

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DO PROCESSAMENTO POR PIRÓLISE RÁPIDA
DE RESÍDUOS LIGNO-CELULÓSICOS PARA MELHORIA DO BIO-ÓLEO

TESE DE DOUTORADO

Lucas Manique Raymundo

Porto Alegre

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DO PROCESSAMENTO POR PIRÓLISE
RÁPIDA DE RESÍDUOS LIGNO-CELULÓSICOS PARA MELHORIA
DO BIO-ÓLEO

Lucas Manique Raymundo

Tese de Doutorado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFRGS.

Área de concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

Linha de Pesquisa: Projeto, Simulação, Modelagem, Controle e Otimização de Processos Químicos e Bioprocessos.

Orientadores:

Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler

Profa. Dra. Luciane Ferreira Trierweiler

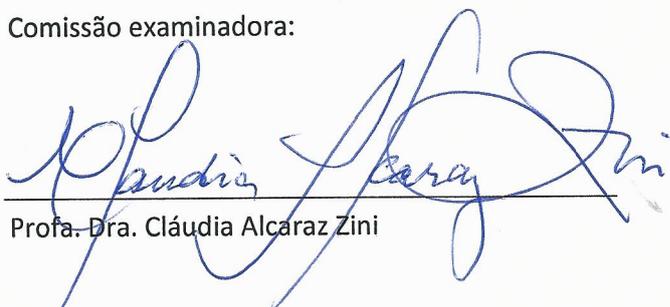
Porto Alegre

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese Desenvolvimento do processamento por pirólise rápida de resíduos ligno-celulósicos para melhoria do bio-óleo, elaborada por Lucas Manique Raymundo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia.

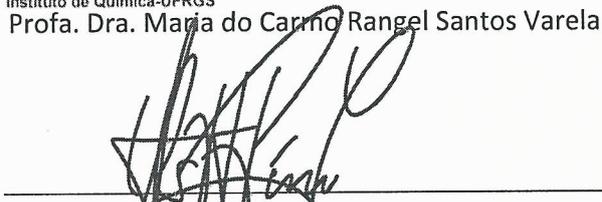
Comissão examinadora:



Profa. Dra. Cláudia Alcaraz Zini

Maria do Carmo Rangel
Profa. Dra. Maria do Carmo Rangel Santos Varela
Departamento de Química Inorgânica
Instituto de Química-UFRGS

Profa. Dra. Maria do Carmo Rangel Santos Varela



Prof. Dr. Oskar Willam Perez Lopez

Fernanda C. Borges
Profa. Dra. Fernanda Cabral Borges

Profa. Dra. Fernanda Cabral Borges

Resumo

A agroindústria do Brasil gera anualmente cerca de 330 milhões de toneladas de biomassas residuais, materiais que por vezes não possuem aplicação. A Pirólise é um processo proposto para o tratamento e agregação de valor aos resíduos agrícolas. Se trata da degradação térmica da biomassa na ausência adição de oxigênio na atmosfera reativa, onde a biomassa é desvolatilizada e convertida em carvão (*biochar*), produtos líquidos e gases combustíveis. A geração de líquido (bio-óleo) é o que diferencia a pirólise das tecnologias de carbonização e gaseificação, é um produto economicamente interessante porque pode ser armazenado e tem potencial para ser aplicado como precursor de combustíveis ou como fonte de químicos e outros produtos de maior valor agregado. O maior desafio para a utilização da tecnologia de pirólise na conversão de resíduos está justamente em encontrar a aplicação de seus produtos líquidos, uma vez que são uma mistura complexa e instável. No presente trabalho, foram propostas e estudadas técnicas de melhoria dos produtos de pirólise rápida em reator de leito fluidizado através de modificações do processo. Nos primeiros quatro estudos se objetivou aprimorar a estabilidade da fração orgânica do bio-óleo através da redução de seu teor de oxigênio, pensando em sua aplicação posterior como precursor de combustíveis renováveis. No último estudo foi demonstrada uma técnica de aprimoramento do bio-óleo através da sua separação em frações, para as quais são previstas outras aplicações. Nos dois primeiros estudos foi desenvolvido o processo de craqueamento térmico dos vapores de pirólise de capim e casca de arroz em temperaturas entre 500°C e 750°C, utilizando ainda o carvão produzido como um catalisador. Chegou-se a uma redução do teor de oxigênio do bio-óleo de cerca de 40% em massa para 20% em massa, porém ao custo de uma redução de rendimento de bio-óleo de 20% a 30% da massa de biomassa para cerca de 10%. No terceiro estudo foi experimentada a co-alimentação de compostos de cálcio (CaO , Ca(OH)_2 e Ca(COOH)_2) com biomassa, com a ideia de modificar a atmosfera reativa de pirólise com a sorção de CO_2 e liberação de H_2O , H_2 e CO pela reação dos compostos co-alimentados. Novamente foram gerados bio-óleos com cerca de 20% em massa de oxigênio e com rendimentos da ordem de 10% da massa de biomassa, o que foi possível em temperaturas menores do que no craqueamento térmico, mas com uma adição de complexidade ao processo devido à adição dos compostos à biomassa e a mistura do *biochar* com outros produtos sólidos. No quarto estudo apresentado foi realizado o craqueamento catalítico *ex-situ* dos vapores de biomassa, ou seja, em um reator secundário situado após a separação de *biochar*. Nesse caso foi possível produzir bio-óleo rico em hidrocarbonetos aromáticos, principalmente benzeno, tolueno e xilenos que compõem até 80% do bio-óleo, sendo que seu teor de oxigênio foi estimado como inferior a 4% em massa e o rendimento de 5% a 8%. As tecnologias estudadas atingiram o objetivo de desoxigenação do bio-óleo, entretanto o rendimento de bio-óleo foi reduzido e sabe-se que é fator crítico para a viabilidade econômica do processamento por pirólise. Sendo assim, no último estudo foi demonstrada uma separação em linha de frações de bio-óleos oxigenados, obtidos em maior rendimento. Utilizando uma coluna para condensação fracionada, a técnica permitiu demonstrar a separação de frações de bio-óleo com menores perdas de compostos orgânicos com a formação de coque, com apenas 5% de perdas em comparação aos 50% observados na destilação fracionada de bio-óleo. Ainda, o processo demonstrado é interessante, pois abre a possibilidade de aproveitamento do calor do processo de pirólise como recurso de aprimoramento dos produtos, onde, com maior desenvolvimento, as frações geradas podem ser fontes de açúcares, compostos para resinas, ácidos orgânicos etc. Como próximos passos estão previstas as avaliações técnicas e econômicas dos processos estudados nesta tese, além de outros estudados pelo grupo de pesquisa, para definição de quais tecnologias serão desenvolvidas mais intensamente e, ou, em escala piloto.

Abstract

Brazil's agribusiness generates approximately 330,000,000 tons of residual biomass annually, resources that sometimes have no application and are discarded irregularly. Pyrolysis processing is proposed to treat and add value to agricultural waste. In this process biomass thermally degraded without the addition of oxygen in the reactive atmosphere, it is devolatilized and converted into charcoal (biochar), liquid products and combustible gases. The generation of a liquid product (bio-oil) is what differentiates pyrolysis from carbonization and gasification technologies, it is an economically attractive product because it can be stored and has the potential to be used as a fuel precursor or as a source of chemicals and other value-added products. The biggest challenge for pyrolysis technology to be feasible in converting waste is precisely to find the application of its liquid products, since they are a complex and unstable mixture. In the present work, upgrading techniques for fast pyrolysis products were studied and proposed, comprising process modifications in a fluidized bed system. In the first four studies, the objective was to improve the stability of the organic fraction of bio-oil by reducing its oxygen content, aiming at its subsequent application as a precursor to renewable fuels. In the last study, however, a technique was demonstrated for the improvement of regular bio-oil through its separation in fractions, for which different applications are intended. In the first two studies, a thermal cracking process for switchgrass and rice husk pyrolysis vapors was developed, operating at temperatures between 500 ° C and 750 ° C, and also using the produced biochar as a catalyst. A reduction in bio-oil oxygen content from about 40wt% to 20wt% was achieved, but at the cost of a reduction in bio-oil yield from 20% to 30% from biomass to about 10% from biomass. In the third study, co-feeding of calcium compounds (CaO , Ca(OH)_2 and Ca(COOH)_2) with biomass was experimented with the idea of modifying the reactive pyrolysis atmosphere through CO_2 sorption and H_2O , H_2 and CO release via reaction of co-fed compounds. Again bio-oils were generated with an oxygen content of about 20wt% and with yields of ca. 10% from biomass, which was possible at lower temperatures than in thermal cracking, but with added complexity to the process due to an extra step for the addition of compounds to biomass and the mixing of biochar with other solid products. In the fourth study, ex-situ catalytic cracking of biomass vapors was carried out in a secondary reactor located downstream from the separation of biochar. In this case it was possible to produce bio-oils that were rich in aromatic hydrocarbons, mainly benzene, toluene and xylenes, which make up up to 80% of the bio-oil. The oxygen content of said bio-oils was estimated to be less than 4wt% and the bio-oil yield was 5% to 8%. The studied technologies achieved the goal of deoxygenating bio-oils, however bio-oil yield was reduced, and it is known that it is a critical factor for pyrolysis processing to be economically viable. Thus, in the last study, an online separation for oxygenated bio-oils, those obtained in higher yields, was demonstrated. Using a column for fractional condensation, the technique demonstrated the separation of bio-oil fractions with reduced losses of organic compounds as bottoms and coke, with only 5% of losses compared to the 50% observed in the fractional distillation of bio-oil. Furthermore, the demonstrated process is interesting because it opens the possibility of using pyrolysis process heat as a resource for product improvement, where, with further developments, the fractions generated can be sources of sugars, compounds for resins, organic acids, etc. The next steps are the technical and economic evaluations of the processes studied in this thesis, in addition to others studied by the research group, to define which technologies will be developed more extensively and on a pilot scale.

Sumário

| | |
|--|-----------|
| Capítulo 1 – Introdução | 1 |
| 1.1 Potencial das biomassas | 1 |
| 1.2 Processos Termoquímicos | 3 |
| 1.3 Objetivos do trabalho | 6 |
| 1.4 Estrutura da Tese | 6 |
| 1.5 Contribuições | 9 |
| 1.6 Resumo gráfico | 10 |
| 1.7 Produção acadêmica..... | 10 |
| 1.7.1 Artigos publicados e apresentações em eventos | 11 |
| 1.7.2 Produções previstas..... | 12 |
| Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica | 13 |
| 2.1 Biomassas Lignocelulósicas | 13 |
| 2.2 Pirólise de biomassas..... | 15 |
| 2.3 Equipamento de pirólise..... | 16 |
| 2.4 Produtos da Pirólise..... | 18 |
| 2.4.1 Sólidos..... | 18 |
| 2.4.2 Gases..... | 21 |
| 2.4.3 Líquidos..... | 22 |
| 2.5 Melhoramento do bio-óleo | 27 |
| 2.5.1 Pré-tratamento da biomassa por torrefação..... | 28 |
| 2.5.2 Pré-tratamento da biomassa por lavagem ácida..... | 30 |
| 2.5.3 Craqueamento térmico ou pirólise “termocatalítica” | 31 |
| 2.5.4 Pirólise com correagentes (CaO, Fe)..... | 32 |
| 2.5.5 Esterificação, Acetalização, Alquilação | 34 |
| 2.5.6 Diluição e emulsificação | 35 |
| 2.5.7 Centrifugação e filtração | 36 |
| 2.5.8 Craqueamento catalítico | 37 |
| 2.5.9 Hidrodesoxigenação | 50 |
| 2.6 Considerações finais | 54 |
| Capítulo 3 – Materiais e métodos | 60 |
| 3.1 Equipe e direcionamento dos estudos | 60 |
| 3.2 Equipamentos de pirólise utilizados e desenvolvidos | 61 |

| | | |
|---|--|-----------|
| 3.3 | Métodos de análise | 62 |
| 3.3.1 | Análise próxima | 62 |
| 3.3.2 | Análise elementar | 63 |
| 3.3.3 | Umidade de líquidos | 63 |
| 3.3.4 | Cromatografia gasosa com espectroscopia de massas | 63 |
| 3.3.5 | Cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica | 63 |
| 3.3.6 | Cromatografia por permeação em gel..... | 63 |
| 3.3.7 | Ressonância magnética nuclear..... | 64 |
| 3.4 | Balanços de massa e amostragem..... | 64 |
| Capítulo 4 – Fast pyrolysis of rice husks in fluidized bed reactors: comparison of scales and improvement of laboratory scale equipment..... | | 67 |
| 4.1 | Introduction | 67 |
| 4.2 | Description of Laboratory Scale Unit before Improvement | 69 |
| 4.3 | Exploratory experiments | 70 |
| 4.3.1 | Experimental plan..... | 70 |
| 4.3.2 | Method | 71 |
| 4.3.3 | Results..... | 72 |
| 4.4 | Comparison with bench-scale system | 74 |
| 4.5 | Temperature probing | 76 |
| 4.6 | Improvement of Laboratory Unit | 78 |
| 4.7 | Isothermal operation using N ₂ and recycled gas | 81 |
| 4.8 | Conclusions | 83 |
| Capítulo 5 – Deoxygenation of biomass pyrolysis vapors via in-situ and ex-situ thermal and bio-char promoted upgrading..... | | 85 |
| Capítulo 6 – Production of partially deoxygenated pyrolysis oil from switchgrass via Ca(OH)₂, CaO and Ca(COOH)₂ co-feeding | | 87 |
| Capítulo 7 – Ex-situ catalytic fast pyrolysis of switchgrass with gas recycle: effect of catalyst deactivation by coking on the production of aromatics..... | | 89 |
| 7.1 | Introduction | 89 |
| 7.2 | Materials and Methods | 91 |
| 7.2.1 | Feedstocks | 91 |
| 7.2.2 | Experimental Apparatus | 92 |
| 7.2.3 | Experimental method | 92 |
| 7.2.4 | Product Analysis..... | 93 |
| 7.3 | Results and Discussion..... | 93 |

| | | |
|--|---------------------------------------|------------|
| 7.4 | Conclusions..... | 101 |
| Capítulo 8 – Online Separation of Biomass Fast-Pyrolysis Liquids via Fractional Condensation. | | 102 |
| Capítulo 9 – Conclusão e Sugestões para Trabalhos Futuros..... | | 103 |
| 9.1 | Conclusões..... | 103 |
| 9.2 | Sugestões para trabalhos futuros..... | 105 |
| BIBLIOGRAFIA | | 106 |

Lista de Figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1: Histórico de fontes de energia primária brasileiras em milhões de toneladas equivalentes de petróleo (tep x 10 ⁶), sua contribuição e destinos. Adaptado de (EPE 2019) | 2 |
| Figura 2: Ilustração do processamento de pirólise de resíduos e seus produtos | 4 |
| Figura 3: Resumo gráfico da qualificação | 10 |
| Figura 4: Representação de celulose (esquerda), componentes de hemiceluloses (centro) e exemplo de lignina (direita) | 14 |
| Figura 5: Representação das reações de decomposição da celulose em compostos furânicos voláteis. Adaptado de Collard e Blin (Collard and Blin 2014) | 16 |
| Figura 6: Tipos de reatores utilizados para pirólise e seu funcionamento, exemplos com pirólise de pneus residuais. Extraído de Lewandowski et al. (2019) | 17 |
| Figura 7: Fluxograma de um processo típico de pirólise rápida. Fonte: Espindola (2014) | 18 |
| Figura 8: Foto de amostra de <i>biochar</i> de casca de arroz | 19 |
| Figura 9: Propriedades atrativas do <i>biochar</i> para suas aplicações químicas, físicas, em solos e em remediação. Fonte: traduzida de Oliveira et al. (2017) | 20 |
| Figura 10: Exemplo do sequestro de carbono através de aplicação do <i>biochar</i> de pirólise em solos. Fonte: traduzido de Tenenbaum (2009) | 21 |
| Figura 11: Bio-óleo de pirólise rápida monofásico (esquerda) e bio-óleo de pirólise rápida a 700°C separado em fração aquosa superior e orgânica inferior (direita) | 22 |
| Figura 12: Exemplos de estruturas moleculares encontradas em bio-óleos, derivados de celulose e hemiceluloses à esquerda, derivados de lignina à direita | 23 |
| Figura 13: Principais tipos de reações associados ao melhoramento dos bio-óleos derivados de biomassas por desoxigenação. | 28 |
| Figura 14: Análise termogravimétrica (TGA) dos componentes de biomassas lignocelulósicas. | 29 |
| Figura 15: Comparação das características da biomassa não-tratada e biomassa processada por torrefação | 30 |
| Figura 16: Processo proposto para a lavagem ácida de biomassas seguida de pirólise utilizando os produtos ácidos para a etapa de lavagem. | 31 |

| | |
|---|----|
| Figura 17: Reações reversíveis de correagentes à base de cálcio utilizados em pirólise | 33 |
| Figura 18: Diagrama de processo conceitual para uma planta de pirólise com co-alimentação de CaO e Ca(COOH) ₂ . | 33 |
| Figura 19: Reações generalizadas de acetalização e esterificação de ácidos orgânicos no bio-óleo | 34 |
| Figura 20: Esquemático dos benefícios e etapas do processo de emulsificação de bio-óleos. Adaptado de Leng et al. (2018a) | 36 |
| Figura 21: Rede de reações importantes no craqueamento catalítico de compostos derivados de biomassa lignocelulósica | 38 |
| Figura 22: Zeólita tipo ZSM-5 com depósito de coque (à esquerda) e após regeneração por queima (à direita) | 39 |
| Figura 23: Configurações do processamento de bio-óleo por craqueamento catalítico | 41 |
| Figura 24: Ilustração de um reator de pirólise rápida catalítica de leito circulante (topo) e reator tipo rosca (base), configuração in-situ modo contínuo de operação | 43 |
| Figura 25: Percentual de área na análise de GM-MS. Traduzido de Lisa et al. (2017c) | 47 |
| Figura 26: Rendimento em carbono e teor de oxigênio dos bio-óleos obtidos por Castello et al. (Castello et al. 2019), observa-se a perda de rendimento que acompanha a desoxigenação, contrária à rota desejada de aumento de rendimento e desoxigenação. Foram testadas zeólitas com e sem adição de sódio (Na). <i>Extraído de Castello et al. (2019)</i> | 50 |
| Figura 27: Modelos representativos de reação de hidrodessoxigenação de bio-óleos | 51 |
| Figura 28: Plataformas sugeridas para obtenção de bio-óleos aprimorados utilizando o aprimoramento <i>in loco</i> via hidrodessoxigenação (HDO) ou craqueamento catalítico | 53 |
| Figura 29: Diagrama ilustrativo de escolhas tecnológicas no ciclo de aproveitamento | 57 |
| Figura 30: Ilustração do método de amostragem dos produtos de pirólise | 65 |
| Figura 31: Flowchart of laboratory-scale pyrolysis system before upgrading | 70 |
| Figura 32: Heater positioning and measured temperatures in different scale reactors | 78 |
| Figura 33: Steps towards obtaining isothermal operation in the laboratory-scale reactor | 79 |
| Figura 34: Flowchart of laboratory-scale pyrolysis system after upgrading, filter chamber and cold trap are highlighted | 79 |

| | |
|--|-----|
| Figura 35: Illustration of the filter chamber and cartridge assembled (left) and disassembled (right)..... | 80 |
| Figura 36: Process diagram of laboratory scale equipment | 92 |
| Figura 37: Concentration of Aromatic compounds, Benzene, Toluene, p-Xylene, o-Xylene (A), Indene, Naphthalene, 1-methyl-naphthalene, 2-methyl-naphthalene (B) in bio-oils for progressing biomass to catalyst ratios | 97 |
| Figura 38: Concentration of oxygenated compounds Phenol, Furfural, Acetic Acid, Levoglucosan and Water in bio-oils..... | 98 |
| Figura 39: Concentration of oxygenated compounds Phenol, Acetic Acid, Levoglucosan, Acetol, and Water in aqueous fractions | 99 |
| Figura 40: Aspect of catalytic fast pyrolysis liquid samples with reducing catalyst activity, labels are C/B ratio..... | 99 |
| Figura 41: Tabela indicativa da composição do preço dos combustíveis convencionais em um posto de gasolina na região metropolitana de Porto Alegre (fotografia de fevereiro de 2022). | 104 |

Lista de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Produção e Potencial Energético de Biomassas Residuais Segundo sua Cadeia Geradora. | 13 |
| Tabela 2: Modos de pirólise e exemplo de rendimentos dos produtos..... | 15 |
| Tabela 3: Tipos de reatores utilizados para pirólise, modo de operação, vantagens e desvantagens | 18 |
| Tabela 4: Algumas aplicações do <i>biochar</i> | 19 |
| Tabela 5: Grupos de compostos identificados e não identificados e suas concentrações em bio-óleos de casca de arroz. | 24 |
| Tabela 6: Características negativas dos bio-óleos, suas causas e efeitos nas aplicações | 25 |
| Tabela 7: Rendimento, teor de umidade, análise elementar e poder calorífico de bio-óleos de <i>Parthenium argentatum</i> gerados através de craqueamento térmico <i>in-situ</i> | 32 |
| Tabela 8: Reatores e combinações de reatores utilizados no craqueamento catalítico | 42 |
| Tabela 9: Sistemas, pontos de operação e resultados obtidos a partir da pirólise catalítica de biomassas..... | 49 |
| Tabela 10: Sistemas, pontos de operação e resultados obtidos com processos de HDO. | 54 |
| Tabela 11: Rotas tecnológicas de pirólise e aprimoramento de seus produtos em escala de demonstração e comercial. | 55 |
| Tabela 12: Pontuação das tecnologias de aprimoramento do bio-óleo segundo critérios elencados pelo autor. | 58 |
| Tabela 13: Sistemas de pirólise desenvolvidos e utilizados durante a execução da tese. | 62 |
| Tabela 14: Explored variables and experimental codes for the laboratory scale exploratory experiments | 70 |
| Tabela 15: Elemental and Proximate analysis of the rice hull feedstock | 71 |
| Tabela 16: Product Yields (wt% from biomass) | 72 |
| Tabela 17: Gas composition (mol%)* | 73 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 18: Bio-oil elementary composition and chemical composition obtained from GC-MS and Karl Fischer titration quantitative results | 74 |
| Tabela 19: Comparison of results between laboratory and bench scale equipment at different temperatures | 76 |
| Tabela 20: Specifications of hot-vapor filter..... | 80 |
| Tabela 21: Mass balance and gas composition for 700 °C isothermal operation utilizing recycled gas and nitrogen as carrier gas..... | 81 |
| Tabela 22: Condenser and ESP bio-oil composition for 700°C isothermal operation utilizing recycled gas and nitrogen as carrier gas | 82 |
| Tabela 23: Yield of BTEX in isothermal experiments | 83 |
| Tabela 24: Elemental composition of switchgrass (wt%) | 92 |
| Tabela 25: Mass yields of catalytic pyrolysis products in wt% from biomass for progressing biomass to catalyst ratios, gaseous products shown in wt% from biomass | 95 |
| Tabela 26: Carbon yields of catalytic pyrolysis products in% from biomass carbon for progressing biomass to catalyst ratios | 96 |
| Tabela 27: Concentration of compounds in bio-oils obtained for C/B = 0.4 with regenerated catalyst | 100 |

Lista de abreviações

PCI – poder calorífico inferior

Mtep – milhões de toneladas equivalentes de petróleo

GC-MS – *gas chromatography mass spectroscopy*, cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massa

GES – gases do efeito estufa (*GHG - greenhouse gases*)

TGA – *thermogravimetric analysis*, análise termogravimétrica

LHB – *lypophyllic-hydrophyllic ballance*, balanço lipofílico-hidrofílico

MTC – meio de transportador de calor

%C – percentual de carbono

B:C – biomassa:catalisador

PR – pirólise rápida (*FP, fast pyrolysis*)

WHSV – *weight hourly space velocity*, velocidade espacial mássica horária

FCC – *fluid catalytic cracking*, craqueamento catalítico

HDO – hidrodessoxigenação

ARS – *agricultural research service*

ESP – electrostatic precipitator, precipitador eletrostático

kVDC – *kilo-Volts direct current*, quilovolts corrente contínua

Dc – diâmetro do ciclone

wt.% – *weight percent*, percentual em massa

iwg – *inches of water gauge*, polegadas de coluna d'água

Capítulo 1 – Introdução

1.1 Potencial das biomassas

Disponibilidade e quantidade

O Brasil é um país com economia fortemente baseada em atividades agrícolas e, por isso, é também um grande gerador de biomassas residuais associadas a cadeias de produção como cana-de-açúcar, madeira, café, arroz, milho e trigo. Estima-se que no ano de 2010 foram geradas 330 milhões de toneladas de biomassa residual somente pelas cadeias produtivas mencionadas (Dias et al. 2012), recursos muitas vezes não utilizados devido à falta de alternativas tecnológicas viáveis para sua conversão em produtos com valor de mercado. Biomassas residuais e cultivadas tem um aumento de produtividade previsto em cerca de 250% até o ano de 2030, em grande parte relacionado à previsão do aumento da produção de cana-de-açúcar (Welfle 2017), onde, por exemplo, existe a geração de bagaço de cana, que neste caso é utilizada para produção principalmente de energia elétrica nas grandes usinas, demonstrando claramente a importância de agregação de valor a esses resíduos, os quais são encarados como subprodutos, quando dada a destinação correta. A produção de outras biomassas residuais associadas a culturas alimentícias como arroz, milho e trigo, cresce juntamente com a população, assim como cresce a demanda por energia e produtos. Sendo assim, entende-se que as biomassas residuais são recursos renováveis, atualmente subaproveitados, mas amplamente disponíveis para transformação utilizando tecnologias inovadoras (Dias et al. 2012).

Substituição de energia fóssil e apoio às energias renováveis

Uma das atuais aplicações das biomassas no Brasil é na geração de energia primária. A cana-de-açúcar é responsável por 17% da energia primária total do país (Figura 1), com a geração de etanol a partir do caldo e utilização do bagaço, uma biomassa residual, para geração de energia elétrica e calor. A madeira, por sua vez, é responsável por 8% da energia primária, com a queima em caldeiras e secadores. Uma outra fonte renovável de energia primária, mas não baseada em biomassas, é a energia hídrica, com 11% do total e utilizada principalmente na geração de energia elétrica (EPE 2019).

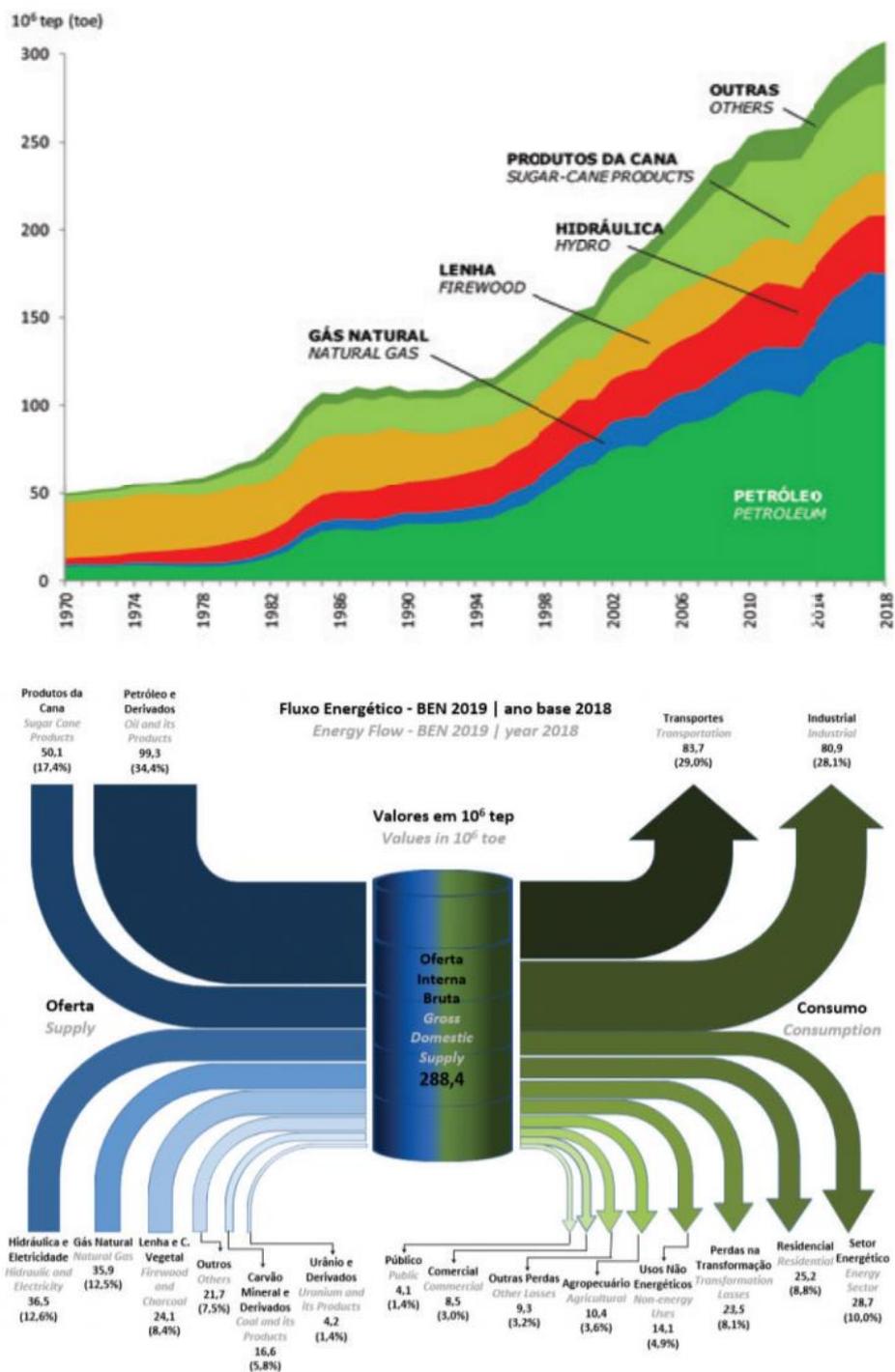


Figura 1: Histórico de fontes de energia primária brasileiras em milhões de toneladas equivalentes de petróleo (tep x 10⁶), sua contribuição e destinos.
 Adaptado de EPE (2019)

Até o ano de 2050 se estima que energias renováveis como a solar e eólica se tornem fontes majoritárias de energia primária, e que veículos elétricos substituam veículos baseados na combustão interna. Assim, a energia primária utilizada no setor de transportes, atualmente 32,7% do total (EPE 2019), deve migrar da utilização de derivados de petróleo para energia elétrica gerada por essas fontes renováveis. Apesar disso, as energias solares e eólica são intermitentes, sujeitas a ciclos de dia e

noite ou de ventos, e com capacidade variável durante o ano, por isso para serem grandes participantes na matriz energética precisam do apoio de sistemas de armazenamento de energia e geração por fontes alternativas operando em demanda, como as termoeletricas. Além disso a energia elétrica não substitui os combustíveis em aplicações onde é utilizado também como reagente, como na produção de ferro-gusa e de produtos químicos. Estima-se que no cenário energético atual, somente as biomassas residuais poderiam contribuir com cerca de 40% da energia primária do país (Lucas M. Raymundo 2016), escala suficiente para que substituam as alternativas fósseis na função de ponto de apoio e preenchimento das lacunas associadas às energias renováveis.

Captura de carbono

Uma motivação adicional para a utilização de biomassas residuais está no seu potencial para pegada de carbono neutra ou negativa. Explica-se, grande parte do carbono das biomassas é incorporado pelas plantas a partir do CO₂ presente na atmosfera (ver Figura 10). Nesse caso, em processos em que o carbono derivado de biomassa seja novamente convertido em CO₂, como por exemplo na queima de lenha em caldeiras, há o potencial de um processo carbono neutro. Se o carbono derivado de biomassa for incorporado de maneira durável a materiais ou ao solo, a exemplo da aplicação agrícola do *biochar*, se pode obter até mesmo pegadas de carbono negativas, através da captura de carbono (Matovic 2011; Tenenbaum 2009; Glaser et al. 2009; Oliveira et al. 2017; Dhyani and Bhaskar 2018).

1.2 Processos Termoquímicos

Biomassas residuais podem ser convertidas em formas mais valiosas através de processos baseados em princípios biológicos, físicos e térmicos. O processamento biológico geralmente caracteriza-se por ter poucos produtos e alta seletividade (Bridgwater 2012; Basu 2010), como a fermentação para produção de etanol ou digestão anaeróbia para produção de metano. Entretanto, são processos que consomem tempos da ordem de dias (Shen et al. 2015) e que muitas vezes convertem apenas um componente do material, gerando também outras frações residuais. O processamento físico ou mecânico, por sua vez, é rápido e tem por objetivo a aglomeração, densificação e definição de tamanho. Possui, entretanto, o revés de não converter quimicamente as biomassas, e de ter manutenção intensa das peças móveis e sujeitas à abrasão (Dias et al. 2012).

Processos térmicos são também bastante rápidos se comparados aos processos biológicos e levam à conversão de todos os componentes da biomassa em diversos produtos (Bridgwater 2012). Uma grande vantagem desses processos é que geralmente precedem o uso de água e não geram efluentes. As rotas termoquímicas mais comuns são combustão, gaseificação e pirólise (Fernandez, Arenillas, and Angel 2011; Basu 2010; Dhyani and Bhaskar 2018).

Pirólise

A Pirólise (Figura 2) trata-se da degradação térmica da biomassa sem a presença de oxigênio na atmosfera reativa, onde a biomassa é desvolatilizada e convertida em três categorias de produtos: sólidos, o carvão vegetal ou *biochar*, líquidos, compostos condensáveis quando resfriados até temperatura ambiente, e gasosos, gases combustíveis como H_2 , CO , CH_4 , CO_2 , e hidrocarbonetos leves (Fernandez, Arenillas, and Angel 2011; Dhyani and Bhaskar 2018).

A distribuição dos produtos de pirólise é dependente da composição da biomassa, mas não somente disso. Parâmetros de processo como temperatura final, taxa de aquecimento das partículas, tempo de reação em fase vapor, podem ser propositalmente alterados para que se obtenha um amplo espectro de rendimentos e características dos produtos (Brassard, Godbout, and Raghavan 2017; Guedes, Luna, and Torres 2018; Bridgwater 2012). Segundo alguns desses parâmetros, a pirólise pode ser rotulada como flash, rápida, intermediária, lenta, torrefação e outros. Para cada modo de pirólise existe um ou mais tipos de reatores característicos que atendem à faixa de parâmetros desejada (Brassard, Godbout, and Raghavan 2017; Guedes, Luna, and Torres 2018; Bridgwater 2012).

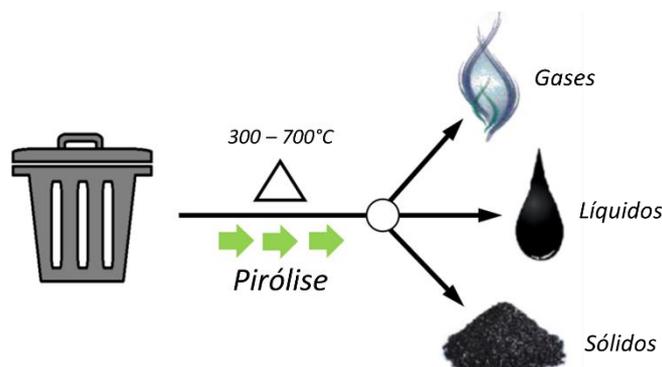


Figura 2: Ilustração do processamento de pirólise de resíduos e seus produtos

A obtenção de produtos líquidos a partir da pirólise é o que a diferencia das tecnologias de carbonização, onde são queimados ou perdidos, e da gaseificação, onde são majoritariamente convertidos em gases. Os líquidos possuem densidade superior à da biomassa inicial, são bombeáveis e armazenáveis. Caracterizam um recurso interessante que, como o petróleo, são misturas complexas de compostos orgânicos, e sendo assim poderiam ser processados em uma biorrefinaria para a obtenção de produtos químicos e polímeros renováveis (Pinheiro Pires et al. 2019). Além disso, é também visada sua utilização como combustível, onde existe a oportunidade de substituição dos combustíveis fósseis, com a exportação para uso em processos de combustão e gaseificação industriais (Sharifzadeh et al. 2019; Baloch et al. 2018b). O desafio associado à utilização dos produtos líquidos de pirólise, principalmente em se tratando de sua aplicação como combustíveis líquidos, reside justamente na necessidade de adaptar suas propriedades para que sejam compatíveis com os equipamentos de refino e combustão atualmente utilizados para os derivados de petróleo (X. Chen, Che, et al. 2019; Pinheiro Pires et al. 2019), a fim de facilitar sua entrada no mercado e desenvolver uma transição suave de matriz energética. Caso

seja superado esse desafio de maneira economicamente viável, os combustíveis derivados de pirólise podem ser ainda aplicados como uma alternativa de armazenamento de energia para a compensação da variabilidade de outras energias renováveis, como solar e eólica.

O produto sólido da pirólise, o *biochar* é composto principalmente de carbono, oxigênio, e de grande parte dos minerais contidos na biomassa inicial (Gao and Wu 2011; Guedes, Luna, and Torres 2018; Bridgwater 2012). Encontra aplicações não somente como combustível sólido, mas como matéria-prima para carvão ativado e aplicação direta como adsorvente, remediação de solos, compostagem, tratamento de água, carga em cimentos e asfaltos e catalisador (Z. Zhang et al. 2019; Weber and Quicker 2018; Awasthi et al. 2017; Oliveira et al. 2017). Também pode ser utilizado na agricultura como melhorador de solo, a exemplo dos solos de Terra-Preta na bacia do Amazonas (Tenenbaum 2009; Matovic 2011), onde participa aprimorando a capacidade de armazenamento de água, níveis de oxigênio, imobiliza poluentes, e promove a abundância, diversidade e atividade microbológica (Oliveira et al. 2017). Ainda, na aplicação agrícola possui uma das suas mais nobres aplicações, pois tem dupla função, a melhoria do solo e a captura de carbono com sua incorporação (Matovic 2011; Tenenbaum 2009; Glaser et al. 2009). Assim, a geração do *biochar* agrega valor aos procesos devido à oportunidade de tornar as soluções neutras ou mesmo negativas em carbono.

Finalmente, aos gases combustíveis da pirólise é geralmente atribuída a função de fornecimento do calor necessário ao processo, através de sua queima. Com sua utilização para aquecimento do reator e de secadores, mantém o sistema independente de outras fonte de energia (Guedes, Luna, and Torres 2018; Dhyani and Bhaskar 2018). Ainda, pode ser usado em motores ou turbinas para geração de energia elétrica (Situmorang et al. 2020; Marculescu, Cenușă, and Alexe 2016; Pedroso et al. 2017).

Cenário tecnológico atual

Atualmente são estudadas e desenvolvidas alternativas diversas de aprimoramento dos produtos da pirólise e sua aplicação, principalmente processos de pirólise com novos catalisadores e coprocessamento com reagentes, técnicas de pré-tratamentos e pós-tratamentos da biomassa (Butler et al. 2011; Gollakota et al. 2016; Baloch et al. 2018a).

Algumas rotas de conversão são atraentes devido à seletividade de compostos químicos de valor agregado ou às características físico-químicas dos produtos líquidos. Outras encontram aplicação para os produtos de pirólise sem maiores alterações de suas características e rendimentos (Gollakota et al. 2016). Dentro deste contexto, se entende que não foi ainda definida uma tecnologia líder de conversão via pirólise, o que é evidenciado por uma grande variedade nos estudos e projetos em escala de demonstração e comercial (ver Tabela 11).

Também se entende que existe espaço para amadurecimento tecnológico, já que ainda existem muitas biomassas, rotas tecnológicas, pontos de operação e aplicações

de produtos ainda inexplorados. Além disso, para diferentes cenários, onde são levados em conta fatores como distribuição geográfica, tipo de biomassa, demanda local por produtos, é possível que existam diferentes soluções dentro do espectro de processamento por pirólise e termoquímico em geral. Fatores como escala, tecnologias de aprimoramento, a aplicação e demanda dos produtos devem ser definidos para que se atinja a viabilidade econômica.

1.3 Objetivos do trabalho

Este trabalho tem por propósito estudar e avaliar a viabilidade da aplicação de técnicas de pirólise para o processamento de biomassas residuais em produtos de valor agregado. Devido às particularidades das biomassas residuais, a plataforma proposta para a aplicação das tecnologias estudadas é de biorrefinarias descentralizadas de pequena escala. Dentro deste contexto a viabilidade econômica deve ser atingida com a união das técnicas de pirólise desenvolvidas e maturadas neste trabalho com aspectos de automação, controle remoto e otimização logística característicos das biorrefinarias descentralizadas. O estudo de caso para análise de viabilidade é o processamento de casca de arroz produzida por pequenas beneficiadoras no estado do Rio Grande do Sul.

Objetivos específicos

O1 - Listar e qualificar rotas de processamento para biomassas baseadas em pirólise com viabilidade técnica.

O2 - Caracterizar os produtos das diferentes rotas tecnológicas, as vantagens e desvantagens das técnicas.

O3 - Sugerir e desenvolver melhorias das tecnologias de pirólise existentes.

O4 - Desmonstrar as técnicas de melhoria em estudos experimentais.

1.4 Estrutura da Tese

Esta Tese de Doutorado está organizado em 9 capítulos:

Capítulo 1: Introdução, o presente capítulo de apresentação ao potencial das biomassas, seu beneficiamento pela tecnologia de pirólise e potencial dos produtos. Também cenário tecnológico atual e objetivos dos estudos.

Capítulo 2: Revisão bibliográfica envolvendo biomassas e sua composição, processamento por pirólise, reatores de pirólise, produtos de pirólise e, principalmente, técnicas de aprimoramento de seus produtos líquidos.

Os Capítulos 4, 5, 6, 7 e 8 são estudos experimentais realizados em plantas de pirólise rápida em leito fluidizado apresentados em forma de artigo em língua inglesa. Os capítulos 5, 6 e 8 já estão publicados, por isso não podem ser reproduzidos em sua

versão íntegra. Os capítulos 4 e 7 estão em processo de submissão, sendo os artigos mostrados em sua versão mais atual.

