBERG, A.; DRY, M. *Fischer-Tropsch Technology*. Vol.152, ELSEVIER, Amsterdam – The Netherlands, 2004.

WRIGHT, M.M.; BROWN, R.C. *Comparative economics of biorefineries based on the biochemical and thermochemical platforms*. Center for Sustainable Environmental Technologies, Iowa State University, Iowa, USA, 2007. 8p.