



UNIVERSIDAD  
DE LA REPÚBLICA  
URUGUAY

# Gaseificação e pirólise de biomassa

Prof. Dr. Waldir A. Bizzo

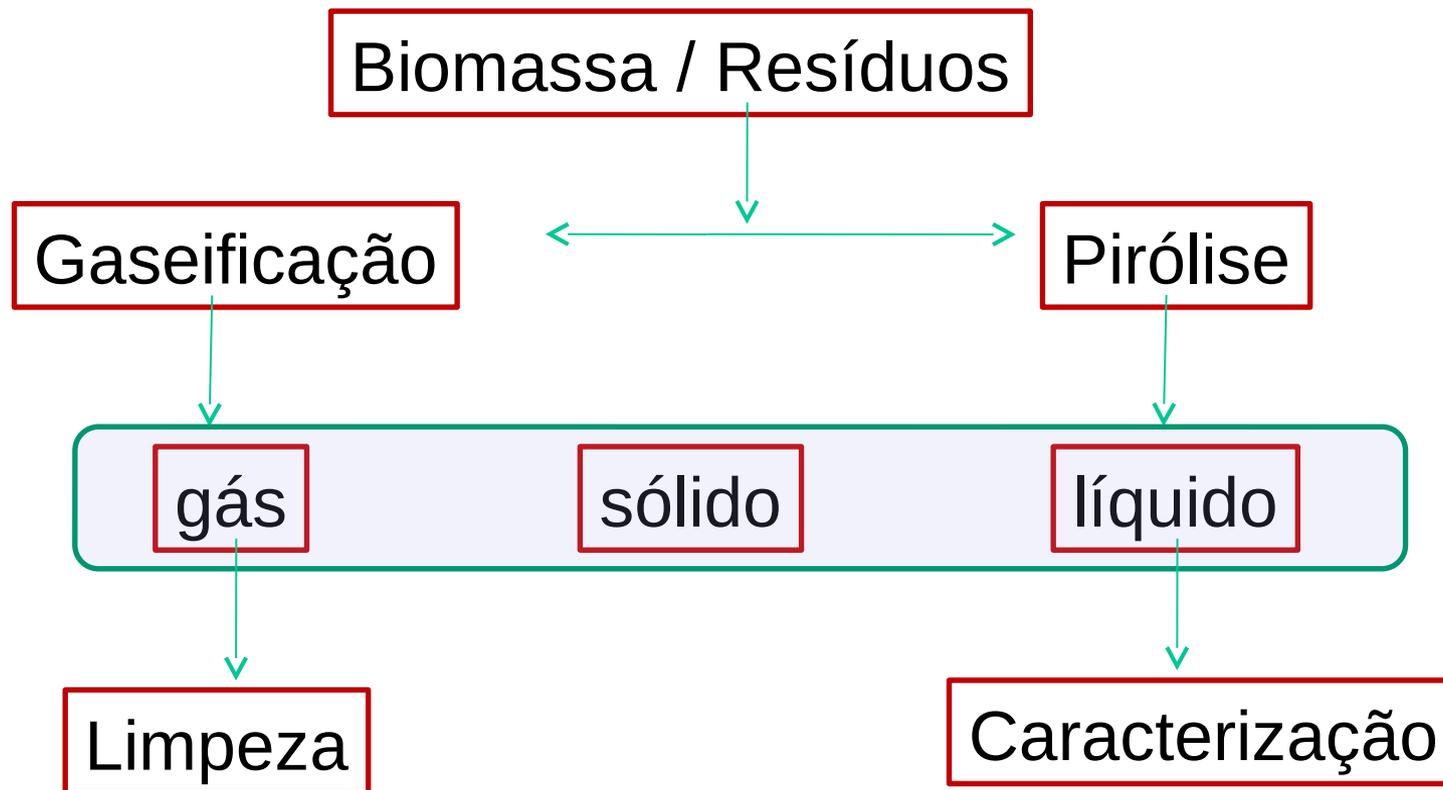
**Universidade Estadual de Campinas  
Faculdade de Engenharia Mecânica**