Capítulo 4: “Fast pyrolysis of rice husks in fluidized bed reactors: comparison of scales and improvement of laboratory scale equipment”

A pirólise rápida de casca de arroz foi conduzida em uma planta de escala laboratorial, com 0,35 kg/h de taxa de alimentação, e uma planta em escala de bancada, com 1,5 kg/h de taxa de alimentação. Um estudo exploratório foi conduzido na planta laboratorial, onde foi notado o efeito pronunciado da temperatura, com rendimentos de fração orgânica do bio-óleo de 12,9%, 8,4% e 6,9%, e teor de oxigênio de 29%, 24% e 21% para as temperaturas de 520 °C, 570 °C e 620 °C, respectivamente. Experimentos comparativos foram conduzidos na planta de escala de bancada nas temperaturas de 520 °C e 620 °C. Diferenças nos resultados indicavam que os reatores operavam em temperaturas médias distintas. Um estudo com melhor instrumentação indicou que os reatores possuíam pontos de aquecimento não-controlado, com temperaturas de cerca de 700 °C, acima do alcance do leito borbulhante. Os pontos quentes, mais pronunciados em escala laboratorial, se caracterizavam pela presença de aquecimento externo unida à falta de remoção de calor pelo leito, devido à fluidização pouco intensa. Por fim, o sistema laboratorial foi aprimorado para que fosse possível a operação em modo isotérmico e controlado, permitindo o estudo sistemático do efeito de temperaturas mais altas na qualidade do bio-óleo. Ainda, foram instalados um filtro a quente e *trap* com gelo seco para melhorar os balanços de massa e estabilidade operacional. Na operação isotérmica a 700 °C, foram obtidos frações orgânicas de bio-óleo com rendimento de 7% e teor de oxigênio de 20% a 22%. O trabalho abriu as portas para o estudo do craqueamento térmico como técnica simples de aprimoramento do bio-óleo.

Capítulo 5: “Deoxygenation of biomass pyrolysis vapors via in-situ and ex-situ thermal and bio-char promoted upgrading”

Nesse estudo a desoxigenação térmica foi explorada em maior detalhe na planta laboratorial previamente desenvolvida utilizando uma biomassa do tipo capim (*Parthenium argentatum*). O estudo buscava um maior entendimento dos fatores que afetavam a desoxigenação dos vapores de bio-óleos. Além das excursões de temperatura, a presença de biochar foi também hipotetizada como um fator contribuinte. Experimentos foram realizados utilizando gás de pirólise reciclado e nitrogênio como gás de arraste, enquanto temperaturas de 500°C a 750°C foram utilizadas tanto no reator principal de leito fluidizado (*in-situ*) quanto em uma câmara secundária (*ex-situ*), instalada após a separação de carvão. Baseado nesse arranjo, o teor de oxigênio dos bio-óleos foi de 31%, 30% e 19% para temperaturas *in-situ* de 500°C, 600°C e 700°C, e de 31%, 27%, 23% e 19% para temperaturas *ex-situ* de 500°C, 600°C, 700°C e 750°C, respectivamente. Quando comparado com o uso de nitrogênio como gás de arraste, o reciclo de gases levou ao aumento de rendimento de produtos líquidos e decréscimo da produção de gases. O rendimento em carbono das frações orgânicas do bio-óleo foi de 18,5% do carbono da biomassa com reciclo de gases a 700°C, e apenas 12,8% com nitrogênio, apesar do teor de oxigênio dos bio-óleos ter sido similar. A concentração de BTEX foi mais alta com utilização do reciclo de gases.

Experimentos foram também realizados com dois biochars diferentes, derivados de capim e de casca de arroz, carregados na câmara *ex-situ* operado a 500°C e 600°C. Bio-óleos com teor de oxigênio de 19% foram produzidos nessas condições. Este último resultado indica o efeito catalítico de desoxigenação que o biochar pode ter, particularmente em um leito fixo ou estático, motivando maiores estudos do biochar como catalisador para pirólise catalítica.

Capítulo 6: “Production of partially deoxygenated pyrolysis oil from switchgrass via Ca(OH)₂, CaO and Ca(COOH)₂ co-feeding”

Foi estudada a pirólise rápida de capim *Parthenium argentatum* num reator de leito fluidizado com alimentação de misturas pré-feitas de biomassa com hidróxido de cálcio, óxido de cálcio e formiato de cálcio, com o objetivo de produzir bio-óleos com teor de oxigênio reduzido. Inicialmente foram realizados testes exploratórios com alimentação de misturas de Ca(OH)₂ e biomassa nas razões de 0,4/1 e 0,8/1 de Ca(OH)₂/biomassa, e temperaturas de 500°C, 550°C, 600°C e ainda utilizando nitrogênio e gases de pirólise reciclados como gás de arraste para o leito fluidizado. A co-alimentação de de Ca(OH)₂ resulta na produção de bio-óleo com teor de oxigênio reduzido e mais baixas concentrações de ácido acético e levoglucosana, em comparação com a alimentação de biomassa pura em experimentos de controle. O rendimento de bio-óleo e compostos solúveis em água também sofreu um decréscimo, enquanto foi observado um acréscimo no rendimento de gases como H₂, CH₄ e CO. O deslocamento nos rendimentos foi ainda mais intenso para a maior razão de Ca(OH)₂ e nas temperaturas mais altas. Além disso, CaCO₃ é formado como um co-produto, sequestrando CO₂ no processo, o que parece promover mais desoxigenação. A substituição da atmosfera de N₂ com gases reciclados levou a um aumento do rendimento de bio-óleo nas temperaturas de 500°C e 550°C, mas uma redução de rendimento para a temperatura de 600°C. Baseado nesses experimentos iniciais, as condições de 550°C e atmosfera de gás reciclado foram escolhidas para experimentação com co-alimentação de compostos de cálcio diferentes, já que nessas houve um equilíbrio entre desoxigenação do bio-óleo e rendimento. Rendimentos em base seca de bio-óleo foram 7,0%, 11,5% e 9,9% para Ca(OH)₂, CaO e Ca(COOH)₂, respectivamente, com teores de oxigênio de 21%, 20% e 19%. A formação de CaCO₃ seguiu a ordem Ca(OH)₂> Ca(COOH)₂>CaO, mostrando que a desoxigenação do bio-óleo pode estar não somente relacionada com a sorção de CO₂ sob a forma de CaCO₃, mas também com a atividade catalítica dos compostos de cálcio.

Capítulo 7: “Ex-situ catalytic fast pyrolysis of switchgrass with gas recycle: effect of catalyst deactivation by coking on the production of aromatics”

A pirólise catalítica de capim *Parthenium argentatum* foi testada em um reator contínuo de pirólise rápida acoplado a um reator catalítico de leito fixo para craqueamento dos vapores. O gás de pirólise produzido foi reciclado e utilizado como gás de arraste para o sistema. A atividade catalítica foi monitorada desde o início do experimento, com catalisador HZSM-5 (SiO₂:Al₂O₃=30) novo até razões mássicas biomassa/catalisador (B/C) cumulativas de 0,4 -> 0,8 -> 1,2 -> 1,6 -> 2,4 -> 3,1 -> 3,9, com a coleta e análise periódica

dos produtos líquidos e gasosos. A pirólise rápida foi conduzida a 500°C, enquanto o aprimoramento dos vapores foi conduzido a 600°C e velocidade espacial mássica de 0,79/h. Foi atingido um rendimento de 6% em massa para o bio-óleo, com 11,6% do rendimento em carbono e um teor de aromáticos de 92% na razão B/C de 0,4. Os aromáticos eram principalmente benzeno, tolueno e xilenos, que compunham 80% do bio-óleo. O rendimento de coque foi de 20% do carbono da biomassa inicial para a B/C mais baixa. Os primeiros compostos oxigenados observados no bio-óleo (B/C~0,8), seguidos de ácido acético e furfural (B/C~3,2) e, por último, a levoglucosana (B/C~3.9). Mesmo para a B/C mais alta de 3.9, o catalisador ainda mostrou-se bastante ativo, com concentração de 50% de aromáticos no bio-óleo. A desativação do catalisador é mais lenta em comparação com outros estudos, pensa-se que devido a uma combinação de temperatura de aprimoramento mais alta e a presença de gases de pirólise reciclados.

Capítulo 8: “Online separation of biomass fast pyrolysis liquids using a packed column with multiple outputs”

Foi utilizado o conceito de condensação fracionada, ou condensação em estágios, dos vapores de bio-óleo para realizar a separação contínua e em linha dos compostos antes que sejam completamente condensados. Neste trabalho foi adaptada uma coluna empacotada à saída de um sistema de pirólise em leito fluidizado para realização da condensação fracionada de vapores de bio-óleo de capim *Parthenium argentatum* processado a uma taxa de 560 g/h. O sistema de separação em coluna desenvolvido para o estudo continha 6 estágios intermediários de separação, com extração contínua de produtos líquidos, e um frasco para a coleta de produto de fundo. A coluna foi seguida por precipitador eletrostático e trap com gelo seco, utilizados nos outros estudos. As frações obtidas foram analisadas para determinação da umidade e de sua composição química por GC-MS, foram também pesadas para realização do balanço de massa. Os resultados obtidos no sistema foram comparados com aqueles do aparato de condensação comum e com experimentos de destilação fracionada. Foram observadas as distribuições de água e de alguns compostos orgânicos nestes diferentes cenários de separação, bem como a formação de resíduo sólido de fundo para a técnica proposta e a destilação fracionada.

Capítulo 9: Conclusões e sugestões de trabalhos futuros onde são avaliadas as descobertas até o presente momento, discutidos os objetivos cumpridos e não cumpridos e os trabalhos seguintes.

1.5 Contribuições

Pode-se listar como principais contribuições deste trabalho os seguintes pontos:

- C1: Levantamento das técnicas de melhoria do processamento por pirólise disponíveis na literatura e avaliação do seu potencial de aplicação.
- C2: Observação do efeito fluidodinâmico e térmico na obtenção de bio-óleos com menor teor de oxigênio em sistema com reciclo de gases.
- C3: Obtenção do efeito de desoxigenação do bio-óleo em sistema com reciclo de gases em uma nova biomassa.

C4: Demonstração da desoxigenação de bio-óleos controlada pela temperatura.

C5: Demonstração do *biochar* como catalisador para desoxigenação de bio-óleos.

C6: Demonstração da desoxigenação de bio-óleos de *parthenium argentatum* com co-reagentes.

C7: Demonstração da desoxigenação quase completa de bio-óleos com catálise e reciclo de gases.

C8: Separação do bio-óleo em frações em um processo contínuo e acoplado.

1.6 Resumo gráfico

A Figura 3 apresenta um resumo gráfico correlacionando o conteúdo dos capítulos com os objetivos abordados em cada um deles. A partir dessa figura é possível ter uma visão geral da estrutura do trabalho e de como cada capítulo contribui para as conclusões do mesmo.

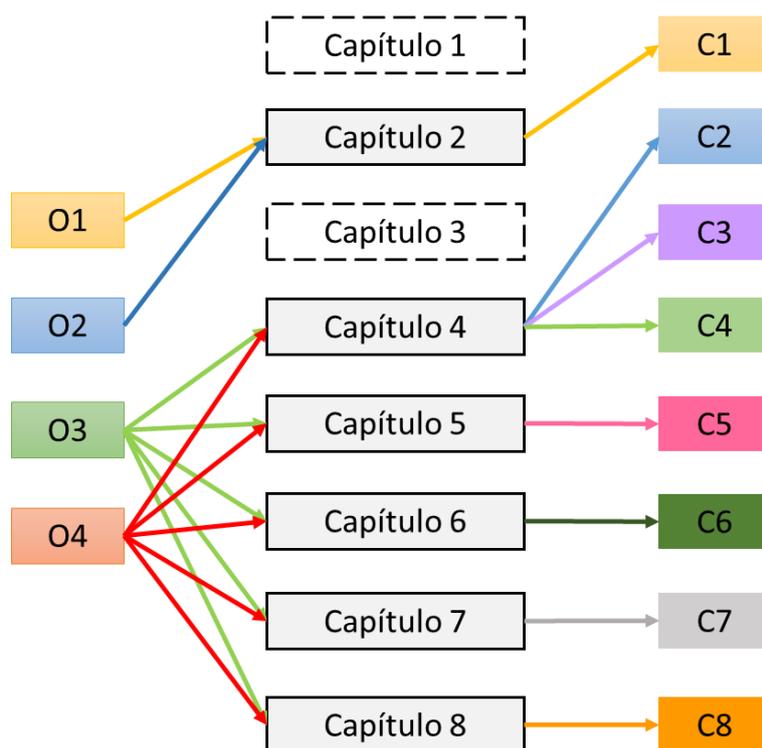


Figura 3: Resumo gráfico da qualificação

1.7 Produção acadêmica

Durante a elaboração da presente tese, no período de 2016 a 2022, foi produzido material que resultou em publicações e apresentações em eventos acadêmicos. A seguir são comentados os materiais já publicados e outros cuja publicação ou apresentação está planejada.

1.7.1 Artigos publicados e apresentações em eventos

A seguir são apresentados os estudos já publicados e apresentados durante o período desta tese.

- ARTIGO – Desenvolvido em parceria com a ARS: “*Fluidized Bed Catalytic Pyrolysis of Eucalyptus over HZSM-5: Effect of Acid Density and Gallium Modification on Catalyst Deactivation*”, publicado na revista *Energy and Fuels* em dezembro de 2017.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02786>
- APRESENTAÇÃO EM EVENTO – apresentação de resultados parciais desta tese: “Técnicas de desoxigenação e separação de bio-óleo de pirólise rápida de biomassas”, apresentado no XVII Oktoberforum, fórum da pós-graduação em engenharia química da UFRGS, em outubro de 2018.
- ARTIGO - capítulo 5 desta tese: “*Deoxygenation of Biomass Pyrolysis Vapors via in Situ and ex Situ Thermal and Biochar Promoted Upgrading*”, publicado na revista *Energy and Fuels* em fevereiro de 2019.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03281>
- APRESENTAÇÃO EM EVENTO – apresentação de conteúdo do capítulo 7 desta tese: “Pirólise rápida catalítica de casca de arroz em biorrefinarias descentralizadas”, apresentado no SimPós 2019, simpósio da pós-graduação em engenharia química da UFRGS, em maio de 2019.
- ARTIGO - Desenvolvido a partir da dissertação de mestrado do autor: “*Continuous fast pyrolysis of rice husk in a fluidized bed reactor with high feed rates*”, publicado na revista *Chemical Engineering Communications* em agosto de 2020.
<https://doi.org/10.1080/00986445.2020.1798937>
- ARTIGO - capítulo 6 desta tese: “*Production of Partially Deoxygenated Pyrolysis Oil from Switchgrass via Ca(OH)₂, CaO, and Ca(COOH)₂ Cofeeding*”, publicado na revista *Energy and Fuels* em agosto de 2020.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01784>
- ARTIGO – Desenvolvido a partir da dissertação de mestrado da pesquisadora Olívia P. Fleig: “*Study of rice husk continuous torrefaction as a pretreatment for fast pyrolysis*”, publicado na revista *Journal of Analytic and Applied Pyrolysis* em março de 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2020.104994>
- ARTIGO – a partir do capítulo 8 desta tese: “*Online Separation of Biomass Fast-Pyrolysis Liquids via Fractional Condensation*”. Publicado na revista *Energy and*

Fuels em outubro de 2022.

<http://dx.doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c02624>

1.7.2 Produções previstas

A seguir são listadas as publicações previstas a partir dos materiais desenvolvidos nesta tese, são apresentados os prováveis títulos dos estudos, a origem do conteúdo e possíveis alterações e adições de conteúdo.

- ARTIGO – a partir do capítulo 2 desta tese: *“Review of bio-oil upgrading and catalytic fast pyrolysis of biomasses”*. Por sugestão da banca de examinação desta tese, o capítulo de revisão bibliográfica será convertido em um artigo de revisão das técnicas de aprimoramento de bio-óleo. Será atualizado com revisão das publicações de 2020 a 2022 na área de melhoramento de bio-óleo.
- ARTIGO – a partir do capítulo 4 desta tese: *“Fast pyrolysis of rice husks in fluidized bed reactors: comparison of scales and improvement of laboratory scale equipment”*.
- ARTIGO – a partir do capítulo 7 desta tese: *“Ex-situ catalytic cracking of biomass pyrolysis vapors using zeolites and biochar”*. O título foi alterado e serão adicionados resultados experimentais utilizando *biochar* como catalisador na câmara *ex-situ* além dos resultados com ZSM-5 já dispostos no capítulo 7.

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

2.1 Biomassas Lignocelulósicas

Biomassas residuais derivadas de plantas como o bagaço de cana, sabugos de milho, casca de arroz, palhas, folhas e galhos são geradas em vasta quantidade no Brasil (ver Tabela 1) uma vez que são subprodutos da geração de etanol, madeira e alimentos. São ditas lignocelulósicas, pois são compostas majoritariamente por celulose, hemiceluloses e lignina.

Tabela 1: Produção e Potencial Energético de Biomassas Residuais Segundo sua Cadeia Geradora.

| PRODUTO | PRODUÇÃO 2010 [t] | Coeficientes técnicos | Resíduos Gerados / Ano [t] | PCI [kcal/kg] | Energia [Mtep] |
|----------------|-------------------|---|----------------------------|---------------|----------------|
| Cana-de-Açúcar | 602.896.000 | 0,27 t de bagaço / t de cana moída | 166.776.000 | 3870 | 64,2 |
| | | 0,2 t de palhada / t de colmos (70% utilizável) | 84.405.440 | 3087 | 25,9 |
| Madeira | Não determinada | Resíduo de processamento mecânico | 50.778.000 | 3888 | 19,6 |
| Arroz | 11.236.000 | 1,3 a 1,8 t hastes e folhas / t grãos com casca | 14.719.000 | 3344 | 4,9 |
| | | 0,22 t cascas / t grãos colhidos | 3.371.000 | 3200 | 1,0 |
| Milho | 55.681.000 | 2,2 a 2,9 t folhas e talos/ t grãos | 11.378.000 | 4024 | 4,5 |
| | | 0,3 a 0,9 t de sabugos/ t grãos | 3.793.000 | 4201 | 1,5 |
| Trigo | 6.171.000 | 1,4 t hastes e folhas / t grãos com casca | 8.639.000 | 4000 | 3,4 |
| Café | 2.906.000 | 1 t casca / t de café beneficiado | 2.688.000 | 4018 | 1,0 |
| | | 0,25 t pergaminhos / t café beneficiado | 726.500 | 4403 | 0,3 |

Fonte: Dias et al. (2012)

- **Celulose:** é o polímero orgânico mais abundante e principal componente da parede celular de vegetais. Consiste em um polímero de unidades de glicose ligadas através de átomos de oxigênio com alto grau de polimerização e grande força de ligação que as torna resistentes à hidrólise (Almeida 2010; Dhyani and Bhaskar 2018). A celulose se degrada termicamente de 314 °C a 400 °C (Dhyani and Bhaskar 2018).

- **Hemiceluloses:** as hemiceluloses cercam as fibras de celulose e atuam como uma conexão entre a lignina e a celulose. São polissacarídeos não celulósicos amorfos presentes na biomassa, com menor força de ligação que a celulose e menor grau de polimerização, de 50 a 200, assim são suscetíveis a hidrólise com ácidos e bases diluídos (Dhyani and Bhaskar 2018). São também conhecidos como pentosanos por serem geralmente constituídos por unidades de pentoses, sendo as mais frequentes o xilano (Almeida 2010) e o glucomanan (Zhu and Lu 2010). Sua degradação térmica ocorre na faixa de 220 °C até 315 °C (Dhyani and Bhaskar 2018).

- **Lignina:** A lignina é o material nas camadas externas das fibras vegetais, responsável pela rigidez estrutural e por manter as fibras de polissacarídeos unidas. Fisicamente se encontra no entorno da fibra celulósica, preenchendo os espaços vazios deixados pelas hemiceluloses. É um polímero heterogêneo irregular, formado por unidades de fenil-propano substituídas com grupos hidroxila e metóxi, com ligações cruzadas e de diferentes tipos, caracterizando diferentes tipos de lignina presentes em diferentes biomassas (Dhyani and Bhaskar 2018). É o mais termicamente estável dos componentes, com temperatura de degradação a partir de 140°C até 900°C (Dhyani and Bhaskar 2018; Z. Chen et al. 2018; Zhu and Lu 2010).

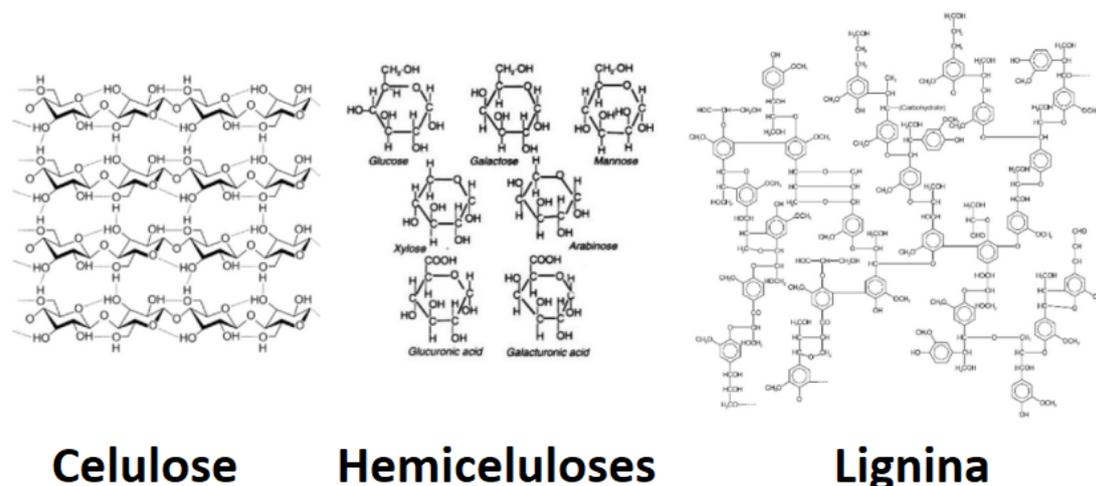


Figura 4: Representação de celulose (esquerda), componentes de hemiceluloses (centro) e exemplo de lignina (direita).

Na Figura 4 são ilustrados os componentes principais das biomassas lignocelulósicas. Além destes três componentes, as biomassas também contêm extrativos e componentes inorgânicos. Os extrativos incluem substâncias como óleos essenciais, pectinas, resinas, ceras, etc., e podem ser extraídos com solventes (Dhyani and Bhaskar 2018). Compostos inorgânicos estão presentes nas biomassas sob a forma de cinzas, os compostos principais são formados por potássio, cálcio, sódio,

silício, fósforo e cloro. Estão presentes em teores menores que 2% em massa para madeiras até cerca de 15% para a casca de arroz, por exemplo.

2.2 Pirólise de biomassas

Pirólise é a degradação térmica, ou despolimerização de um material sem adição de oxigênio. A pirólise lenta de biomassas lenhosas, ou carbonização, é a pirólise de biomassas mais conhecida utilizada há milênios para a produção de carvão vegetal. No entanto, toda pirólise converte a biomassa bruta em três categorias de produtos: sólidos, o carvão, líquidos, os quais correspondem aos compostos condensáveis quando resfriados até temperatura ambiente, e gases (Fernandez, Arenillas, and Angel 2011; Dhyani and Bhaskar 2018).

A distribuição dos produtos de pirólise é dependente da composição da biomassa, mas não somente disso. Parâmetros de processo como temperatura, taxa de aquecimento do reagente, tempo de reação, pressão, atmosfera, presença de catalisador, podem ser alterados para que se obtenham produtos em rendimentos e características muito diferentes (Bridgwater 2012). De fato, estes parâmetros podem ser utilizados em faixas muito amplas, caracterizando diversos modos de pirólise (Basu 2010; Dhyani and Bhaskar 2018). A Tabela 2 mostra alguns modos de pirólise, suas temperaturas características, tempo de reação característico da etapa de desvolatilização e exemplo de distribuição de produtos. A nomenclatura ajuda a diferenciar tipos de pirólise com características bastante diferentes, mas dentro de um modo de pirólise pode existir grande variação de variáveis operacionais e produtos. Somente conhecendo as diversas variáveis operacionais é possível caracterizar uma pirólise de maneira a conhecer ou prever os produtos gerados (Guedes, Luna, and Torres 2018).

Tabela 2: Modos de pirólise e exemplo de rendimentos dos produtos

| Modo | Temperatura | Tempo de reação sólido | Tempo residência vapores | Tamanho de partícula | Líquido | Sólido | Gasoso |
|---------------|--------------|------------------------|--------------------------|----------------------|-------------------|--------|--------|
| Flash | 450 a 1000°C | ~0,5s | < 1s | < 0,2mm | 75% | 12% | 13% |
| Rápida | 400 a 750°C | ~1s | entre 1 e 10 s | < 2mm | 70% | 12% | 18% |
| Intermediária | 500°C | minutos | segundos a minutos | - | 50% (bifásico) | 20% | 30% |
| Lenta | 400°C | minutos a dias | segundos a minutos | 5 a 50mm | 30% | 35% | 35% |
| Torrefação | 290°C | segundos a minutos | segundos a minutos | - | 10% | 85% | 5% |

De maneira geral entende-se que altas temperaturas com baixos tempos de reação em fase vapor geram maior quantidade de produtos condensáveis. Maiores tempos em fase vapor tendem a gerar uma maior quantidade de produtos gasosos devido à reações secundárias de quebra das moléculas maiores, ramificadas e com grupos funcionais. Baixas temperaturas e alto tempo de contato entre o sólido tendem a gerar maior rendimento de produto sólido (Dhyani and Bhaskar 2018; Bridgwater 2012). Quanto à composição do produto líquido, é possível classificar os compostos presentes no bio-óleo em primários, secundários e terciários (Newalkar 2015b), conforme a evolução de tempo de residência dos voláteis e temperatura. Produtos primários são moléculas altamente substituídas resultantes da depolimerização e fragmentação dos componentes da biomassa. Compostos secundários são menos substituídos, resultado de reações secundárias onde há geração de gases CO, CO₂, hidrocarbonetos leves e água (Collard and Blin 2014). Produtos terciários são principalmente hidrocarbonetos poli-aromáticos como pireno e antraceno (Newalkar 2015b). A Figura 5 mostra um exemplo da evolução das reações de pirólise onde a celulose (inicial), é convertida em 5-hidroxi-metil-furfural (primário), que por sua vez é convertido em furfural, álcool furfúrico ou 5-metil-furfural (secundários).

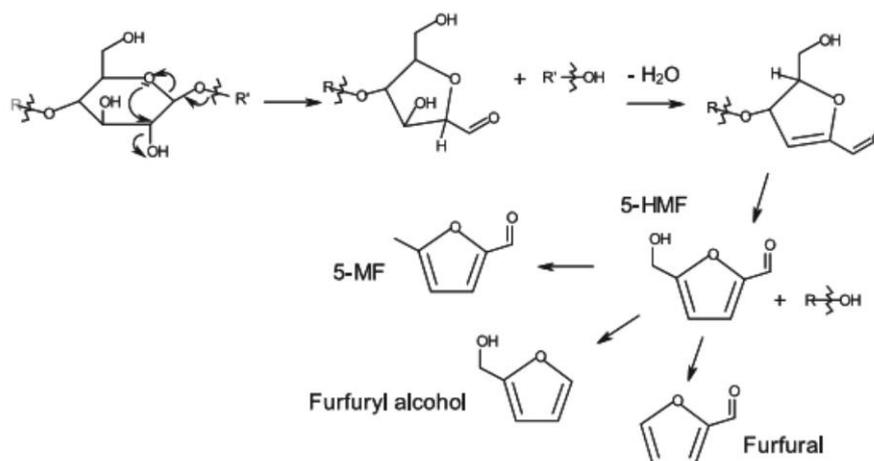


Figura 5: Representação das reações de decomposição da celulose em compostos furânicos voláteis.

Adaptado de Collard e Blin (Collard and Blin 2014)

2.3 Equipamento de pirólise

Como “equipamento de pirólise” entende-se o conjunto de componentes reponsáveis pelo pré-tratamento de material, alimentação, reação (pirólise) e separação dos diversos produtos. O equipamento considerado como principal e maior alvo de estudos e desenvolvimento é o reator de pirólise (Bridgwater 2012). Dentro dos diferentes modos de pirólise também diversos tipos de reatores podem atender às condições necessárias. A Figura 6 mostra alguns reatores característicos utilizados para pirólise, divididos em três categorias quanto ao mecanismo de transferência dos produtos e agitação.

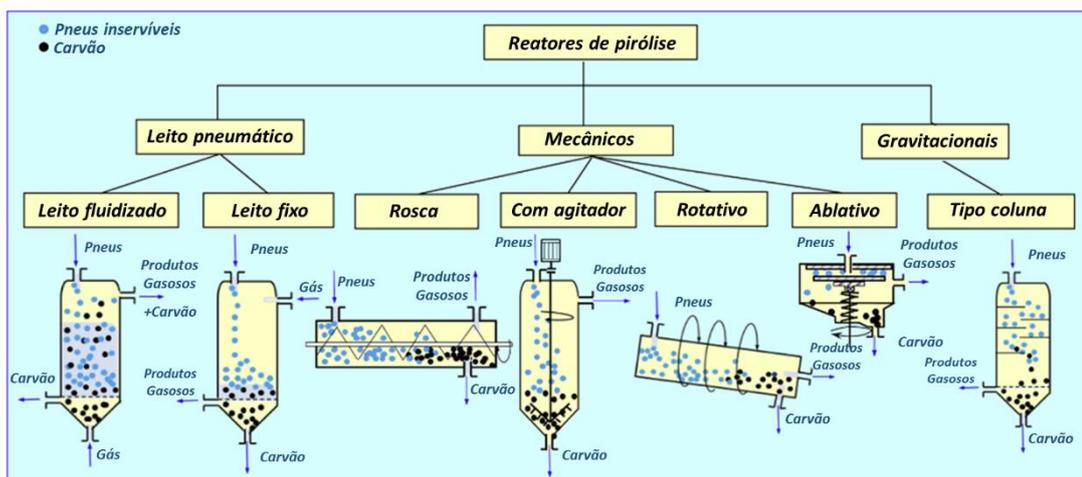


Figura 6: Tipos de reatores utilizados para pirólise e seu funcionamento, exemplos com pirólise de pneus residuais. Extraído de Lewandowski et al. (2019)

A Tabela 3 mostra uma compilação dos tipos de reatores mais comuns, os modos de pirólise em que são capazes de operar, as vantagens e desvantagens de cada alternativa. Em linhas gerais os reatores com agitação pneumática são capazes de conduzir as maiores taxas de aquecimento dos sólidos, levando aos regimes de pirólise rápida e flash. No entanto requerem tamanhos de partícula reduzidos e dependem do uso de gás de arraste para controle da agitação, remoção de sólidos pirolisados e tempo de residência. Quanto aos reatores mecânicos, são mais robustos a variações de tamanho de partícula e prescindem do uso de gás de arraste, entretanto não atingem as taxas de aquecimento de pirólise rápida e flash e possuem maior complexidade mecânica devido às partes móveis responsáveis pela agitação (Brassard, Godbout, and Raghavan 2017; Sharifzadeh et al. 2019; Lewandowski, Januszewicz, and Kosakowski 2019; Dhyani and Bhaskar 2018; Bridgwater 2012).

As etapas de uma planta de pirólise compreendem a recepção, armazenamento da matéria-prima, pré-processamentos como moagem e secagem, alimentação, conversão no reator, separação de produtos e, em alguns casos, o aprimoramento ou refino dos produtos obtidos (Lucas M. Raymundo 2016). A Figura 7 mostra um exemplo de fluxograma de processo típico de uma unidade de pirólise de biomassas. As configurações utilizadas podem variar conforme o material pirolisado, tipo de reator, mercado dos produtos, entre outros aspectos. Um ponto comum, no entanto, é a utilização dos produtos da pirólise, como biochar e gás para suprimento da demanda de calor e energia elétrica do próprio processo (Basu 2010; Bridgwater 2012; Dhyani and Bhaskar 2018), como visto na Figura 7. Também o reciclo dos gases do processo para manutenção da atmosfera livre de oxigênio e controle do tempo de residência dos voláteis (Charles A. Mullen, Boateng, and Goldberg 2013).

Tabela 3: Tipos de reatores utilizados para pirólise, modo de operação, vantagens e desvantagens

| Reator | Modos | Vantagem | Desvantagem |
|------------------|----------------------|--|---|
| CONTÍNUOS | | | |
| Leito Circulante | flash, rápida | - Mais rápido e temperatura mais homogênea que o leito fluidizado | - Alto consumo de gás de arraste |
| Leito Fluidizado | flash, rápida | - Alta transferência de calor e massa - Sem partes móveis e selos mecânicos na região quente | - Trabalha em estreita faixa de tamanho de partículas - Tempo de residência, grau de agitação e remoção de sólidos controlados por vazão de gás de arraste |
| Leito de Jorro | flash, rápida | - Sem distribuidor de gás de arraste - Regime de agitação robusto | - Construção e separação de sólidos mais complexa que o leito fluidizado |
| Tambor Rotativo | intermediária, lenta | - Trabalha em ampla faixa de tamanho de partículas - Mecanicamente robusto - Não precisa de gás de arraste | - Menor troca de calor - Selos e partes móveis em partes quentes |
| Rosca | intermediária, lenta | - Ótimo controle do transporte dos sólidos - Não precisa de gás de arraste | - Menor troca de calor - Selos e partes móveis em partes quentes - Desgaste da rosca |
| BATELADA | | | |
| Leito Fixo | intermediária, lenta | - Simplicidade | - Lento, não agitado - Carga e Descarga |
| Tambor Rotativo | intermediária, lenta | - Agitação, homogeneidade | - Selo em parte quente, motores |
| Leito Fluidizado | intermediária | - Agitação, homogeneidade | - Consumo de gás de arraste - Limitado tamanho de partículas |

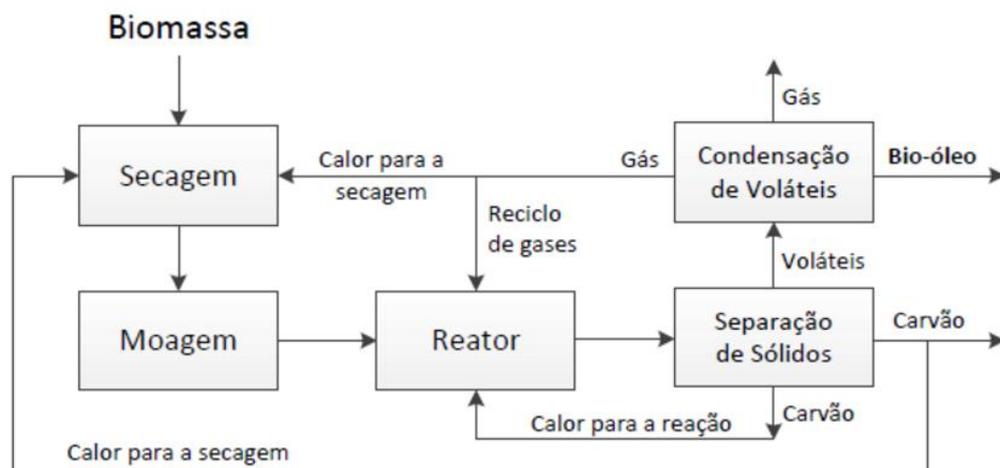


Figura 7: Fluxograma de um processo típico de pirólise rápida.
Fonte: Espindola (2014)

2.4 Produtos da Pirólise

2.4.1 Sólidos

O produto sólido obtido a partir da pirólise de biomassas é o carvão vegetal ou *biochar*. É possivelmente o produto de pirólise mais conhecido, uma vez que o carvão

vegetal obtido por pirólise lenta é amplamente disponível. Trata-se de um sólido com alto teor de carbono e que preserva a maioria dos minerais contidos na biomassa inicial (Weber and Quicker 2018; Z. Zhang et al. 2019). O *biochar* possui teor de voláteis e micro-estrutura variáveis conforme a temperatura, tempo e atmosfera de reação. Em geral, maiores temperaturas e tempos de reação reduzem o teor de voláteis e abrem poros na micro-estrutura do carvão, aumentando sua área superficial específica (Weber and Quicker 2018). A presença de água em temperaturas acima de 600°C na atmosfera de pirólise pode também mudar o rendimento e as propriedades do *biochar*, onde parte do material é consumido enquanto a área superficial aumenta, a exemplo do que ocorre nos processos de ativação de carvão (Ghotge 2014).



Figura 8: Foto de amostra de *biochar* de casca de arroz

Tabela 4: Algumas aplicações do *biochar*

| Aplicação | Referências |
|----------------------------|--|
| Combustão | (T. Wang et al. 2019; Y. H. Li et al. 2018; Toloue Farrokh et al. 2020; Dhyani and Bhaskar 2018; Weber and Quicker 2018) |
| Gaseificação | (Ferreira et al. 2017; Z. Zhang et al. 2019) |
| Fertilizante, Compostagem | (Sanchez-Monedero et al. 2018; Z. Zhang et al. 2019; Oliveira et al. 2017) |
| Adsorvedor | (H. Li et al. 2017; Z. Zhang et al. 2019; Oliveira et al. 2017) |
| Carvão Ativado | (Bardestani and Kaliaguine 2018; Shim et al. 2015; Demiral et al. 2011; Gonçalves, Pereira, and Veit 2016; Ghotge 2014) |
| Precursor de catalisadores | (Xiong et al. 2017; Lee, Kim, and Kwon 2017; Z. Zhang et al. 2019) |
| Armazenamento de Energia | (Xiong et al. 2017; Z. Zhang et al. 2019) |

As Aplicações do *biochar* são diversas, sendo a mais básica sua utilização como combustível no próprio processo de pirólise ou externamente (Bridgwater 2012; Sharifzadeh et al. 2019; Dhyani and Bhaskar 2018). A Tabela 4 lista algumas aplicações do *biochar* encontradas na literatura. Dentre elas está também a gaseificação para obtenção de gases combustíveis ou gás para síntese de combustíveis líquidos renováveis. Entretanto, o maior potencial de aplicação do biochar pode estar na sua utilização em ciclos mais longos.

Devido a sua área superficial, porosidade, grupos funcionais e demais características específicas, o *biochar* pode ser produzido, ativado ou modificado para aplicações específicas como um adsorvedor de metais e poluentes orgânicos em solos, efluentes e gases (H. Li et al. 2017; Oliveira et al. 2017). Também com processos de ativação pode ser aplicado em capacitores e baterias para armazenamento de energia elétrica (Z. Zhang et al. 2019). Na sua aplicação em agricultura, promove a liberação lenta de nutrientes (evitando perdas por lixiviação), controla o pH do solo, melhora níveis de água e oxigênio e serve como micro-habitat para microrganismos, características capazes de aumentar a produtividade (Oliveira et al. 2017). Quando utilizado em compostagem com resíduos sólidos orgânicos como a lama de esgoto e o lodo de biodigestão reduz a emissão de gases do efeito estufa como CO₂, CH₄ e N₂O (Sanchez-Monedero et al. 2018).

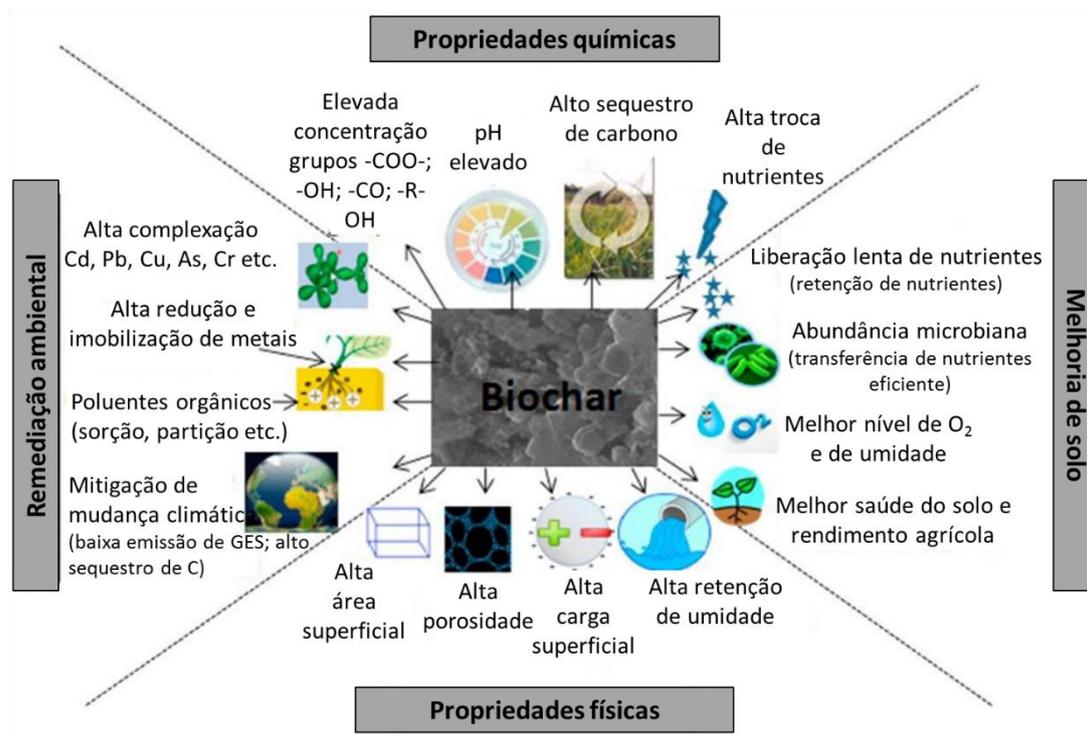


Figura 9: Propriedades atrativas do *biochar* para suas aplicações químicas, físicas, em solos e em remediação.

Fonte: traduzida de Oliveira et al. (2017)

Além destes benefícios, a utilização do *biochar* em solos deve desempenhar um papel fundamental na mitigação da mudança climática através do sequestro de

carbono. Explica-se, o carbono presente nas biomassas se transforma em uma forma mais estável, ou de maior recalcitrância, quando convertidas em biochar em temperaturas acima de 300°C, permanecendo nos solos por períodos de milhares de anos (Sette et al. 2020; Oliveira et al. 2017; Weber and Quicker 2018). Desta forma, o CO₂ capturado pelas plantas não é liberado para a atmosfera, como acontece na queima ou decomposição, mas fica armazenado sob a forma de carbono no biochar (Tenenbaum 2009; Glaser et al. 2009; Matovic 2011; Weber and Quicker 2018).

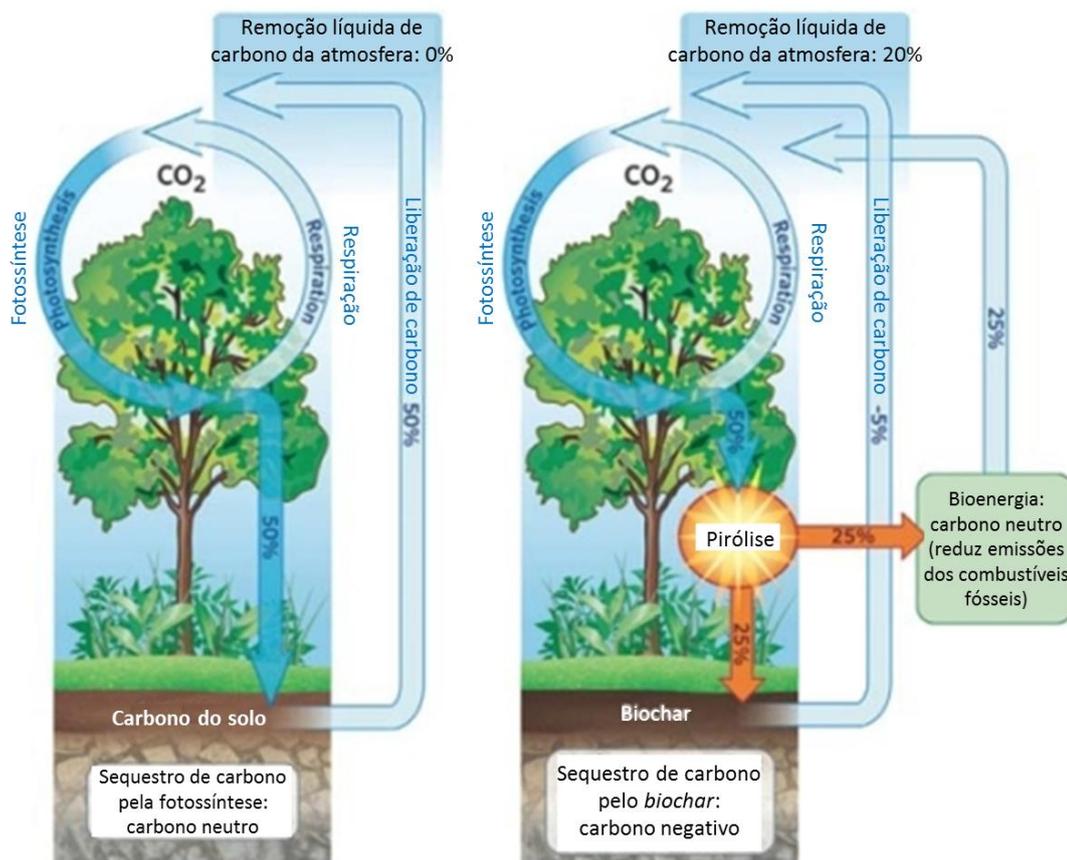


Figura 10: Exemplo do sequestro de carbono através de aplicação do *biochar* de pirólise em solos. Fonte: traduzido de Tenenbaum (2009)

2.4.2 Gases

O gás de pirólise é uma mistura de compostos não codensáveis em temperatura ambiente, como H₂, CO, CO₂ e hidrocarbonetos leves CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, etc., gerados pelas reações de quebra e, em maiores quantidades, pelas reações secundárias de pirólise (Guedes, Luna, and Torres 2018; Bridgwater 2012; Dhyani and Bhaskar 2018). Por vezes é chamado de gasogênio ou gás e síntese devido à similaridade com estes produtos de gaseificação.

Um aspecto importante do gás de pirólise é que, assim como o gás natural, não é facilmente armazenado em temperatura ambiente já que não pode ser liquefeito sob

pressão. Em função disso, as aplicações do gás são geralmente imediatas e locais, a citar:

- Queima para obtenção de calor: utilizado nas etapas de secagem, pirólise ou outras demandas de calor adjacentes (Guedes, Luna, and Torres 2018; Basu 2010; Bridgwater 2012; Dhyani and Bhaskar 2018).
- Queima para obtenção de energia elétrica: em motores de ignição à vela, turbinas a gás ou ciclo a vapor (Situmorang et al. 2020; Marculescu, Cenușă, and Alexe 2016; Pedroso et al. 2017).

2.4.3 Líquidos

Os produtos líquidos da pirólise de biomassas são compostos orgânicos condensáveis e água. Em processos de pirólise rápida e flash em temperaturas moderadas, o produto líquido tem rendimentos de até 75% em base seca, e se apresenta como uma mistura negra ou marrom de centenas de compostos orgânicos oxigenados e água, chamada de óleo de pirólise ou bio-óleo (Guedes, Luna, and Torres 2018). Em pirólises onde reações secundárias são importantes, como a intermediária ou a rápida em temperaturas acima de 600°C, os líquidos de pirólise se dividem em uma fração primariamente orgânica contendo compostos com menor grau de oxigenação e uma fração aquosa com compostos mais oxigenados e hidrofílicos (Sharifzadeh et al. 2019; Brassard, Godbout, and Raghavan 2017). A apresentação do bio-óleo pode mudar também conforme a biomassa geradora, sistemas de separação de produtos e utilização de catalisadores.



Figura 11: Bio-óleo de pirólise rápida monofásico (esquerda) e bio-óleo de pirólise rápida a 700°C separado em fração aquosa superior e orgânica inferior (direita).

O interesse na obtenção do líquido de pirólise surge de um ponto de vista estratégico, já que a pirólise é um processo factível em pequena escala e em áreas remotas (Gollakota et al. 2016) e o líquido um produto bombeável, armazenável e mais denso do que a biomassa (Sharifzadeh et al. 2019). Assim, a visão que se tem do bio-óleo é de um recurso com vantagens sobre a biomassa inicial, que poderia ser transportado de plantas de pirólise remotas para sua aplicação imediata ou planta de refino para obtenção de bio-combustíveis *drop-in* e produtos químicos renováveis

(Sharifzadeh et al. 2019; Gollakota et al. 2016; Guedes, Luna, and Torres 2018; Pinheiro Pires et al. 2019). Algumas aplicações dos bio-óleos são:

- Queima em caldeiras e fornos (Pourzolfaghar et al. 2018a; Lujaji et al. 2016; Gollakota et al. 2016; Guedes, Luna, and Torres 2018)
- Geração de energia elétrica (Gollakota et al. 2016; Pourzolfaghar et al. 2018a; Dhyani and Bhaskar 2018)
- Fumaça líquida (Gollakota et al. 2016)
- Produção de açúcares anidros como levoglicosana (Gollakota et al. 2016; Pourzolfaghar et al. 2018a; Pinheiro Pires et al. 2019)
- Como cola para pelletização e briquetização de combustíveis sólidos (Gollakota et al. 2016)
- Preservação de madeiras (Gollakota et al. 2016)
- Pesticida e herbicida (Bonow 2017; Zanatta 2016)
- Misturas e emulsões com diesel (Leng et al. 2018b; Gollakota et al. 2016)
- Reforma a vapor (Butler et al. 2011; Gollakota et al. 2016; Dhyani and Bhaskar 2018)

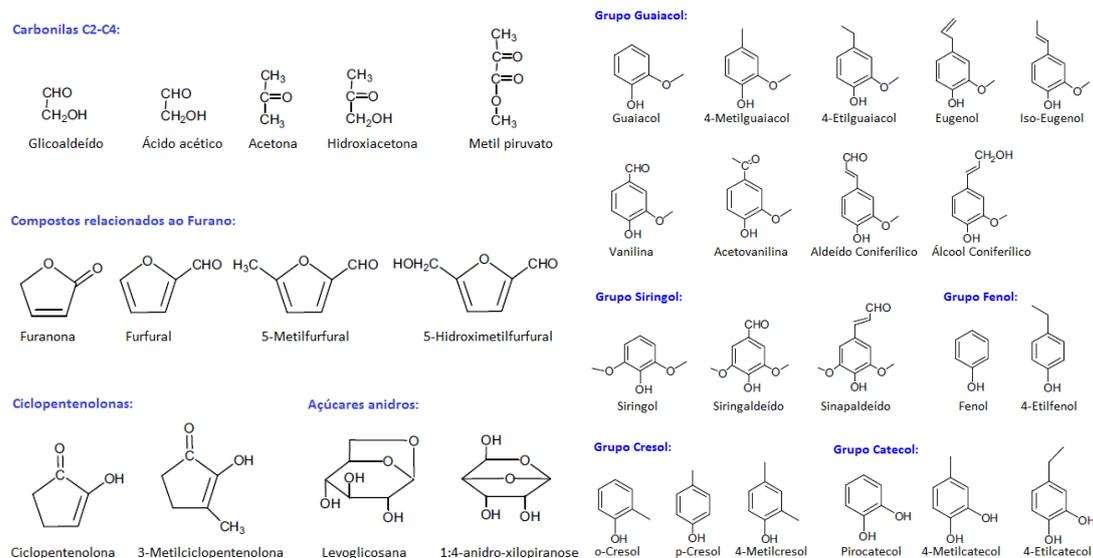


Figura 12: Exemplos de estruturas moleculares encontradas em bio-óleos, derivados de celulose e hemiceluloses à esquerda, derivados de lignina à direita

Apesar disso, a viabilidade da produção e comercialização de bio-óleos ainda possui desafios de diversas naturezas e escalas (Sharifzadeh et al. 2019; Bridgwater 2012). O primeiro diz respeito à diversidade de compostos presentes no produto. Bio-óleos contém centenas de compostos, como aromáticos, fenóis, cetonas, ésteres, éteres, açúcares, amins, alcóois e furanos, com moléculas dentro de uma extensa faixa de peso molecular, da ordem de 50 Da a cerca de 10000 Da (Guedes, Luna, and Torres 2018; Pinheiro Pires et al. 2019). A Figura 12 mostra algumas dezenas de compostos de baixo peso molecular comumente encontrados em bio-óleos obtidos de biomassas lignocelulósicas.

A grande variedade de compostos torna o bio-óleo difícil de caracterizar, não sendo possível detectar todos os compostos em sua matriz com ferramentas comuns de análise (Sharifzadeh et al. 2019). A Tabela 5 traz a concentração de grupos de compostos em bio-óleos obtidos a partir de casca de arroz onde se nota a grande quantidade de compostos não identificados. Além do grande número de compostos, também sua baixa seletividade é um desafio a ser vencido para a aplicação de bio-óleo. Apenas 4 moléculas, a levoglicosana, acetol, glicaldeído e ácido acético, podem ser encontrados em concentrações superiores a 5% em massa (Pinheiro Pires et al. 2019).

Tabela 5: Grupos de compostos identificados e não identificados e suas concentrações em bio-óleos de casca de arroz.

| GRUPOS | (Alvarez et al. 2014) | (Heo et al. 2010) | (Ji-lu 2007) | (GUO et al. 2011) |
|---|-----------------------|-------------------|--------------|-------------------|
| ÁCIDOS | 17,7% | 5,1% | 12,4% | 15,1% |
| ALDEÍDOS | 4,6% | 0,0% | 3,8% | 7,6% |
| CETONAS | 16,6% | 2,8% | 4,6% | 20,8% |
| FENÓIS | 19,5% | 29,2% | 0,0% | 18,5% |
| ÉTERES | 5,7% | 0,0% | 0,0% | 0,0% |
| FURANOS | 8,8% | 2,3% | 0,0% | 0,0% |
| SACARÍDEOS | 2,3% | 9,4% | 0,0% | 6,2% |
| HIDROCARBONETOS | 0,0% | 0,0% | 5,0% | 0,0% |
| NÃO IDENTIFICADOS / NÃO INFORMADOS | 22,2% | 51,2% | 74,3% | 31,8% |

Fonte: Raymundo (2016)

O segundo desafio para utilização do bio-óleo está em seu teor de oxigênio. Devido ao nível elevado, variando de 10 a 40%, é hidrofílico e, devido à produção de água na pirólise por reações de desidratação, tem alto teor de umidade e poder calorífico reduzido, de 13 MJ/kg a 30 MJ/kg (Lucas M. Raymundo et al. 2019; Pourzolfaghar et al. 2018a; Baloch et al. 2018b). Além disso, sua composição leva a propriedades físico-química indesejadas como alta viscosidade e imiscibilidade em combustíveis derivados de petróleo (X. Chen, Che, et al. 2019; Pinheiro Pires et al. 2019; Sharifzadeh et al. 2019). A Tabela 6 mostra uma compilação das diversas características negativas que podem estar associadas a um bio-óleo.

Tabela 6 (continua): Características negativas dos bio-óleos, suas causas e efeitos nas aplicações

| Característica | Causa | Efeito |
|--|---|--|
| Acidez | Ácidos carboxílicos provenientes da degradação de biopolímeros | Corrosão de recipientes e tubulações |
| Envelhecimento | Reações secundárias como polimerização | Aumento na viscosidade |
| Metais Alcalinos | Separação incompleta dos sólidos, os metais alcalinos estão presentes no carvão | Envenenamento do catalisador Formação de escória Dano à turbina Deposição de sólidos na combustão Erosão e Corrosão |
| Carvão | Separação incompleta do carvão durante o processo | Envelhecimento do óleo Sedimentação Bloqueio de filtros Bloqueio do catalisador Bloqueio do injetor do motor Envenenamento por metais alcalinos |
| Cloro | Contaminantes na alimentação da biomassa | Envenenamento do catalisador no beneficiamento |
| Coloração | Quebra dos biopolímeros e carvão | Descoloração de alguns produtos como resinas |
| Contaminação da biomassa | Más práticas de colheita | Os minerais do solo atuam como catalisadores e podem haver aumento da vazão de sólidos |
| Baixa destilabilidade | Mistura reativa de produtos de degradação | Bio-óleo não pode ser destilado - geralmente o máximo é 50% Líquido começa a reagir em temperaturas inferiores a 100°C e se decompõe em temperaturas superiores a 100°C |
| Alta viscosidade | | Alta queda de pressão Alto custo das bombas Baixa atomização |
| Baixa razão H:C | Biomassa possui uma razão baixa H:C | Beneficiamento dos hidrocarbonetos é mais difícil |
| Incompatibilidade de materiais | Fenóis e aromáticos | Destruição de vedações e juntas |
| Baixa miscibilidade com hidrocarbonetos | Natureza oxigenada do bio-óleo | Integração na refinaria é dificultada |
| Nitrogênio | Contaminantes na alimentação da biomassa Alto teor de nitrogênio, como na forma de proteínas, nos resíduos | Odor desagradável Envenenamento do catalisador no beneficiamento NOx na combustão |
| Alto teor de oxigênio | Composição da biomassa | Baixa estabilidade Imiscibilidade com hidrocarbonetos |
| Separação de fases ou heterogeneidade | Alta concentração de água na alimentação Alta concentração de cinzas na alimentação Ineficiente separação do carvão | Separação de fases parcial Separação de fases parcial Camadas Baixa mistura |

Tabela 6 (conclusão): Características negativas dos bio-óleos, suas causas e efeitos nas aplicações

| | | |
|------------------------------------|--|--|
| | | Dificuldade na manipulação, armazenamento e processamento |
| Odor | Aldeídos e outros compostos orgânicos voláteis, muitos provenientes da hemiceluloses | Enquanto não tóxico, o odor é frequentemente desprezado |
| Sólidos | Semelhante ao carvão | Sedimentação |
| | Partículas vindas do reator, como areia | Erosão e Corrosão |
| | Partículas provenientes da contaminação da alimentação | Entupimentos |
| Estrutura | A estrutura particular é causada pela rápida despolimerização e resfriamento dos vapores e aerossóis | Suscetibilidade ao envelhecimento como aumento de viscosidade e separação de fases |
| Enxofre | Contaminantes na alimentação da biomassa | Envenenamento do catalisador no beneficiamento |
| Sensibilidade à temperatura | Reações incompletas | Decomposição irreversível do líquido em duas fases em temperaturas acima de 100°C |
| | | Irreversível aumento da viscosidade em temperaturas acima de 60°C |
| | | Potencial separação de fases acima de 60°C |
| Toxicidade | Degradação dos biopolímeros | Toxicidade é positiva, mas pequena Toxicidade ambiental é negligenciável |
| Viscosidade | Composição química do bio-óleo | Bastante alta e variável com o tempo Maior influenciada pela temperatura do que pelos hidrocarbonetos |
| Umidade | Reações de desidratação | Efeito complexo na viscosidade e estabilidade: aumento de umidade gera menores valores de poder calorífico, densidade, estabilidade e aumenta o pH |
| | Umidade da biomassa | Afeta o catalisador |

Traduzido de Bridgwater (2012).

Talvez a característica mais desafiadora à aplicação dos bio-óleos seja a sua reatividade e instabilidade que se deve aos compostos oxigenados, principalmente aqueles com grupos funcionais carbonila e carboxila (Sharifzadeh et al. 2019; Pinheiro Pires et al. 2019; Pourzolfaghar et al. 2018a). A presença de ácido acético e ácido fórmico é a principal razão para a acidez dos bio-óleos, o que imediatamente causa condições severas nos equipamentos de processamento, transporte e armazenamento (Guedes, Luna, and Torres 2018). Olefinas, fenóis e aldeídos contidos nos bio-óleos são compostos insaturados e instáveis que, particularmente na presença de ácidos, formam macro-moléculas através de polimerização (Guedes, Luna, and Torres 2018). Em virtude da instabilidade e reações que ocorrem mesmo em baixas temperaturas, a separação de frações do bio-óleo por destilação é também dificultada devido à formação de resíduo sólido, com perdas de aproximadamente 50% dos compostos orgânicos (Elkasabi, Mullen, and Boateng 2014; Pinheiro Pires et al. 2019). De fato, o bio-óleo bruto possui uma série de desvantagens técnicas no refino quando comparado ao petróleo.

2.5 Melhoramento do bio-óleo

Devido as suas características negativas, os bio-óleos precisam de aprimoramento antes de serem refinados e utilizados como produtos finais (Gollakota et al. 2016). Existem muitas rotas de melhoramento propostas para o bio-óleo, que variam segundo os produtos que são visados e aspectos de mercado. Várias revisões bibliográficas dedicadas à melhoria e uso de bio-óleo podem ser encontradas (W. H. Chen, Peng, and Bi 2015; Rahman, Liu, and Cai 2018; Leng et al. 2018a; Butler et al. 2011; Pourzolfaghar et al. 2018a; Gollakota et al. 2016; X. Chen, Che, et al. 2019; Pinheiro Pires et al. 2019; Baloch et al. 2018b; Z. Chen et al. 2018).

O melhoramento do bio-óleo pode ser conduzido localmente, de maneira integrada ao processo de pirólise ou, alternativamente, pode haver interesse econômico na geração descentralizada de bio-óleo e seu aprimoramento em maior escala de maneira centralizada (Sharifzadeh et al. 2019). No caso do aprimoramento remoto, o bio-óleo deve ser gerado com estabilidade suficiente e propriedades físico-químicas adequadas para que seja viável o armazenamento e transporte ao centro de refino. Sendo assim, o objetivo do melhoramento do bio-óleo pode ser (1) a obtenção *in-loco* de uma mistura contendo produtos finais ou (2) a melhoria da estabilidade e de outras características para viabilização do refino remoto.

Em grande parte, as técnicas de melhoramento de bio-óleo visam a conversão de compostos químicos com alto teor de oxigênio em compostos com menor teor de oxigênio, a desoxigenação. Essa proposta está geralmente associada ao uso do bio-óleo como bio-combustível, onde a desoxigenação tem por finalidade não somente o aumento de estabilidade e redução da acidez, mas também aumento do poder calorífico específico e redução da hidrofiliabilidade (Pourzolfaghar et al. 2018a). A Figura 13 lista alguns dos tipos de reações que participam nos processos de desoxigenação do bio-óleo. Nota-se que o oxigênio é removido sob a forma de compostos como água (H_2O), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2), sendo assim existe um consumo de carbono e hidrogênio da matriz bio-óleo associada à remoção de oxigênio, ou seja, a desoxigenação possui um “custo” material, que é a queda de rendimento de bio-óleo (Lucas M. Raymundo et al. 2019).

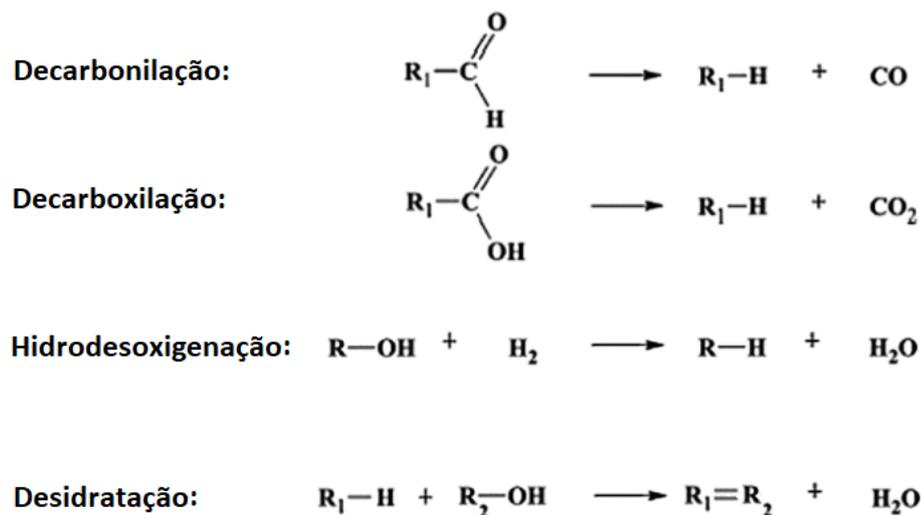


Figura 13: Principais tipos de reações associados ao melhoramento dos bio-óleos derivados de biomassas por desoxigenação.

Extraído de: Baloch et al. (2018b)

Também durante os processos de desoxigenação, ocorre a conversão de carbono e hidrogênio da matriz bio-óleo em compostos que não carregam oxigênio e podem ser vistos como “perdas” considerado o objetivo de remoção de oxigênio. Algumas fontes de perdas são a formação de gás metano CH_4 , hidrogênio H_2 e deposição de coque em catalisadores (Charles A. Mullen et al. 2018; Lucas M. Raymundo et al. 2019). No caso especial da hidrodeseoxigenação H_2 é injetado ao processo objetivando a remoção de oxigênio como H_2O , nesse caso a queda de rendimento de bio-óleo pode ser reduzida, mesmo para altos graus de desoxigenação, entretanto existe um consumo material e energético externo associado à produção de hidrogênio. Em todas as alternativas, a desoxigenação pode ser classificada como mais ou menos eficiente segundo o grau de desoxigenação, perda de rendimento de bio-óleo e custos associados à técnica.

Além da remoção de oxigênio, as técnicas de melhoramento podem possuir também outros objetivos e estratégias que agreguem viabilidade técnica e econômica ao uso do bio-óleo. Alguns exemplos são a estabilização através da reação com outros compostos, através de diluição, emulsificação e também a obtenção de compostos específicos em alta seletividade. A seguir é apresentada uma lista das técnicas encontradas na literatura, uma breve explicação de seu funcionamento, seus objetivos e resultados:

2.5.1 Pré-tratamento da biomassa por torrefação

Síntese: redução de compostos oxigenados indesejáveis do bio-óleo através da pré-pirólise de hemiceluloses e celulose.

A torrefação, ou pirólise moderada, se trata da degradação térmica da biomassa em temperaturas inferiores às típicas de pirólise, entre 200°C e 300°C. A torrefação seguida de pirólise é chamada de pirólise por passos. Na torrefação as hemiceluloses são geralmente decompostas, enquanto a celulose e ligninas são parcialmente pirolisadas em diferentes graus (W. H. Chen et al. 2019; de Wild et al. 2009; W. H. Chen, Peng, and Bi 2015). Conforme se vê na Figura 14, as hemiceluloses são o componente que se degrada nas temperaturas mais baixas, entre 220°C e 315°C, a celulose, devido à sua homogeneidade se degrada na estreita faixa de 315°C e 400°C e a lignina se decompõe gradualmente numa ampla faixa de 160°C a 900°C (W. H. Chen, Peng, and Bi 2015).

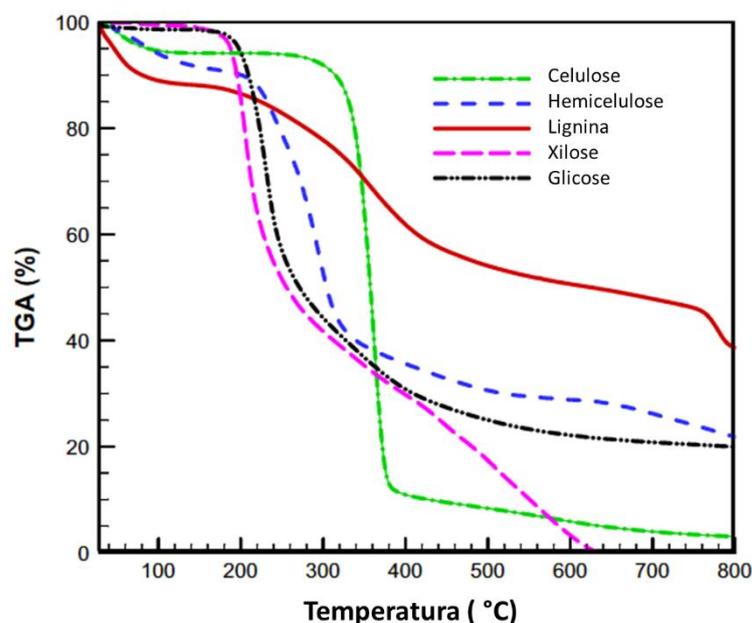


Figura 14: Análise termogravimétrica (TGA) dos componentes de biomassas lignocelulósicas.

Fonte: traduzido de Chen, Peng e Bi (2015)

Após a torrefação, a biomassa resultante possui menor umidade, menor teor de oxigênio, maior poder calorífico, é mais fácil de moer e é mais hidrofóbica (W. H. Chen, Peng, and Bi 2015). Os produtos condensáveis da torrefação são principalmente derivados da pirólise de hemicelulose, a citar: furfural, hidroximetilfurano, levoglicosana e ácido acético (W. H. Chen et al. 2019).

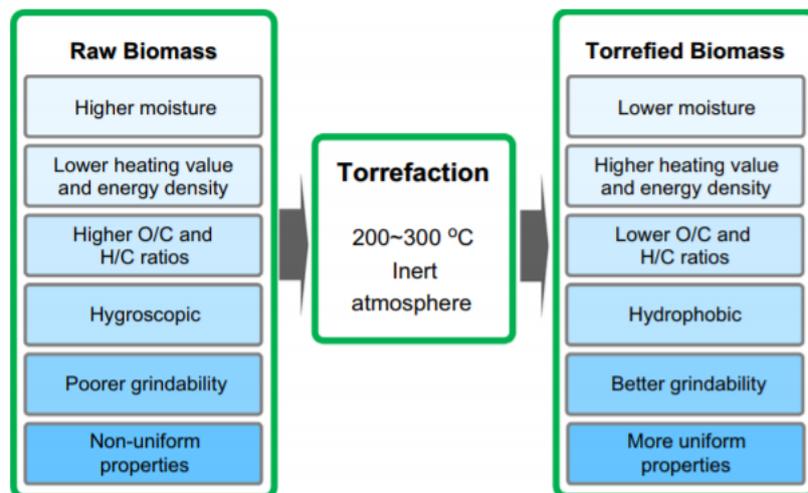


Figura 15: Comparação das características da biomassa não-tratada e biomassa processada por torrefação.

Fonte: Chen, Peng e Bi (2015)

O bio-óleo gerado a partir da pirólise torrefada possui menor teor de oxigênio, maior poder calorífico e menor acidez que o obtido à partir de biomassa não torrefada (Persson et al. 2018; Z. Chen et al. 2018). Outra vantagem da pirólise por passos é a possibilidade de recuperação dos produtos derivados de hemiceluloses em maiores concentrações no condensado da etapa de torrefação (W. H. Chen, Peng, and Bi 2015; Z. Chen et al. 2018).

Um dos efeitos importantes da torrefação é a promoção de ligações cruzadas na matriz celulósica, o que reduz o rendimento final de bio-óleo em troca de um maior rendimento de *biochar* e pode ser visto como uma desvantagem quando é visada a produção de bio-óleo (Z. Chen et al. 2018).

2.5.2 Pré-tratamento da biomassa por lavagem ácida

Síntese: remoção de minerais que catalisam quebra secundária, aumenta rendimento de fração orgânica e seletividade de açúcares.

A lavagem ácida da biomassa antes da pirólise leva à remoção de metais, principalmente alcalinos e alcalinos terrosos, presentes em seu conteúdo mineral como Potássio (K), Cálcio (Ca), Magnésio (Mg), Manganês (Mn), Ferro (Fe) e Alumínio (Al). No processamento de pirólise, esse grupo de metais é responsável por catalisar reações de quebra dos compostos orgânicos, que levam à perda de rendimento de bio-óleo e aumento do rendimento de gases não-condensáveis (Persson and Yang 2019). Assim a vantagem da remoção destes metais antes da pirólise, ou a demineralização, é o aumento do rendimento de bio-óleo na pirólise.

Principalmente os açúcares anidros, como a levoglucosana, deixam de ser degradados na ausência dos minerais, assim a lavagem ácida é utilizada em trabalhos onde o objetivo é a recuperação destes açúcares (David et al. 2018; S. Zhou, Mourant,

et al. 2013; Pecha, Arauzo, and Garcia-Perez 2015). A lavagem pode ser conduzida com ácidos fortes como HNO_3 ou HSO_4 , mas preferencialmente, devido ao fator econômico, é usada a própria fração ácida aquosa gerada no processo de pirólise, como sugerido na Figura 16, contendo ácido acético (David et al. 2018; Pecha, Arauzo, and Garcia-Perez 2015). Apesar do aumento de rendimento, não há informação sobre a estabilidade das frações orgânicas obtidas. A rota possui também a desvantagem de inserir uma etapa de secagem da biomassa tratada, com consumo extra de calor.

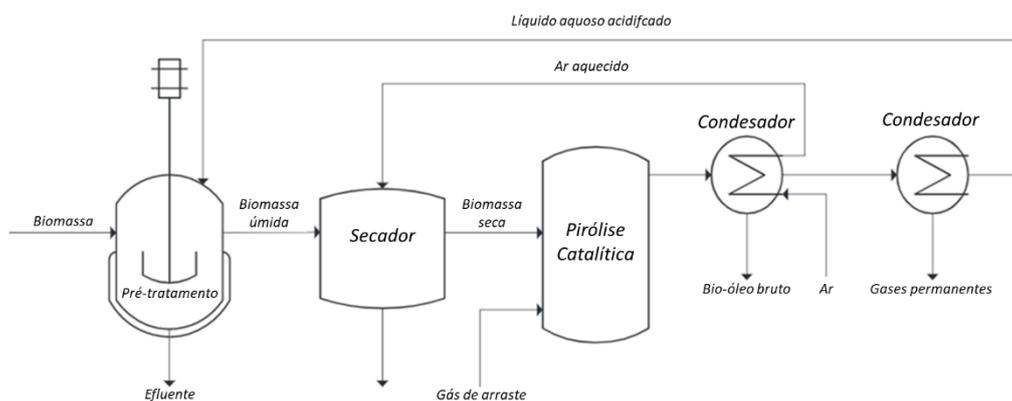


Figura 16: Processo proposto para a lavagem ácida de biomassas seguida de pirólise utilizando os produtos ácidos para a etapa de lavagem.

2.5.3 Craqueamento térmico ou pirólise “termocatalítica”

Síntese: promoção de reações secundárias através do aumento de temperatura, reduz teor de oxigênio do bio-óleo.

É sabido que o aumento de temperatura e tempo de residência promovem a geração de produtos gasosos e degradação de produtos orgânicos através de reações secundárias, alterando seus rendimentos (Newalkar 2015a; Basu 2010). Dentro das reações promovidas estão reações de desoxigenação dos bio-óleos e de perda de hidrogênio. Sendo assim, enquanto compostos gasosos como CO , H_2 e CH_4 são formados, o teor de oxigênio do bio-óleo e seu rendimento são reduzidos (ver Tabela 7), compostos insaturados e aromáticos, como BTX e naftalenos, passam a ter maiores concentrações no bio-óleo (Lucas M. Raymundo et al. 2019).

O craqueamento térmico pode ser conduzido na planta de pirólise *in-situ* no próprio reator de pirólise, *ex-situ* em um reator secundário, ou ainda o bio-óleo pode ser craqueado posteriormente com catalisadores (Horne and Williams 1996; Baloch et al. 2018a; Gollakota et al. 2016). A temperatura utilizada para este fim é de 700°C ou superior, enquanto o tempo de residência dos vapores na temperatura de craqueamento é da ordem de 1s (Jäger et al. 2016; Neumann et al. 2016; Lucas M. Raymundo et al. 2019). Também o próprio *biochar* gerado na temperatura de melhoramento térmico é um catalisador para as quebras secundárias e desoxigenação do bio-óleo, sua presença caracteriza um craqueamento termo-catalítico (Jäger et al. 2016; Neumann et al. 2016; Lee, Kim, and Kwon 2017). Com essa técnica, bio-óleos de

pirólise rápida com teor de oxigênio característico de até 40% em massa tem esse valor reduzido para cerca de 20% (Lucas M. Raymundo et al. 2019) e 10% quando catalisado com biochar (Neumann et al. 2016; Jäger et al. 2016).

Tabela 7: Rendimento, teor de umidade, análise elementar e poder calorífico de bio-óleos de *Parthenium argentatum* gerados através de craqueamento térmico *in-situ*

| Temperature | 500°C | 600°C | 700°C |
|---|------------|------------|------------|
| Bio-oil yield (wt% from biomass) | 15.0 | 12.9 | 10.9 |
| water (wt%) | 9.7 ± 0.8 | 10.9 ± 0.6 | 3.3 ± 0.7 |
| carbon (wt%, db) | 60.6 ± 2.5 | 63.5 ± 0.9 | 73.2 ± 0.7 |
| hydrogen (wt%, db) | 6.9 ± 0.1 | 6.1 ± 0.1 | 6.2 ± 0.1 |
| nitrogen (wt%, db) | 1.2 ± 0.2 | 0.7 ± 0.0 | 1.3 ± 0.0 |
| oxygen (wt%, db) | 31.3 ± 3.0 | 29.7 ± 1.0 | 19.3 ± 0.8 |
| C/O | 2.9 | 3.2 | 5.7 |
| H/C | 1.4 | 1.1 | 1.0 |
| HHV (MJ/kg, db) | 24.9 | 24.9 | 30.3 |

Adaptado de: Raymundo et al. (2019)

As desvantagens do craqueamento térmico estão (1) no uso adicional de energia para manter a alta temperatura de melhoramento e (2) na perda de rendimento de fração orgânica e geração de gases como H₂ e CH₄. A grande vantagem desta técnica é a simplicidade, já que a desoxigenação pode ser controlada através da temperatura e tempo de residência, e nenhum catalisador precisa ser agregado ao processo.

2.5.4 Pirólise com correagentes (CaO, Fe)

Síntese: Inserção de correagentes para modificação das reações de pirólise convencionais através de efeitos reativos, de equilíbrio ou catalíticos.

Além do reagente principal da pirólise, que é a biomassa, podem ser utilizados outros reagentes que, através da sua conversão, alterem positivamente a composição dos produtos principais. Geralmente são utilizados compostos que sejam regeneráveis com recursos presentes na planta de pirólise, como calor e água (AlMohamadi et al. 2018), conforme exemplo na Figura 17. Um dos co-reagentes mais utilizados é o óxido de cálcio, CaO, devido à sua capacidade de capturar CO₂, o que promove a desoxigenação do bio-óleo e aumenta o poder calorífico do gás gerado (Erans, Manovic, and Anthony 2016; Perejón et al. 2016). Também destaca-se o uso de CaO devido à sua relativamente fácil regeneração à 800 °C ou mais, onde há também oportunidade para recuperação de uma corrente de CO₂ em alta concentração (Case, Wheeler, and DeSisto 2014a; Erans, Manovic, and Anthony 2016).

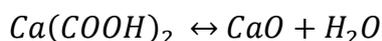
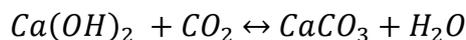
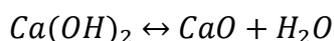
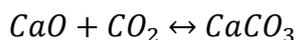


Figura 17: Reações reversíveis de correagentes à base de cálcio utilizados em pirólise

Através da alimentação de biomassa impregnada com compostos derivados da cal, Case, Wheeler e DeSisto (2014b) observaram uma redução do teor de oxigênio do bio-óleo de pinho de 25% para biomassa pura, a 10% quando utilizado CaO. Também foi demonstrado que os bio-óleos melhorados por essa técnica são muito estáveis ao envelhecimento se comparados com o bio-óleo original (Case, Wheeler, and DeSisto 2014b). A Figura 18 mostra o diagrama de processo proposto para a utilização de Ca(COOH)_2 como correagente, nele o CaCO_3 gerado seria regenerado para formar CaO através do aquecimento em um forno onde é queimado o *biochar*. Parte do CaO quente é utilizado como meio de transferência de calor, outra parte é exposta à água para o processo de hidratação e formação de Ca(OH)_2 , seguida da carbonilação para recuperação do Ca(COOH)_2 para realimentação. Um outro processo sugerido envolve a oxidação de ferro metálico para remoção de oxigênio dos vapores de bio-óleo, com posterior redução dos óxidos formados (Ansari and Gaikar 2019; Wei et al. 2017).

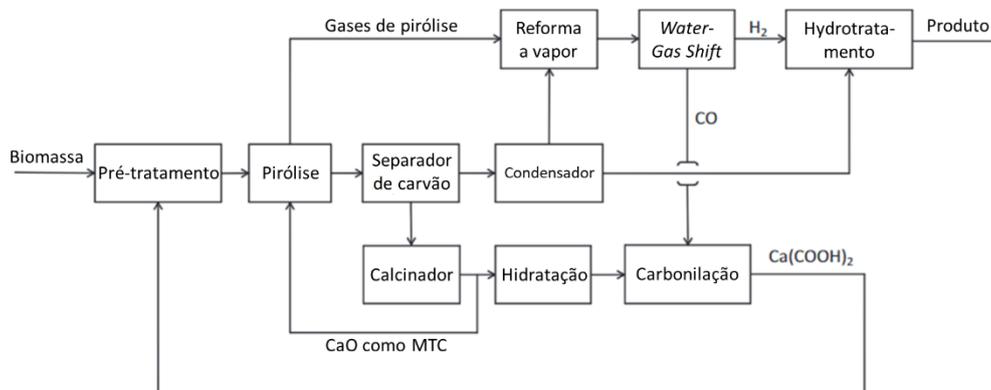


Figura 18: Diagrama de processo conceitual para uma planta de pirólise com co-alimentação de CaO e Ca(COOH)_2 .

Fonte: Case, Wheeler e DeSisto (2014b)

Apesar do grande potencial de desoxigenação e estabilização do bio-óleo e do baixo preço dos correagentes para substituição, a técnica aumenta bastante a complexidade da planta de pirólise com adição dos equipamentos para regeneração e transporte. Além disso, a regeneração pode ser bastante custosa, uma vez que demanda alta quantidade de calor em temperaturas acima de 800°C , e a perda de

atividade dos co-reagentes também pode ser um fator limitante (Jeong et al. 2018; Erans, Manovic, and Anthony 2016).

2.5.5 Esterificação, Acetalização, Alquilação

Síntese: reação dos ácidos, cetonas e aldeídos presentes no bio-óleo com alcóois e demais para formação de grupos diversos de compostos, estabilização e redução da acidez e umidade do bio-óleo.

Nesse processo é adicionado um álcool como metanol ou etanol ao bio-óleo, através do uso de um catalisador ácido homogêneo, como ácido acético, ou heterogêneo. Os ácidos orgânicos, aldeídos e cetonas presentes no bio-óleo são convertidos em ésteres e acetais, conforme demonstrado na Figura 19. Como resultado da adição de álcool e das reações, o produto resultante é menos viscoso, ácido e corrosivo, tem menor umidade e possui também maior poder calorífico específico (Milina, Mitchell, and Pérez-Ramírez 2014; Baloch et al. 2018b).

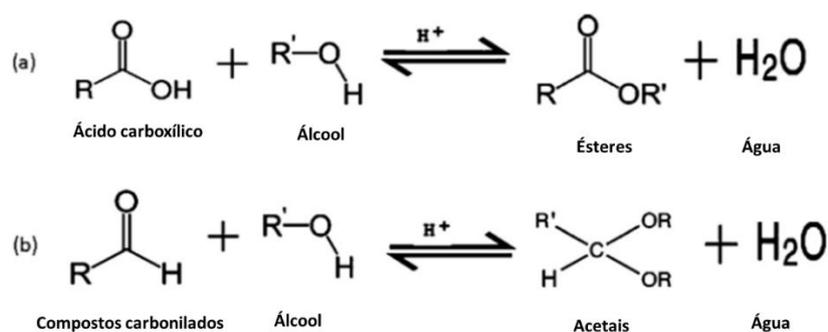


Figura 19: Reações generalizadas de acetalização e esterificação de ácidos orgânicos no bio-óleo

Fonte: Praveen et al. (2015)

Lu et al. (2017) estudaram a esterificação e alquilação de bio-óleo utilizando n-butanol e 2-metilfurano, utilizando o catalisador (ácido sólido) comercial Amberlyst-36. As reações foram realizadas a 100°C com remoção de água azeotrópica em uma armadilha de Dean-Stark. Nas melhores condições de aprimoramento o bio-óleo teve uma redução do teor de umidade de 27,8 % para 3,2 %, redução do número ácido de 41,1 mgNaOH/g para 6,2 mgNaOH/g, redução da viscosidade cinemática de 18,5 mm²/s para 5,6 mm²/s e aumento do poder calorífico de 14,5 MJ/kg para 30,8 MJ/kg.