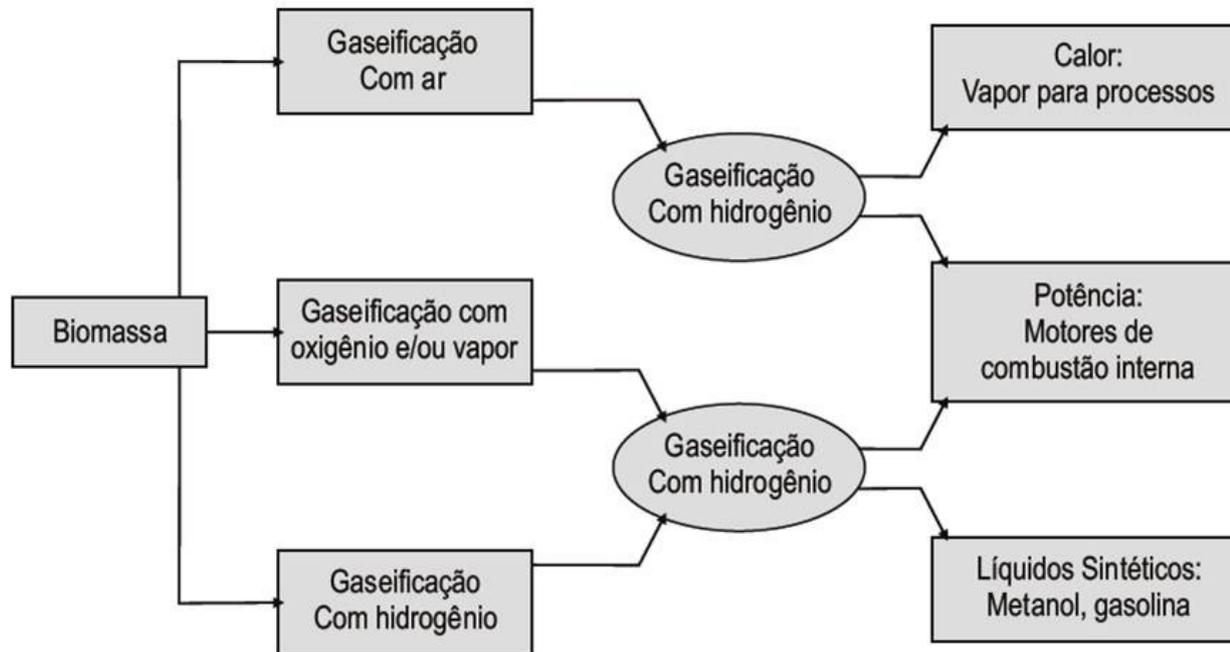


UNICAMP

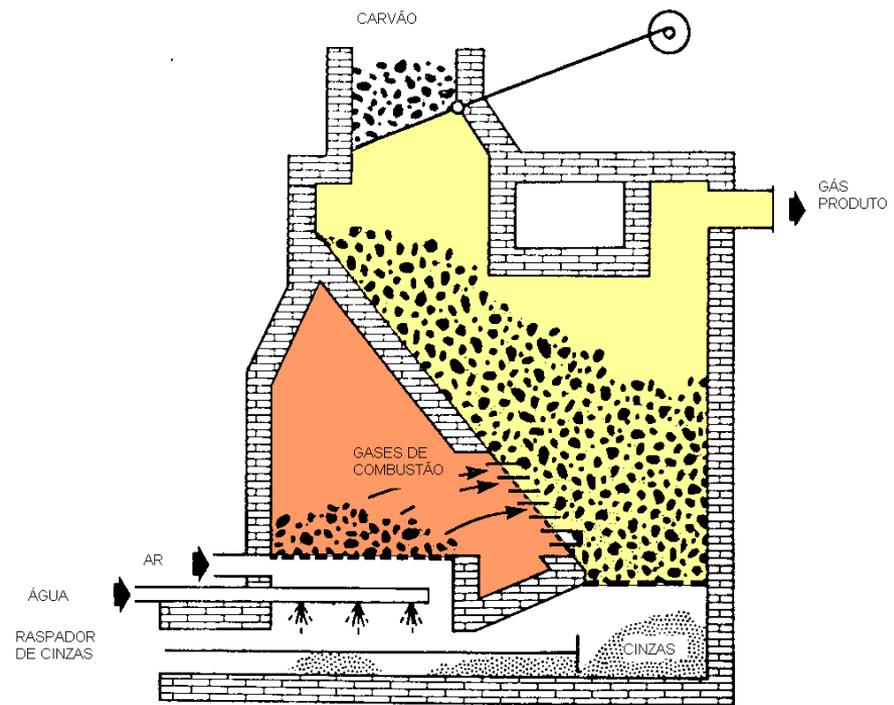


REDE NACIONAL DE  
**COMBUSTÃO**

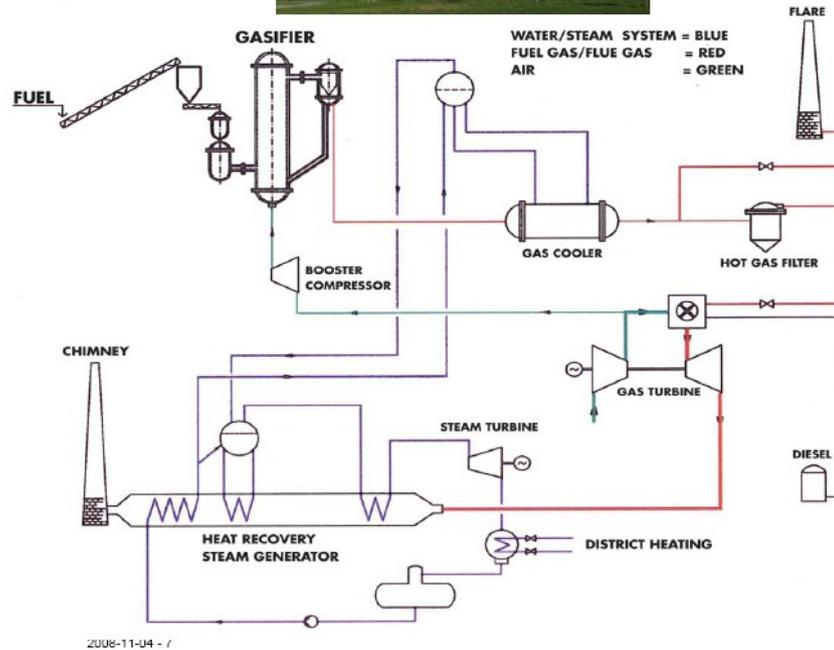


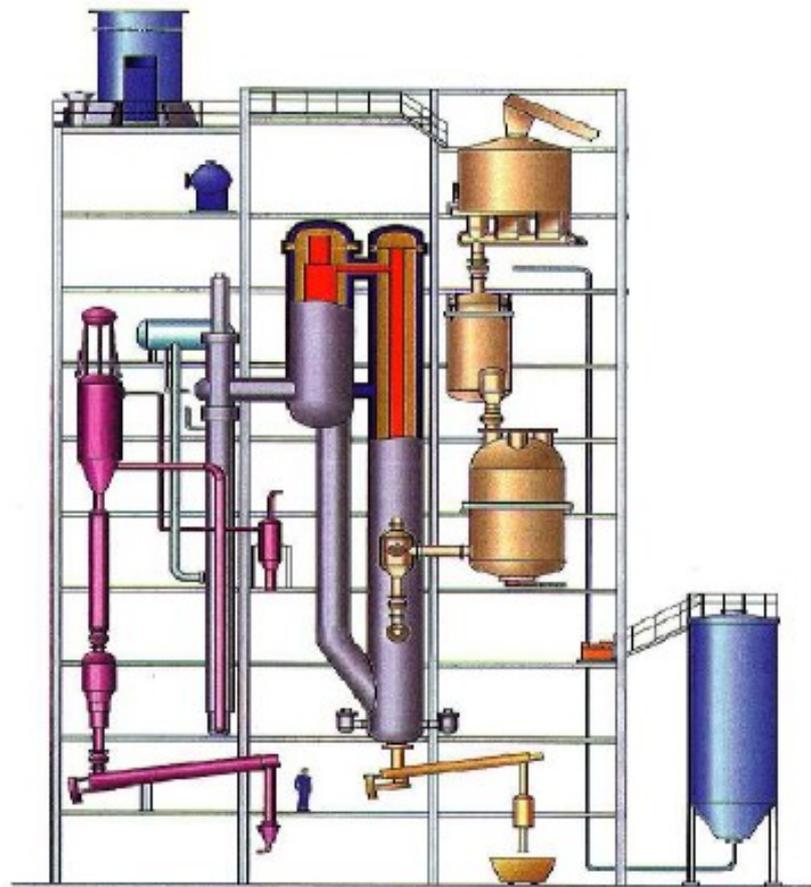


## Esquema da influência do agente gaseificante no gás produzido









# Tipos de gaseificadores

Os gaseificadores podem ser classificados de acordo com os seguintes fatores:

- *Poder calorífico do gás produzido:*
  - gás de baixo poder calorífico: até 5 MJ/Nm<sup>3</sup>
  - gás de médio poder calorífico: de 5 a 10 MJ/Nm<sup>3</sup>
  - gás de alto poder calorífico: 10 a 40 MJ/Nm<sup>3</sup>

— *Tipo de agente gaseificador:*

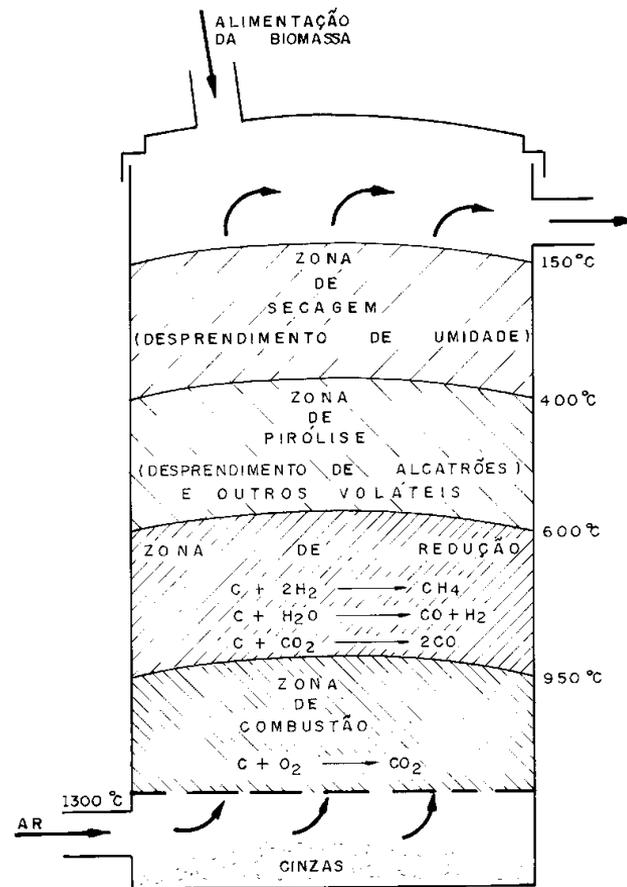
- ar
- vapor de água
- oxigênio
- hidrogênio (hidrogaseificação)

— *Direção do movimento relativo da biomassa e do agente de gaseificação:*

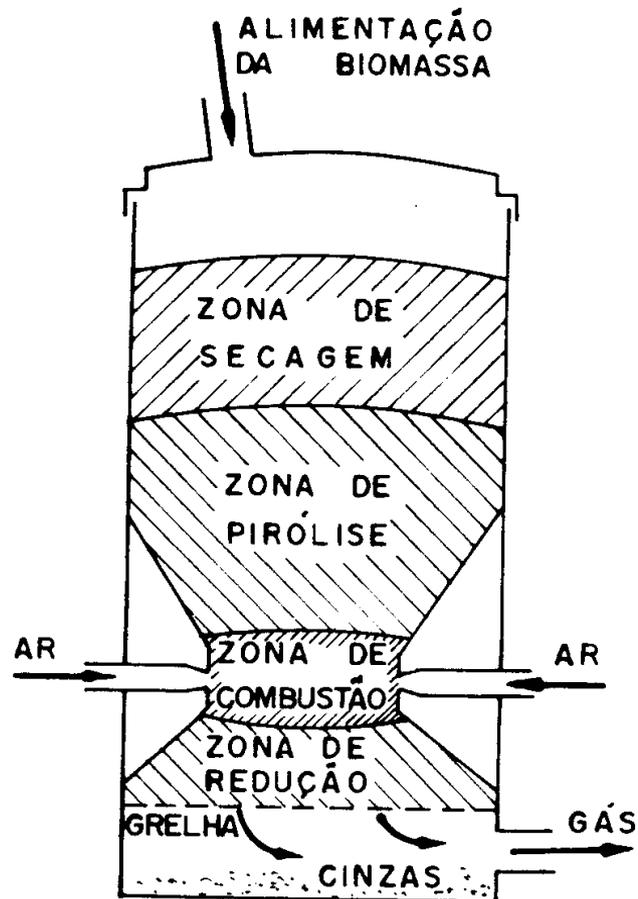
- contrafluxo (contracorrente)
- fluxo direto (concorrente)
- fluxo cruzado
- leito fluidizado