Q Zhang et al. (2015) estudaram a esterificação de bio-óleo de serragem em etanol supercrítico a 200°C e 250°C em tempos de 30 a 150 minutos, com razões mássicas de etanol para bio-óleo de 1:1 a 10:1. Houve uma redução da concentração de ácido acético de 35,9% no bio-óleo inicial para 7,8% a 200°C e conversão total a 250°C para a razão de 3:1 e tempo de 120 min, o produto majoritário da esterificação foi o acetato de etila com concentração (livre de etanol) de 30,5% e 41,2%, respectivamente. Nesse mesmo estudo, foram testados os ácidos sulfúrico e fosfórico em concentrações de 0,1%, e sólidos HZSM-5(38) e HZSM-5(100). A adição de ácidos

fortes resultou em concentrações mais altas de éter-etílico do que de acetato de etila, em virtude da reação de desidratação das moléculas de etanol.

X. Zhang et al. (2015) estudaram a esterificação e hidrotratamento simultâneos de bio-óleo utilizando etanol supercrítico e hidrogênio na presença de um catalisador de Níquel/sílica suportado em zircônia (Ni/SiO₂-ZrO₂). Utilizando 20Ni/SiO₂-ZrO₂ na temperatura de 280 °C e pressão inicial de hidrogênio de 1.5 MPa foram convertidos completamente os ácidos e aldeídos do bio-óleo, enquanto o teor de ésteres aumentou para 22,2 %. O pH do bio-óleo aprimorado aumentou de 2,4 para 5,2, o teor de umidade decresceu de 51,5 % para 15,6 % em massa, e o poder calorífico aumentou de 13,1 MJ/kg para 24,4 MJ/kg. A formação de coque foi inibida nas condições ótimas.

2.5.6 Diluição e emulsificação

Síntese: Solubilização ou dispersão do bio-óleo em combustíveis convencionais para obtenção de um produto híbrido com características de queima superiores à do bio-óleo inicial e comparáveis às dos combustíveis originais.

A diluição e emulsificação são técnicas que consistem na combinação de bio-óleos em combustíveis convencionais como etanol, gasolina, diesel e biodiesel, visando a melhoria de características como umidade, pH, viscosidade, densidade, poder calorífico, e também melhoria do perfil de envelhecimento (Mei et al. 2019; Leng et al. 2018a; Gollakota et al. 2016). Bio-óleos possuem composição bastante diversa, assim são geralmente parcialmente solúveis ou insolúveis nos combustíveis convencionais. Devido aos problemas de solubilidade, são também estudadas técnicas de emulsificação e micro emulsificação dos bio-óleos, utilizando agentes emulsificantes, surfactantes e aditivos (Leng et al. 2018a).

Mei et al. (2019) estudaram o envelhecimento artificial de misturas de bio-óleo de pinheiro com 3% a 15% em massa de metanol durante um período de 35 dias. O estudo observou que a adição de metanol causa redução imediata da viscosidade do bio-óleo. Também foi observada redução da geração de água por reações de envelhecimento, com aumento de 11 para 25% em massa após 7 dias para o bio-óleo bruto e aumento de 11 para 15% com adição de 15% de metanol. O pH do bio-óleo bruto decresceu de 2,5 para 2,2 em 14 dias, enquanto com a adição de 15% em massa de metanol houve aumento do pH para 3,0 após 14 dias.

A Figura 20 apresenta um esquema das etapas e benefícios da emulsificação de bio-óleos. De Luna et al. (2017) estudaram a emulsificação de bio-óleo de madeira em diesel utilizando o emulsificador Atlox 4914 e co-surfactantes metanol, etanol e butanol. Observou-se que são obtidas emulsões estáveis por um período examinado de até 60 dias. Por exemplo, para uma emulsão de 20 g contendo um valor alto de 35% de bio-óleo, 12,5% de emulsificante e 52,5% de diesel, foi suficiente a adição de 0,75 g de metanol, 2,25 g de etanol ou 3,00 g de butanol para que a emulsão fosse estável no período de 60 dias. Foram utilizados para obtenção da emulsão um misturador de Vortex e um liquidificador industrial, que apresentaram desempenhos similares para a estabilidade das emulsões.

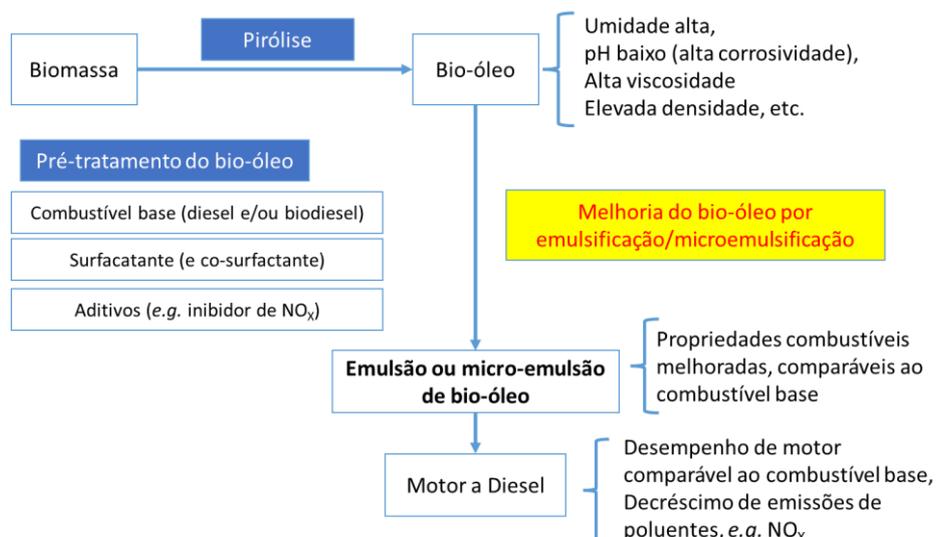


Figura 20: Esquemático dos benefícios e etapas do processo de emulsificação de bio-óleos. Adaptado de Leng et al. (2018a)

Em revisão por Leng et al. (2018a) destaca-se que os bio-óleos possuem composição bastante variada conforme as condições de geração, e que a estratégia de emulsificação deve ser escolhida conforme suas características específicas. Em geral, bio-óleos formam emulsões mais facilmente com biodiesel do que com outros combustíveis. Na escolha do surfactante, considera-se positiva a utilização de múltiplos devido à ação contributiva entre agentes de diferentes características, como por exemplo diferentes balanços lipofílico-hidrofílicos (*LHB*).

A vantagem das misturas e emulsões mora na obtenção de um combustível híbrido pronto para uso, em caso de sucesso. Apesar disso, as técnicas ainda são penalizadas pela necessidade de utilização de surfactantes e co-surfactantes que agregam custo ao produto final.

2.5.7 Centrifugação e filtração

Síntese: Remoção mecânica de compostos líquidos de alto peso molecular ou de biochar não separado do bio-óleo.

Segundo Bridgwater (Bridgwater 2012) bio-óleos podem conter material particulado devido à contaminação com o *biochar* produzido pela própria pirólise, devido à separação insuficiente, ou material do leito no caso da pirólise em reator de leito fluidizado. A presença de *biochar* e outros particulados no bio-óleo, conforme exposto na Tabela 6

, é responsável por catalisar o envelhecimento do bio-óleo, causar sedimentação, bloquear filtros e injetores de motores, entupir leitos de catalisadores e também envenená-los com álcalis (Bridgwater 2012).

Assim, uma rota de aprimoramento de bio-óleos é a remoção de *char* e compostos de alto peso molecular através da centrifugação e filtração. A filtração por muitas vezes é incorporada no próprio processamento de pirólise, com uma filtração à quente antes das etapas de condensação (Pattiya and Suttibak 2017; T. Chen et al. 2011; Heidenreich 2013; Lucas M. Raymundo et al. 2019). No processo de liquefação, onde as biomassas são pirolisadas em um solvente em ambiente pressurizado, a etapa de filtração é naturalmente presente para a separação do bio-óleo e *biochar* ou *hydrochar* (Leng et al. 2018a).

Elkasabi et al. (Elkasabi, Mullen, and Boateng 2014) relatam a filtração como um pré-tratamento das amostras de bio-óleo para o processamento por destilação. A remoção do *biochar* para o processo de destilação reduz reações de repolimerização indesejadas e a contaminação do produto de fundo da destilação com minerais, o que levaria ao aumento do teor de cinzas.

2.5.8 Craqueamento catalítico

Síntese: Utilização de catalisadores para promoção de reações geradoras de CO, CO₂ e H₂O visando a remoção de oxigênio do bio-óleo e aumento da seletividade de hidrocarbonetos aromáticos e olefinas.

O craqueamento catalítico é a conversão térmica do vapor de bio-óleo em temperaturas superiores a 350°C na presença de um catalisador, comumente zeólitas. O aprimoramento de bio-óleo por craqueamento catalítico visa, principalmente, a remoção de oxigênio do bio-óleo e formação de hidrocarbonetos. Os produtos característicos do craqueamento catalítico em fase vapor são principalmente os hidrocarbonetos aromáticos como benzeno, tolueno e xilenos (Figura 21), componentes do bio-óleo. Também é promovida a formação de olefinas leves, como eteno, etileno e propeno, componentes do gás de pirólise catalítica (Saraeian, Nolte, and Shanks 2019). Esses hidrocarbonetos são os produtos principais e geralmente visados, de forma que alguns estudos tem por objetivo obter a máxima conversão de carbono da biomassa inicial em aromáticos e olefinas, onde são atingidos rendimentos de 20% a até 40% em carbono (Jae et al. 2014a; Hoff et al. 2016; Saraeian, Nolte, and Shanks 2019).

A conversão dos vapores convencionais de pirólise nesses produtos envolve reações simultâneas de descarbonilação (-CO), descarboxilação (-CO₂), desidratação (-H₂O), hidredesoxigenação (H₂->H₂O), Figura 13, onde ocorre a remoção de oxigênio da matriz bio-óleo com a consequente formação de hidrocarbonetos e demais compostos intermediários com teor de oxigênio reduzido (Shamsul, Kamarudin, and Rahman 2017; Gollakota et al. 2016; Baloch et al. 2018b). Além das reações de desoxigenação, também ocorrem as reações de craqueamento, formando compostos de menor peso molecular, de hidrogenação (+H₂), e de produção de compostos de maior peso molecular por formação de ligações C-C, como a condensação de Diels-

Alder (Gollakota et al. 2016; Shamsul, Kamarudin, and Rahman 2017). Também são presentes reações paralelas de polimerização e condensação, responsáveis pela conversão dos compostos em fase vapor em coque sólido, que se deposita na superfície e poros dos catalisadores (Saraeian, Nolte, and Shanks 2019). A Figura 21 mostra uma versão do modelo de piscina de hidrocarbonetos (*hydrocarbon pool*), um modelo reacional bastante aceito (Charles A. Mullen, Dorado, and Boateng 2018; Rahman, Liu, and Cai 2018; Saraeian, Nolte, and Shanks 2019; Jae et al. 2014a) para o craqueamento catalítico de biomassa, cujas séries de reações demonstra a conversão de celulose, hemiceluloses e ligninas presentes na biomassa em hidrocarbonetos, compostos oxigenados e coque.

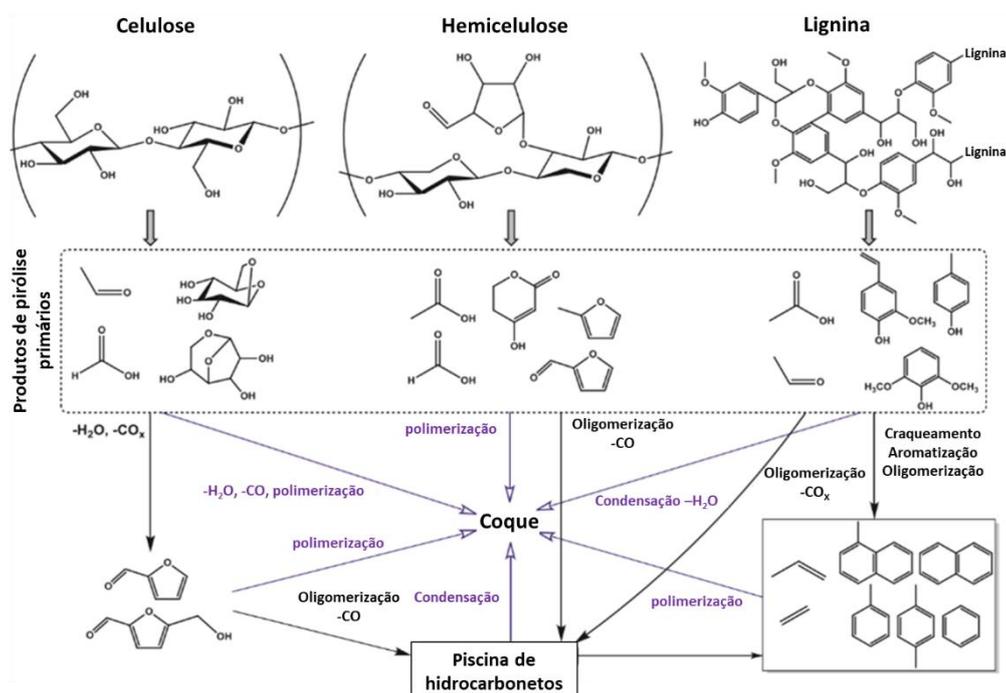


Figura 21: Rede de reações importantes no craqueamento catalítico de compostos derivados de biomassa lignocelulósica.

Fonte: Saraeian et al. (2019)

Os catalisadores mais estudados para o craqueamento catalítico de vapores de biomassa são os catalisadores ácidos como ZSM-5, faujasitas, sílica-aluminas e mordenitas (O.D. Mante et al. 2018; Baloch et al. 2018b; Rahman, Liu, and Cai 2018; Bridgwater 2012). Em suas revisões Gollakota et al. (Gollakota et al. 2016) e Mante et al. (O.D. Mante et al. 2018) citam estudos com catalisadores ácidos:

- ZSM-5;
- Zeólita Y;
- MCM-41;
- Zeólita β ;
- Zeólita gama;
- Mordenita;
- Catalisador de FCC;
- HZSM-22.

E também óxidos metálicos, como:

- SiO₂;
- ZnO;
- ZrO₂;
- NiO;
- Al₂O₃;
- SnO₂;
- MgO;
- CaO;
- TiO₂;
- Fe₂O₃;
- CeO₂;
- CuO;
- MoO₃;
- WO₃;
- La₂O₃;

Entretanto a maioria dos estudos citados utilizam zeólitas tipo ZSM-5 devido à sua acidez e tamanho de poro adequados à produção de compostos aromáticos (Rahman, Liu, and Cai 2018). Ainda, numerosos estudos são focados na modificação dos sítios ácidos e microestrutura de zeólitas do tipo ZSM-5, através de diferentes técnicas de síntese, dopagem com metais e outros pós-tratamentos (Iisa et al. 2017b; Hoff et al. 2016; Rahman, Liu, and Cai 2018; Saraeian, Nolte, and Shanks 2019). Alguns objetivos comuns dos estudos são a obtenção do máximo rendimento e seletividade de aromáticos e olefinas, e minimização do rendimento de coque (Yildiz et al. 2016).



Figura 22: Zeólita tipo ZSM-5 com depósito de coque (à esquerda) e após regeneração por queima (à direita)

A formação de coque na estrutura do catalisador, vista na Figura 22, caracteriza uma dupla desvantagem do craqueamento catalítico. Primeiramente, a conversão de carbono na forma de compostos orgânicos desejados em coque é uma forma de perda de material que deve ser minimizada. Segundo, o coque é o responsável pela desativação rápida das zeólitas, com o bloqueio de seus poros e sítios ativos (Yung et al. 2019; Rahman, Liu, and Cai 2018; Charles A. Mullen, Dorado, and Boateng 2018; Bridgwater 2012). Baixas razões mássicas de biomassa alimentada por catalisador, inferiores a $0,5 \text{ kg}_{\text{biomassa}}/\text{kg}_{\text{catalisador}}$, são utilizadas para que sejam obtidos aromáticos em detrimento de espécies oxigenadas, intervalo onde o coque gerado chega a rendimentos de 30% em carbono inicial ou cerca de 10% em massa (Jae et al. 2014a; Iisa et al. 2017b). Assim, os conceitos de processo de craqueamento catalítico para biomassas vêm acompanhados de etapas de regeneração da atividade do catalisador

através da queima controlada do coque, sendo que a regeneração completa exige temperaturas de regeneração acima de 650°C (Yung et al. 2019) e temperaturas acima de 700°C podem causar a desativação gradual da zeólita por sinterização. Apesar da possibilidade de queima do coque, a regeneração cíclica de ZSM-5 sempre leva à perda de atividade em função do dano gradual de sua estrutura (Yung et al. 2019; Charles A. Mullen, Dorado, and Boateng 2018). Outras dinâmicas mais lentas de desativação ou modificação da ZSM-5 são a remoção de alumínio por vapor d'água (SUZUKI et al. 1989), danos mecânicos, e a deposição de compostos inorgânicos advindos da biomassa, como Ca, Cu, Fe, K e Na (Charles A. Mullen and Boateng 2013; Jae et al. 2014a).

Além da escolha de catalisadores, o craqueamento catalítico pode ser também conduzido em diferentes configurações de processo, ilustradas na Figura 23. Na configuração *in-situ*, ou pirólise catalítica, a biomassa é misturada com o catalisador e a pirólise e melhoramento são conduzidos em um único reator. Em modo *ex-situ*, os vapores da pirólise são conduzidos a um reator secundário, após separação do *biochar* produzido. Uma última alternativa ainda é o aprimoramento remoto, onde o bio-óleo não aprimorado é condensado, transportado e então vaporizado novamente e aprimorado em uma planta remota (Iisa et al. 2016; Nolte and Shanks 2017; Saraeian, Nolte, and Shanks 2019; Yildiz et al. 2016). Uma configuração *in-situ* possui a vantagem de intensificação do processo, diminuindo o investimento capital. A configuração *ex-situ*, por sua vez, permite o controle independente das condições de aprimoramento em relação às condições de pirólise, reduz o contato do catalisador com compostos inorgânicos advindos da biomassa e prescinde de operações unitárias para separação de catalisador e *biochar* (Dutta et al. 2015; Saraeian, Nolte, and Shanks 2019). O aprimoramento em outra unidade de maior escala, por sua vez, é uma alternativa dentro de um modelo descentralizado de produção de bio-óleo, onde a etapa de aprimoramento é centralizada e realizada em maior escala (Nolte and Shanks 2017). O desafio do aprimoramento em maior escala de bio-óleo está relacionado à sua instabilidade, não somente em suas implicações sobre o armazenamento, mas também na etapa de aquecimento e vaporização, que pode levar a formação de até 50 % em massa de resíduo sólido, causando perda de rendimento de carbono e possivelmente entupimento de equipamentos (Dinesh Mohan, and, and § 2006).

O estudo de craqueamento catalítico contempla, assim como a pirólise de biomassas, diferentes tipos de reatores. Segundo estudos de diversos grupos de pesquisa (Gollakota et al. 2016; Rahman, Liu, and Cai 2018; Saraeian, Nolte, and Shanks 2019) observa-se que grande parte dos estudos de craqueamento catalítico são realizados em reatores laboratoriais de leito fixo em escalas de microgramas até algumas gramas de massa, como micro pirolisadores, *pyroprobes* e tubos de quartzo. A rapidez, economia de materiais consumíveis e facilidade de acoplamento aos instrumentos de análise leva esses sistemas a serem uma escolha comum para estudos exploratórios com novos catalisadores e múltiplos pontos de operação, onde há também possibilidade de configuração *in-situ*, *ex-situ* ou remoto.

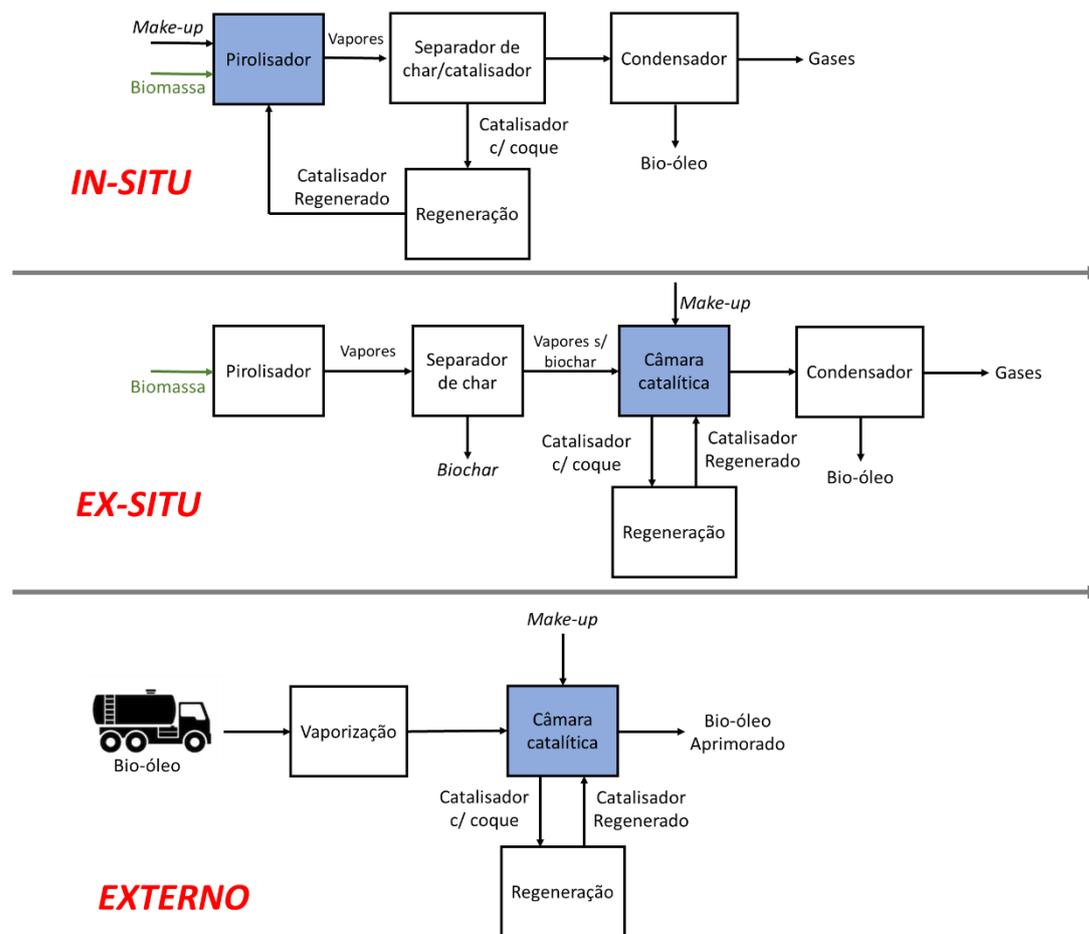


Figura 23: Configurações do processamento de bio-óleo por craqueamento catalítico

Os estudos em escala de bancada, piloto e demonstração, utilizando reatores que representem um sistema de maior escala, são limitados (O.D. Mante et al. 2018) devido à maior complexidade e custos dos equipamentos. A Tabela 8 apresenta alguns dos reatores e suas combinações usados nesses estudos, onde são qualificados em: batelada, onde biomassa e catalisador são alimentados apenas no início do experimento; semi-contínuo, onde a alimentação de biomassa é contínua, mas o catalisador não é alimentado ou renovado durante o experimento; contínuo, onde há alimentação contínua de biomassa e alimentação ou regeneração contínuas do catalisador utilizado. A operação em batelada *in-situ* compreende o aquecimento gradual da temperatura ambiente até a final de um leito contendo uma mistura de biomassa e catalisador, enquanto a operação em batelada com aprimoramento *ex-situ* geralmente compreende o aquecimento gradual de um leito fixo de biomassa em um forno de pirólise enquanto os vapores resultantes são encaminhados à um leito pré-aquecido de catalisador (Saraeian, Nolte, and Shanks 2019; Rahman, Liu, and Cai 2018). Estudos de configuração *in-situ* e operação semi-contínua envolvem a alimentação gradual de biomassa à um leito agitado de catalisador em reatores de agitação pneumática ou mecânica, através da simples substituição de toda ou parte do material inerte comumente utilizado como leito pelo catalisador estudado (Charles A. Mullen et al. 2011; Olazar et al. 2000; Charles A. Mullen et al. 2018; Charles A. Mullen, Dorado, and Boateng 2018; lisa et al. 2016).

Tabela 8: Reatores e combinações de reatores utilizados no craqueamento catalítico

| Configuração | Operação | Reator de pirólise | Reator catalítico |
|----------------|---------------|--|--|
| <i>In-situ</i> | Batelada | Leito fixo | - |
| <i>In-situ</i> | Semi-contínuo | Leito fluidizado Leito circulante Leito de jorro | - |
| <i>In-situ</i> | Contínuo | Leito fluidizado Leito circulante Rosca Reator de queda | - |
| <i>Ex-Situ</i> | Batelada | Leito fixo | Leito fixo |
| <i>Ex-Situ</i> | Semi-contínuo | Leito fluidizado Rosca | Leito fixo Leito fluidizado |
| <i>Ex-Situ</i> | Contínuo | Leito fluidizado Rosca Centrífuga | Reator de queda Leito móvel Leito circulante |

A configuração *in-situ* de operação contínua ocorre com a alimentação de catalisador fresco ou regenerado e sua remoção juntamente com o biochar. (Jae et al. 2014a) conduziu experimentos de pirólise de pinho em um reator de leito fluidizado com adição e remoção contínuas de HZSM-5 do leito, a zeólita utilizada era coletada e regenerada externamente em um forno mufla. (Akwasi A. Boateng et al. 2019) utilizaram um reator de pirólise em leito fluidizado integrado à um sistema de oxidação, também em leito fluidizado, com circulação e regeneração contínuas de HZSM-5. Estudos em sistemas de leito circulante com regeneração, aos moldes de uma unidade de craqueamento catalítico industrial, são os mais abundantes em operação contínua. Nesse tipo de sistema Mendes et al. (2016) pirolisaram bagaço de cana e pinho utilizando HZSM-5; Dayton et al. (2015) e Mante et al. (O.D. Mante et al. 2018) estudaram a pirólise de pinho utilizando γ -Al₂O₃; Iliopoulou et al. (2014a) A. Lappas et al. (2002b) e Paasikallio et al. (2017) realizaram a pirólise de *lignocell* em um reator piloto de FCC adaptado utilizando ZSM-5, um catalisador de FCC comercial e Co-ZSM5; Oasmaa et al. (2010) e Paasikallio et al. (2014) pirolisaram pinho na presença de ZSM-5 com um regenerador-queimador de *biochar* e gás integrado. No caso do reator de rosca, Veses et al. (2014; 2015) estudaram a co-alimentação de catalisadores de baixo custo com biomassa, também Yildiz et al. (2013) realizou a pirólise *in-situ* de pinho em um reator de rosca, através da alimentação de areia e catalisador ZSM-5 em um ponto intermediário do reator. Ainda Castello et al. (2019) fez a pirólise de madeiras em um reator de queda livre, onde biomassa e catalisadores ZSM-5 e Na₂O/ γ -Al₂O₃ foram alimentados no topo e caem de maneira co-corrente ao fundo do reator, de onde os produtos são então encaminhados a um ciclone e condensadores.

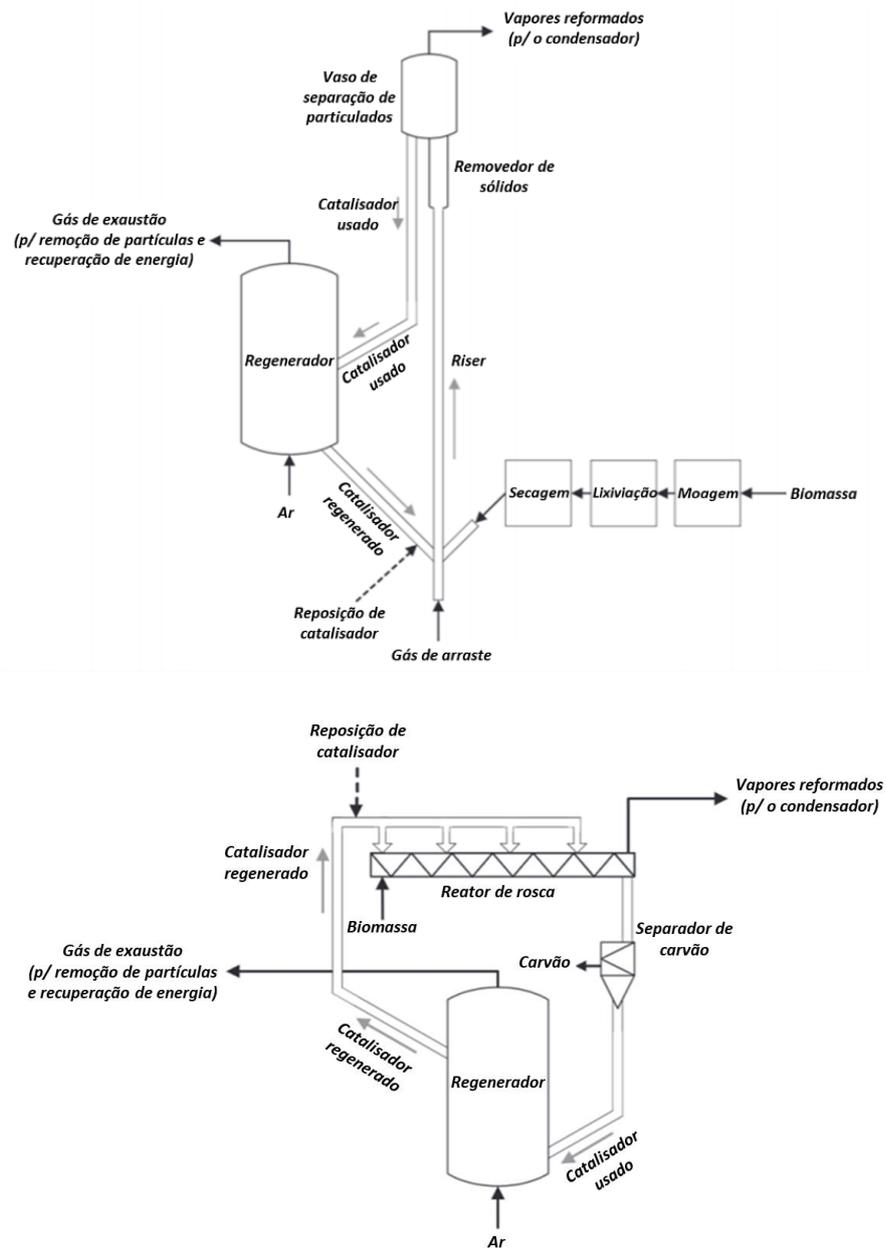


Figura 24: Ilustração de um reator de pirólise rápida catalítica de leito circulante (topo) e reator tipo rosca (base), configuração *in-situ* modo contínuo de operação.

Extraído de Yildiz et al. (2016)

O modo *ex-situ* com operação semi-contínua consiste, geralmente, de reatores de pirólise contínuos, cujos vapores são encaminhados a um reator catalítico simples onde se encontra uma quantidade fixa de catalisador, sem capacidade de alimentação, remoção ou regeneração. Horne e Williams (1996) e Williams e Nugranad (2000) pirolisaram cavaco de madeira e casca de arroz em um reator de leito fluidizado, o aprimoramento dos vapores foi realizado em um leito fixo de ZSM-5 fixado dentro do próprio reator de pirólise. Mihalcik et al. (2011) fizeram a pirólise de carvalho em um reator de leito fluidizado, parte dos vapores foram desviados a um reator de leito fixo e aprimorados a 425 °C com zeólita β e zeólita Y. Iisa et al. (2016) realizaram a pirólise de pinho em um reator fluidizado, onde os vapores eram

encaminhados à um segundo reator de leito fluidizado contendo ZSM-5, após separação do *biochar* por ciclone e filtração à quente.

Aho et al. (2010) conduziram a pirólise de madeiras e conseqüente aprimoramento dos seus vapores com zeólitas modificadas com ferro. Foi utilizado um reator peculiar de duplo leito fluidizado, com uma seção de pirólise e uma de aprimoramento fluidizadas e separadas por uma malha de aço. Ainda Zhou et al. (2016a) utilizaram um reator de pirólise único, de tipo centrífuga, para pirólise de lignina, e os vapores encaminhados à um reator catalítico de leito fixo contendo ZSM-5, após a separação de *biochar* por uma câmara de separação, um ciclone e um filtro a quente com malha de 1 μm .

O aprimoramento externo ocorre geralmente de maneira similar ao *ex-situ* semi-contínuo, com a evaporação de bio-óleo e encaminhamento dos vapores ao reator catalítico sem regeneração. Por exemplo, Veses et al. (2015) conduziram o aprimoramento do bio-óleo de madeiras obtido previamente em seu reator de tipo rosca, o bio-óleo foi vaporizado e craqueado em um reator de leito fixo com catalisadores ZSM-5 modificados com metais.

Na configuração *ex-situ* em modo contínuo não são encontrados tantos trabalhos quanto na configuração *in-situ* contínua. Apesar da maior robustez dessa configuração (Yildiz et al. 2016; Saraeian, Nolte, and Shanks 2019), acredita-se alguns fatores contribuem para o número inferior de estudos, como:

- (1) Maior complexidade do equipamento, são necessários ambos os reatores de pirólise e catálise contínuos e que funcionem por um período considerável sem entupimentos ou outras falhas;
- (2) O contato imediato da biomassa e seus vapores com o catalisador na configuração *in-situ* reduz a perda de orgânicos por quebras secundárias, que podem ser convertidos em produtos desejados;
- (3) Menor conversão da lignina em produtos úteis. Explica-se, a lignina forma um intermediário líquido durante a pirólise que é parcialmente repolimerizado (Wan et al. 2013; Teixeira et al. 2011), formando *biochar*, o contato imediato desse intermediário líquido com o catalisador tem potencial para o aumento o rendimento de líquidos orgânicos desejados (S. Zhou, Garcia-Perez, et al. 2013);
- (4) O envenenamento dos catalisadores e catálise de reações secundários por metais alcalinos podem ser evitados com processos de lavagem ácida das biomassas;
- (5) Múltiplos reatores catalíticos em batelada, com períodos de atividade e regeneração, podem, teoricamente, ser acoplados ao processamento de pirólise contínuo. Isso torna a demonstração da configuração *ex-situ* em modo semi-contínuo suficiente para diversos grupos.

Na configuração *ex-situ* contínua, Yildiz et al. (Yildiz et al. 2013) compararam a pirólise catalítica de pinho em um reator de rosca, mencionada anteriormente, com o craqueamento *ex-situ*. Nessa segunda configuração, os vapores gerados no reator de pirólise de tipo rosca foram encaminhados a um reator catalítico de leito móvel, com alimentação de catalisador fresco e vapores pelo topo e retirada de catalisador usado e dos vapores aprimorados pelo fundo. Mais recentemente Castello et al. (2019) alimentaram os vapores de pirólise de pinho e algodão, gerados em reator de leito fluidizado, ao topo de seu reator catalítico tipo câmara de queda, também utilizado em configuração *in-situ*, com alimentação de HZSM-5 e $\text{Na}_2\text{O}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. É importante notar que no modo *ex-situ* de Castello et al. (2019) não existe separação de carvão antes do aprimoramento catalítico dos vapores, assim o catalisador está sujeito ao envenenamento por minerais. O acoplamento da pirólise com o reator catalítico de leito circulante é tecnicamente viável e previsto (Yildiz et al. 2016), porém até o momento, não são encontrados estudos nessa configuração.

As condições de operação dos reatores catalíticos têm influência tão significativa nos produtos de pirólise quanto a escolha de catalisador e tipo de reator. De fato, para um mesmo tipo de catalisador e reator, uma má escolha das variáveis operacionais pode reduzir a eficiência do craqueamento catalítico ao ponto de gerar resultados similares aos de pirólises não-catalíticas (Lappas et al. 2002a). Em estudo experimental, Jae et al. (Jae et al. 2014a) demonstra os efeitos das diversas variáveis de operação em um sistema *in-situ* contínuo em leito fluidizado. Algumas variáveis são discutidas a seguir:

(1) Temperatura

A temperatura do craqueamento catalítico varia entre 400 °C e 700 °C, afetando o rendimento de coque e de compostos aromáticos. Grande parte dos trabalhos opera em torno de 500 °C (Iisa et al. 2017b), possivelmente porque essa é também a temperatura ideal para pirólise de biomassas.

O aumento de temperatura no craqueamento catalítico com ZSM-5 leva à redução do rendimento de coque, são relatados 12% em massa a 400°C até 5% em massa a 650°C (G. Zhou et al. 2016a; Williams and Nugranad 2000), em termos de rendimento de carbono foi relatado um decréscimo de 42% a 500°C para 28% a 650°C. G. Zhou et al. (2016a) demonstraram que na temperatura de 350°C o rendimento de coque foi máximo e a temperatura insuficiente para que os líquidos orgânicos pudessem se desorver do catalisador. De fato a formação de coque no aprimoramento catalítico é por vezes atribuída a incapacidade de desorção das moléculas intermediárias e produtos, que permanecendo adsorvidos acabam convertidos em coque por reações secundárias (Hoff et al. 2016).

Em 2019 foi demonstrado que temperatura mínima para regeneração de ZSM-5 é de 650 °C, temperatura abaixo do qual não ocorre a queima de todas as espécies de coque (Yung et al. 2019). Desta forma, acredita-se que a temperatura de craqueamento deva ser próxima de 650 °C para que não seja necessário o resfriamento do catalisador entre o regenerador e reator catalítico. O estudo de Jae et al. (2014a) mostra que o rendimento máximo de hidrocarbonetos aromáticos é

obtido à temperatura de 650°C, com decréscimo de 14% em carbono para 10% com aumento da temperatura de 650°C para 700°C. Zhou et al. (2016a) também observaram aumento de rendimento de aromáticos com aumento de temperatura na faixa de 350°C a 600°C, de 2,5% em massa a 450°C a 4,0% em massa a 600°C.

(2) Razão biomassa/catalisador

A razão catalisador/biomassa ou biomassa/catalisador é a razão entre a massa de catalisador alimentada ao sistema e a massa de biomassa alimentada ao sistema, representa basicamente a quantidade de material processado por unidade mássica de catalisador. Para sistemas em batelada ambos são alimentados antes do processamento, entretanto em sistemas contínuos trata-se da razão entre taxa de alimentação de catalisador fresco ou regenerado e taxa de alimentação de biomassa.

Em razões B:C de até 0,5 $\frac{g_{\text{biomassa}}}{g_{\text{catalisador}}}$ (B:C) são obtidos majoritariamente hidrocarbonetos aromáticos, como benzeno, tolueno e xilenos, e uma pequena quantidade de compostos fenólicos (Jae et al. 2014a; lisa et al. 2017c; G. Zhou et al. 2016a). Nessa faixa, foram obtidos bio-óleos com apenas 4% em massa de oxigênio, uma redução superior a 90% em comparação aos bio-óleos tradicionais (lisa et al. 2017c). A Figura 25 mostra a distribuição de compostos do bio-óleo conforme a razão biomassa/catalisador na faixa de 0,5 a 2,1. Pode-se observar que a zeólita se desativa rapidamente, e a partir de B:C = 1,5 já são presentes no bio-óleo compostos oxigenados característicos da pirólise convencional como levoglucosana e ácidos orgânicos.

Apesar da maior seletividade de hidrocarbonetos em B:C = 0,5, esse é geralmente o ponto de menor rendimento de bio-óleo. lisa et al. (2017c) obtiveram rendimentos de 8%, 11% e 15% em massa para razões B:C de 0,5, 1,5 e 2,1, respectivamente. O estudo conclui que, com a remoção posterior de oxigênio por hidroxidação, a operação em razões B:C mais altas seja mais economicamente viável devido ao maior rendimento de bio-óleo obtido.

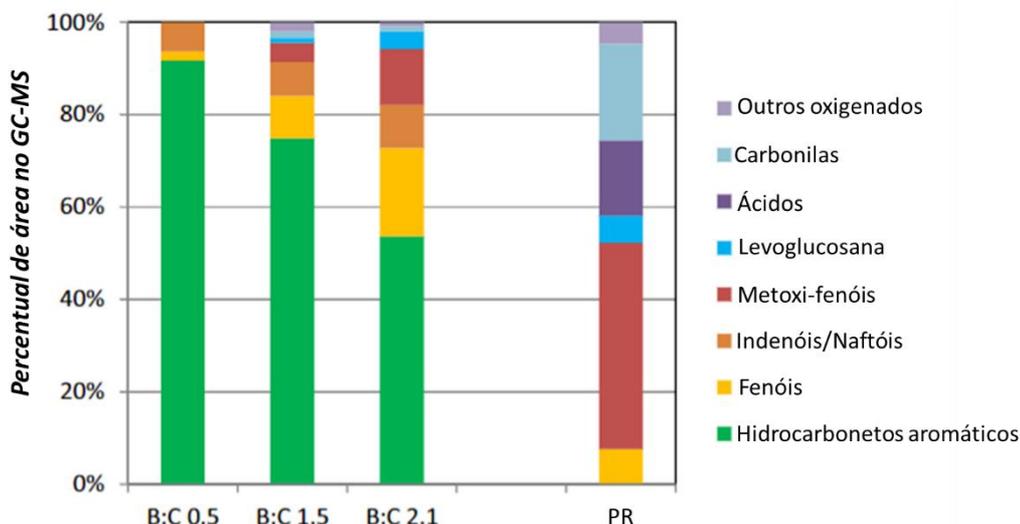


Figura 25: Percentual de área na análise de GM-MS. Traduzido de lisa et al. (2017c)

(3) Velocidade espacial mássica (taxa de alimentação)

A velocidade espacial mássica (*weight hourly space velocity, WHSV*) é a razão entre a taxa de alimentação mássica de biomassa e a massa de catalisador presente no reator. Existe um número de sítios ativos limitados numa quantidade definida de catalisador, e um tempo associado a adsorção, reação e dessorção dos compostos no craqueamento catalítico, fatores que serão determinantes da *WHSV* máxima. A estimativa de *WHSV* para sistemas em batelada é possível, mas muitas vezes não é feita, como visto em revisão (Rahman, Liu, and Cai 2018). Por vezes a variável não é mencionada também em trabalhos com sistemas contínuos. O efeito de um *WHSV* exagerado nos produtos é similar ao de B:C elevado ou da desativação, uma vez que o efeito do catalisador é reduzido.

Saraeian et al. (2019) apresentam em sua revisão *WHSV* de $0,13 \text{ h}^{-1}$ a $11,3 \text{ h}^{-1}$, sendo que a maioria dos estudos utilizam velocidades espaciais inferiores a 1 h^{-1} . Jae et al. (2014a) utilizaram *WHSV* de $0,15 \text{ h}^{-1}$ a $0,9 \text{ h}^{-1}$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e obtiveram o rendimento máximo de hidrocarbonetos aromáticos de 14% em carbono com $0,3 \text{ h}^{-1}$. lisa et al. (2016) obtiveram bio-óleos com mais de 90% de concentração de hidrocarbonetos e com 4% de teor de oxigênio utilizando *WHSV* de 1 h^{-1} , B:C = 0,5 e temperatura de 500°C . Iliopoulou et al. (2014b) utilizaram um sistema contínuo tipo *FCC*, entretanto não há acúmulo de catalisador no *riser* e, possivelmente por essa razão, não foi apresentada a velocidade espacial, somente B:C = 1:11. Da mesma forma, Castello et al. (2019), com seu reator de queda livre, apresentaram somente B:C e não velocidade espacial.

(4) Velocidade espacial volumétrica (tempo de contato)

A velocidade espacial volumétrica é a razão entre a vazão de vapores e gases e o volume de catalisador presente no reator e pode ser entendida como uma medida de tempo de contato entre reagentes e o catalisador. A variável é ainda menos discutida do que a velocidade espacial mássica, mas é indiretamente manipulada na literatura

onde são alteradas, por exemplo, vazão de gás de arraste, diluição do catalisador em materiais inertes, altura de leito, e outras que influenciem o tempo de contato entre a biomassa e seus vapores e o catalisador.

Jae et al. (2014a) estudaram o efeito da vazão de gás de arraste e altura de leito de ZSM-5 em seu reator, enquanto mantendo as demais variáveis de processo, *WHSV*, B:C e temperatura, constantes. O aumento de vazão de gás de arraste, e consequente redução do tempo de contato de 1,69 s para 0,86 s, levou à redução de rendimento de aromáticos de 15% em carbono para 11% em carbono. O aumento de altura de leito de 13 cm para 27 cm levou ao aumento de tempo de contato de 1,36 s para 2,42 s, entretanto houve uma redução de rendimento de aromáticos de 14% em carbono para 13% em carbono. Foi explicado que a queda de rendimento é consequência do aumento de tamanho de bolhas no leito, que é prejudicial à transferência de massa entre fase vapor e catalisador.

Horne e Williams (1996) estudaram o aprimoramento de vapores de pirólise de cavaco de madeira *ex-situ* em um leito de ZSM-5 a 500°C, foram adicionadas esferas de aço inoxidável visando aumentar o tempo de residência dos vapores no leito. Observou-se um aumento de rendimento de hidrocarbonetos aromáticos de três vezes com a adição de esferas até a proporção de 2:1.

(5) Composição de gás de arraste

O gás de arraste geralmente utilizado na pirólise é o nitrogênio (N₂), entretanto em um reator industrial de pirólise o gás produzido é reciclado para sua utilização como gás de arraste. Jae et al. (2014a) exploraram uma simulação de reciclo de gases utilizando uma mistura de N₂, CO, CO₂, C₂H₄ e C₃H₆. Observou-se que esses gases, presentes no gás de pirólise, foram consumidos na presença de ZSM-5 e houve aumento no rendimento de aromáticos, indicando a conversão das olefinas gasosas e aromáticos. Mante et al. (2012) compararam a utilização de N₂, gases de pirólise reciclados, N₂+H₂, N₂+CO e N₂+CO₂ como gases de arraste na pirólise catalítica de *Populus* (álamo) híbrido com catalisadores de FCC. Conclui-se que o reciclo de gases, devido à presença de CO e CO₂, é capaz de reduzir o rendimento de coque e aumentar o rendimento de líquidos orgânicos.

A seguir na Tabela 9, são elencados alguns trabalhos onde o efeito do craqueamento catalítico é bastante aparente na composição e rendimento dos produtos de pirólise. Logo se nota que a desoxigenação e concentração de aromáticos no bio-óleo vem acompanhada de uma drástica queda de rendimento.

Tabela 9: Sistemas, pontos de operação e resultados obtidos a partir da pirólise catalítica de biomassas

| Referência | Modo e Reator | Biomassa e catalisador | Ponto de operação | Bio-char + coque | Gases | Água | Bio-óleo | Características do óleo |
|------------------------------|--|-------------------------|--|------------------|-------|-------|-----------------------------|---|
| (Williams and Nugranad 2000) | <i>Ex-situ</i> semi-contínuo Leito fluidizado -> leito fixo | Casca de arroz ZSM-5 | T = 550°C (pirólise) -> 500°C (catálise) t ~ 0,4s WHSV = 1,2/h* B/C = 0,4* | 29,6% + 9,7% | 36,2% | 19,5% | 4,4% | O = 8,1% MWn = 151 MWw = 248 |
| (Iliopoulou et al. 2014b) | <i>In-situ</i> contínuo leito circulante | Lignocel Co/ZSM-5/A | T = 500°C (pirólise) -> 650°C (regeneração) C/B = 19 | 19,6% | 40,1% | 23,9% | 16,4% | O = 9,8% 70% aromáticos e poliaromáticos |
| (Jae et al. 2014a) | <i>In-situ</i> contínuo leito fluidizado | Pinho Ga/ZSM-5 | T = 600°C WHSV = 0,3/h C/B = 6 t = 1,36s | 25,0% | 35,8% | 19,3% | 26,2% (9% aromáticos) | ~1/3 aromáticos, dos quais: 24% benzeno, 37% tolueno, 18% xilenos, 15% naftalenos |
| (G. Zhou et al. 2016a) | <i>Ex-situ</i> semi-contínuo centrifugo -> leito fixo | Lignina ZSM-5 | T = 500°C (pirólise) -> 600°C (catálise) WHSV = 2,9/h* B/C = 1,2* | 31,6% + 5,1% | 25,9% | 20,5% | 5,7% (base seca sem cinzas) | O = 4% 70% aromáticos, dos quais 80% benzeno e tolueno |
| (Iisa et al. 2017b) | <i>Ex-situ</i> semi-contínuo leito fluidizado -> leito fluidizado | Pinho ZSM-5 | T = 500°C (pirólise) -> 500°C (catálise) WHSV ~ 1/h B/C = 0,5 | 10,3% + 9,1% | 34,2% | 23,9% | 8,1% | O = 4% TAN = 0,0mgKOH/g 95% aromáticos |

É importante observar que, a remoção de oxigênio do bio-óleo promovida pelos catalisadores, ocorre sob com a formação de H_2O , CO e CO_2 , levando a uma perda de rendimento de bio-óleo. Além disso, a geração de coque representa um sequestro de carbono que não contribui (diretamente) para a remoção de oxigênio. Uma discussão sobre o rendimento de bio-óleo comparado à remoção de oxigênio é apresentada por diversos autores (X. Chen, Chen, et al. 2019; Castello et al. 2019; Saraeian, Nolte, and Shanks 2019; lisa et al. 2017b; Hoff et al. 2016). A rota ideal de aprimoramento apresentaria a desoxigenação acompanhada do aumento ou manutenção de rendimento de óleo, entretanto, essa rota não pode ser atingida com os atuais catalisadores e sistemas sugeridos, conforme apresentado na Figura 26. Sendo assim, a discussão se direciona a redução de perdas para um dado grau de desoxigenação, com a confecção de catalisadores com menor geração de coque por exemplo. De outra maneira, sugere-se que menores graus de desoxigenação podem ser economicamente mais atrativos devido à manutenção de rendimento.

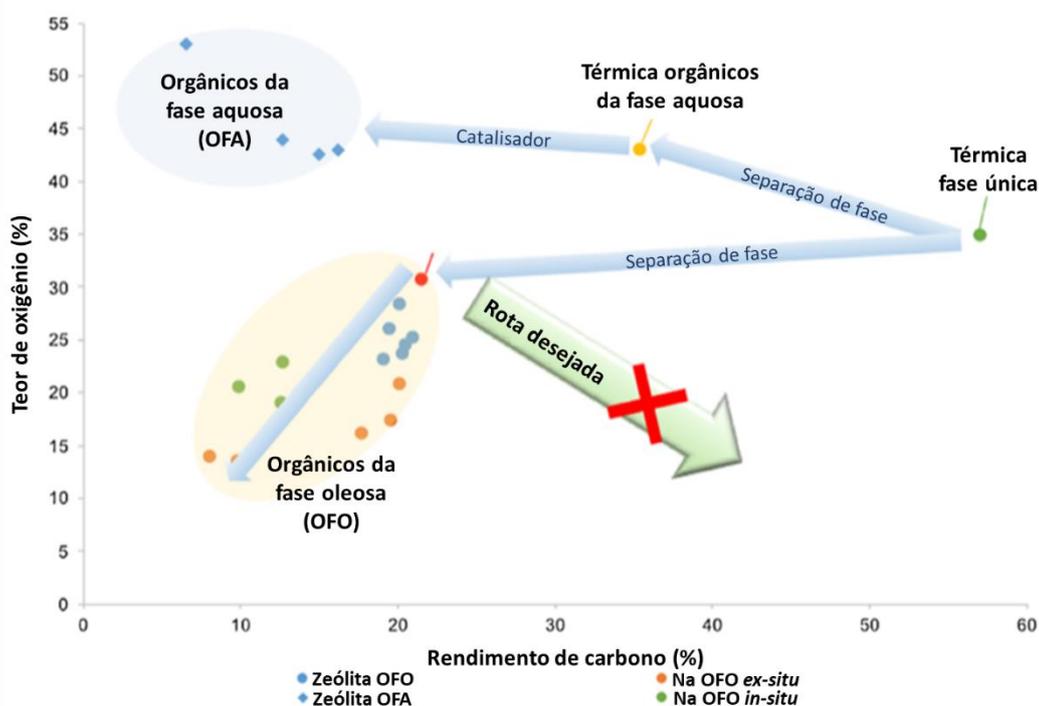


Figura 26: Rendimento em carbono e teor de oxigênio dos bio-óleos obtidos por Castello et al. (Castello et al. 2019), observa-se a perda de rendimento que acompanha a desoxigenação, contrária à rota desejada de aumento de rendimento e desoxigenação. Foram testadas zeólitas com e sem adição de sódio (Na). *Extraído de Castello et al. (2019)*

2.5.9 Hidrodesoxigenação

A hidrodesoxigenação (HDO) é uma modificação do craqueamento catalítico onde se utiliza, além do efeito de um catalisador, alta pressão de hidrogênio (7,5 MPa a 30 MPa), na faixa de 250°C a 450°C. Nessas condições é promovida a remoção de oxigênio do bio-óleo através da reação com o correagente H_2 , formando H_2O , além do craqueamento e saturação das moléculas orgânicas (Cheng et al. 2016; Baloch et al. 2018b; Saraeian, Nolte, and Shanks 2019; Nolte and Shanks 2017; Gollakota et al. 2016) conforme reações principais mostradas na Figura 27. Como no craqueamento

catalítico, descrito anteriormente, são utilizados diferentes tipos de catalisadores e de configurações, com o aprimoramento *in-situ* (Marker et al. 2012b) ou *ex-situ* (Griffin et al. 2018) dos vapores de pirólise e, mais comumente, o aprimoramento do bio-óleo já condensado (Elkasabi et al. 2014). Através da HDO dos bio-óleos é possível atingir teores de oxigênio abaixo de 1% em massa, se aproximando bastante das especificações sugeridas para combustíveis derivados do petróleo, de 0,5% em massa (Gollakota et al. 2016; Griffin et al. 2018; Iisa et al. 2017a).

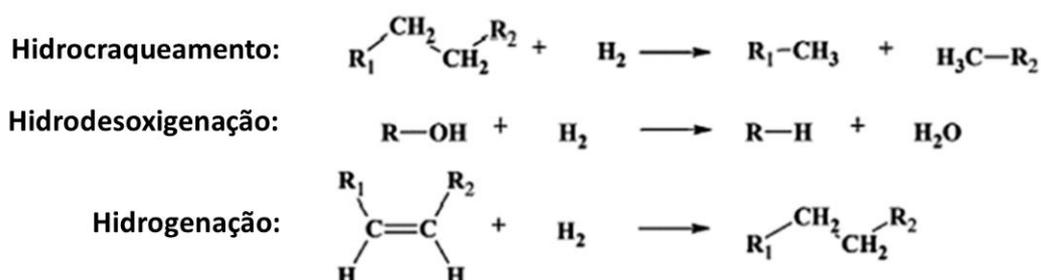


Figura 27: Modelos representativos de reação de hidrodesoxigenação de bio-óleos

Um dos principais aspectos a serem observados na HDO é a utilização de hidrogênio como correagente, os custos associados ao consumo, à pressurização e ao reciclo deste recurso. Uma das rotas sugeridas para obtenção de H_2 é, por exemplo, a reforma a vapor dos gases não-condensáveis de pirólise, enquanto a queima do *biochar* substitui a dos gases como fonte principal de calor dos processos (Marker et al. 2014b; Griffin et al. 2018). Devido ao custo do hidrogênio, o catalisador ideal de HDO deve remover oxigênio do bio-óleo com baixo consumo de hidrogênio e, também, suprimir a formação de coque a fim de evitar sua desativação (Cheng et al. 2016).

Devido à similaridade com o processamento de hidrotratamento, comumente utilizado em refinarias para remoção de enxofre e nitrogênio de correntes de petróleo, alguns catalisadores sulfatados foram utilizados para o aprimoramento de bio-óleos. Catalisadores sulfurados tradicionais como $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foram utilizados na HDO de bio-óleos e apresentaram bom desempenho catalítico (Baloch et al. 2018b). Apesar disso, esses catalisadores não são compatíveis com o aprimoramento de bio-óleos, devido à contaminação dos bio-combustíveis com enxofre e instabilidade da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizada como suporte sob condições hidrotérmicas (Cheng et al. 2016; Gollakota et al. 2016). Catalisadores baseados em metais nobres Rh, Pt, Pd e Ru, são também utilizados na HDO de bio-óleos e prescindem de processos de sulfuração. Esses catalisadores são ativos em temperaturas inferiores aos sulfurados, contribuindo para evitar a formação de coque. O principal desafio à sua utilização é o alto preço dos metais utilizados (Cheng et al. 2016). Os catalisadores baseados em metais de transição são uma alternativa interessante aos catalisadores sulfurados e de metais nobres devido ao seu menor custo e bom desempenho catalítico (Nolte and Shanks 2017). Catalisadores bimetálicos como $\text{MoNi}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiCu}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, e $\text{NiFe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ exibem boa atividade no aprimoramento de bio-óleos,

também catalisadores baratos como Ni/C, Ni-Fe/C, Ni-Mo/C e Ni-Cu/C foram testados, com eles foram obtidos graus de desoxigenação da ordem de 65% (Cheng et al. 2016).

Assim como no craqueamento catalítico, um dos maiores problemas da HDO é a desativação dos catalisadores pela deposição de coque. A formação de coque ocorre devido à instabilidade térmica do bio-óleo, que leva a reações de condensação e polimerização produzindo, principalmente, compostos poliaromáticos que se depositam na superfície do catalisador e bloqueiam os sítios ativos (Mortensen et al. 2011). A formação de coque está relacionada com a acidez do catalisador, sendo que uma maior acidez tende a favorecer a adsorção de compostos precursores de coque, acelerando a geração de coque. Ao mesmo tempo, a acidez do catalisador é necessária para que o mesmo seja ativo, assim, no desenvolvimento de catalisadores existe um equilíbrio entre atividade e tendência à desativação (Cheng et al. 2016).

Algumas estratégias podem ser utilizadas para inibir a desativação dos catalisadores de HDO. Suportes neutros, como carbono ativado e sílica, tem maior estabilidade ao vapor d'água e tendem a reduzir a formação de coque quando comparados à suportes ácidos como a sílica (Cheng et al. 2016). Altas pressões de hidrogênio tendem a saturar os precursores de coque, reduzindo também a desativação. Uma estratégia interessante é o pré-tratamento da carga em um aprimoramento de dois passos, proposta inicialmente por Elliott et al. (2012). O método foi demonstrado com um passo inicial em baixa temperatura a 170 °C com catalisador Ru/C, seguido de um passo em alta temperatura a 400 °C com catalisador CoMo/Al₂O₃, onde foi possível evitar a formação excessiva de coque. Também foi testada a esterificação da carga seguida de HDO, onde a redução da formação de coque foi alcançada devido à redução de grupos oxigenados reativos pela etapa inicial de esterificação (Cheng et al. 2016).

Recentemente têm se destacado os catalisadores bifuncionais ácido/metálicos devido à sua elevada atividade em pressões de H₂ reduzidas, da ordem de 1 atm (Nolte, Zhang, and Shanks 2015; Griffin et al. 2018; Saraeian, Nolte, and Shanks 2019). Devido a essa vantagem, podem ser acoplados facilmente aos sistemas de pirólise convencional que operam em baixas pressões (Figura 28), tal qual o craqueamento catalítico *ex-situ*. Adicionalmente, esses catalisadores possuem rendimentos de carbono superiores aos alcançados pelo craqueamento catalítico, com 38% em carbono comparados com os 21% a 33% obtidos com zeólitas para bio-óleos com teores de oxigênio de cerca de 20%, um fator crítico para o preço final do combustível obtido por esses processos (Griffin et al. 2018). O ganho de rendimento está relacionado à menor formação de coque devido às propriedades do catalisador e utilização de ambiente redutor. Com a menor produção de coque, a desativação é também mais lenta e, assim, os catalisadores bifuncionais de HDO podem ser utilizados em reatores de leito fixo, onde há menor degradação mecânica dos catalisadores por atrito (Griffin et al. 2018).

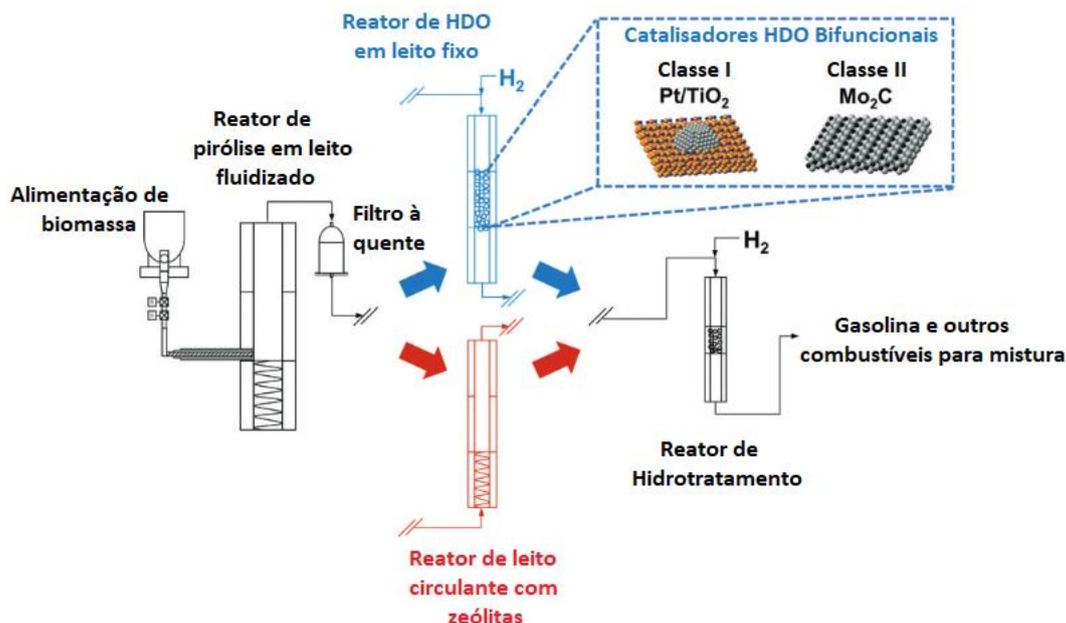


Figura 28: Plataformas sugeridas para obtenção de bio-óleos aprimorados utilizando o aprimoramento *in loco* via hidrodessoxigenação (HDO) ou craqueamento catalítico.

Os catalisadores bifuncionais ácidos/metálicos podem ser classificados em classe I, onde existe uma fase metálica dispersa num suporte ácido, e classe II, onde existe uma fase ativa única possuindo uma combinação de sítios metálicos e ácidos (Griffin et al. 2018). Os catalisadores classe I consistem de metais nobres (por exemplo, Pt, Ru, Pd) dispersos em suportes feitos de óxidos com propriedades redutíveis/anfotéricas (por exemplo TiO_2 e ZrO_2) (Griffin et al. 2018). Já os catalisadores classe II incluem opções mais baratas como Mo_2C e MoO_3 , e que são capazes de remover completamente o oxigênio dos vapores de pirólise de biomassas até uma razão B:C de cerca de 1/1 (Saraeian, Nolte, and Shanks 2019), mesmo em condições pouco severas, $T=320^\circ\text{C}$ e $P_{\text{H}_2}<1\text{bar}$ (Murugappan et al. 2016). Devido a suas características ideais, os catalisadores bifuncionais tipo II tem sido amplamente explorados por vários grupos de pesquisa (K. Wang et al. 2017; G. Zhou et al. 2016b; Griffin et al. 2018; Murugappan et al. 2016; Nolte, Zhang, and Shanks 2015; Pourzolfaghar et al. 2018b).

Na Tabela 10 são reunidos alguns resultados relevantes do aprimoramento por hidrodessoxigenação obtidos na literatura.

Tabela 10: Sistemas, pontos de operação e resultados obtidos com processos de HDO.

| Pirólise | Aprimoramento | Resultados | Referência |
|--|---|--|---|
| HDO em leito fluidizado catalítico, mistura de madeira, catalisador exclusivo CRI-S-4211, T~470°C, WHSV=1,62h ⁻¹ , P=22,4bar. | HDO <i>ex-situ</i> em leito fixo, catalisador exclusivo CRI-S-4202, T~370°C, WHSV=0,44h ⁻¹ , P=22,4bar. | Óleo da pirólise com <1% de oxigênio. Óleo aprimorado com rendimento de 26% (50% em carbono); O=0,7%; TAN=0.23mg _{KOH} /g; d=0,78; 78% no range de gasolina. | GTI Conceito IH ² , (Marker et al. 2012a, 2014a) |
| Pirólise rápida em leito fluidizado, pinho, 500°C, separação do char com ciclones e filtro a quente. | HDO <i>ex-situ</i> em leito fixo, catalisadores 2%Pt/TiO ₂ , 0,5%Pt/TiO ₂ e Mo ₂ C. T=400°C; P _{H2} =0,8bar; WHSV=1,35h ⁻¹ + HDO remoto do bio-óleo em reator de leito fixo contínuo, catalisador Ni-Mo sulfurado comercial. T=400°C; LHSV=0,2L/L.h; P=130bar. | Óleo de pirólise com rendimento de 27%, rendimento em carbono de 37 a 42%; O=16%. Óleo aprimorado com 34% de rendimento em carbono; O=0,4%; d=0,85. | NREL, (Griffin et al. 2018) |
| HDO em leito fluidizado, serragem de <i>pinus taeda</i> , catalisador óxido metálico redutível baseado em molibdênio (MoO ₃). T=450°C; P=atmosférica; H ₂ =80%vol | - | Óleo com rendimento de 43,2% em carbono; O=6,2%; H/C _{ef} =1,07; | RTI, (K. Wang et al. 2017) |
| Pirólise rápida em reator horizontal c/ injeção de “barquinhos” de pinho (semi-contínuo), 500°C. | HDO <i>ex-situ</i> em leito fixo horizontal, catalisadores MoO ₃ /TiO ₂ , MoO ₃ /ZrO ₂ . T=500°C; P=ambiente; H ₂ =70%vol; 0,05<B/C<2,00 | Rendimentos em carbono p/ MoO ₃ /TiO ₂ e B/C<1,5: 7%C coque 2%C alcanos 19%C alcenos 7%C aromáticos | MIT, (Murugappan et al. 2016) |
| Reator tipo centrífuga, lignina, 500°C. | HDO <i>ex-situ</i> em leito fixo, catalisador MoO ₃ . T=450°C; P=ambiente; H ₂ =83%vol; WHSV~0,7h ⁻¹ ; B/C~1,2. | Rendimento de óleo de 17%; O=13,1%. | Universidade técnica da Dinamarca, (G. Zhou et al. 2016b) |
| Pirólise rápida em reator e leito fluidizado, pinho, 500°C. Separação do char com ciclones e filtros a quente. | Craqueamento catalítico em leito fluidizado, catalisador HZSM-5. 500°C; WHSV~1h ⁻¹ ; B/C=0,5->1,5->2,1. + HDO remoto em reator tipo autoclave (batelada), catalisador Ni-Mo sulfurado comercial. T=390°C; PH ₂ =90bar; B/C=10. | Resultados da pirólise para B/C=0,5->1,5->2,1 Rendimento de óleo=8%->11%->15% O=4%->14%->18% Após aprimoramento: Rendimento=96%->95%->91% O=0,5%->1,3%->3,4% TAN<2mg _{KOH} /g | NREL, (Iisa et al. 2017c) |

2.6 Considerações finais

Por fim, existem diversas rotas candidatas para aplicação e aprimoramento dos produtos de pirólise. Até o momento, diferentes tipos de reatores e técnicas de aprimoramento são utilizados em escala de demonstração e comercial (Tabela 11),

sugerindo que não existe ainda uma plataforma tecnológica líder de mercado, mas várias alternativas em desenvolvimento paralelo.

Tabela 11: Rotas tecnológicas de pirólise e aprimoramento de seus produtos em escala de demonstração e comercial.

| Empresa | Reator | Tecnologia | Escala e local |
|---------------------------------|------------------|--|---|
| Dynamotive | Leito fluidizado | Pirólise rápida seguida de hidrotratamento | 200 t/dia, Canadá |
| Ensyn | Leito circulante | Pirólise rápida para geração de bio-óleo convencional | 400 t/dia, Estados Unidos |
| Union Fenosa | Leito fluidizado | - | 4,8 t/dia, Espanha |
| Evergent | Leito fluidizado | Pirólise rápida descentralizada, hidrotratamento centralizado | 4 plantas de pirólise e uma de aprimoramento 1 t/dia, Havai |
| GTI (Shell) | Leito fluidizado | Hidropirólise pressurizada acoplada a hidrotratamento (IH ²) | 5 t/dia, Índia |
| BTG | Cone rotativo | Óleo de pirólise para queima em caldeiras, geração de energia elétrica e vapor com gases e calor residual. | 120 t/dia (Empyro), Holanda |
| ENEL | Leito circulante | Tecnologia da Ensyn | Itália |
| CRES | Leito circulante | - | Grécia |
| KiOR | Leito circulante | Pirólise rápida catalítica para produção de intermediário pra produção de combustível | Estados Unidos |
| B-O H N.V. | Cone rotativo | - | 12 t/dia, Holanda |
| Biomass Eng. | Leito fluidizado | - | 4,8 t/dia, Reino Unido |
| KIT e Lurgi | Rosca | Produção de bio-lama (óleo+char) descentralizada, gaseificação e síntese de combustíveis centralizada | 12 t/dia, Alemanha |
| Pytec | Ablativo | Geração de energia elétrica com bio-óleo em motores modificados | 6 t/dia, Alemanha |
| ARBI-tech | Rosca | - | 50 t/dia, Canadá |
| ROI (Tigercat) | Rosca | Carbonizador móvel | 4,8 t/dia, Canadá |
| Agri-Therm | Leito fluidizado | - | 10 t/dia, Canadá |
| Anhui Yineng | Leito fluidizado | - | 14 t/dia, China |
| Consórcio Valmet/FORTUM/UPM/VTT | Leito circulante | Integração com ciclo combinado e utilização do bio-óleo em ciclo combinado | 7,2 t/dia, Finlândia |

 - em comercialização  - falida

Fontes: Butler et al. (2011); “Commercial plants – Pyrowiki” (“Commercial Plants - PyroWiki” n.d.); Ringer et al. (2006) e Sharifzadeh et al. (2019).

Ainda, a grande versatilidade do processamento por pirólise permite operar com diferentes biomassas e gerar diferentes produtos, como exemplificado na Figura 29. Por isso, acredita-se que rotas tecnológicas diferentes devem atingir a viabilidade econômica dependendo do cenário em que são inseridas. Segundo Sharifzadeh et al. (2019), o desafio de tornar a tecnologia de pirólise comercializável possui caráter multi-escala e multidisciplinar, onde alguns pontos-chave são:

1. Investigação do comportamento das moléculas reagentes, suas interações com variáveis operacionais e catalisadores (quando houver), através da utilização de técnicas de análise avançadas da biomassa e produtos.
2. Projeto e desenvolvimento de catalisadores mais eficientes.
3. Modelos cinéticos validados com dados experimentais para projeto de reatores e operações unitárias.
4. Projeto e desenvolvimento de tecnologias de aprimoramento e separação de produtos.
5. Investigação da integração de processos, da viabilidade comercial dos resíduos a serem processados e da pegada ambiental.
6. Definição e administração da cadeia de suprimento.

Sendo que dentro dos itens 5 e 6 existem decisões importantes como, por exemplo, a de quais etapas do processo devem ser geograficamente centralizadas, descentralizadas ou móveis, bem como a escolha de sua escala. Em conclusão, o desenvolvimento do processamento por pirólise e tecnologias de aprimoramento demanda uma série de decisões estratégicas, táticas e operacionais.

Entende-se que a avaliação técnica e econômica das tecnologias de aprimoramento de bio-óleo possui alta complexidade. Na Tabela 12, é apresentada uma avaliação simples das tecnologias de aprimoramento apresentadas nas seções anteriores, cujo objetivo é uma indicação inicial das tecnologias de maior potencial de aplicação.

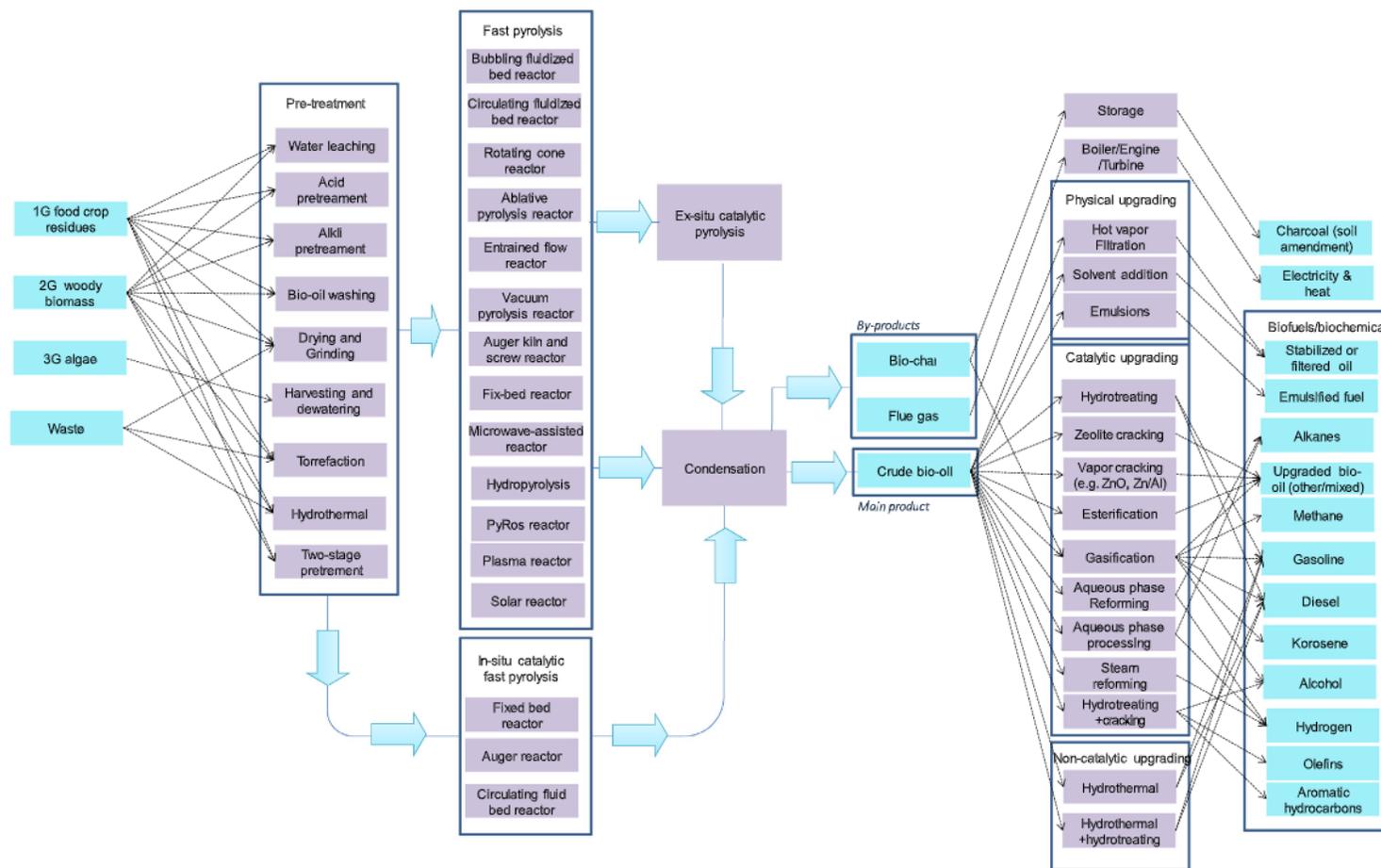


Figura 29: Diagrama ilustrativo de escolhas tecnológicas no ciclo de aproveitamento

Fonte: Sharifzadeh et al. (Sharifzadeh et al. 2019)

Tabela 12: Pontuação das tecnologias de aprimoramento do bio-óleo segundo critérios elencados pelo autor.

| | Rendimento bio-óleo | Consumo de Reagentes | Consumo de energia | Uso de Catalisador | Valorização dos produtos | Seletividade | Logística | Operação | Adaptação à pequena escala | TOTAL |
|-------------------------|---------------------|----------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|--------------|-----------|----------|----------------------------|-------|
| Torrefação | 3 | 4 | 3 | 4 | 2 | 2 | 2 | 4 | 4 | 28 |
| Lavagem ácida | 4 | 3 | 1 | 4 | 3 | 1 | 2 | 4 | 3 | 25 |
| Termocatalítico | 2 | 4 | 2 | 4 | 2 | 1 | 4 | 4 | 4 | 27 |
| Correagentes | 1 | 2 | 1 | 4 | 2 | 1 | 2 | 2 | 1 | 16 |
| Esterificação | 4 | 2 | 3 | 3 | 3 | 3 | 2 | 2 | 3 | 25 |
| Centrifugação | 4 | 4 | 2 | 4 | 1 | 1 | 3 | 2 | 2 | 23 |
| Craqueamento catalítico | 1 | 4 | 4 | 2 | 4 | 4 | 3 | 3 | 4 | 29 |
| Hidrodessoroxigenação | 2 | 2 | 2 | 1 | 3 | 3 | 3 | 1 | 1 | 18 |

Para cada tecnologia foram considerados nove itens, sendo avaliados em muito forte (4 pontos), forte (3 pontos), regular (2 pontos) e fraco (1 ponto). Foram avaliados os seguintes:

- ✓ Rendimento de bio-óleo: devido ao seu forte impacto na economia do processo.

Comentário: as tecnologias termocatalítica, correagentes, craqueamento catalítico e hidrodessoroxigenação levam a uma redução drástica do rendimento de produtos líquidos.

- ✓ Consumo de reagentes: a necessidade de consumo de reagentes é penalizada porque representa custos extras para o processo.

Comentário: Correagentes, esterificação e hidrodessoroxigenação utilizam reagentes, mas que são de origem renovável. A técnica de lavagem ácida pode utilizar os ácidos gerados no próprio processo de pirólise.

- ✓ Consumo de energia: consumo de calor ou eletricidade associado aos processos.

Comentário: as técnicas de correagentes e lavagem ácida possuem grande consumo energético para regeneração dos reagentes e secagem da biomassa, respectivamente.

- ✓ Uso de catalisador: o uso de catalisadores é também penalizado considerando a complexidade e valor dos catalisadores.

Comentário: a técnica de craqueamento catalítico geralmente utiliza zeólitas, que são relativamente baratas e podem ser obtidas de fontes renováveis, como a cinza de casca de arroz. Os leitos de catalisadores de hidrodessoroxigenação são bastante complexos e podem conter metais preciosos.

- ✓ Valorização dos produtos: valor dos produtos obtidos, principalmente bio-óleo ou componentes dele.

Comentário: o craqueamento catalítico produz BTX, a hidrodessoxigenação produz combustíveis na faixa de gasolina, aviação e diesel. A lavagem ácida potencialmente produz uma fração de açúcares.

- ✓ **Seletividade:** seletividade de compostos ou classes de compostos do bio-óleo aprimorado.

Comentário: o craqueamento catalítico prioriza a formação de aromáticos e olefinas, a hidrodessoxigenação produz primariamente hidrocarbonetos, a esterificação produz ésteres, a torrefação produz uma fração rica em ácidos.

- ✓ **Logística:** volume ou massa de reagentes e produtos sendo transportados da planta e para a planta de aprimoramento.

Comentário: a rota termocatalítica produz bio-óleo aprimorado em pequenas quantidades. O craqueamento catalítico também tem produto em baixa quantidade, mas necessita de transporte de catalisador periódico para make-up. Correagentes e esterificação dependem da importação de reagentes. A lavagem ácida e torrefação geram produtos em grandes quantidades.

- ✓ **Operação:** a facilidade de operação dos equipamentos.

Comentário: a hidrodessoxigenação possui a operação mais complexa, com altas pressões, temperaturas, e cuidados com os catalisadores. Correagentes, esterificação e centrifugação podem agregar uma quantidade considerável de operações. O craqueamento catalítico representa um pequeno aumento no grau de complexidade das plantas de pirólise.

- ✓ **Adaptação à pequena escala:** processos de aprimoramento em pequena escala podem ficar mais próximos aos pontos de geração de bio-óleo, ou serem integrados à usina de pirólise (aprimoramento local).

Comentário: as tecnologias de hidrodessoxigenação e correagentes encontram maior viabilidade em grandes escalas. Centrifugas contínuas são também equipamentos com escala e custo inicial consideráveis, e de manutenção frequente. A lavagem ácida e esterificação necessitam de grandes áreas para instalação de tanques, reatores e áreas de contenção.

Conforme os comentários elaborados por item de pontuação, a avaliação simplificada sugere que tecnologias como a Hidrodessoxigenação e a adição de correagentes são bastante penalizadas devido ao consumo energético, complexidade operacional, logística e escala. Os aprimoramentos por craqueamento catalítico, termocatalítico e torrefação tiveram as maiores pontuações, dada sua simplicidade e mais fácil adaptação à plataforma de pirólise. Estas últimas rotas com maior pontuação e a de adição de correagentes foram estudadas nesta tese, conforme se vê nos próximos capítulos. Uma justificativa do direcionamento dos estudos é dada na próxima seção.

Capítulo 3 – Materiais e métodos

3.1 Equipe e direcionamento dos estudos

Esta tese de doutorado foi desenvolvida nas dependências do Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), e no Centro de Pesquisa Regional Oriental (*Eastern Regional Research Center, ERRC*) do Serviço de Pesquisas em Agricultura (*Agricultural Research Service, ARS*) do Departamento de Agricultura Estadunidense (*United States Department of Agriculture, USDA*).

Os estudos e desenvolvimentos foram conduzidos pelo autor, pelo Grupo de Intensificação Modelagem Simulação Controle e Otimização de Processos (GIMSCOP), do qual o autor faz parte, e pelo Grupo de Pesquisa em Biocombustíveis Sustentáveis e Co-produtos (*Sustainable Biofuels and Co-products, SBCP*) do ARS. A parceria entre os grupos de pesquisa nasceu em 2014 através de um projeto “Pesquisador visitante”, com financiamento da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), conduzido pelo professor Jorge O. Trierweiler do GIMSCOP, através do qual foi trazido à UFRGS em duas ocasiões o pesquisador Akwasi A. Boateng, na época coordenador das pesquisas em pirólise de biomassas do SBCP.

Os resultados experimentais que compõem estudos mostrados nesta tese foram obtidos principalmente no ERRC no período de 2016 a 2018. Devido ao foco do grupo parceiros no desenvolvimento de biocombustíveis, os capítulos 4 a 7 têm como objetivo a redução do teor de oxigênio dos bio-óleos gerados, utilizando as técnicas de melhoria termocatalítica, adição de correagentes e craqueamento catalítico, listadas na Tabela 12. Apesar da baixa pontuação na tabela, a adição de correagentes foi explorada, gerando o artigo e capítulo 6 devido à execução deste estudo em parceria com a Universidade do Maine, onde o professor William J. DeSisto e sua equipe conduzem pesquisa na área de pirólise de biomassas com adição de correagentes. Os resultados de redução de oxigênio nos bio-óleos com as técnicas propostas foram satisfatórios e, após a execução do capítulo 7, onde foram gerados bio-óleos com baixíssimo teor de oxigênio em sua composição, encerrou-se o estudo das técnicas de desoxigenação nesta tese. Surgiu então a ideia do último estudo desta tese, o capítulo 8, de procurar agregar valor ao bio-óleo ainda oxigenado através da

sua separação em frações, já que com maior teor de oxigênio o bio-óleo é obtido em maior rendimento.