- *Pressão de trabalho:*
  - baixa pressão (atmosférica)
  - pressurizados (até 2000 kPa )
  
- *Tipo e forma de biomassa:*
  - resíduos agrícolas
  - resíduos industriais
  - resíduos sólidos urbanos (lixo)
  - biomassa em natura
  - biomassa peletizada
  - biomassa pulverizada

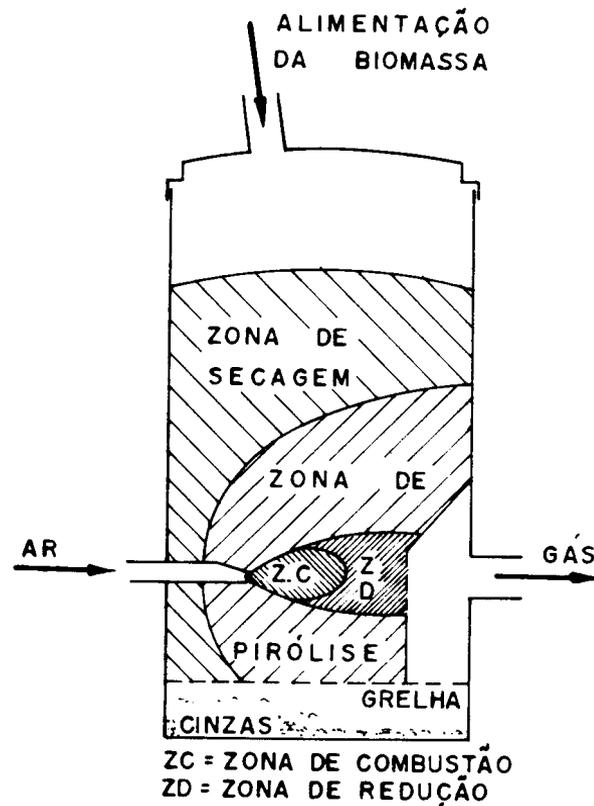
# Gaseificadores contracorrente



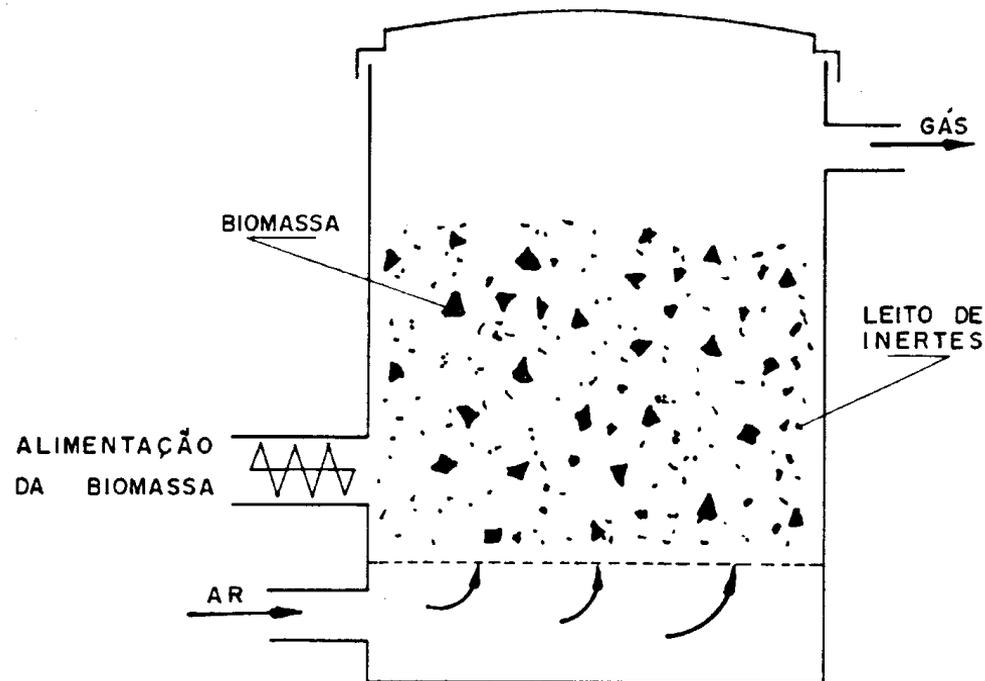
## Gaseificadores co-correntes



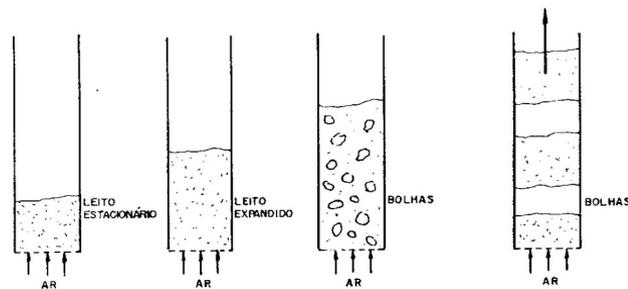
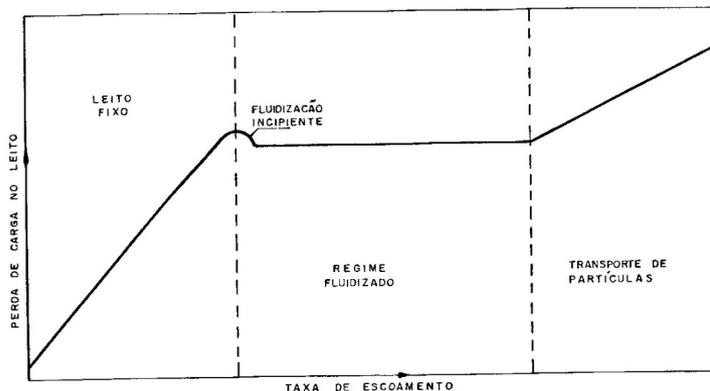
## Gaseificadores de fluxo cruzado



## Gaseificadores de leito fluidizado



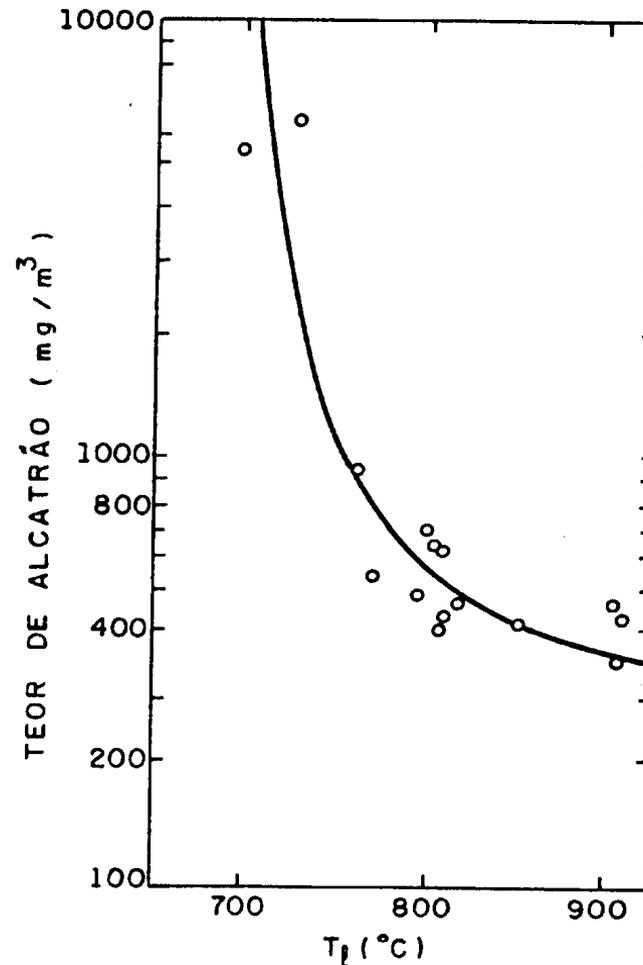
# Fases de fluidização em função da velocidade do gás