3.2 Equipamentos de pirólise utilizados e desenvolvidos

O estudo de diferentes métodos de melhorias do processo de pirólise de biomassas está diretamente atrelado ao desenvolvimento dos equipamentos capazes de realizar estas melhorias. Nesta tese foram utilizados diversos equipamentos de pirólise, listados na Tabela 13, onde são vistos também seus usos no desenvolvimento desta tese. Os equipamentos mais utilizados foram os de leito fluidizado e escala de 1 kg/h aproximadamente, um no DEQUI e um no ERRC. Explica-se que a preferência por estes sistemas de pequena escala se dá por fatores práticos, como o tempo de preparação reduzido e os menores custos para alterações como adição de filtros, reatores catalíticos, separadores etc.

As descrições detalhadas destes equipamentos podem ser vistas na produção acadêmica desta tese (Lucas M. Raymundo 2016; Charles A. Mullen et al. 2018; L.M. Raymundo et al. 2019; Lucas M. Raymundo et al. 2020, 2022) e demais produções (Akwasi A. Boateng et al. 2007; Charles A. Mullen, Boateng, and Goldberg 2013; Akwasi A. Boateng et al. 2019; Pena et al. 2023)

Tabela 13: Sistemas de pirólise desenvolvidos e utilizados durante a execução da tese.

| Local | Tipo de reator | Capacidade | Comentários |
|-------|--|-------------------|--|
| DEQUI | Leito fluidizado, contínuo | Até 1 kg/h | Construído e aprimorado pelo GIMSCOP, detalhado na dissertação de mestrado do autor. Utilizado durante o período desta tese em estudos complementares. |
| DEQUI | Tambor com agitação aquecido por micro-ondas | Até 1 kg/h | Construído e aprimorado pelo GIMSCOP. Utilizado durante o período desta tese em estudos complementares. |
| ERRC | Leito fluidizado, contínuo | Até 1 kg/h | Construído e aprimorado pelo autor e equipe SBCP. Utilizado nos estudos experimentais vistos nos capítulos 4 a 8. |
| ERRC | Leito fluidizado, contínuo | Até 5 kg/h | Construído pela equipe SBCP, aprimorado pelo autor. Utilizado no estudo experimental visto no capítulo 4. |
| ERRC | Leito fluidizado, contínuo | Até 10 kg/h | Construído pelo autor e equipe SBCP para substituição do sistema de 5kg/h. Não foi utilizado em estudos nesta tese. |
| ERRC | Leito fluidizado, contínuo | Até 50 kg/h | Construído e desenvolvido pela equipe SBCP. Utilizado em estudos complementares. |
| DEQUI | Leito fixo, batelada | Até 1 kg/batelada | Construído e desenvolvido pelo GIMSCOP. Utilizado durante o período desta tese para estudos complementares. |

3.3 Métodos de análise

A seguir são descritos os equipamentos e métodos de análise utilizados durante os diversos estudos mostrados na tese. Foram analisadas as biomassas e produtos das pirólises: carvão, líquidos aquosos e orgânicos e gases não condensáveis.

3.3.1 Análise próxima

O teor de umidade e de cinzas de biomassas e carvões foram determinados utilizando estufas e fornos muflas utilizando procedimentos padrão baseados nas normas ASTM E871-82 e ASTM E1755-01.

Os voláteis foram determinados por análise termogravimétrica (TGA) utilizando a termobalança SDT Q600 da marca TA Instruments e N₂ como gás de arraste. O carbono fixo foi obtido por diferença.

3.3.2 Análise elementar

A quantificação de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre das biomassas, carvões e líquidos foi realizada utilizando o analisador elementar flash CHNS/O ThermoEA1112 da marca Thermo Scientific. O teor de oxigênio foi estimado pela subtração das frações dos elementos quantificados e teor de cinzas.

3.3.3 Umidade de líquidos

Foi utilizado um titulador de Karl Fischer automático da marca Metrohm, como solvente foi utilizado o metanol seco e como agente titulante foi utilizado o Hydranal Composite-5, com título de aproximadamente 5 mgH₂O/mL.

3.3.4 Cromatografia gasosa com espectroscopia de massas

A composição química dos líquidos foi analisada utilizando um cromatógrafo Shimadzu GCMS QC-2010. A coluna utilizada foi a DB-1701 com comprimento de 60 m, diâmetro de 0,25 mm e espessura de fase estacionária de 0,25 µm. A temperatura do forno foi mantida para permanecer a 45°C por 4 min, subir até 280°C a uma taxa de 3°C/min e então permanecer a 280°C por 20 min. A temperatura do injetor foi de 250°C e a razão de split de 30:1. O gás de arraste utilizado foi Hélio com vazão de 1 mL/min. As amostras foram diluídas em acetona, resultando em soluções com concentração de 3%±1% em massa, e então filtradas com um filtro de PTFE com abertura de 0,45 µm. Para quantificação de compostos, foi utilizado o fluoranteno como padrão interno, e o fator de resposta dos compostos individuais foi determinado utilizando padrões.

3.3.5 Cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica

Gases não condensáveis foram analisados utilizando o cromatógrafo gasoso MicroGC 3001A da marca Agilent, calibrado para detecção de H₂, O₂, N₂, CO₂, CO, CH₄, C₂H₆, e C₃H₈. O instrumento foi montado em uma bancada móvel e operava com auto-amostragem por compressor a cada 5 minutos aproximadamente. A linha de auto-amostragem era conectada à saída de gás dos sistemas de pirólise, após passagem por todos os equipamentos de condensação e coleta de produtos.

A vazão de injeção de N₂ ao sistema de pirólise, realizada por controladores mássicos de vazão, era mantida constante durante os experimentos para utilização do N₂ detectado nos gases não-condensáveis por cromatografia como um padrão interno de quantificação dos gases.

3.3.6 Cromatografia por permeação em gel

O instrumento utilizado foi o PL-GPC-50 da marca Varian, equipado com duas colunas oligo-pore (copolímero poliestireno-divinilbenzeno, 300 x 7,5 mm) em série, aquecidas a 35°C. A fase móvel utilizada foi o tetrahidrofurano líquido, com vazão de

1 mL/min. As amostras foram dissolvidas a concentração de aproximadamente 1 mg/mL em tetrahidrofurano e filtradas em um filtro de PTFE antes da utilização. A detecção de picos foi realizada por índice de refração. As colunas foram calibradas utilizando seis padrões de poliestireno com peso molecular na faixa de 162 a 2900.

3.3.7 Ressonância magnética nuclear

Análises foram realizadas em um Spectrômetro Agilent DD2 de 14 Tesla, utilizando tubos de 5 mm e metanol deuterado como solvente. O método foi detalhadamente descrito por Mullen C.A., Strahan G.D. e Boateng A.A. (2009).

3.4 Balanços de massa e amostragem

O procedimento de balanço de massa dos experimentos de pirólise inclui a pesagem da biomassa, produtos líquidos e sólidos. Com a medição destas correntes de entrada e saída, somente o rendimento de gases não condensáveis teve de ser estimado por diferença, gerando um balanço de soma 100%, ou através dos resultados de cromatografia gasosa.

A biomassa utilizada em um experimento de pirólise é alimentada a um reservatório a partir do qual é dosada ao reator, com a pesagem da biomassa inserida neste reservatório e da biomassa remanescente ao final do experimento foi possível calcular a biomassa que foi de fato alimentada ao sistema de pirólise.

O carvão produzido pela pirólise é coletado por ciclones e, em alguns estudos, também por filtros. Como estes equipamentos operam a quente, a coleta de produto sólido é única por equipamento, por experimento. Nos estudos componentes desta tese as amostras de carvão foram misturadas gerando uma amostra composta única por experimento, que foi analisada.

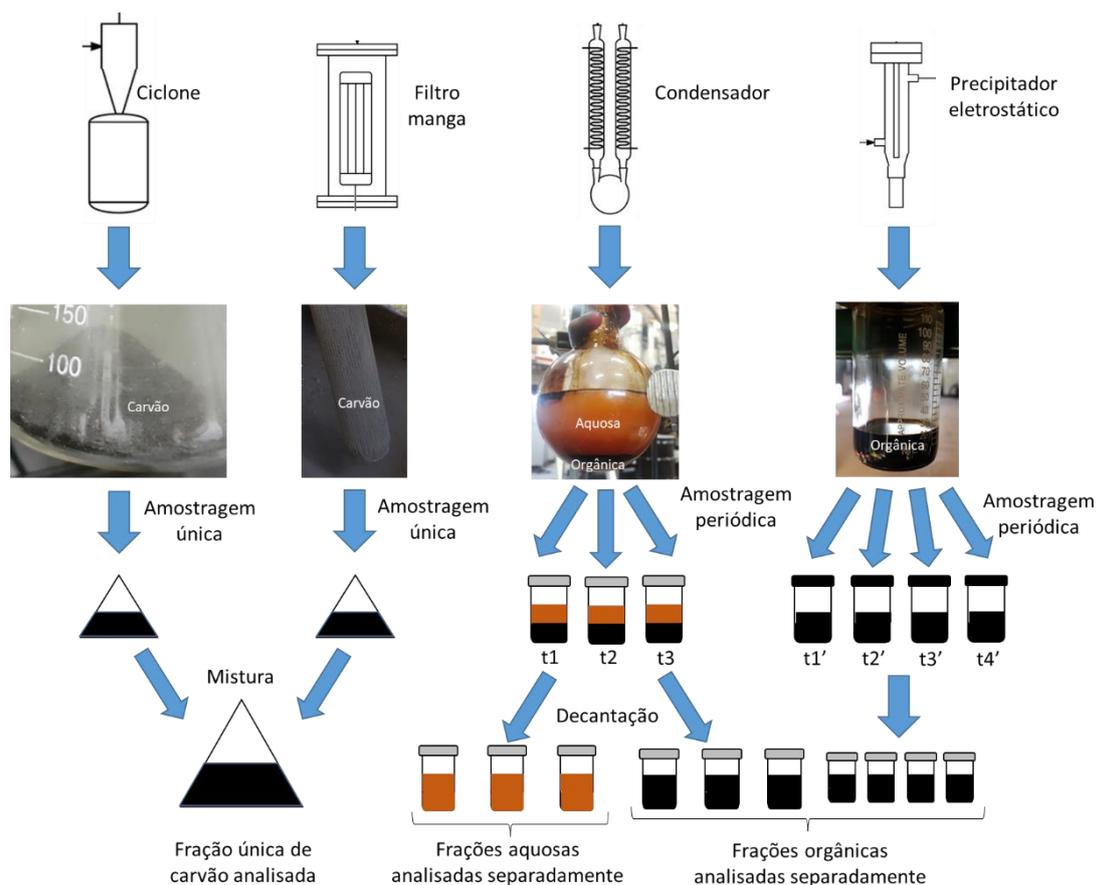


Figura 30: Ilustração do método de amostragem dos produtos de pirólise

Os líquidos da pirólise são coletados por condensador e precipitador eletrostático. Geralmente, o líquido obtido no condensador se separa em duas fases, uma aquosa e uma orgânica oleosa, já o líquido separado pelo precipitador eletrostático é monofásico e oleoso. Como os produtos líquidos foram ponto focal dos estudos e os equipamentos de separação correspondentes operam em temperatura próxima da ambiente, foram retiradas diversas amostras por experimento. As amostras com mais de uma fase foram decantadas e então as fases pesadas isoladamente, as amostras de precipitador eletrostático foram pesadas diretamente. Todas as amostras líquidas foram analisadas isoladamente. O método de amostragem de carvões e líquidos é ilustrado na Figura 30.

É importante comentar que nos estudos por vezes são mencionadas a fração orgânica e aquosa do bio-óleo. O rendimento, composição química e elementar das frações aquosas apresentados são uma média das múltiplas frações aquosas de amostras de líquido do condensador obtidas em um experimento. Ainda os experimentos foram executados em triplicata ou duplicada, dependendo do estudo, e calculadas características médias levando em conta as múltiplas amostras por experimento e os múltiplos experimentos.

As características da fração orgânica, de maneira análoga, são médias das fases orgânicas oleosas separadas de diversas alíquotas de líquido do condensador por experimento e das diversas frações oleosas obtidas no precipitador eletrostático em

cada experimento. Como existem diferenças entre as características das frações orgânicas do condensador e precipitador eletrostático, bem como períodos de amostragem diferentes, por vezes não foi possível ou não faria sentido apresentar desvios padrões dos resultados analíticos, o que se nota em alguns dos estudos que compõem a tese. Apesar disso, os dados analíticos do estudo são geralmente apresentados na íntegra ou de maneira bastante detalhada nas informações suplementares dos artigos publicados em periódicos.

Capítulo 4 – Fast pyrolysis of rice husks in fluidized bed reactors: comparison of scales and improvement of laboratory scale equipment

Abstract

Fast pyrolysis of rice hulls was performed in a 0.35 kg/h laboratory scale and a 1.5 kg/h bench-scale fluidized bed reactors using mixtures of recycled process gas and/or nitrogen as a carrier gas. An exploratory study in the lab-scale system was performed to verify which operational variable was most significant to the deoxygenation of product bio-oil. The temperature had the most pronounced effect; for 520, 570, and 620°C, organic bio-oil yields were 12.9%, 8.4%, and 6.9%, and oil oxygen contents 29 wt%, 24wt%, and 21 wt%, respectively. To compare scales, experiments were performed in the bench-scale system utilizing temperatures of 520°C and 620°C. Minor differences in the results suggested that the larger-scale system operated at a lower average reactor temperature, temperature probing revealed uncontrolled hot spots (circa 700 °C) in the reactors above the shallow sand beds, more pronounced in the lab-scale. The hot-spots area was characterized by the presence of external heating and lack of heat transfer, as a consequence of weak fluidization. Finally, the lab-scale reactor was upgraded to verify the effect of a higher operating temperature in controlled isothermal operation. Further improvements to the equipment included a hot vapor filter and a cold trap for improved product collection. Operation at 700°C was then performed, bio-oils were obtained with 7% yield and 20-22 wt.% oxygen content.

4.1 Introduction

Rice husks (RH) are residual biomass produced in rice processing to generate all rice products, including white and brown rice. Husks make up 20% to 34% of the initial rice grain weight, their generation happens during the whole year, concentrated in rice processing facilities. Their characteristics are light density 90 to 230 kg/m³ and high silica content 12 to 22 wt.% which grants high abrasiveness, hardness, and low

nutritional value. Furthermore, rice husk incineration generates significant amounts of tar and smoke, while composting characteristics are poor due to its low nitrogen content (A. A. Boateng and Skeete 1990; Ji-lu 2007). Due to these characteristics, many processing facilities have difficulties giving this residue a destination, often generating piles that lie on the land to decompose over years (Dias et al. 2012).

A proposed technology for the conversion of rice husks is the process of pyrolysis, a thermochemical process where combustible gases, water, organic liquids (bio-oil), and char are generated (Guedes, Luna, and Torres 2018; Bridgwater 2012). For a given feedstock, the product quality and distribution change according to operational parameters, such as temperature, vapor residence time, and feed rates, characterizing diverse pyrolysis modes (Basu 2010; Dhyani and Bhaskar 2018).

Authors have demonstrated the deoxygenation of bio-oils to as low as 7 wt.% oxygen by exposing pyrolysis vapors to high temperatures of 700°C and 800°C (Jäger et al. 2016; Neumann et al. 2016). In our previous studies, organic liquid products (bio-oil) with oxygen content as low as 12 wt.% are obtained from oak, switchgrass and penycress presscake in a fluidized bed reactor (Charles A. Mullen, Boateng, and Goldberg 2013). The low oxygen content of the bio-oils makes them more stable (Elkasabi, Mullen, and Boateng 2014) and a more promising precursor for renewable fuels.

Besides success with other biomasses and residues, bio-oil deoxygenation has not yet been demonstrated with rice hulls, nor in a different reactor scale than initially reported. To achieve both, a laboratory-scale fluidized bed pyrolysis system was developed. Having the advantage of a fast turnover with the smaller scale equipment, variables such as gas flow, carrier gas composition, temperature, and feed rate were tested in exploratory experiments using rice husks as feedstock. The objective in this first stage was to verify which parameters affected product yield and bio-oil oxygen content the most.

In a second stage, to verify the scale effect, experiments were performed on the original equipment at 520°C and 620°C and scaled operational parameters to match the laboratory scale experiments. At this point, the similarity of results is measured, and differences are explained.

After accomplishing the main objectives, improvements to the current process were proposed, concerning temperature control and product collection. The laboratory equipment was utilized to test the proposed modifications; the fluidized bed reactor was equipped with extra temperature probes and heater. A filter chamber was added to collect fine solids and a cold trap for volatile products. With isothermal operation and upgraded mass balance, the equipment was utilized to verify differences with the primary results, recycled gas and nitrogen were used as carrier gases, and the results were compared.

4.2 Description of Laboratory Scale Unit before Improvement

The following is a description of the initial state of the laboratory unit, developed entirely by the ARS-SBCP group and first tested in this work.

The equipment comprises a feeding system with enclosed biomass agitated hopper, a twin-auger system for feeding and feed rate control, an airlock to minimize gas reflux into the hopper, and an injection auger to push biomass into the fluidized bed quickly. The fluidized bed reactor consists of a central tube with 35 mm internal diameter and 700 mm height. A gas distributor made from sintered stainless steel holds the reactor bed; the distributor is held in a gap in-between a flange. The top flange is welded to the main reactor tube, whereas the bottom flange is welded to a 200 mm long gas inlet tube with the same internal diameter. Biomass injection occurs at 50 mm height from the gas distributor through a 20 mm i.d. pipe housing the injection auger.

Two heaters are used for the reactor. A shell heater rated at 600 W heats the bottom half covering the fluidized bed area, where biomass is injected, and a 420 W high-temperature heat tape heats the top half freeboard area. Each heater is in a single temperature control loop; the bottom loop process value is read by a thermocouple in the bed right next to the feed point. The top loop temperature reading employs a thermocouple at 50 mm from the top.

A Lapple type cyclone ($D_c = 25\text{mm}$) is utilized for char separation. The cyclone body and outlet line are kept at 500°C with heat tape. The char catch consists of a glass cylinder, where biochar collection can be constantly verified. For condensation, two coil condensers with an internal diameter of 25 mm and 400 mm height were utilized, running with cooling water kept at 4°C ; both were connected in series through a 500 mL three-neck flask for product collection. After the condensers, an electrostatic precipitator (ESP) is used for coalescing aerosols, with internal diameter of 63mm and 500 mm height, operating at 14 kVDC. In the bleed line, a needle valve keeps the system at positive pressure in all points, preventing possible air suction from the atmosphere.

A regenerative blower is used for the gas recycle line, and a coalescing filter protects its inlet. An orifice plate is utilized to measure recycle flowrate, and the flowrate is set using a variable frequency drive feeding the blower. A mass-flow controller controls nitrogen injection.

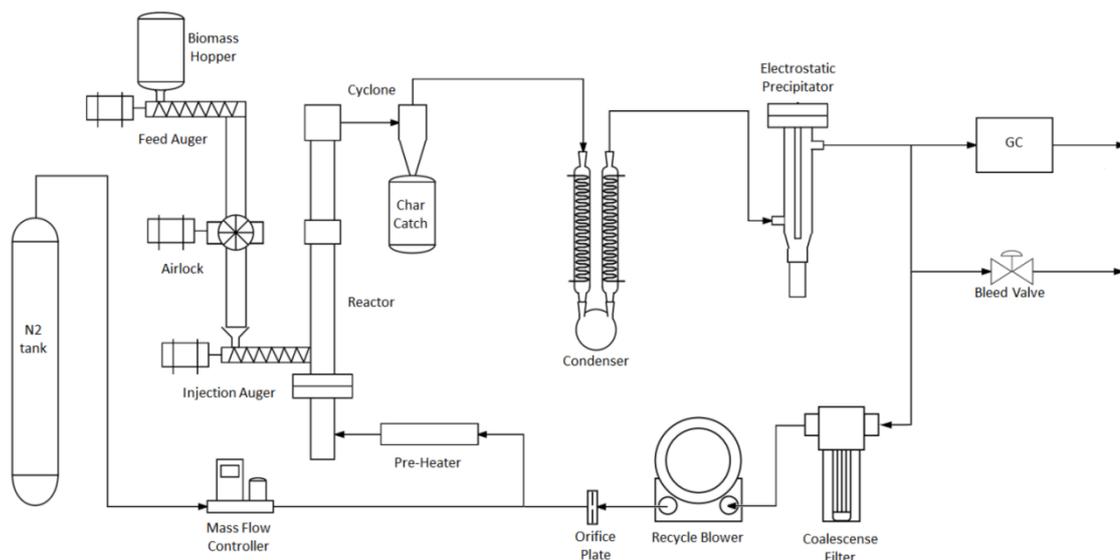


Figura 31: Flowchart of laboratory-scale pyrolysis system before upgrading

4.3 Exploratory experiments

4.3.1 Experimental plan

A series of experiments were planned for an initial scoping of variables in the laboratory scale equipment. The baseline experiment was at 620°C, carrier gas flowrate of 4 SLPM, a feed rate of 350 g/h, and a carrier gas composed mostly of recycled gas (95%). The temperature selected as the baseline is higher than the usual 450°C; this temperature was chosen due to the lower oxygen content and lower viscosity of bio-oils obtained in this condition.

Explored conditions shown in Tabela 14 were 50% increase in flowrate (V+50%), temperatures of 570 °C and 520 °C (“T=570” and “T=520”), reduction of 50% in feed rate (FR-50%), and nitrogen as carrier gas instead of recycled pyrolysis gas (“N2”). For later comparison with a larger scale system, flowrate is shown as superficial velocity, and feed rate is divided by the section area of the reactor.

Tabela 14: Explored variables and experimental codes for the laboratory scale exploratory experiments

| EXPERIMENT | V+50% | Base | T=570 | T=520 | FR-50% | N2 |
|---|-------------|-------------|------------|------------|------------|-----------|
| Temp (°C) | 620 | 620 | 570 | 520 | 620 | 620 |
| Superficial Velocity (m/s) | 0.33 | 0.22 | 0.21 | 0.2 | 0.22 | 0.22 |
| Feed Rate per area (kg/h.m ²) | 3.6 | 3.6 | 3.6 | 3.6 | 1.8 | 3.6 |
| Carrier gas | Recycle | Recycle | Recycle | Recycle | Recycle | N2 |
| Carrier gas flowrate (SLPM) | 6.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 | 4.0 |

4.3.2 Method

Biomass utilized for the experiments was rice husks provided by Sunrise Mills. The husks were ground to under 1 mm particles utilizing a Willey Mill. Moisture after grinding was measured as 7wt%, therefore, no drying process was applied.

Tabela 15: Elemental and Proximate analysis of the rice hull feedstock

| Elemental analysis (wt%, wb) | |
|-------------------------------------|------|
| C | 49.5 |
| H | 5.8 |
| N | 1.1 |
| O | 18.9 |
| Proximate Analysis (wt%, wb) | |
| Moisture | 7.4 |
| Ash | 17.3 |
| Volatiles | 60.7 |
| Fixed Carbon | 14.5 |

Before the runs, the reactor is loaded with 230 g of sand with particle sizes between 400 μm and 600 μm , equivalent to 150 mm of fixed bed height. The minimum fluidization velocity of the sand is 0.20 m/s; this was experimentally verified at room temperature in a glass fluidization apparatus. The system is preheated before feeding commences. In this phase, the recycle blower is activated to keep the bed fluidized and facilitate heat transfer; nitrogen injection is utilized to purge the system of air and keep it under positive pressure.

The carrier gas composition is manipulated by changing the nitrogen flowrate via a mass flowmeter, while it is measured continuously via GC. In this sense, adding more nitrogen leads to a lower fraction of recycled gas in the carrier gas or recycle rate (RR). When the flowrate of nitrogen is equal to the flowrate of carrier gas, the recycling rate is zero. A slight nitrogen injection is always kept for gaseous product quantification; therefore, the maximum recycling rate is around 95%. The gas composition is measured approximately every 5 minutes from the beginning of the runs. Gas compositions displayed in the results were composition data taken excluding the first 30 minutes after biomass feeding has started, after this period gas composition is stable inside a $\pm 5\%$ interval for any measured gas component.

Multiple ESP samples are taken during the run by changing the collection jar. After the run, char from the cyclone is removed from the char catch and liquid is drained from the condenser. The gas yield is estimated utilizing the nitrogen composition obtained via GC and known nitrogen flowrate to complete the mass balance.

Elemental and water content of liquids were carried out using a ThermoEA1112 CHNS/O analyzer and Hydranal Karl Fischer Titrator, respectively. The chemical composition of the liquid samples was analyzed via GC-MS using a Shimadzu GCMS QC-2010. The column utilized was a DB-1701 with 60 m x 0.25 mm x 0.25 μm . The oven temperature was programmed to hold at 45 $^{\circ}\text{C}$ for 4 minutes, ramp at 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

to 280 °C, and hold temperature for 20 minutes. The injector temperature was 250°C, and the split ratio was 30:1. Helium is used as carrier gas at 1 mL/min. Samples were diluted in acetone, resulting in 3±1 wt.% solutions, then filtered with a 0.45 µm PTFE filter. For quantification, fluoranthene was used as the internal standard, and response factors of the individual compounds were determined using authentic compounds. Water and ash content of feedstock and chars were determined using a muffle furnace and standard procedures.

4.3.3 Results

The product yields at explored conditions are shown in Tabela 16. Char yields stayed in the vicinity of 30 wt.% for all runs. The value is higher than usual for other biomasses, such as grasses and wood but usual for rice hull pyrolysis due to the high ash content in this biomass (Hsu, Huang, and Kuo 2015; Alvarez et al. 2014; Ji-lu 2007). Water content was similarly coherent for all points with 20 wt.%, with 5 wt.% deriving from original humidity and the remaining 15 wt.% being the product of dehydration reactions.

The temperature had the most prominent effect on yields; experiments at 570 °C and 520 °C had an increase in organic yields of 15% and 70%, respectively, from 7.5 wt.% from biomass at the base experiment to 8.5 wt.% and 13.0 wt.%. The gas yield was reduced with lowering temperatures, with 34 wt.% at 620°C, 31 wt.% at 570°C, and 28wt% at 520°C.

Both the increase in carrier gas flowrate and the lowering of recycle rates did not significantly affect the mass balance of products. Mass balance closure averaged is around 90 wt.% for this set of experiments. The primary source of losses was the deposition of both solid and liquid products in the condensing apparatus, forming a slurry. The slurry accumulation at this point would eventually clog the condensers, limiting the runs to an average of around 100 min for baseline feed rate, or roughly 600 g of processed biomass.

In the lower feed rate experiments, lower char and water yields were observed, and a 3 wt.% increase in gas yield was also observed. The increase in gas yield is expected due to a higher vapor residence time with a lower feed rate; as less product is released, lowering velocities in the reactor. At the temperature of 620 °C, an increased residence time can promote the steam gasification of char, explaining the lower yield for water and char and increased gas yield.

Tabela 16: Product Yields (wt% from biomass)

| EXPERIMENT | V+50% | Base | T=570 | T=520 | FR-50% | N2 |
|-----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Char | 29.6% | 28.9% | 30.1% | 30.4% | 26.7% | 32.2% |
| Water | 19.5% | 19.7% | 21.9% | 20.2% | 17.6% | 20.7% |
| Organic* | 7.0% | 7.5% | 8.4% | 12.9% | 6.8% | 6.9% |
| NCGs | 34% | 35% | 31% | 28% | 38% | 34% |
| TOTAL | 90% | 91% | 91% | 91% | 89% | 94% |

*- Organic yield is the total liquid yield deducted by the amount of water measured for ESP and condenser liquids.

Pyrolysis gas composition is shown in Tabela 17. The low feed rate experiment shows an increase in methane and carbon dioxide concentration. As with product yields, the temperature is the parameter that affects gas composition the most. Hydrogen concentrations increase almost three-fold with higher temperatures, from 520°C to 620°C, as gas yield also rises. Methane concentration has increased from 13.2 mol% at 520°C to 15.7 mol% 620°C. Carbon dioxide decreases in concentration, whereas carbon monoxide concentration has a slight increase.

Tabela 17: Gas composition (mol%)*

| EXPERIMENT | V+50% | Base | T=570 | T=520 | FR-50% | N ₂ |
|-------------------------------|-------|-------------|-------------|-------------|--------|----------------|
| H ₂ | 10.7 | 10.7 | 8.0 | 4.3 | 10.6 | 10.8 |
| CH ₄ | 15.7 | 15.7 | 15.2 | 13.2 | 16.0 | 13.9 |
| CO | 54.5 | 54.9 | 54.9 | 53.6 | 53.8 | 55.9 |
| CO ₂ | 14.4 | 13.7 | 17.6 | 24.7 | 15.0 | 14.8 |
| C ₂ H ₄ | 2.8 | 3.0 | 2.4 | 2.1 | 2.5 | 3.2 |
| C ₂ H ₆ | 1.7 | 1.7 | 1.8 | 1.8 | 1.9 | 1.4 |
| C ₃ H ₈ | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.3 | 0.2 | 0.0 |
| CO/CO ₂ | 3.8 | 4.0 | 3.1 | 2.2 | 3.6 | 3.8 |

*- Gas composition is show in a nitrogen-free (N₂) basis

Elementary analysis and GC-MS quantification of the generated condenser and ESP bio-oils are displayed in Tabela 18. Oxygen content remains close to 20 wt.% dry basis for all experimental points at 620 °C. Temperature can significantly change the oxygen content, with 24 wt.% at 570 °C and 28 wt.% at 520 °C, meaning that higher processing temperatures can decrease the oxygen content of bio-oils. This tendency is also observed in the chemical composition of oils, where higher temperatures generate oils with a higher concentration of hydrocarbons such as benzene, toluene, ethylbenzene and xylene isomers (BTEX), naphthalene and methyl-naphthalenes (naphthalenes), as well as low oxygen-containing compounds as phenol and cresols. Simultaneously, highly oxygenated species such as levoglucosan and acetol are reduced as temperature rises.

Increasing velocities at 620°C (V+50%) led to a composition shift similar to reducing the temperature, with reduced BTEX and naphthalenes and increased levoglucosan and acetol. The difference could be attributed to the lower residence time affecting the completion of reactions. However, a decrease in average reactor temperature occurs at a higher velocity; this will be commented later on.

A shift similar to reducing temperature is again observed in the runs with lower feed rate and zero recycle rate. In these runs, the vapors of condensable products are more diluted in the carrier gas, having lower relative pressures in the stream. It can lower the dew point of condensable (Rover et al. 2014; Pollard, Rover, and Brown 2012), requiring a lower temperature for collection. Finally, this means less volatile products and aerosols will be successfully condensed in the condenser and ESP and will be instead vented with non-condensable gases.

Tabela 18: Bio-oil elementary composition and chemical composition obtained from GC-MS and Karl Fischer titration quantitative results

| EXPERIMENT | V+50% | Base | T=570 | T=520 | FR-50% | N2 |
|------------------------|-------|--------------|--------------|--------------|--------|-------|
| Elementary: | | | | | | |
| C (wt%, db) | 71.14 | 72.02 | 69.01 | 64.24 | 71.76 | 73.26 |
| H (wt%, db) | 6.05 | 6.14 | 6.05 | 5.93 | 6.32 | 6.22 |
| N (wt%, db) | 1.44 | 1.53 | 1.25 | 1.02 | 1.44 | 1.57 |
| O (wt%, db) | 21.37 | 20.30 | 23.69 | 28.81 | 20.48 | 18.95 |
| O/C Ratio | 0.20 | 0.19 | 0.26 | 0.34 | 0.21 | 0.19 |
| H/C Ratio | 0.92 | 0.92 | 1.05 | 1.11 | 1.06 | 1.02 |
| Calculated HHV (MJ/kg) | 29.50 | 30.10 | 28.50 | 26.20 | 30.20 | 30.70 |
| Composition | | | | | | |
| BTEX (wt%) | 0.66 | 1.15 | 0.65 | 0.37 | 0.79 | 0.60 |
| Naphthalenes (wt%) | 0.23 | 0.46 | 0.13 | trace | 0.28 | 0.25 |
| Phenol (wt%) | 3.32 | 4.70 | 2.66 | 1.03 | 4.15 | 3.67 |
| Cresols (wt%) | 2.72 | 3.93 | 2.31 | 1.23 | 3.39 | 3.27 |
| Acetic acid (wt%) | 0.98 | 1.06 | 1.36 | 1.19 | 1.35 | 0.74 |
| Acetol (wt%) | 0.71 | 0.33 | 0.69 | 1.24 | 0.38 | 0.45 |
| Levoglucosan (wt%) | 2.34 | 1.02 | 1.84 | 2.56 | 1.27 | 1.50 |
| H ₂ O (wt%) | 4.28 | 2.75 | 5.72 | 7.48 | 3.27 | 3.79 |

The exploratory results indicated that temperature was the most critical parameter studied. Furthermore, it was observed that temperature could be increased to reduce the oxygen content of bio-oils at the expense of bio-oil yield and the generation of more product gases, as was verified for other biomasses (Lucas M. Raymundo et al. 2019).

4.4 Comparison with bench-scale system

Bench-scale equipment was utilized for further experiments to verify the effect of reactor scale in the primary results. The bench-scale equipment described elsewhere (Charles A. Mullen, Boateng, and Goldberg 2013) has about 5 times the capacity of the lab-scale equipment, operating around 1.5 kg/h of feed rate, and a similar reactor height of approximately 50 cm. The systems for the collection of products and gas-recycle are similar for both equipment, having the same essential components but differ in size. This study does not address product collection equipment effects; focus is given to reactor conditions. Experiments were conducted by approximately replicating operational scaled variables in the reactors *i.e.* carrier gas velocity, feed rate per section area, and percentage of recycled gas in carrier gas flow. Sand sieved between 400 μm -600 μm was utilized as bed material; same as in lab-scale experiments, 1200 g of bed were required for 150 mm fixed bed height. Due to the importance of temperature in lab-scale experiments, two temperatures of 520 °C and 620 °C were tested in the bench-scale to compare with the laboratory-scale.

In

Tabela 19 a condensed report of the obtained results are shown, including operational parameters, mass balances, gas composition, and bio-oil elemental composition. Experiments in the two different scale equipment are shown side by side, ordered by temperature for more straightforward observation.

Firstly, two minor differences in the operational parameters between scales are noticed: lower feed rate per area and lower recycled gas rate on the bench-scale. The first is a product of a miscalibration in the biomass feeding system, which led to an actual 1.5 kg/h feed rate, verified by weighting, versus a desired 1.7 kg/h setpoint. The lower gas recycle percentage is due to an auxiliary nitrogen injection used in recycling runs to prevent product vapors from leaking into the feeding system, this causes some nitrogen to flow into the reactor making ~100% recycle operation difficult. In contrast, the laboratory-scale unit utilizes recycled gas for this purpose.

In terms of mass balance, it is possible to see a 2 wt.% to 5 wt.% from biomass increase in the closure with the bench-scale, with 93 wt.% at 520°C and 97 wt.% at 620 °C. The increase in closure is followed by increased organic liquid and water yields. The higher closure is due to lower losses in the condensing equipment in bench-scale, where a higher amount of produced liquid products makes losses less significant.

For both scales a similar tendency in product yields is observed, increasing temperature leads to decreasing organic oil yields, as well as increasing non-condensable gas yield. Likewise, increasing temperature leads to higher H₂ and CO, as well as lower CO₂ concentration in the product gas for both scales. Also, increasing temperature reduced the oxygen content of the generated organic oils. Considering these trends, it is possible to see that the gas concentrations and bio-oil oxygen content for bench scale at 620 °C are in between the results for 620 °C and 570 °C in the lab-scale. Similarly, the oil oxygen content for bench scale at 520 °C is higher than the corresponding temperature for lab-scale. The comparison between both systems suggested that the bench-scale reactor had regions of lower temperature than the lab-scale, therefore motivating the addition of thermocouples to those areas where temperature was not previously being measured.

Tabela 19: Comparison of results between laboratory and bench scale equipment at different temperatures

| SCALE | LAB | BENCH | LAB | BENCH | LAB |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Temp (°C) | 520 | 520 | 570 | 620 | 620 |
| Gas Velocity (m/s) | 0.20 | 0.20 | 0.21 | 0.23 | 0.22 |
| Feed Rate per area (kg/h.m ²) | 3.6 | 3.1 | 3.6 | 3.1 | 3.6 |
| % Recycle | ~95% | 72% | ~95% | 80% | ~95% |
| Product Yields | | | | | |
| Char | 30.4% | 32.2% | 30.1% | 26.8% | 28.9% |
| H₂O | 20.2% | 23.5% | 21.9% | 20.6% | 19.7% |
| condenser | 20.1% | 22.6% | 21.6% | 20.0% | 19.6% |
| esp | 0.1% | 1.0% | 0.3% | 0.6% | 0.1% |
| Organic | 12.9% | 16.7% | 8.4% | 11.3% | 7.5% |
| condenser | 9.8% | 8.5% | 4.0% | 6.6% | 4.0% |
| esp | 3.1% | 8.2% | 4.4% | 4.7% | 3.5% |
| NCGs | 28% | 21% | 31% | 38% | 35% |
| TOTAL | 91% | 93% | 91% | 97% | 91% |
| Gas composition (mol%) | | | | | |
| H ₂ | 4.3 | 2.4 | 8.0 | 8.9 | 10.7 |
| CH ₄ | 13.2 | 13.9 | 15.2 | 16.4 | 15.7 |
| CO | 53.6 | 47.0 | 54.9 | 51.9 | 54.9 |
| CO ₂ | 24.7 | 32.3 | 17.6 | 17.2 | 13.7 |
| C ₂ H ₄ | 2.1 | 1.4 | 2.4 | 2.4 | 3.0 |
| C ₂ H ₆ | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.8 | 1.7 |
| C ₃ H ₈ | 0.3 | 1.0 | 0.2 | 1.1 | 0.2 |
| Bio-oil oxygen content (wt) | | | | | |
| | 28.8 | 32.1 | 23.7 | 24.8 | 20.3 |

4.5 Temperature probing

Firstly, more temperature probes were added to the reactors due to the hypothesized temperature differences between scales. Initially, only two thermocouples were used in the lab-scale system, one measuring inside the fluid bed, close to the biomass injection (T), and a second close to the top of the reactor, measuring the freeboard temperature (TFB). Two external electric heaters, one for the bed area and one for the freeboard, were utilized, each actuating on its corresponding feedback control-loop to maintain temperatures. Three thermocouples were added (Figura 32) and positioned at the bottom of the reactor, under the gas distributor plate (TB); on top of the gas distributor plate (TD); and in the middle of the reactor 300 mm from the distributor plate, above the fluid bed (TMID).

Some differences between temperatures were observed when running a baseline experiment with the new probes installed, as schematized in Figura 32. TB was 200 °C lower than T, and pre-heated carrier gas enters the bottom of the reactor at 500 °C, but it carries small amounts of heat that are partially lost to the environment through the thermal insulation material.

TD, however, was expected to be equal to T due to constant bed mixing, but was approximately 150 °C lower, showing that fluidization was insufficient near the distributor plate. Indeed, superficial velocity at this point was estimated to be 0.22 m/s, 1.1 times the minimum fluidization velocity (0.20 m/s) for the utilized sand. Above the distributor plate, where biomass is injected and product gases and vapors released, velocity was estimated as 2.1 times the minimum fluidization velocity, 0.42 m/s.

Most importantly, TMID fluctuated between 120°C and 160°C above T, showing that the heat exchange was insufficient to remove heat at this height, whereas the external heater covered the area. Therefore, in the surroundings of TMID heat was provided, but the insufficient fluidization significantly reduced the transmission of this heat to the incoming biomass, thus creating a hot spot.

Further, it was also possible to observe a similar hot spot in the bench-scale reactor. It was too due to the low degree of fluidization and consequent lack of heat transfer in an area covered by the bench-scale reactor heater. On a larger scale, temperatures were 50°C to 120°C higher than the bed temperature. The observed temperatures concur with the results in

Tabela 19, a lower average temperature was expected for the bench-scale reactor, but the presence of hot spots was previously unknown.

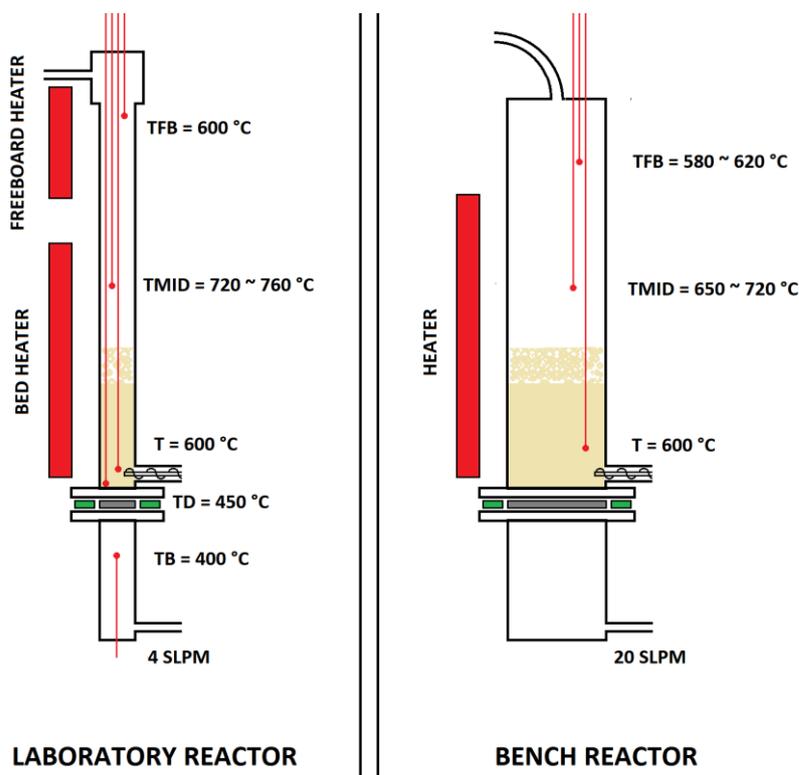


Figura 32: Heater positioning and measured temperatures in different scale reactors

4.6 Improvement of Laboratory Unit

The presence of hot spots of *circa* 700 °C in the reactors affected the kinetics of secondary cracking reactions and was undoubtedly crucial to the deoxygenation of bio-oils. Aiming to better understand the effect of temperature, the isothermal operation was then seen in lab-scale experiments. It is explained that, in isothermal operation, uncontrolled hot spots were to be substituted by known and controlled temperatures. Moreover, in isothermal operation, it is simple to estimate the residence time of vapors at peak temperature, making results easier to interpret. Two measures were taken to accomplish the desired operation regime, as seen in Figura 32: (1) carrier gas flow was increased by 50% to 6 SLPM to increase mixing and heat exchange. Observation confirmed that the increase in flowrate causes TMID to be reduced to T, eliminating the hot spot and reducing the average reactor temperature. (2) a heater was installed at the bottom of the reactor, under the distributor plate, and a new feedback control loop was implemented with TB as the process variable. It would counteract heat losses and allow T and TB to be the same.

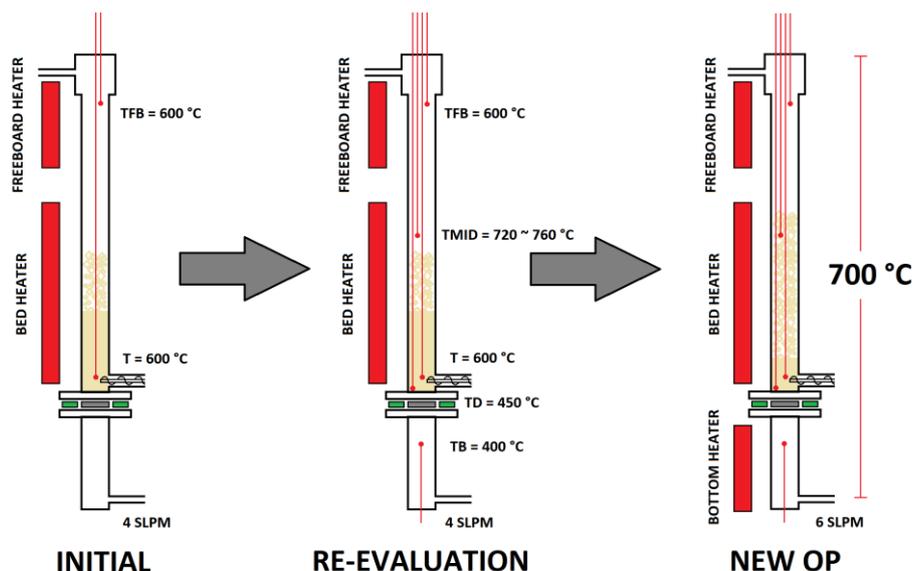


Figura 33: Steps towards obtaining isothermal operation in the laboratory-scale reactor

Besides changes regarding the reactor, changes in the product separation systems were also required to improve the quality of studies in the laboratory unit. First, a hot-vapor filter was installed downstream from the cyclone to collect fine bio-char particles carried into the condenser. Second, a cold-trap was positioned upstream from the system vent (bleed-valve), submerged in a Dewar containing dry ice and isopropanol ($-70\text{ }^{\circ}\text{C}$), to collect volatile products diluted in the carrier gas. A flowchart with the inserted components can be seen in Figura 34.

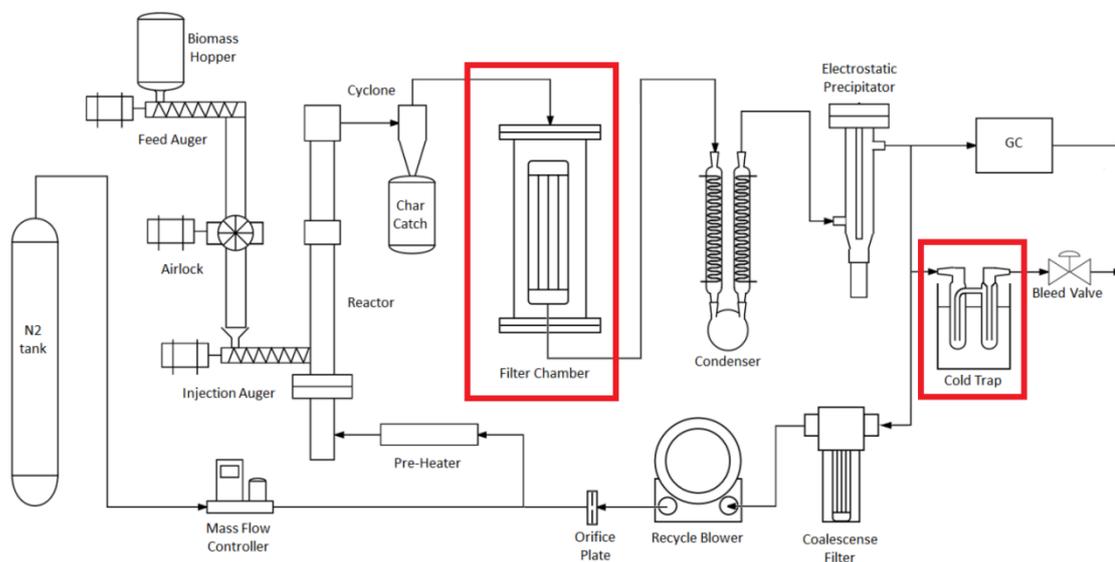


Figura 34: Flowchart of laboratory-scale pyrolysis system after upgrading, filter chamber and cold trap are highlighted.

The hot-vapor filter (HVF) system consists of an external chamber to house the filter, and a removable filter cartridge. The chamber consists of a straight 3-inch stainless steel tube with sanitary fittings on both ends, covered by two bored-through sanitary caps. Through the caps passes $3/8$ " stainless steel tubing, the inlet on top and

outlet on the bottom cap, as seen in Figura 35. The gas and vapor flow containing bio-char dust enters the chamber through the top chamber cap and gets retained on the outside of the 40 μm aperture stainless steel folded mesh cartridge, where bio-char builds up through the run. The clean gases then proceed from the inside of the cartridge into the outlet tube and through the bottom chamber cap. The filter chamber is kept heated at 500 $^{\circ}\text{C}$ by heating tape wrapped around it. After the experiments, the system is allowed to cool down; the bottom-cap is removed with the cartridge to collect the fine biochar and for cleaning purposes.

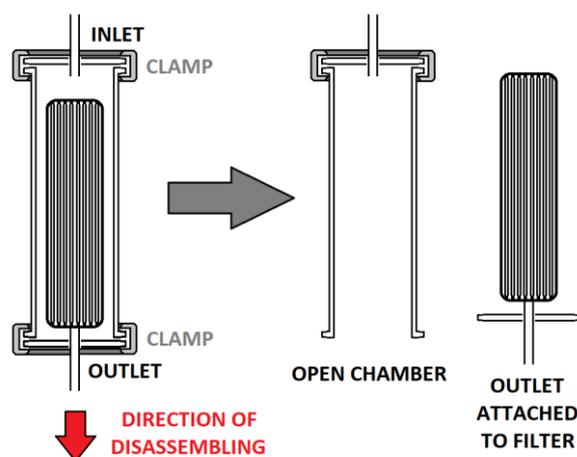


Figura 35: Illustration of the filter chamber and cartridge assembled (left) and disassembled (right)

Details of the hot filtration system are shown in Tabela 20. Fine biochar contains particles above 40 μm that are not collected by the cyclone, making from 1.6 wt.% to 2.4wt% yield from biomass. Before using a HVF, fine biochar would enter the condenser and form a slurry with the liquid products, therefore making these products hard to quantify and hurting mass balance closure. Besides, the fine biochar would clog the condensing system after 60 min to 100 min of operation, or around 500 g of biomass fed, raising the pressure drop over the condenser above 50 iwg. With the HVF the clogging was eliminated, pressure drops are under 0.5 iwg for the clean filter at the beginning of the run and increase to a maximum of 3 iwg after 2 h of run at 350 g/h biomass feed-rates. The absence of particles in the liquid matrix also improved the phase-separation of products in the condenser, changing from a bio-slurry state to clearly separated liquid aqueous and organic phases, facilitating product analysis.

Tabela 20: Specifications of hot-vapor filter

| | | | |
|------------------------|------------------------------------|--------------------------|----------------------|
| chamber inner diameter | 73 mm | filter area | 0.28 m ² |
| chamber height | 305 mm | gas superficial velocity | 0.10 cm/s |
| cartridge diameter | 67 mm | pressure drop when empty | < 0.5 iwg |
| cartridge height | 248mm | pressure drop after 2h | 2 - 3 iwg |
| mesh aperture | 40 μm | fine char yield | 1.6 - 2.4 wt% |

4.7 Isothermal operation using N₂ and recycled gas

The isothermal operation was carried at 700 °C, 6 SLPM carrier gas flow, and 410 g/h biomass feed rate with the improved laboratory equipment. Bio-oil deoxygenation was observed utilizing a temperature close to that observed in hot spots and increased vapor residence time, estimated considering plug-flow as 0.82 s. Experiments were conducted utilizing both nitrogen and recycled pyrolysis gas as a carrier gas for comparison.

Tabela 21: Mass balance and gas composition for 700 °C isothermal operation utilizing recycled gas and nitrogen as carrier gas

| EXPERIMENT | Recycle | N ₂ |
|-------------------------------|--------------|----------------|
| Temp (°C) | 700 | 700 |
| Gas Flow (SLPM) | 6 | 6 |
| Feed Rate (g/h) | 410 | 410 |
| % Recycle | ~95% | 0% |
| Estimated residence time (s) | 0.82 | 0.82 |
| Product yields (wt%) | | |
| Char | 28.4% | 26.0% |
| H ₂ O | 15.5% | 17.9% |
| condenser aqueous | 15.0% | 16.5% |
| condenser oil | 0.1% | 0.1% |
| esp | 0.3% | 0.3% |
| cold trap | 0.1% | 1.0% |
| Organic | 6.8% | 7.5% |
| condenser oil | 1.8% | 1.5% |
| condenser water soluble | 1.0% | 1.2% |
| ESP | 3.4% | 4.0% |
| cold trap | 0.6% | 0.9% |
| NCGs | 48.1% | 47.8% |
| TOTAL | 98.8% | 99.3% |
| Gas composition (mol%) | | |
| H ₂ | 15.1 | 15.9 |
| CH ₄ | 15.3 | 13.3 |
| CO | 51.9 | 53.3 |
| CO ₂ | 11.9 | 11.4 |
| C ₂ H ₄ | 4.3 | 4.8 |
| C ₂ H ₆ | 1.4 | 1.0 |
| C ₃ H ₈ | 0.1 | 0.3 |

Tabela 21 shows the mass balance and gas composition for the proposed experiments. When comparing to previous non-isothermal experiments, it is noted that both biochar yields and water yields are lower for the isothermal case, as gas yields are higher. This indicates the intensification of bio-char steam reforming inside

the reactor, promoted by increasing temperature in the fluidized bed area. Concurring with the steam reforming, hydrogen concentration in the gas increased for isothermal experiments. No remarkable changes in yields or gas composition can be seen between nitrogen and recycled gas runs.

The elemental and chemical composition of generated bio-oils can be seen in Tabela 22, where condenser and ESP bio-oils are characterized separately. As in previous experiments, bio-oils present a low oxygen content around 20 wt.%, showing that temperature and residence time contribute to bio-oil deoxygenation. Condenser oils have higher concentrations of interest compounds such as BTEX, naphthalenes, phenol, and cresols and lower concentrations of undesired acetic acid, acetol, levoglucosan, and water, those captured via ESP, but have lower mass yields. In fact, the analysis of bio-oils separately is motivated by the need to understand product capture. The total bio-oil yield of the experiments is low, and proposing a separate route of processing for ESP and condenser oils would be hard to justify.

Tabela 22: Condenser and ESP bio-oil composition for 700°C isothermal operation utilizing recycled gas and nitrogen as carrier gas

| | CONDENSER ORGANIC | | ESP OIL | |
|------------------------|----------------------|-------------|-------------|-------------|
| | Recycle | N2 | Recycle | N2 |
| CHN Analysis: | | | | |
| C (wt%, db) | 70.6 | 75.0 | 71.8 | 71.5 |
| H (wt%, db) | 5.56 | 5.89 | 5.97 | 5.93 |
| N (wt%, db) | 1.77 | 1.78 | 1.79 | 1.82 |
| O (wt%, db) | 22.1 | 17.4 | 20.4 | 20.8 |
| GC-MS Analysis | | | | |
| BTEX (wt%) | 5.23 | 2.93 | 2.10 | 1.54 |
| Naphthalenes (wt%) | 2.04 | 2.17 | 1.14 | 1.12 |
| Phenol (wt%) | 8.41 | 9.00 | 6.52 | 6.64 |
| Cresols (wt%) | 8.01 | 8.72 | 6.19 | 6.11 |
| Acetic acid (wt%) | 1.23 | 1.82 | 4.79 | 5.05 |
| Acetol (wt%) | 0.01 | 0.00 | 0.19 | 0.11 |
| Levoglucosan (wt%) | 0.00 | 0.02 | 0.16 | 0.07 |
| H ₂ O (wt%) | 5.30 | 6.63 | 7.10 | 6.53 |

BTEX are products of interest in bio-oil; as hydrocarbons, they are thermally stable and therefore can be distilled. Also, BTEX increases the heating values of bio-oils, enhancing their attractiveness as fuels, and can be utilized as solvents and building blocks. Condenser and ESP bio-oils obtained in isothermal recycle runs have higher BTEX concentrations, suggesting higher quantities produced in this condition. The analysis of cold-trap bio-oil (Tabela 23) showed that this fraction is rich in BTEX, especially in the nitrogen runs where concentrations reach 35 wt.%. When looking at

the BTEX yields for each bio-oil collected, it is possible to see that in the nitrogen runs, BTEX is being produced in higher quantities than in recycling runs, but is being collected in the cold-trap rather than in earlier stages. BTEX vapors are recycled together with the gas in recycling runs, increasing their concentration in the loop and facilitating condensation at average condenser temperatures of 4 °C. BTEX in nitrogen runs are diluted and, therefore, captured by the cold trap. The superior BTEX production in nitrogen runs is hypothesized to be a consequence of lowering both CO and H₂ pressures in the reactor. Both gas species are released as by-products of aromatic hydrocarbon production from the oxygenated biomass components; thus reducing their pressures could shift the reactions towards the generation of products.

Tabela 23: Yield of BTEX in isothermal experiments

| | Recycle | N2 |
|--|-------------|-------------|
| cold trap BTEX (wt%) | 16 | 35 |
| condenser BTEX (g/kg of biomass) | 0.98 | 0.46 |
| ESP BTEX (g/kg of biomass) | 0.77 | 0.65 |
| BTEX in bio-oil (g/kg of biomass) | 1.75 | 1.12 |
| BTEX captured by cold-trap (g/kg of biomass) | 1.56 | 3.11 |
| BTEX yield (g/kg of biomass) | 3.31 | 4.23 |

4.8 Conclusions

Fast pyrolysis of rice hulls was conducted in laboratory-scale and bench-scale fluidized bed reactors. Initially, probing experiments in the smaller system varying feed rate, temperature, carrier gas flow, and carrier gas composition (nitrogen vs. recycled gas), showed that temperature was the most significant variable in the composition of bio-oils.

Bio-oil oxygen content is an essential indicator of its stability and applicability as a renewable fuel. At 520°C, 570°C, and 620°C bio-oil oxygen contents of 29 wt.%, 24 wt.%, and 21 wt.%, respectively, showed that higher temperatures favored bio-oil deoxygenation.

Experiments on bench-scale at 520 °C and 620 °C generated bio-oils with 32 wt.% and 24 wt.% oxygen contents, respectively. The composition suggested that the bench-scale reactor operated at a lower average temperature than the lab scale. Further analysis with temperature probes revealed that both systems manifested hot spots above the shallow sand bed, with temperatures as high as 760°C for lab-scale and lower 720°C for bench-scale.

Isothermal experiments at 700°C in the upgraded laboratory-scale system successfully generated deoxygenated bio-oils, with 20 wt.% oxygen content. Therefore, exposure of pyrolysis vapors to temperatures lower than the peak hot-spot temperatures of 760°C, but with higher residence times, worked oxygen removal from

bio-oil as well. The experiments generated more gases than the non-isothermal 620°C experiment due to temperature-driven bio-char steam gasification.

The introduction of a hot-vapor filter greatly benefited the process, preventing clogging of the condenser, increasing mass balance closure, and generating clean aqueous and organic phases in the condenser that can separate spontaneously.

Utilizing a cold trap for product collection allowed a more thorough analysis of BTEX yield in the process. Up to 35 wt.% of cold-trap liquids are BTEX in runs utilizing nitrogen as the carrier gas, and BTEX yields from biomass are higher than with recycling runs. Dilution of pyrolysis vapors and gases in nitrogen runs is possibly responsible for the shift in BTEX collection temperature and increased production.

Capítulo 5 – Deoxygenation of biomass pyrolysis vapors via in-situ and ex-situ thermal and bio-char promoted upgrading

Autores: Lucas M. Raymundo, Charles A. Mullen, Gary D. Strahan, Akwasi A. Boateng, e Jorge O. Trierweiler

Citação: *Energy Fuels* 2019, 33, 3, 2197–2207

Data de publicação: 19 de fevereiro de 2019

<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03281>

Abstract

Production of stable partially deoxygenated biomass pyrolysis is of interest to increase the fungability of bio-oil for refining into fuels and chemicals. While zeolite catalyzed upgrading is commonly used to produce such liquids, catalyst deactivation is a significant hurdle to overcome, and therefore alternative routes to producing bio-oils with similar composition are of interest. Our group has previously reported on the thermal deoxygenation of pyrolysis vapors without the use of externally added catalyst under atmosphere partially consisting of recycled tail gas (tail gas reactive pyrolysis, TGRP). In this study, thermal deoxygenation, was further studied in a scaled down new laboratory scale pyrolysis system to allow for a systematic study and to better understand the factors affecting vapor deoxygenation. Temperature excursions from the fast pyrolysis temperatures near 500 °C and/or the catalyzing effect of accumulated bio-char were hypothesized to be potential key parameters affecting vapor deoxygenation. Therefore, experiments were executed utilizing a recycled gas and inert atmosphere (N₂) while varying process temperatures in the 500 - 750 °C range in both the fluidized bed pyrolysis reactor (in-situ) and in a secondary chamber

(ex-situ), post removal of bio-char. Based on this arrangement, the oxygen content of bio-oils produced varied with temperature changes as follows: 31wt%, 30wt%, 19wt% for in-situ temperatures at 500 °C, 600 °C, 700 °C, and 31wt%, 27wt% -> 23wt%, 19wt% for ex-situ temperatures of 500 °C, 600 °C, 700 °C and 750 °C, respectively. Compared with nitrogen as carrier gas, utilization of the recycled gas atmosphere increased the yield of liquids and decreased production of gases. Organic bio-oil carbon yield was to 18.5% from biomass under recycled gas at 700°C and only with 12.8% under N_2 ; however, the oxygen contents of the bio-oils were similar. Concentrations of BTEX were where higher in bio-oils produced under the recycled gas atmosphere. Experiments were also conducted with two different bio-chars loaded in the ex-situ chamber at 500 °C and 600 °C. Bio-oils with oxygen contents as low as 19wt% were produced. This suggests that bio-char could have a catalytic deoxygenation effect particularly in a fixed or plugged bed, motivating further exploration of bio-char as a catalyst for bio-oil deoxygenation.

Capítulo 6 – Production of partially deoxygenated pyrolysis oil from switchgrass via $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO and $\text{Ca}(\text{COOH})_2$ co-feeding

Autores: Lucas M. Raymundo, Charles A. Mullen, Akwasi A. Boateng, William J. DeSisto, and Jorge O. Trierweiler

Revista: Energy Fuels 2020, 34, 10, 12616–12625

Data de publicação: 31 de agosto de 2020

<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01784>

Abstract

The effect of calcium additives on the fast pyrolysis of switchgrass was studied by continuously pyrolyzing physical mixtures of the biomass with $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO , and $\text{Ca}(\text{COOH})_2$ in a laboratory scale fluidized bed reactor. Initial tests were performed by cofeeding 220 g/h of switchgrass with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ at ratios of 0.4/1 and 0.8/1 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ /biomass, running at reactor temperatures of 500, 550, and 600 °C, and using nitrogen or recycled pyrolysis gas as the carrier gas. In comparison with control experiments (Ca-free, biomass only), cofeeding $\text{Ca}(\text{OH})_2$ led to a decrease in the yield of both organic phase bio-oil and organic compounds solubilized in the aqueous phase, while noncondensable gas yields were increased. The bio-oils exhibited a reduced oxygen content, a lower concentration of highly oxygenated compounds such as acetic acid and levoglucosan, and a small increase in the concentration of phenols and hydrocarbons. When higher Ca/biomass ratios or higher temperatures were tested, bio-oil yields were further reduced while the bio-oil deoxygenation rate was only slightly higher. The input calcium salts were converted to CaCO_3 because of a net trapping of CO_2 , promoting deoxygenation. Experiments with both N_2 and recycled pyrolysis gases as the carrier gas were performed to observe the effect of the changing atmosphere. The use of recycled pyrolysis gases led to increased bio-oil yields at

temperatures of 500 and 550 °C, but a lower bio-oil yield at 600 °C for processing with $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Organic phase bio-oil carbon yields were 10.4, 17.4, 15.2, and 22.8% from biomass for $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO , $\text{Ca}(\text{COOH})_2$, and the Ca-free control experiment, respectively, with oxygen contents of 21, 20, 19, and 29.7 wt. % at 550 °C (600 °C for Ca-free control). The conversion of the input calcium salt to CaCO_3 followed the pattern of $\text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{Ca}(\text{COOH})_2 > \text{CaO}$, suggesting that bio-oil deoxygenation might not be only related to net CO_2 trapping as CaCO_3 , but also to the catalytic activity of Ca^{2+} .

Capítulo 7 – Ex-situ catalytic fast pyrolysis of switchgrass with gas recycle: effect of catalyst deactivation by coking on the production of aromatics

Abstract

Catalytic fast pyrolysis of switchgrass was performed on a continuous laboratory-scale fast pyrolysis reactor coupled to a fixed-bed catalytic reactor for vapor upgrading. Produced pyrolysis gas was recycled and utilized as carrier gas. Catalytic activity was monitored using fresh HZSM-5 (SiO₂:Al₂O₃=30) to cumulative biomass/catalyst (B/C) ratios of 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.4, 3.1, and 3.9, with periodic liquid and gas product collection and analysis. Pyrolysis was conducted at 500°C, whereas vapor upgrading was conducted at 600°C and space velocity of 0.79/h. A bio-oil yield of 6% from biomass, 11.6% of carbon, and bio-oil aromatic content of 92% was observed for B/C of 0.4, comprised mostly of benzene, toluene, and xylenes. Coke yield was 20% of biomass carbon for the lowest B/C. The first detected oxygenated species in the oil fraction were phenol and water (B/C~0.8), followed by acetic acid and furfural (B/C~3.2), and ultimately levoglucosan (B/C~3.9). Even for the highest B/C of 3.9, the catalyst still showed intense activity, with a 50 % aromatic concentration in bio-oil. Catalyst deactivation is slower in comparison with other studies, possibly due to a combination of higher temperature, lower space velocities, and the presence of recycled gases.

7.1 Introduction

To reduce the economic dependence on fossil fuels and greenhouse gas emissions, governments and institutions are increasingly interested in the pyrolysis of biomass for bio-oil production. Pyrolysis consists of heating the material in the

absence of oxygen (combustion) at temperatures between 400°C and 1000°C, resulting in thermal degradation (Brassard, Godbout, and Raghavan 2017; Dhyani and Bhaskar 2018). These biomasses are usually derived from plant origin, such as rice husks, switchgrass, and pine sawdust, composed of cellulose, hemicellulose, and lignin, the main components of plant cells (X. Chen, Li, et al. 2019). Therefore, the bio-oil generated from its thermal degradation contains a significant portion of oxygenated compounds that increase its acidity, viscosity, reduce its calorific value and make the bio-oil unstable and reactive, reducing storage time (Sharifzadeh et al. 2019; X. Chen, Chen, et al. 2019; Pinheiro Pires et al. 2019). Thus bio-oils require further processing and upgrading to be stored, sold, and commercialized (Sharifzadeh et al. 2019; X. Chen, Che, et al. 2019; Bridgwater 2012). In scenarios where the final application for bio-oil is used as a fuel, hydrodeoxygenation processing is usually utilized to remove oxygen and saturate the liquid products (Pourzolfaghar et al. 2018a; Gollakota et al. 2016). Catalytic cracking is sought to increase the quality of the bio-oil by reducing the oxygen content and, therefore, acidity and instability, as well as improving the selectivity of liquid products (C.A. Mullen et al. 2018; Baloch et al. 2018b; Gollakota et al. 2016; Shamsul, Kamarudin, and Rahman 2017). The resulting bio-oil also requires less intensive hydrodeoxygenation treatment (Charles A. Mullen and Boateng 2019), and can potentially be co-processed with oil fractions in the existing refinery infrastructure if an oxygen content of less than 7% is achieved (French, Stunkel, and Baldwin 2011). Successful co-processing would substantially reduce capital investment costs related to developing exclusive biorefineries (Pinheiro Pires et al. 2019).

Among the forms of bio-oil enhancement is catalytic fast pyrolysis, where catalytic upgrade of the hot pyrolysis vapors is performed directly in the pyrolysis unit in both *in-situ* (one-pot) and *ex-situ* (decoupling of pyrolysis and catalysis reactions) process configurations (Iisa et al. 2016; Nolte and Shanks 2017; Saraeian, Nolte, and Shanks 2019; Yildiz et al. 2016). Catalytic fast pyrolysis has been conducted with the use of solid acids such as zeolites, which can be modified with the addition of metals such as Ga, Zn, Co, Cu, Mo, Mn, Fe and Ni, alumina, as well as metal oxides such as ZnO, MgO, Fe₂O₃, TiO₂, reducible metal oxides MoO₃, WO₃, and others (Gollakota et al. 2016; O.D. Mante et al. 2018; Saraeian, Nolte, and Shanks 2019). Among the most used catalysts in catalytic pyrolysis is zeolite HZSM-5, a structured aluminosilicate that has Brønsted-Lowry acid sites and the pore size suitable for the production of aromatic hydrocarbons from biomass-derived compounds (Jae et al. 2014b; Hoff et al. 2016).

C.A. Mullen et al. (2018) conducted *in-situ* pyrolysis of eucalyptus chips in a fluidized bed reactor using a bed of ZSM-5 with Si:Al = 30, Si:Al = 80 and Ga-ZSM-5 at 500°C and WHSV 1.8-2.2 /h. For a biomass to catalyst ratio (B:C) of 0 to 1, the bio-oil had an oxygen content for ZSM-5 (30) and Ga-ZSM-5 of 19 wt.% and 18 wt.%, with a bio-oil carbon yield of 7.8% and 4.5% respectively. For B:C of 1 to 2 the results were 29 wt.% and 22 wt.% bio-oil oxygen content and carbon yield of 20.6% and 13.9%, respectively, demonstrating not only the deactivation of the catalysts, but also the compromise between the oxygen content of the bio-oil and the yield of carbon from biomass in bio-oil. Because deoxygenation methods can remove O in the form of CO and CO₂ gases, in addition to H₂O.

Catello et al. (2019) performed the ex-situ pyrolysis of pine sawdust vapors with ZSM-5 at 500°C in a downer reactor. For B:C of 0.25, 21.5% of bio-oil carbon yield was obtained with an oxygen content of 25.5 wt.%, and for B:C of 1, 21% of carbon of bio-oil carbon yield was obtained with an oxygen content of 29.5 wt.%.

lisa et al. (2017c) operated ex-situ catalytic pyrolysis of pine vapors at 500°C and WHSV 1h⁻¹, for B:C of 0.5, a bio-oil yield of 8.1% from biomass, with a carbon content of 87.9 wt.% and 4 wt.% oxygen content was obtained. For B:C of 1.5, a total bio-oil yield of 10.9% from biomass was obtained, with 78.4 wt.% carbon content and 14.2 wt.% oxygen content.

Recent studies have highlighted the advantages of the *ex-situ* configuration. It is enhanced by the greater possibility of control. For example, it is possible to operate the pyrolysis at a temperature that favors a higher bio-oil production and the catalytic chamber at a temperature that facilitates deoxygenation and regeneration (Saraeian, Nolte, and Shanks 2019; Dutta et al. 2015). For fluidized bed pyrolyzers, using catalyst beds incurs in losses by dragging along other bed materials and product biochar. It was shown in previous studies that minerals from biomass, such as potassium and iron, accumulate in the zeolite and lead to permanent deactivation (Charles A. Mullen and Boateng 2013). By removing product char out of the catalytic environment, *ex-situ*, it is possible to slow-down the zeolite catalyst from being poisoned by alkaline metals present in the biomass (Dutta et al. 2015; Saraeian, Nolte, and Shanks 2019).

This work performed the ex-situ catalytic pyrolysis of switchgrass in a fixed bed of HZSM-5 (Si:Al = 30). The pyrolysis vapors were continually generated in a fluidized bed reactor, charcoal was separated via cyclone and hot vapor filter, and the remaining products were directed to the fixed bed of catalyst downstream, varying the B:C ratio over time. A low WHSV of 0.79 h⁻¹ was utilized to guarantee high aromatic selectivity and allow precise catalyst deactivation tracking. Uncondensed gases were utilized as a carrier gas for the fluidized bed reactor and other equipment. Deactivation was observed during the run by continuously monitoring the product gas composition and collecting liquid products periodically. The objective was to monitor bio-oil composition with varying catalyst activity and observe the effects of catalyst deactivation in product yields and gas composition.

7.2 Materials and Methods

7.2.1 Feedstocks

Switchgrass was provided by the McDonnell farm in Pennsylvania. Prior to pyrolysis, loose switchgrass was ground to 1 mm particle size and under using a Willey Mill. An elemental analysis of the feedstock is provided in Tabela 24.

Tabela 24: Elemental composition of switchgrass (wt%)

| | Wet basis | dry basis |
|-------|-----------|-----------|
| water | 10.0 | |
| C | 43.0 | 47.8 |
| H | 5.3 | 5.9 |
| N | 0.44 | 0.49 |
| O* | 38.8 | 43.1 |
| ash | 2.4 | 2.7 |

*- Oxygen content estimated by difference

7.2.2 Experimental Apparatus

The laboratory-scale apparatus used in this study are described elsewhere (Lucas M. Raymundo et al. 2019). The apparatus comprises a fluidized-bed reactor and additional *ex-situ* chamber with various auxiliary equipment, *i.e.*, biomass feeding system, charcoal separation through the cyclone and hot vapor filter, bio-oil condensation through a condenser, electrostatic precipitator and cold trap, and product gas recycling.

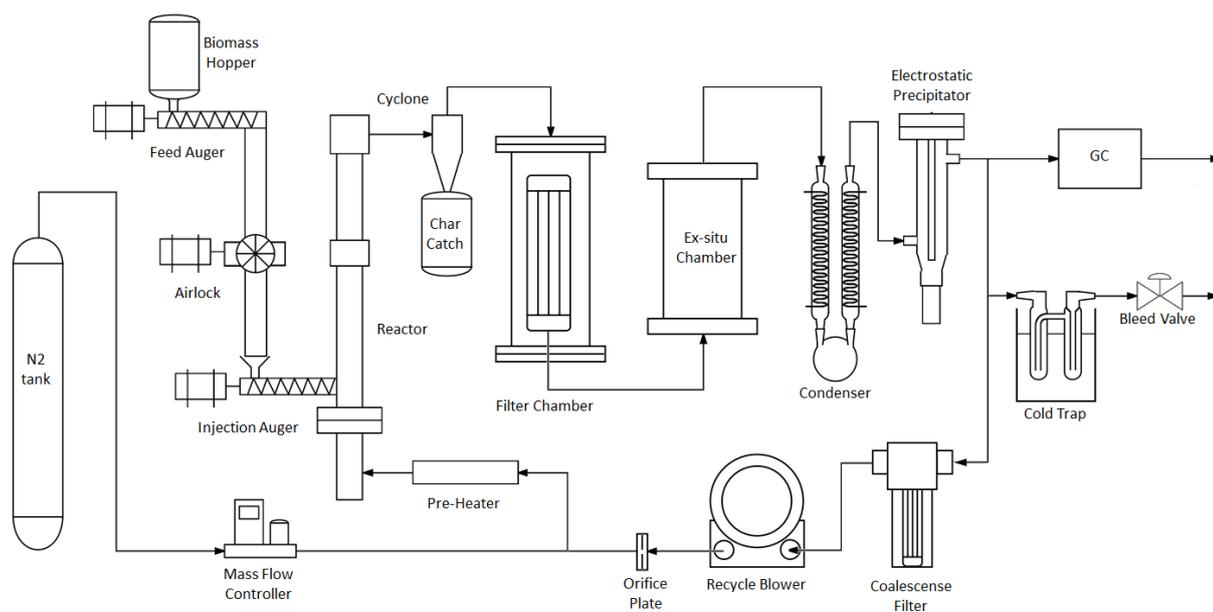


Figura 36: Process diagram of laboratory scale equipment

7.2.3 Experimental method

Before the experiments started, the fluidized bed reactor was loaded with 230 g of sand, equivalent to 150 mm of fixed bed height. The sand particle size was classified using 28 mesh Tyler and 35 mesh Tyler sieves, equivalent to 420 μm to 595 μm , respectively. The 600 mL internal volume *ex-situ* chamber was loaded with 350 g of ZSM-5.

The system was preheated to operational temperatures before feeding. The recycle blower was activated during the preheating process to keep a constant flow through the system. A small amount of nitrogen injection is utilized to purge the air

system and keep it under positive pressure. When the set-point temperatures were reached, the feeder was activated. A biomass (switchgrass) feed rate of 280 g/h was used in the current study. Gas flow into the reactor, recycled pyrolysis gas, is controlled at 6 NL/min during the run. During runs, a nitrogen flow of 0.5 NL/min is kept for reference in the gas composition. The fluidized bed reactor operated at 500 °C, and the *ex-situ* chamber operated at 600 °C.

Product quantification was done after the experiment was over and the equipment was allowed to cool down. Biochar from cyclone char-catch and filter were collected and weighed. Condenser liquid was separated between organic and aqueous fractions using a valve in the bottom of the collection flask. Both phases are weighed in jars. The bio-oil catch in the ESP does not typically phase separate, so it is collected in jars and readily weighed. Unlike ESP, cold trap samples had separate phases and were decanted and weighed in vials. Gaseous product yield was estimated by the difference between the biomass fed into the reactor and the products collected. Coke production is measured as the weight difference between fresh and spent catalyst bed.

Catalyst regeneration was performed inside the *ex-situ* chamber. The chamber containing the coked catalyst was pre-heated to 600 °C to simulate processing conditions. Air and nitrogen were injected at flowrates of 2 NL/min and 8 NL/min, respectively, to limit the oxygen content to approximately 4%. The gas composition was monitored via GC; regeneration was considered complete when no more CO or CO₂ were detected in the outlet.

7.2.4 Product Analysis

Elemental and water content of liquids were carried out using a ThermoEA1112 CHNS/O analyzer and Metrohm Karl Fischer Titrator (in MeOH using Hydranal composite 5 as titrant), respectively. The chemical composition of the liquid samples was analyzed via GC-MS using a Shimadzu GCMS QC-2010. The column utilized was a DB-1701 with 60 m x 0.25 mm x 0.25 µm. The oven temperature was programmed to hold at 45 °C for 4 min, ramp at 3 °C/min to 280 °C, then hold temperature for 20 min. The injector temperature was 250°C; split ratio was set to 30:1. Helium is used as carrier gas at 1 mL/min. Samples were diluted in acetone, resulting in 3±1 wt% solutions, then filtered with a 0.45 µm PTFE filter. For quantification, fluoranthene was used as an internal standard, and response factors of the individual compounds were determined using authentic compounds. Water and ash content of feedstock and chars were determined using a muffle furnace and standard procedures.

7.3 Results and Discussion

Tabela 25 shows the mass yields from biomass of the catalytic fast pyrolysis products. The bio-oil yield was obtained from the collection of liquid products during the run and separation from the aqueous fraction by decanting. The water yield is the sum of water content in bio-oil and aqueous fractions. The yield of water-soluble organic compounds is the total yield of aqueous fraction decreased water in the

fraction. Charcoal was collected from the cyclone and filtered only at the end of the run, therefore is the same for all data points. Coke yield was measured for B/C of 0.4 and B/C of 3.9, the intermediate yields are estimated by an interpolation. The gas yield for each point is the difference between fed biomass and other products, considering a constant feed rate of 280g/h.

Bio-oil yield is between 6 and 7% for the fresh catalyst, with B/C between 0.4 and 1.2. Interestingly there is a 25% drop between 1.6 and 2.4, while water-soluble organic compounds start to increase in yield. Between B/C 2.4 and 3.9, both bio-oil and water-soluble organic yields increase. These yields for B/C of 3.9 are still not close to those of a non-catalytic run with the ex-situ chamber operating at 600°C, shown in the far-right column. The average bio-oil yield for the catalytic run is a third of that obtained without the use of catalyst.

Coke yields are as high as 8.7% from biomass for the fresh catalyst and decrease to roughly a third of the initial yield for B/C of 3.9. With progressing B/C, the yield of water, a main oxygen carrier, also decreases from 34% from biomass to 26%. The latter is still higher than the water yield for a non-catalytic run.

Unlike water and coke, CO and CH₄ increase as B/C increases from 0.4 to 3.9, trending in the opposite direction of non-catalytic results for the range of deactivation that was explored. This result suggests that for higher B/C, there would be an inflection point where CO and CH₄ where the two species start to decrease.

Interestingly, the progression in the range shows decreasing water and coke yields being substituted by increasing yields of gases CO and CH₄, an oxygen carrier and source of carbon loss, respectively. The decrease of water yield and increasing CO yield indicate the shift from dehydration to decarbonylation reactions, and the latter seems to be promoted by the catalyst as well, as CO yield for B/C>0.8 is higher than in non-catalytic runs. Yields of CO₂ and C₂H₄ did not change significantly in the studied range, but seem to be promoted by the zeolite, since they are both higher than those of a non-catalytic run, also suggesting further catalyst deactivation would lead to a decrease in yield for both gases.

Tabela 25: Mass yields of catalytic pyrolysis products in wt% from biomass for progressing biomass to catalyst ratios, gaseous products shown in wt% from biomass

| B/C | 0.4 | 0.8 | 1.2 | 1.6 | 2.4 | 3.1 | 3.9 | Non-catalytic |
|-------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|----------------------|
| bio-oil | 5.9 | 6.1 | 6.8 | 4.4 | 4.6 | 6.0 | 7.1 | 18.7 |
| water soluble organics | 0.6 | 0.7 | 0.7 | 1.3 | 1.4 | 2.2 | 2.7 | 10.7 |
| water | 34.2 | 31.3 | 32.9 | 26.5 | 26.3 | 26.4 | 25.6 | 21.5 |
| char | 13.7 | 13.7 | 13.7 | 13.7 | 13.7 | 13.7 | 13.7 | 12.9 |
| coke | 8.7 | 8.0† | 7.2† | 6.5† | 5.4† | 3.9† | 2.5 | - |
| gas* | 36.8 | 40.2 | 38.6 | 47.6 | 48.6 | 47.7 | 48.4 | 36.2 |
| H ₂ | 0.4 | 0.4 | 0.5 | 0.7 | 0.7 | 0.6 | 0.6 | 0.2 |
| CH ₄ | 1.9 | 2.6 | 2.9 | 4.0 | 4.4 | 4.6 | 4.7 | 2.4 |
| CO | 16.2 | 18.4 | 18.5 | 23.9 | 25.5 | 25.8 | 26.1 | 16.8 |
| CO ₂ | 15.3 | 15.8 | 14.0 | 16.0 | 15.0 | 13.8 | 14.1 | 9.7 |
| C ₂ H ₄ | 2.2 | 2.0 | 1.8 | 2.1 | 2.0 | 2.0 | 1.9 | 1.4 |
| C ₂ H ₆ | 0.6 | 0.8 | 0.8 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 0.6 |
| C ₃ H ₈ | 0.2 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |

*-yield of non-condensable gases is estimated by the difference

†-estimated by interpolation

Tabela 26 presents a calculated carbon balance for pyrolysis products. The aromatics yield was calculated with bio-oil yield and quantified aromatic species in bio-oil via GC-MS. Coke is estimated to be composed solely of carbon. With a fresh catalyst, B/C < 1.2, carbon is present mainly in the form of coke, CO, char, and aromatics. As the catalyst deactivates, coke carbon yields decrease, being substituted mostly by CO and CH₄. The carbon efficiency for aromatics of 11.5% is similar to that obtained by (Iisa et al. 2017c; Jae et al. 2014b) with pine, where similar WHSV and B/C were utilized. Literature suggests that the carbon efficiency of aromatics can be improved and coke yield reduced by finely tuning process parameters temperature, WHSV, and B/C (Jae et al. 2014b) and by tailoring the catalyst for the production of aromatic hydrocarbons (Hoff et al. 2016).