**Tabela 1** – Valores típicos de contaminantes no gás produto de gaseificadores de biomassa (fontes: Hasler e Nussbaumer, 1999 e 2000; Milne, Evans e Abatzoglou, 1988)

tipo	Material particulado mg/Nm <sup>3</sup>	Alcatrão mg/Nm <sup>3</sup>
Leito fixo co-corrente	100 – 8.000	10 – 6.000
Leito fixo contra-corrente	100 – 3.000	10.000 – 150.000
Leito fluidizado borbulhante	100 – 3.000	2.000 – 50.000
Leito fluidizado circulante	8.000 – 100.000	2.000 – 30.000

# Teor de alcatrão no gás produzido em gaseificador de leito fluidizado



## Reações de Gaseificação

Durante os processos de gaseificação ocorrem principalmente reações exotérmicas de oxidação (combustão) e reações endotérmicas de redução envolvendo fases sólida e gasosa:

## Reações heterogêneas gás-sólido:

- oxidação do carbono, H (kJ/mol)



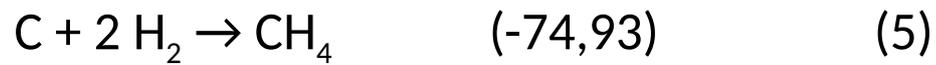
- reação de Boudouard



- reação de gás-d'água



- formação de metano



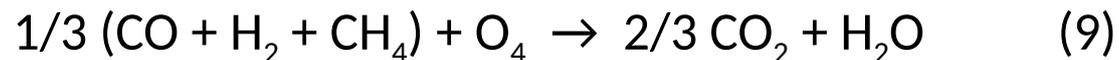
- reações **homogêneas** (fase gasosa):



- Craqueamento do alcatrão



- oxidação de parte dos produtos da pirólise



## Fatores que afetam a composição dos gases

temperatura

pressão

umidade do combustível

teor de oxigênio no agente gaseificador

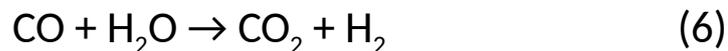
tipo de combustível



Dentre os fatores que interferem nas reações, destaca-se:

Temperatura das correntes que entram nas zonas de reação,  
Perdas térmicas nas zonas de reação,  
Características do combustível (reatividade, cinzas, tamanho das partículas),  
Altura da zona de redução e  
Composição do agente gaseificante

A taxa de uma reação representa os moles do reagente consumido na unidade de tempo e por unidade de volume da fase. Esta taxa para a reação



É dada pela expressão:

$$r = k [\text{CO}] [\text{H}_2\text{O}] \quad (13)$$

onde:

$r$  = taxa de reação, kmol reagido/s m<sup>3</sup>

$k$  = fator de proporcionalidade, dependente da pressão e da temperatura

$[\text{CO}]$  = concentração molar de CO, kmol/m<sup>3</sup>

$[\text{H}_2\text{O}]$  = concentração molar da água, kmol/m<sup>3</sup>

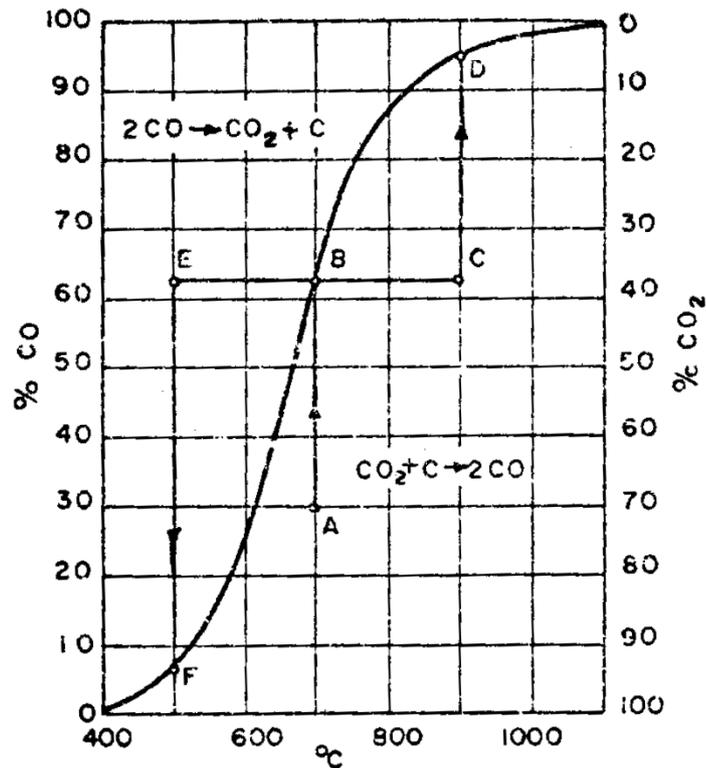
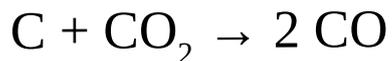
Esta reação é reversível, portanto, realiza-se também da direita para a esquerda:

$$r = k' [\text{CO}_2] [\text{H}_2] \quad (14)$$

No equilíbrio, quando as concentrações são tais que as taxas se equivalem, tem-se:

$$k_c = k/k' = [\text{CO}_2] [\text{H}_2] / [\text{CO}] [\text{H}_2\text{O}] \quad (15)$$

onde  $k_c$  = constante de equilíbrio referida a concentração molar dos reagentes.



Equilíbrio da reação de Boudouard, para  $P = 1$  atm.

As concentrações dos reagentes podem ser expressas pelas pressões parciais na fase gasosa, sendo a constante de equilíbrio neste caso:

$$k_p = (P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}) / (P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (16)$$

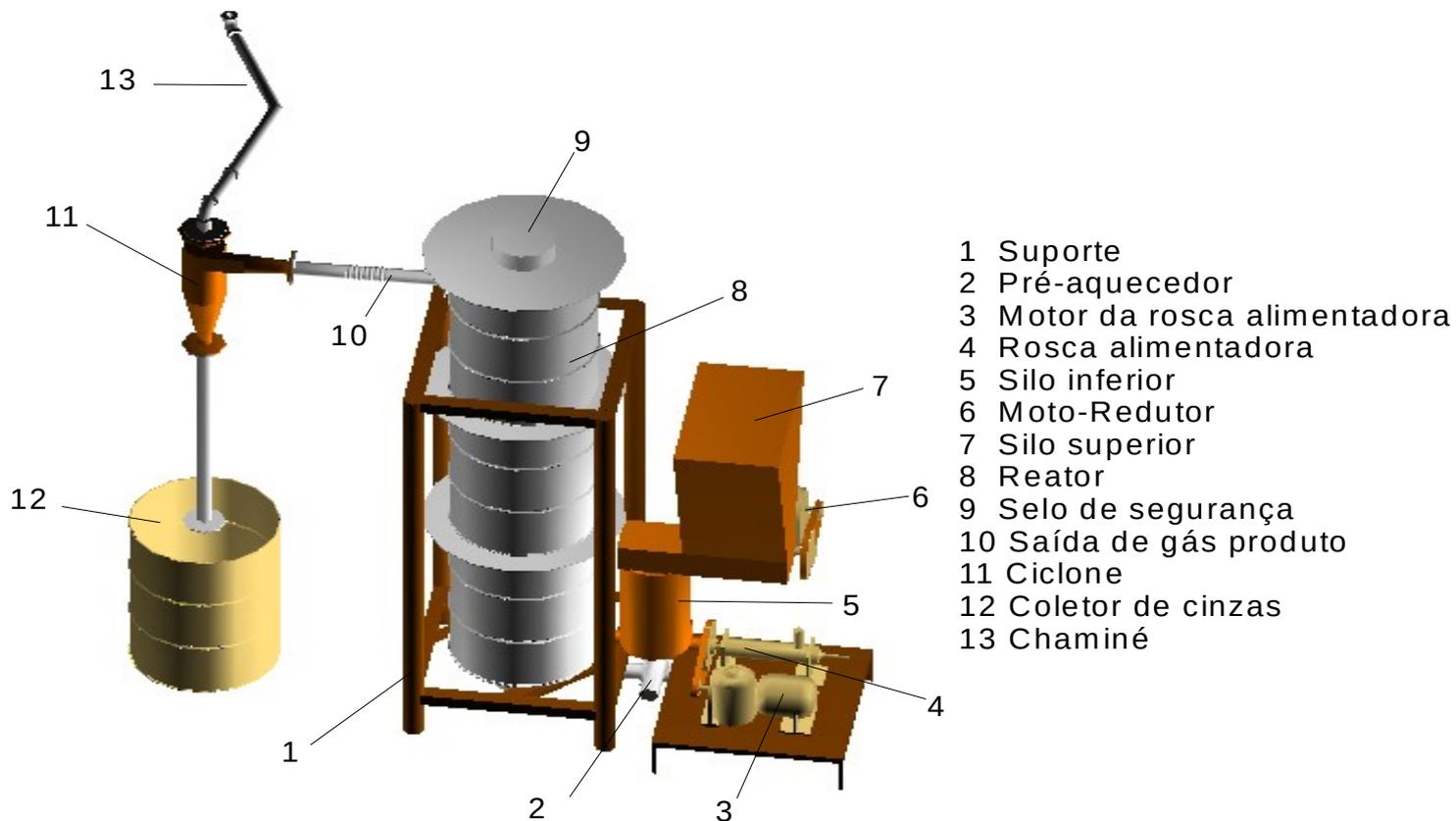
A constante de proporcionalidade  $k$  pode ser representada pela equação de Arrhenius:

$$k(T) = AT^b \exp(-E_A/R_u T), \quad (4.19)$$

Os parâmetros da equação de Arrhenius devem ser determinados experimentalmente, por exemplo, através da análise termogravimétrica ou outras técnicas.

Variações da equação de Arrhenius podem ser utilizadas para melhor ajustar a correlação aos dados experimentais

## ◆ equipamento experimental





Reactor de leito fluidizado: 20 a 50 kg/h



## Planta Piloto

200kg/h

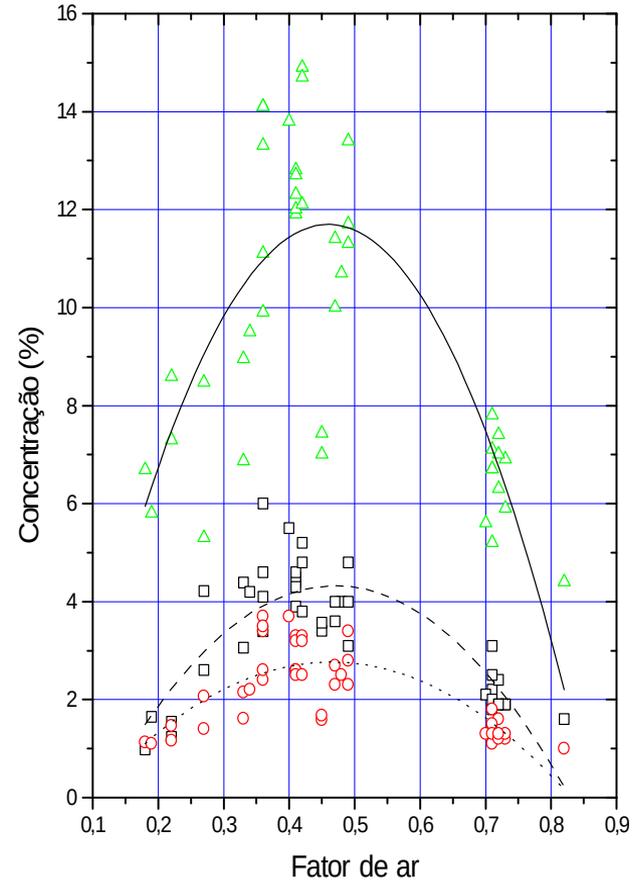


Reator em leito fluidizado

Fator de ar:

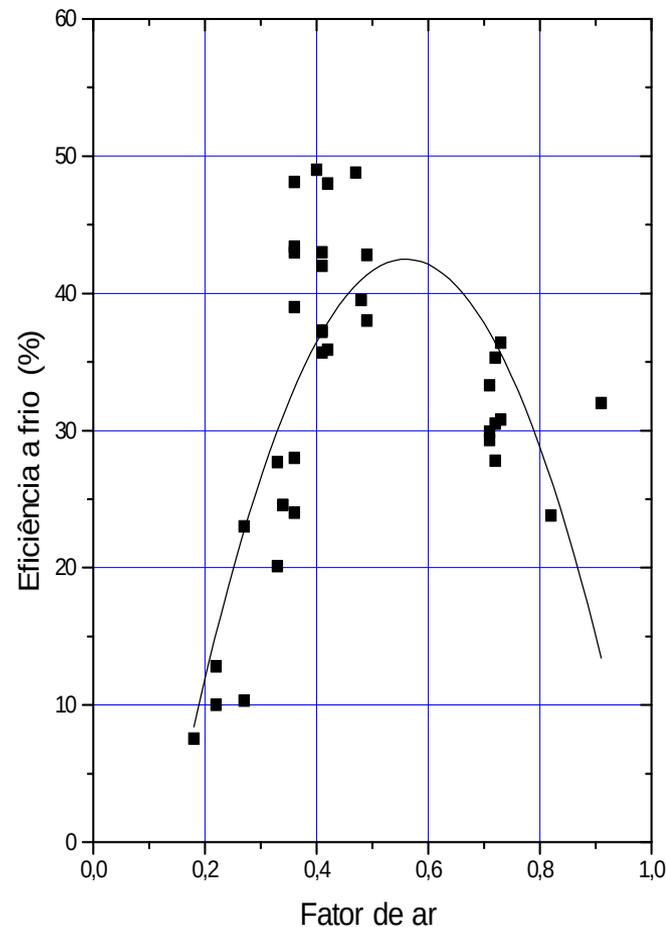
$$F_{ar} = \frac{A/C_{real}}{A/C_{estequiométrica}}$$

A/C: relação Ar/Combustível



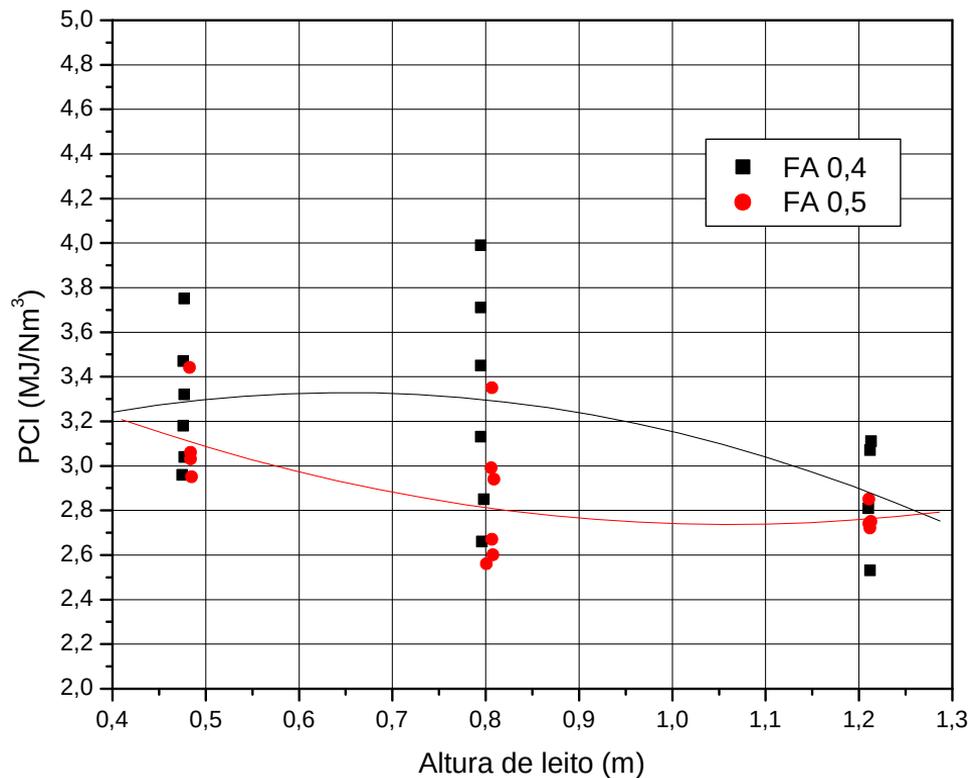
Eficiência à frio:

$$\eta = \frac{\dot{m}_g PCI}{\dot{m}_{biomassa} PCI}$$

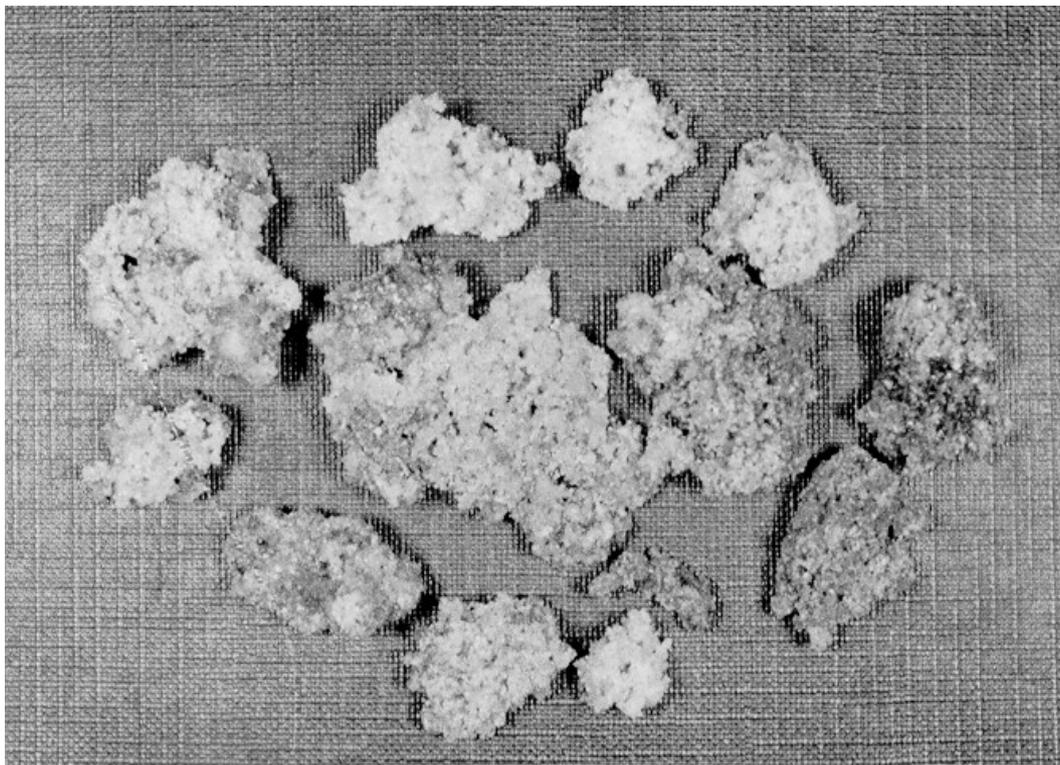


# PCI do Gás

# Casca de Arroz



# Aglomeración dos inertes





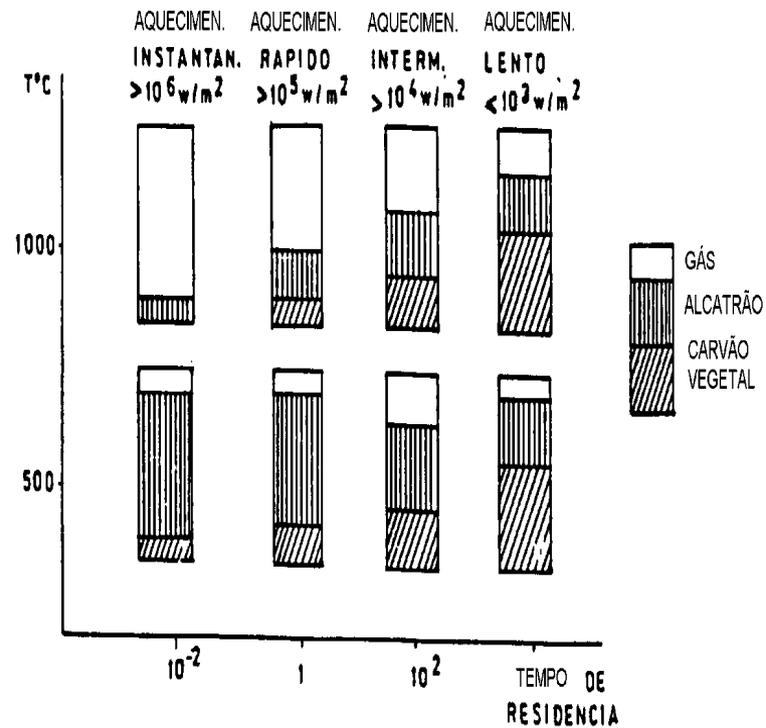
UNIVERSIDAD  
DE LA REPÚBLICA  
URUGUAY

# PIRÓLISE

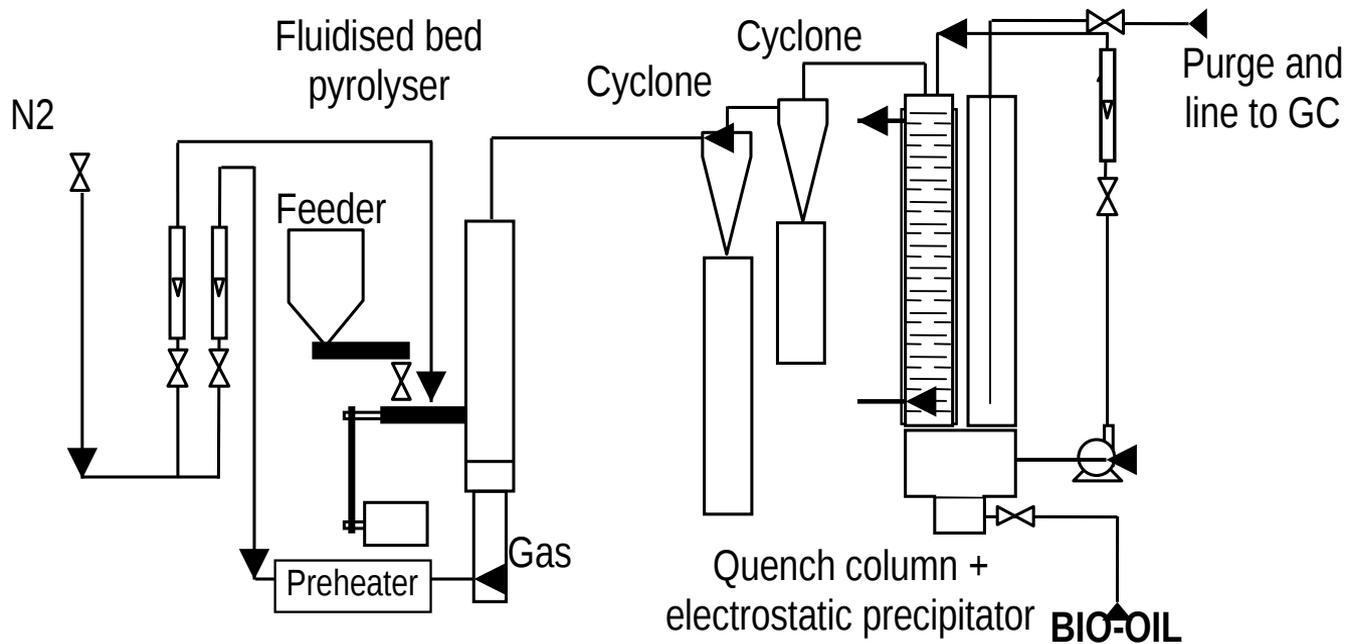
- pirólise rápida de biomassa
  - transformação da biomassa sólida em líquido através do rápido aquecimento em atmosfera sem oxigênio
  - potencial de produzir até 75% da biomassa em uma mistura de líquidos (alcatrões, hidrocarbonetos oxigenados, ácidos orgânicos, etc.)
  - insumo para produção de combustíveis líquidos ou insumos químicos:  
**BIOREFINARIAS**

# Tipos de Pirólise

PIRÓLISE	TEMPERATURA (°C)	TAXA DE AQUECIMENTO (°C s <sup>-1</sup> )	TEMPO DE RESIDÊNCIA A VAPOR (s)
CONVENCIONAL	< 500	< 10	
RÁPIDA	400-600	10-1000	< 2
ULTRA RÁPIDA	> 600	1000-10.000	0,5



Distribuição dos produtos de pirólise: carvão, bio-óleo (alcatrão) e gases incondensáveis

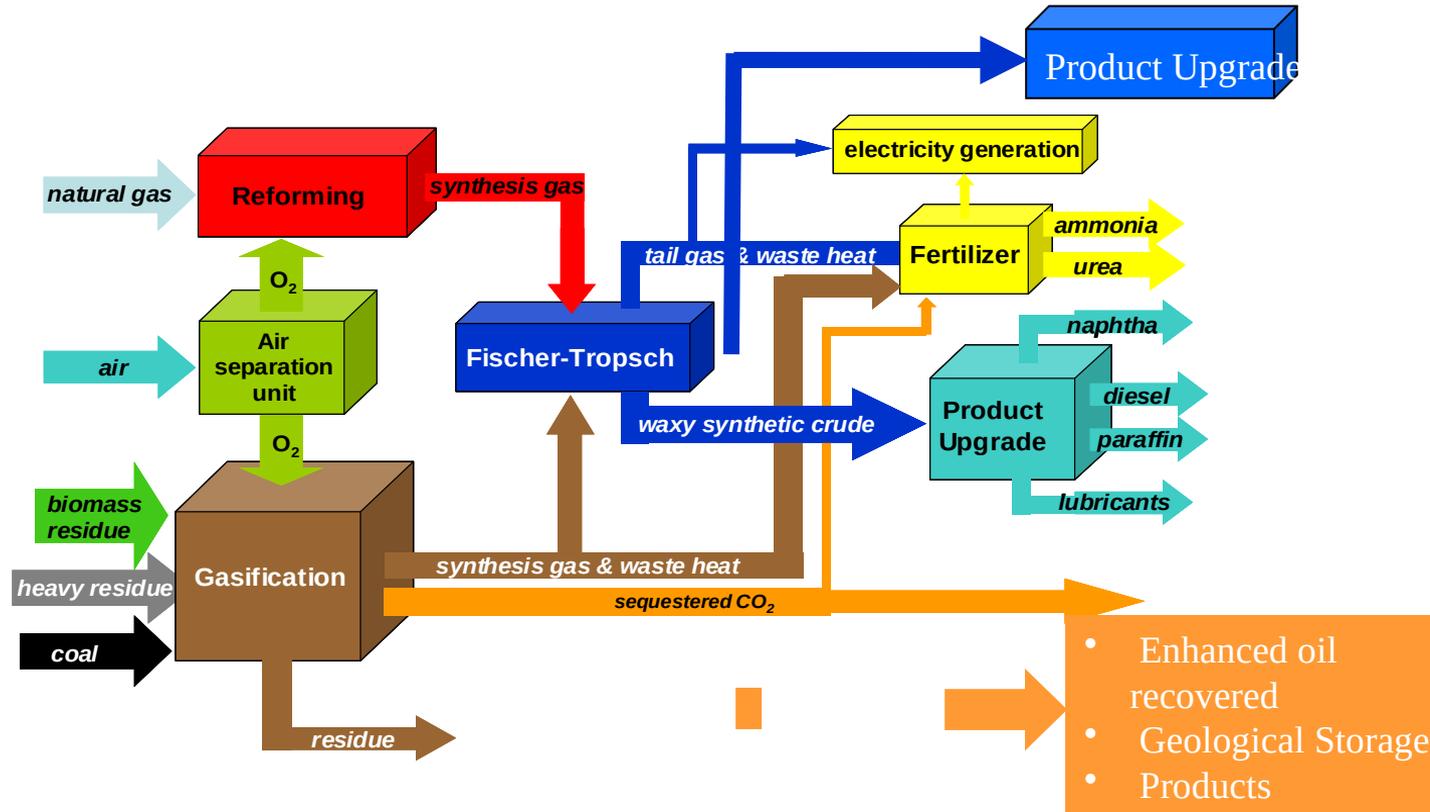


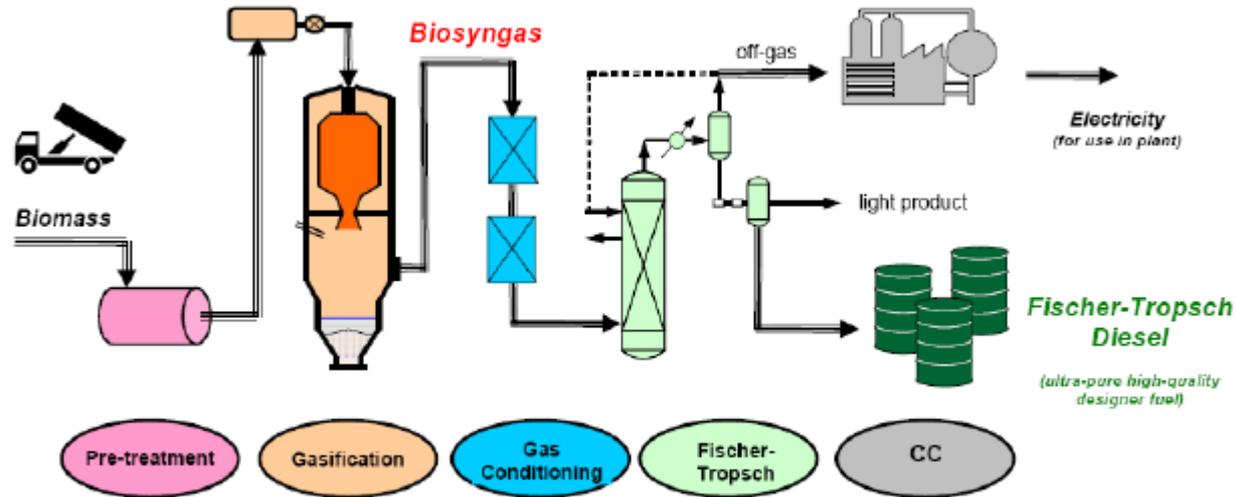
Planta piloto de pirólise rápida

## combustíveis líquidos

- síntese de combustíveis via gaseificação da biomassa:
  - $\text{CO} + \text{H}_2$ : produção de líquidos via processo Fischer-Tropscher
  - alta pressão, alta temperatura, catalisadores

# XTL (BTL, CTL, GTL)

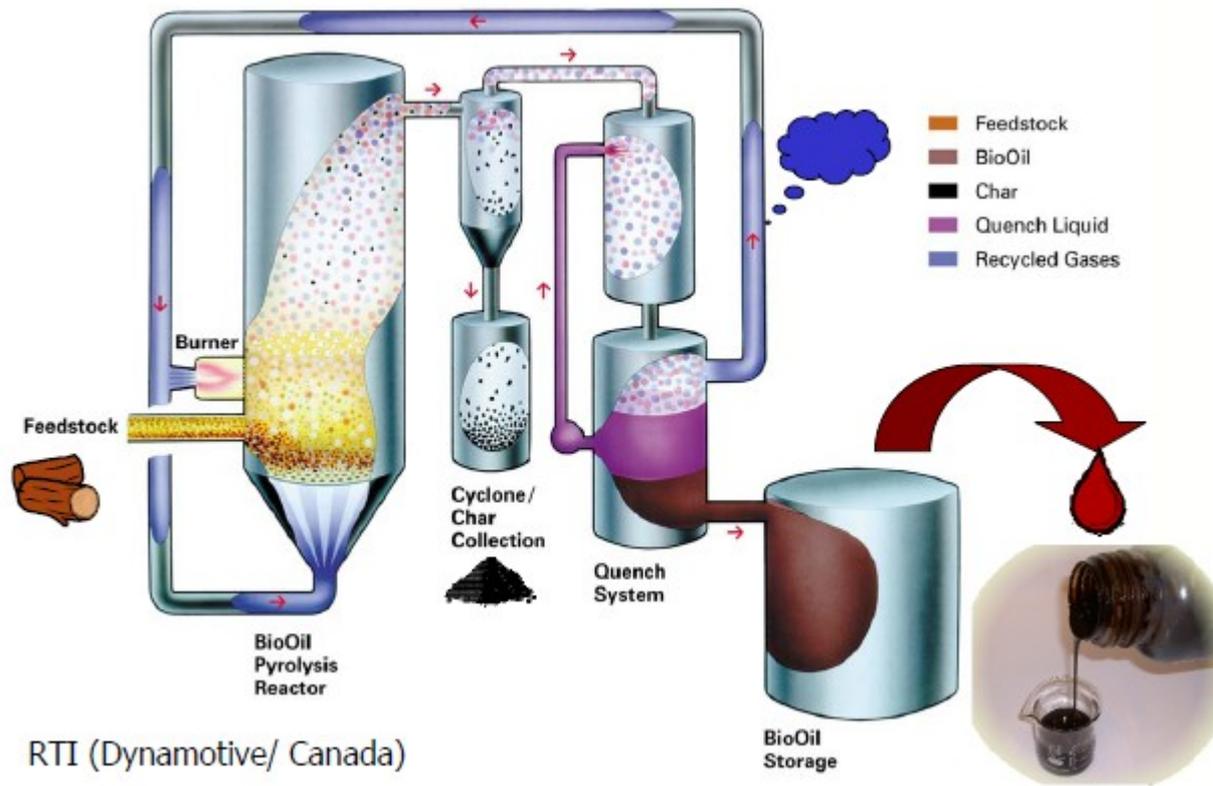




*Schematic line-up of the integrated BTL plant.*

## Características principais do líquido de pirólise:

- 15 a 25% de água
- Composição elementar e PCS semelhantes à biomassa
- Baixo pH ~2,5
- Alta viscosidade ~50 a 90 cP
- Alta densidade ~1200 kg/m<sup>3</sup>
- Baixa estabilidade química
- Contaminação com cinzas e char



## Bio-óleo (madeira) *versus* óleo de petróleo

<b>Propriedade</b>	<b>Bio-óleo</b>	<b>Óleo combustível</b>
Umidade, % massa	15-30	0,1
pH	2,5	-
Gravidade específica	1,2	0,94
Composição elementar, % massa		
C	54-58	85
H	5,5-7,0	11
O	35-40	1,0
N	0-0,2	0,3
Cinza	0-0,2	0,1
Poder calorífico superior, MJ/kg	16-19	40
Viscosidade (50 °C), cP	40-100	180
Sólidos, % massa	0,2-1	1
Resíduo de destilação, % massa	> 50	1

## Rendimientos de Carvão e Voláteis para os diferentes componentes da biomassa( % em massa)

Componente	Voláteis	Carvão Vegetal
Celulose	97,54	2,46
Lignina	59,37	40,63
Hemicelulose	68,04	31,96

## Temperatura x principais componentes do alcatrão (gaseificação de madeira seca) (g kg<sup>-1</sup>)

<b>Amostra</b>	<b>700 °C</b>	<b>800 °C</b>	<b>900 °C</b>
Fenol	1,069	0,941	0,753
<i>o</i> -cresol	0,929	0,917	0,300
<i>m</i> -cresol	1,140	0,917	0,503
<i>p</i> -cresol	0,739	0,545	0,276
2,5-Xilenol	0,340	0,303	0,137
3,4-Xilenol	0,260	0,184.	0,077
2,6-Xilenol	0,260	n.d.	0,174
<i>o</i> -etil-fenol	0,353	0,381	0,240
Tolueno	1,125	0,274	0,538
<i>o</i> -Xileno	0,580	0,356	0,653
Indeno	0,649	0,628	1,425
Naftaleno	0,345	0,494	1,722
2-Metil-naftaleno	0,242	0,277	0,456
1-Metil-naftaleno	0,164	0,187	0,289
Bifenil	0,044	0,053	0,125
Acenaftileno	0,208	0,285	n.d.
Fluoreno	0,119	0,149	0,276
Fenantreno	0,065	0,100	0,368
Antraceno	0,017	0,042	0,107
Pireno	0,049	0,038	0,140
Piridina	0,168	n.d.	n.d.
2-Picolina	0,041	n.d.	n.d.
3-Picolina	0,027	n.d.	n.d.
2-Vinil-piridina	0,054	n.d.	n.d.
Quinilona	0,055	n.d.	n.d.
Isoquinolina	0,014	n.d.	n.d.
2-Metil-quinolina	0,009	n.d.	n.d.

## Caracterização por GC-MS dos produtos da pirólise

Nº Pico	t <sub>R</sub> (min)	Componente	% Área		
			Casca de arroz	Bagaço de cana	Casca de coco
1	14,4	ácido acético (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> )	0,9	7,6	3,6
2	21,8	2,5-dimetilfurano (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O)	3,1	0,4	0,5
3	23,1	2-metanolfurano (C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> )	1,6	1,3	1,1
4	24,5	3,4-dihidro-2H-pirano (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O)	1,6	1,2	1,1
5	25,7	5-metil- 2(3H)-furanona(C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> )	1,4	1,6	1,1
6	27,8	fenol (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O)	1,7	1,3	7,8
7	29,7	3-metil-1,2-ciclopentanodiona (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )	4,9	2,5	2,6
8	32,1	2-metoxifenol (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )	3,1	1,5	1,3
9	32,7	maltol (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> )	0,8	0,4	1,3
10	33,0	3-etil-2-hidroxi-2-ciclo-1-pentanona (C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> )	1,2	0,8	0,6
11	34,3	4-etilfenol (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O)	1,8	1,3	0,7
12	35,2	1,2-benzenodiol (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> )	1,5	5,7	8,6
13	35,9	2,3-dihidrobenzofurano(C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O)	3,1	5,7	1,6
14	37,2	3-metil-1,2-benzenodiol (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )	2,4	2,8	2,7
15	37,7	3-metoxi-1,2-benzenodiol (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> )	1,1	1,9	1,5
16	38,2	4-etil-2-metoxifenol, (C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> )	0,9	0,3	0,2
17	39,2	4-Hidroxi-3-metilacetofenona (C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> )	1,3	0,6	0,7
18	40,0	2,6-dimetoxifenol (C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> )	2,0	2,9	2,8
19	41,7	3-hidroxi-4-metoxibenzaldeido (C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> )	0,7	0,2	0,5
20	44,0	2-metoxi-4-(1-propenil)fenol (C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> )	0,4	0,2	0,2
21	44,9	1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)etanona(C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> )	0,1	0,1	0,2
22	46,1	1-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-2-propanona, (C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> )	0,4	0,3	0,8
23	49,1	4-hidroxi-3-metoxi-acidobenzeno acético (C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> )	0,2	0,3	0,2
24	51,1	2,6-dimetoxi-4-(2-propenil)fenol (C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub> )	0,1	0,2	0,5
		Total	37,6	41,1	42,2

## Propriedades físicas do bio-óleo produzido a partir de pinus em diferentes temperaturas

Propriedades físicas	Temperatura de pirólise, °C				ASTM D7544
	425	450	475	500	
Densidade, kg/m <sup>3</sup>	1174 ± 40	1156 ± 17	1142 ± 26	1138 ± 31	1100–1300
pH	2,1 ± 0,09	2,2 ± 0,08	2,3 ± 0,07	2,4 ± 0,07	
Água, % m	20,8 ± 3,9	21,0 ± 4,6	20,3 ± 2,8	20,6 ± 3,9	30 max.
HHV, MJ kg	18,6 ± 0,8	19,1 ± 1,3	18,4 ± 0,5	19,7 ± 1,2	15 min
Cinza, % m	0,12 ± 0,09	0,10 ± 0,06	0,12 ± 0,05	0,11 ± 0,03	0,25
Sólido, % m	0,3 ± 0,17	0,4 ± 0,13	0,5 ± 0,21	0,7 ± 0,36	2,5 max.