Tabela 26: Carbon yields of catalytic pyrolysis products in% from biomass carbon for progressing biomass to catalyst ratios

| B/C | 0.4 | 0.8 | 1.2 | 1.6 | 2.4 | 3.1 | 3.9 |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| aromatics | 11.6 | 11.5 | 11.5 | 7.5 | 7.1 | 6.9 | 7.7 |
| coke | 20.2 | 18.5 | 16.8 | 15.1 | 12.6 | 9.1 | 5.7 |
| CO | 16.2 | 18.4 | 18.4 | 23.8 | 25.4 | 25.7 | 26.1 |
| CO ₂ | 9.7 | 10.0 | 8.9 | 10.2 | 9.5 | 8.8 | 8.9 |
| CH ₄ | 3.4 | 4.6 | 5.1 | 6.9 | 7.7 | 8.1 | 8.3 |
| C ₂ H ₄ | 4.4 | 4.1 | 3.6 | 4.1 | 4.0 | 3.9 | 3.8 |
| char | 19.2 | 19.2 | 19.2 | 19.2 | 19.2 | 19.2 | 19.2 |
| other | 15.3 | 13.8 | 16.5 | 13.2 | 14.5 | 18.4 | 20.4 |

Figura 37 shows the concentration of aromatic hydrocarbons in bio-oils generated with progressing B/C, quantified via GC-MS. A total quantified aromatic hydrocarbon concentration of 92.3% in mass was obtained for B/C < 0.4, mostly comprised of benzene, toluene, and xylenes (BTX), showing the potential of the zeolite to convert biomass into renewable BTX. The concentration of aromatics is above 50% even for B/C of 3.9, comparable to the concentration obtained by (Iisa et al. 2017c) for B/C = 2.1, the deactivation of the catalyst is possibly slower due to the higher temperature in this work, of 600 °C vs. 500 °C, which reduces coke yield (Jae et al. 2014b). The concentration of aromatic hydrocarbons is also higher than previous results obtained with eucalyptus in-situ (C.A. Mullen et al. 2018) of 20 wt.% aromatics in bio-oil, running at 500 °C, 2.2 h⁻¹ WHSV and B:C < 1. Studies by Jae et al. (2014) and (Ofei D. Mante et al. 2012) also suggest that the presence of pyrolysis gas species can slow down catalyst deactivation by decreasing coke formation.

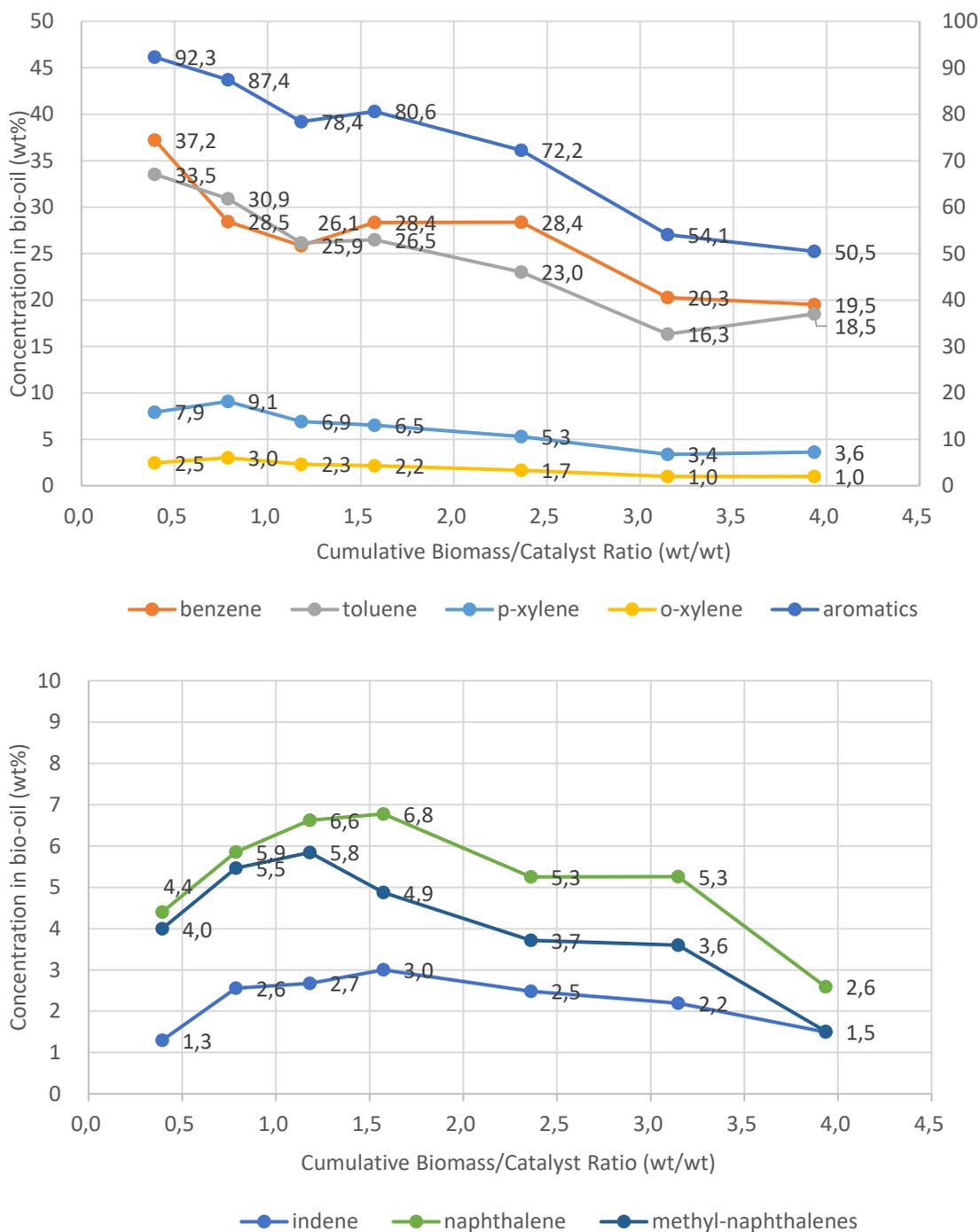


Figura 37: Concentration of Aromatic compounds, Benzene, Toluene, p-Xylene, o-Xylene (A), Indene, Naphthalene, 1-methyl-naphthalene, 2-methyl-naphthalene (B) in bio-oils for progressing biomass to catalyst ratios

Figura 38 shows the concentration of oxygenated compounds in bio-oils generated with progressing B/C, quantified via GC-MS. Initial bio-oil obtained with fresh catalyst contained no measurable amount of water and phenol concentration under 0.1 wt.%. As B/C progresses from 0.4 to 2.4, phenol and water concentrations increase. For B/C = 2.4, furfural and acetic acid are firstly detected, increasing drastically along with phenol and water until B/C = 3.9, when levoglucosan

concentration becomes relevant. Compared to (Iisa et al. 2017c) and previous results (Charles A. Mullen et al. 2018), where levoglucosan is detected at B/C = 1.5 and B/C = 0.5, respectively, it is possible to see the importance of temperature and WHSV in preventing the formation of oxygenated compounds.

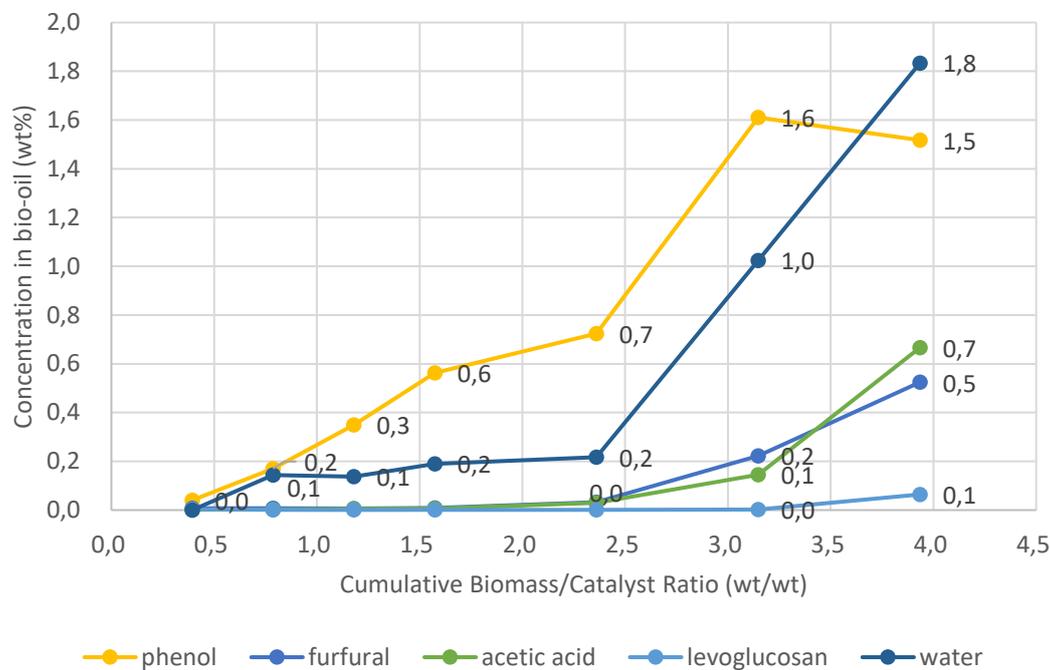


Figura 38: Concentration of oxygenated compounds Phenol, Furfural, Acetic Acid, Levoglucosan and Water in bio-oils

In Figura 39, the concentration of oxygenated compounds in the aqueous phase is displayed and water content. Like in the bio-oil fraction, acetic acid was first present at B/C = 2.4, increasing for higher B/C. On the other hand, levoglucosan was being formed and was detected for B/C of 2.4, earlier than in the bio-oil fraction. Phenol is present in the aqueous fraction for B/C > 0.8 and, unlike acetic acid and levoglucosan, has more affinity to the organic fraction than to the aqueous fraction, since the concentration of phenol in bio-oil is higher than in the aqueous fraction. The concentration of water indicates the presence of water-soluble organic compounds. For B/C < 0.4, water content is over 98%, and the only compounds detected in the aqueous fraction are minimal amounts of phenol and some aromatic hydrocarbons solubilized due to their high concentration in the neighboring oil fraction.

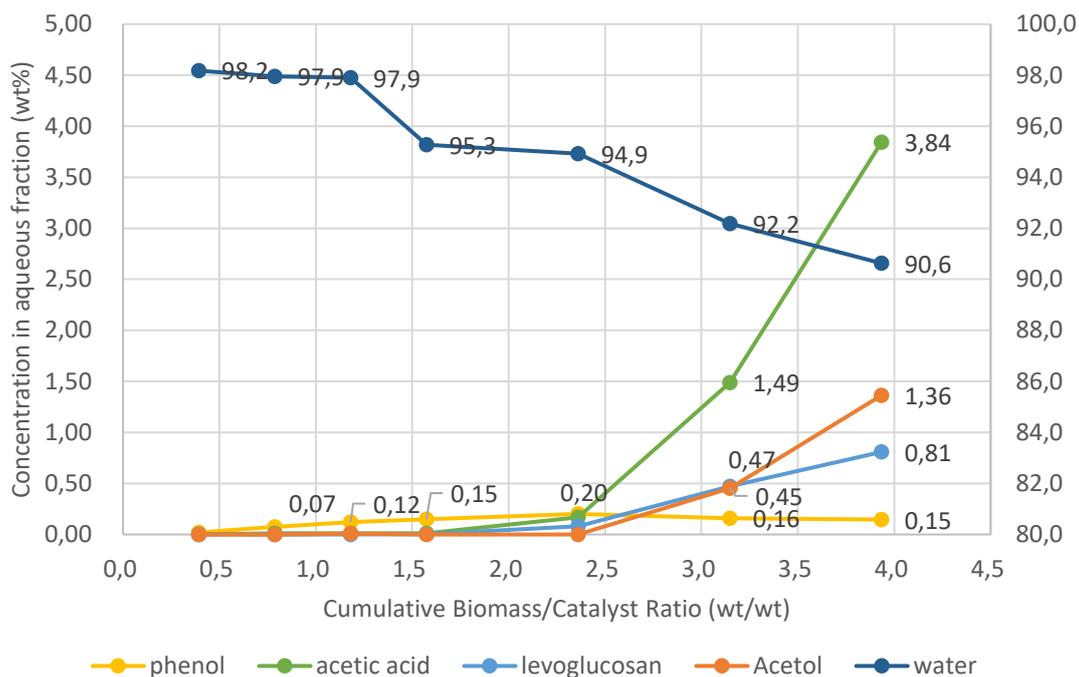


Figura 39: Concentration of oxygenated compounds Phenol, Acetic Acid, Levoglucosan, Acetol, and Water in aqueous fractions

In Figura 40 it can be seen that the generated aqueous fraction has no color for the fresh catalyst, and the bio-oil fraction has a translucent red look. For further deactivation, the aqueous fraction begins to present a yellow and then orange color, indicating the presence of water-soluble compounds. As for the organic fractions, for $B/C = 0.8$, the lighter organic fraction becomes dark, indicating the formation of heavier compounds, possibly PAHCs and pyrolytic lignins. As the catalyst deactivates further, a bottom heavier than water organic phase forms, characteristic of fast pyrolysis oils with heavy oxygenated molecules. The bottom and top organic phases are solubilized if mixed and merged for analysis.



Figura 40: Aspect of catalytic fast pyrolysis liquid samples with reducing catalyst activity, labels are C/B ratio

After an experiment with B/C up to 3.9 such as described previously, the coked catalyst was regenerated for a new shorter run. The idea was to verify the feasibility

of catalyst regeneration in the same chamber where it was utilized and perform experiments with a maximum B/C of 0.4 to obtain bio-oils with high aromatic content. The catalyst was regenerated twice after that for two more runs. Tabela 27 shows the chemical composition measured by GC-MS of the bio-oils obtained with regenerated catalyst. Some variability in product composition, especially for benzene, is observed, but on average, the aromatic content is over 92%. The variability in the composition is thought to be related to temperature gradients in the catalyst bed. No signs of permanent deactivation seem to be present in the first three regeneration cycles.

Tabela 27: Concentration of compounds in bio-oils obtained for C/B = 0.4 with regenerated catalyst

| Compound | Run 1 | Run 2 | Run 3 | Average | Standard Deviation |
|-------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------------|
| Benzene | 19.48 | 31.28 | 27.02 | 25.93 | 5.98 |
| Toluene | 32.43 | 35.56 | 35.20 | 34.40 | 1.71 |
| Ethyl Benzene | 0.61 | 0.41 | 0.51 | 0.51 | 0.10 |
| xylenes | 18.98 | 13.55 | 14.35 | 15.63 | 2.93 |
| Styrene | 1.06 | 0.76 | 0.98 | 0.93 | 0.16 |
| 1,2,4-trimethyl benzene | 1.73 | 1.07 | 1.04 | 1.28 | 0.39 |
| Indene | 3.76 | 2.44 | 2.27 | 2.82 | 0.81 |
| naphthalene | 7.79 | 5.05 | 3.88 | 5.57 | 2.00 |
| methyl-naphthalenes | 7.58 | 5.19 | 3.92 | 5.56 | 1.86 |
| aromatics | 93.41 | 95.31 | 89.17 | 92.63 | 3.14 |
| phenol | 0.21 | 0.31 | 0.21 | 0.24 | 0.06 |
| cresols | 0.15 | 0.14 | 0.06 | 0.12 | 0.05 |
| 2,6-dimethoxyphenol | 0.06 | 0.00 | 0.11 | 0.06 | 0.05 |
| phenols | 0.43 | 0.47 | 0.39 | 0.43 | 0.04 |
| furfural | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Acetic Acid | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Acetol | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| furfuryl alcohol | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| Levogluconan | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

During regeneration, temperatures of up to 950 °C were observed in different probing points and in diverse moments, characterizing a combustion front advancing from the bottom (close to the air inlet) to the top of the reactor. The total regeneration time, for a run of up to B/C = 0.4, with 30 min duration at WHSV of 0.79 h⁻¹, is

approximately 1 h. It is known that, in order to burn coke completely, ZSM-5 needs to be regenerated at temperatures of approximately 700 °C (Yung et al. 2019). On the other hand, temperatures above 800 °C can damage and deactivate the zeolite structure through sintering (Rahman, Liu, and Cai 2018). To achieve a more rapid and thermally homogeneous regeneration, a continuous and agitated regeneration system is suggested, such as the circulating bed of a fluid catalytic cracking unit. In this system, the catalytic reactor and regenerator are separate, both are fluidized, and there is a continuous transfer of catalyst between the two parallel beds. An additional challenge for such a system in the application of CFP for biomass would be the design of a heat exchange system to cool down the regenerated catalyst coming from the combustion bed, operating from 700°C to 800°C, into the catalytic bed, operating from 480°C to 650°C, to prevent the overheating of the former.

7.4 Conclusions

Catalytic fast pyrolysis of switchgrass was performed utilizing HZSM-5 (Si:Al=30) in an *ex-situ* chamber operating at 600 °C and WHSV 0.79 h⁻¹. Biomass was continuously fed in a fluidized bed reactor operating at 500 °C, and the vapors were directed to the catalytic chamber until B/C ratios reached 3.9 wt./wt. Through periodical liquid product sampling and gas product analysis catalyst deactivation and change in activity were observed. For a fresh catalyst, with B/C < 0.4, the bio-oil yield was 6 wt.% from biomass, 11.5% of the carbon was converted into quantified aromatic products in the bio-oil, and 20.2% carbon was converted to coke. Through all the explored B/C ranges, catalytic activity was observed. Initially, dehydration reactions were predominant, followed by decreasing water and coke yields, increasing CO and CH₄ yields, and CO₂ and C₂H₄ yields higher than in non-catalytic scenarios. Aromatic concentration in bio-oils varied from 92% to 50% for B/C < 0.4 and B/C = 3.9, respectively, showing slower deactivation than in other studies where higher WHSV and lower temperatures were used. Three consecutive runs with regenerated catalyst were performed, and no sign of deactivation was observed in this initial probing. The regeneration process in fixed bed is challenged with temperature control and completion time issues. Therefore, an improved system must be designed for the *ex-situ* regeneration of HZSM-5.

Acknowledgments

The authors thank Craig Einfeldt and Thomas Coleman for their technical assistance.

Capítulo 8 – Online Separation of Biomass Fast-Pyrolysis Liquids via Fractional Condensation.

Autores: Lucas M. Raymundo, Charles A. Mullen, Yaseen Elkasabi, Gary D. Strahan, Akwasi A. Boateng, Luciane F. Trierweiler, and Jorge O. Trierweiler

Revista: Energy Fuels 2020, 34, 10, 12616–12625

Data de publicação: 14 de outubro de 2022

<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c02624>

Abstract

Because biomass fast-pyrolysis oils are a complex mixture comprising hundreds of compounds with a wide range of molecular weights, separating these components is challenging. However, because the composition of the mixture generally renders it reactive and unstable, the separation of bio-oil into more stable fractions remains desirable. This work used a packed column to perform fractional condensation of switchgrass fast-pyrolysis vapors generated in a laboratory-scale fluidized bed system operated at 560 g/h. The bio-oil was collected in nine fractions: the column separation system comprised six separation stages and a flask for the collection of bottoms, and the material escaping the column was collected by an electrostatic precipitator and cold trap. The obtained fractions were analyzed via GC–MS and NMR, and a mass balance was performed. Results were compared with a standard three-stage condensing system and batch distillation of the whole oil. The stability of the bio-oil fractions was compared via the formation of solid residue from bio-oil components from the online separation method, fractional distillation of standard bio-oil, and the evaporation of obtained fractions. A direct correlation between the concentration of compounds that are consumed during batch distillation and the amount of residue formed from each fraction was observed.

Capítulo 9 – Conclusão e Sugestões para Trabalhos Futuros

9.1 Conclusões

Foram revisadas as técnicas de pirólise de biomassas e aprimoramento de seus produtos. Nos estudos apresentados sob a forma de artigos, foi verificada a viabilidade técnica de diversas rotas de aprimoramento de bio-óleo diferentes: o craqueamento térmico, craqueamento utilizando biochar como catalisador, co-alimentação de compostos de cálcio, craqueamento catalítico com zeólita e a condensação fracionada em linha de bio-óleo.

As técnicas apresentadas nos capítulos 4 a 7 têm como foco a alteração da composição do bio-óleo, onde foi objetivada principalmente a produção de bio-óleos menos oxigenados, buscando aumento de poder calorífico e estabilidade. Todas as técnicas foram capazes de gerar bio-óleos com menor teor de oxigênio.

No caso do craqueamento puramente térmico, se destaca o sucesso em obter a desoxigenação do bio-óleo com bastante simplicidade, ou seja, sem adição de etapas ou materiais ao processo, além da possibilidade de se controlar a razão de desoxigenação pela manipulação da temperatura. As técnicas de craqueamento com biochar e co-alimentação puderam gerar resultados de desoxigenação intermediárias em menores temperaturas do que o craqueamento puramente térmico, porém às custas de maior complexidade do processo. No caso da co-alimentação a complexidade se dá pela adição de etapas de separação de sólidos e regeneração de correagentes, e no caso do craqueamento com biochar a complexidade reside na adição de um reator catalítico ao processo, ou de algum outro meio de aumentar o contato entre biochar e vapores da pirólise. A tecnologia de craqueamento catalítico se destacou pela sua capacidade de desoxigenação quase completa dos bio-óleos utilizando um catalisador de fácil obtenção.

Em todos os casos, a maior complexidade se traduz em impacto negativo numa avaliação técnico-econômica da rota de processamento, que deve ser compensado pela melhoria dos seus produtos. Neste contexto, a tecnologia com a maior

desoxigenação e melhor compromisso entre esta desoxigenação e o rendimento de bio-óleo foi a pirólise catalítica com ZSM-5, através da qual foram obtidos bio-óleos com teor de oxigênio estimado inferior a 4% em massa, e não foram detectados compostos oxigenados característicos via GC-MS. Teve ainda a vantagem de possuir elevada seletividade de compostos da família BTX. Quando proposta para o cenário do Rio Grande do Sul tem ainda maior atratividade, porque o catalisador pode ser obtido a partir de cinzas de casca de arroz, um material renovável e muito abundante no estado. Em razão destas vantagens e resultados satisfatórios, houve a mudança de foco no último estudo, onde foi trabalho o bio-óleo com teor de oxigênio superior.

Apesar dos bons resultados, é importante evidenciar o desafio da produção economicamente viável de biocombustíveis, cujos valores são da ordem de R\$3,00/L para o etanol, por exemplo, conforme se vê na Figura 41. Nota-se que, apesar do atrativo ambiental da redução de pegada de carbono, o biocombustível no Brasil não tem um valor de mercado alto.

Todas as rotas de desoxigenação de bio-óleo têm perdas significativas de rendimento de bio-óleo, levando à sua conversão em água e gases. Uma produção adicional de gases combustíveis pode ser utilizada para produção de energia elétrica. Apesar disso, em estimativa preliminar, a queima dos gases para geração de energia elétrica gera valor de R\$0,50 a R\$1,50 aproximadamente por quilo de biomassa convertido em gás, ou seja, inferior ao potencial ganho da conversão de biomassa em biocombustível.

| VALORES DOS TRIBUTOS E DO PREÇO DOS COMBUSTÍVEIS - POR LITRO DECRETO Nº 10.634 DE 22 DE FEVEREIRO DE 2021 | | | | | | | |
|--|--------------------------------------|--|---------------------------|--|--|--|----------------------|
| COMBUSTÍVEIS | VALOR MÉDIO NO PRODUTOR / IMPORTADOR | VALOR USADO PARA CÁLCULO DO ICMS (PI/PF) | TRIBUTOS ESTADUAIS (ICMS) | TRIBUTOS FEDERAIS (PIS, PASEP, COFINS, CIDE) | PREÇO COM APLICATIVO (NOME APLICATIVO) | VALOR OU % DO DESCONTO (COM APLICATIVO)** | PREÇO FINAL DO POSTO |
| GASOLINA COMUM | 3,8370 | 6,1796 | 1,5466 | 0,6869 | | 10% limitado à R\$ 100,00 reais, por dia a três abastecimentos no mês. | 6,64 |
| GASOLINA ADITIVADA | 3,8370 | 6,1796 | 1,5466 | 0,6869 | | 10% limitado à R\$ 100,00 reais, por dia a três abastecimentos no mês. | 6,69 |
| Etanol | 3,2740 | 5,8619 | 1,4655 | 0,2418 | | | 5,99 |
| DIESEL S-500 | 4,7620 | 4,8110 | 0,5778 | 0,0000 | | 10% limitado à R\$ 100,00 reais, por dia a três abastecimentos no mês. | 6,36 |
| DIESEL S-10 | 4,8080 | 4,8454 | 0,5819 | 0,0000 | | 10% limitado à R\$ 100,00 reais, por dia a três abastecimentos no mês. | 6,46 |

Figura 41: Tabela indicativa da composição do preço dos combustíveis convencionais em um posto de gasolina na região metropolitana de Porto Alegre (registro de maio de 2022).

A perda de rendimento de bio-óleo e o baixo valor de mercado dos biocombustíveis, portanto, podem dificultar a viabilidade econômica de um processamento via pirólise para biomassas que seja adaptado para a produção de bio-óleo com qualidade de biocombustível. Ainda, a formação de frações aquosas contendo compostos orgânicos, presente no processo, pode levar a custos adicionais

com tratamento de efluentes. Sendo assim, se percebe que uma rota tecnológica de produção de biocombustíveis a partir de pirólise de biomassas deve ser extremamente eficiente e competitiva, ou seja, bem desenvolvida tecnologicamente, com aproveitamento de todos os produtos gerados e com mínima geração de resíduos.

Por causa deste desafio se pensou também na utilização da pirólise rápida convencional e na busca de aplicações de maior valor agregado que contemplem ambos o bio-óleo orgânico e fração aquosa obtidos em maiores rendimentos e ricos em compostos oxigenados. O último estudo experimental, apresentado no capítulo 8, já teve seu foco no refino de bio-óleo não desoxigenado. Apesar dos resultados serem preliminares, um estudo mais aprofundado da técnica pode viabilizar tecnicamente aplicações de maior valor agregado das frações do bio-óleo para uma potencial biorrefinaria de biomassas com produção de bio-óleo.

9.2 Sugestões para trabalhos futuros

Finalmente, é importante destacar que os objetivos específicos 1,2, 3 e 4 propostos para esta tese foram atingidos com sucesso. A revisão da literatura foi focada nos dois primeiros objetivos propostos, enquanto os estudos experimentais foram dedicados ao desenvolvimento das técnicas de pirólise e aprimoramento de bio-óleo, cumprindo os objetivos 3 e 4.

Como objetivo para trabalhos futuros sugere-se a avaliação técnica e econômica das rotas demonstradas e de outras rotas, procurando identificar um nicho para as biorrefinarias de pirólise de biomassas no sul do Brasil. Este objetivo deverá ser trabalhado através de projetos de fomento, orientações e parcerias. Neste momento, entretanto, é possível observar que a caracterização do mercado para os produtos de pirólise ainda exigirá mais estudos experimentais, especialmente com maior foco na avaliação de suas aplicações práticas, *e.g.* testes de queima, formulação de resinas, utilização dos açúcares e aplicações do bio-óleo na agricultura. Após estas validações será possível definir uma faixa de valores de mercado para o bio-óleo e, ou para suas frações, viabilizando uma análise econômica.

BIBLIOGRAFIA

- Aho, A., N. Kumar, A.V. Lashkul, K. Eränen, M. Ziolek, P. Decyk, T. Salmi, B. Holmbom, M. Hupa, and D. Yu. Murzin. 2010. "Catalytic Upgrading of Woody Biomass Derived Pyrolysis Vapours over Iron Modified Zeolites in a Dual-Fluidized Bed Reactor." *Fuel* 89 (8): 1992–2000. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2010.02.009>.
- Almeida, S.R. 2010. "Pirólise Rápida de Casca de Arroz: Estudo de Parâmetros e Caracterização de Produtos." Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS).
- AlMohamadi, Hamad, Sampath Gunukula, William J. DeSisto, and M. Clayton Wheeler. 2018. "Formate-Assisted Pyrolysis of Biomass: An Economic and Modeling Analysis." *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 12 (1): 45–55. <https://doi.org/10.1002/bbb.1827>.
- Alvarez, Jon, Gartzzen Lopez, Maider Amutio, Javier Bilbao, and Martin Olazar. 2014. "Bio-Oil Production from Rice Husk Fast Pyrolysis in a Conical Spouted Bed Reactor." *Fuel* 128 (July): 162–69. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2014.02.074>.
- Ansari, Khursheed B., and Vilas G. Gaikar. 2019. "Investigating Production of Hydrocarbon Rich Bio-Oil from Grassy Biomass Using Vacuum Pyrolysis Coupled with Online Deoxygenation of Volatile Products over Metallic Iron." *Renewable Energy* 130 (January): 305–18. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.06.052>.
- Awasthi, Mukesh Kumar, Meijing Wang, Hongyu Chen, Quan Wang, Junchao Zhao, Xiuna Ren, Dong sheng Li, et al. 2017. "Heterogeneity of Biochar Amendment to Improve the Carbon and Nitrogen Sequestration through Reduce the Greenhouse Gases Emissions during Sewage Sludge Composting." *Bioresource Technology* 224: 428–38. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.11.014>.
- Baloch, Humair Ahmed, Sabzoi Nizamuddin, M. T.H. Siddiqui, Sajid Riaz, Abdul Sattar Jatoi, Deepa K. Dumbre, N. M. Mubarak, M. P. Srinivasan, and G. J. Griffin. 2018a. "Recent Advances in Production and Upgrading of Bio-Oil from Biomass: A Critical Overview." *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.050>.
- Baloch, Humair Ahmed, Sabzoi Nizamuddin, M.T.H. Siddiqui, Sajid Riaz, Abdul Sattar Jatoi, Deepa K. Dumbre, N.M. Mubarak, M.P. Srinivasan, and G.J. Griffin. 2018b. "Recent Advances in Production and Upgrading of Bio-Oil from Biomass: A Critical Overview." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6 (4): 5101–18. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.050>.
- Bardestani, Raoof, and Serge Kaliaguine. 2018. "Steam Activation and Mild Air Oxidation of Vacuum Pyrolysis Biochar." *Biomass and Bioenergy* 108 (January): 101–12. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.10.011>.
- Basu, Prabir. 2010. "Pyrolysis and Torrefaction." In *Biomass Gasification Design Handbook*, 65–96. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-374988->

8.00003-9.

- Boateng, A. A., and D. A. Skeete. 1990. "Incineration of Rice Hull for Use as a Cementitious Material: The Guyana Experience." *Cement and Concrete Research* 20 (5): 795–802. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(90\)90013-N](https://doi.org/10.1016/0008-8846(90)90013-N).
- Boateng, Akwasi A., Daren E. Daugaard, Neil M. Goldberg, and Kevin B. Hicks. 2007. "Bench-Scale Fluidized-Bed Pyrolysis of Switchgrass for Bio-Oil Production." *Industrial and Engineering Chemistry Research* 46 (7): 1891–97. <https://doi.org/10.1021/IE0614529/ASSET/IMAGES/MEDIUM/IE0614529E00002.GIF>.
- Boateng, Akwasi A., Mark A. Schaffer, Charles A. Mullen, and Neil M. Goldberg. 2019. "Mobile Demonstration Unit for Fast- and Catalytic Pyrolysis: The Combustion Reduction Integrated Pyrolysis System (CRIPS)." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 137 (January): 185–94. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2018.11.024>.
- Bonow, Kellen Christine. 2017. "Avaliação Experimental Do Potencial Herbicida Do Bio-Óleo Da Pirólise Rápida Da Casca de Arroz." Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/165652>.
- Brassard, Patrick, Stéphane Godbout, and Vijaya Raghavan. 2017. "Pyrolysis in Auger Reactors for Biochar and Bio-Oil Production: A Review." *Biosystems Engineering*. Academic Press. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2017.06.020>.
- Bridgwater, A.V. 2012. "Review of Fast Pyrolysis of Biomass and Product Upgrading." *Biomass and Bioenergy* 38 (March): 68–94. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2011.01.048>.
- Butler, Eoin, Ger Devlin, Dietrich Meier, and Kevin McDonnell. 2011. "A Review of Recent Laboratory Research and Commercial Developments in Fast Pyrolysis and Upgrading." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.035>.
- Case, Paige A., M. Clayton Wheeler, and William J. DeSisto. 2014a. "Formate Assisted Pyrolysis of Pine Sawdust for In-Situ Oxygen Removal and Stabilization of Bio-Oil." *Bioresource Technology* 173 (December): 177–84. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.075>.
- . 2014b. "Formate Assisted Pyrolysis of Pine Sawdust for In-Situ Oxygen Removal and Stabilization of Bio-Oil." *Bioresource Technology* 173 (December): 177–84. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2014.09.075>.
- Castello, Daniele, Songbo He, M. Pilar Ruiz, Roel J.M. Westerhof, Hero Jan Heeres, Kulathuyier Seshan, and Sascha R.A. Kersten. 2019. "Is It Possible to Increase the Oil Yield of Catalytic Pyrolysis of Biomass? A Study Using Commercially-Available Acid and Basic Catalysts in Ex-Situ and in-Situ Modus." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 137 (January): 77–85. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2018.11.012>.

- Chen, Tianju, Ceng Wu, Ronghou Liu, Wenting Fei, and Shiyu Liu. 2011. "Effect of Hot Vapor Filtration on the Characterization of Bio-Oil from Rice Husks with Fast Pyrolysis in a Fluidized-Bed Reactor." *Bioresource Technology* 102 (10): 6178–85. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2011.02.023>.
- Chen, Wei Hsin, Jianghong Peng, and Xiaotao T. Bi. 2015. "A State-of-the-Art Review of Biomass Torrefaction, Densification and Applications." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.039>.
- Chen, Wei Hsin, Chao Wen Wang, Hwai Chyuan Ong, Pau Loke Show, and Tzu Hsien Hsieh. 2019. "Torrefaction, Pyrolysis and Two-Stage Thermodegradation of Hemicellulose, Cellulose and Lignin." *Fuel* 258 (December). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116168>.
- Chen, Xu, Qingfeng Che, Shujuan Li, Zihao Liu, Haiping Yang, Yingquan Chen, Xianhua Wang, Jingai Shao, and Hanping Chen. 2019. "Recent Developments in Lignocellulosic Biomass Catalytic Fast Pyrolysis: Strategies for the Optimization of Bio-Oil Quality and Yield." *Fuel Processing Technology* 196 (December): 106180. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106180>.
- Chen, Xu, Yingquan Chen, Haiping Yang, Xianhua Wang, Qingfeng Che, Wei Chen, and Hanping Chen. 2019. "Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass: Selective Deoxygenation to Balance the Quality and Yield of Bio-Oil." *Bioresource Technology*, February, 153–58. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.11.008>.
- Chen, Xu, Shujuan Li, Zihao Liu, Yingquan Chen, Haiping Yang, Xianhua Wang, Qingfeng Che, Wei Chen, and Hanping Chen. 2019. "Pyrolysis Characteristics of Lignocellulosic Biomass Components in the Presence of CaO." *Bioresource Technology* 287 (September): 121493. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2019.121493>.
- Chen, Zhiwen, Mingfeng Wang, Enchen Jiang, Donghai Wang, Ke Zhang, Yongzhi Ren, and Yang Jiang. 2018. "Pyrolysis of Torrefied Biomass." *Trends in Biotechnology*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2018.07.005>.
- Cheng, Shouyun, Lin Wei, Xianhui Zhao, and James Julson. 2016. "Application, Deactivation, and Regeneration of Heterogeneous Catalysts in Bio-Oil Upgrading." *Catalysts* 6 (12): 195. <https://doi.org/10.3390/catal6120195>.
- Collard, François Xavier, and Joël Blin. 2014. "A Review on Pyrolysis of Biomass Constituents: Mechanisms and Composition of the Products Obtained from the Conversion of Cellulose, Hemicelluloses and Lignin." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.06.013>.
- "Commercial Plants - PyroWiki." n.d. Accessed January 22, 2020. http://pyrowiki.pyroknown.eu/index.php/Commercial_plants.
- David, Geraldo F., Oselys Rodriguez Justo, Victor Haber Perez, and Manuel Garcia-

- Perez. 2018. "Thermochemical Conversion of Sugarcane Bagasse by Fast Pyrolysis: High Yield of Levoglucosan Production." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 133 (August): 246–53. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.03.004>.
- Dayton, David C., John R. Carpenter, Atish Kataria, Jonathan E. Peters, David Barbee, Ofei D. Mante, and Raghubir Gupta. 2015. "Design and Operation of a Pilot-Scale Catalytic Biomass Pyrolysis Unit." *Green Chemistry* 17 (9): 4680–89. <https://doi.org/10.1039/C5GC01023C>.
- Demiral, Hakan, Ilknur Demiral, Belgin Karabacakoglu, and Fatma Tümsek. 2011. "Production of Activated Carbon from Olive Bagasse by Physical Activation." *Chemical Engineering Research and Design* 89 (2): 206–13. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.05.005>.
- Dhyani, Vaibhav, and Thallada Bhaskar. 2018. "A Comprehensive Review on the Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass." *Renewable Energy* 129 (December): 695–716. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.04.035>.
- Dias, J.M.C.D.S, D.T Souza, M Braga, M.M Onoyama, Miranda C.H.B, and P.F.D Barbosa. 2012. *Produção de Briquetes e Péletes a Partir de Resíduos Agrícolas, Agroindustriais e Florestais*. 1a ed. Brasília, DF, Brazil: Embrapa Agroenergia.
- Dinesh Mohan, * , † , ‡, Charles U. Pittman Jr. † and, and § Philip H. Steele. 2006. "Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A Critical Review." <https://doi.org/10.1021/EF0502397>.
- Dutta, Abhijit, Asad Sahir, Eric Tan, David Humbird, Lesley J Snowden-Swan, Pimphan Meyer, Jeff Ross, Danielle Sexton, Raymond Yap, and John Lukas. 2015. "Process Design and Economics for the Conversion of Lignocellulosic Biomass to Hydrocarbon Fuels: Thermochemical Research Pathways with In Situ and Ex Situ Upgrading of Fast Pyrolysis Vapors." www.pnl.gov.
- Elkasabi, Yaseen, Charles A. Mullen, and Akwasi A. Boateng. 2014. "Distillation and Isolation of Commodity Chemicals from Bio-Oil Made by Tail-Gas Reactive Pyrolysis." *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2 (8): 2042–52. <https://doi.org/10.1021/sc5002879>.
- Elkasabi, Yaseen, Charles A. Mullen, Anna L.M.T. Pighinelli, and Akwasi A. Boateng. 2014. "Hydrodeoxygenation of Fast-Pyrolysis Bio-Oils from Various Feedstocks Using Carbon-Supported Catalysts." *Fuel Processing Technology* 123 (July): 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.01.039>.
- Elliott, Douglas C., Todd R. Hart, Gary G. Neuenschwander, Leslie J. Rotness, Mariefel V. Olarte, Alan H. Zacher, and Yrjö Solantausta. 2012. "Catalytic Hydroprocessing of Fast Pyrolysis Bio-Oil from Pine Sawdust." *Energy & Fuels* 26 (6): 3891–96. <https://doi.org/10.1021/ef3004587>.
- EPE. 2019. "Balanço Energético Nacional 2019."

<http://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2019>.

Erans, María, Vasilije Manovic, and Edward J. Anthony. 2016. "Calcium Looping Sorbents for CO₂ Capture." *Applied Energy* 180 (October): 722–42. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.07.074>.

Espindola, Juliana da Silveira. 2014. "Desenvolvimento de Catalisadores a Base de HZSM-5 Modificada Por Metais Para o Processo de Pirólise Rápida." Universidade Federal do Rio Grande do Sul. <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/105024>.

Fernandez, Yolanda, Ana Arenillas, and J. Angel. 2011. "Microwave Heating Applied to Pyrolysis." In *Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials*. InTech. <https://doi.org/10.5772/13548>.

Ferreira, Suelem Daiane, Ivan Pedro Lazzarotto, Janaína Junges, Christian Manera, Marcelo Godinho, and Eduardo Osório. 2017. "Steam Gasification of Biochar Derived from Elephant Grass Pyrolysis in a Screw Reactor." *Energy Conversion and Management* 153 (December): 163–74. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.10.006>.

French, Richard J., Jim Stunkel, and Robert M. Baldwin. 2011. "Mild Hydrotreating of Bio-Oil: Effect of Reaction Severity and Fate of Oxygenated Species." *Energy & Fuels* 25 (7): 3266–74. <https://doi.org/10.1021/ef200462v>.

Gao, Xiangpeng, and Hongwei Wu. 2011. "Biochar as a Fuel: 4. Emission Behavior and Characteristics of PM₁ and PM₁₀ from the Combustion of Pulverized Biochar in a Drop-Tube Furnace." *Energy & Fuels* 25 (6): 2702–10. <https://doi.org/10.1021/ef200296u>.

Ghotge, Rishabh. 2014. "The Effects of Moisture Content on Digestate-Derived Biochar." Manipal.

Glaser, Bruno, Mike Parr, Christelle Braun, and Goodspeed Kopololo. 2009. "Biochar Is Carbon Negative." *Nature Geoscience*. <https://doi.org/10.1038/ngeo395>.

Gollakota, Anjani R.K., Madhurima Reddy, Malladi D. Subramanyam, and Nanda Kishore. 2016. "A Review on the Upgradation Techniques of Pyrolysis Oil." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 58 (May): 1543–68. <https://doi.org/10.1016/j.RSER.2015.12.180>.

Gonçalves, Gilberto da Cunha, Nehemias Curvelo Pereira, and Márcia Teresinha Veit. 2016. "Production of Bio-Oil and Activated Carbon from Sugarcane Bagasse and Molasses." *Biomass and Bioenergy* 85 (February): 178–86. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.12.013>.

Griffin, Michael B., Kristiina Iisa, Huamin Wang, Abhijit Dutta, Kellene A. Orton, Richard J. French, Daniel M. Santosa, et al. 2018. "Driving towards Cost-Competitive Biofuels through Catalytic Fast Pyrolysis by Rethinking Catalyst Selection and

- Reactor Configuration." *Energy and Environmental Science* 11 (10): 2904–18. <https://doi.org/10.1039/c8ee01872c>.
- Guedes, Raquel Escrivani, Aderval S. Luna, and Alexandre Rodrigues Torres. 2018. "Operating Parameters for Bio-Oil Production in Biomass Pyrolysis: A Review." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.11.019>.
- GUO, Xiujuan, Shurong WANG, Qi WANG, Zuogang GUO, and Zhongyang LUO. 2011. "Properties of Bio-Oil from Fast Pyrolysis of Rice Husk." *Chinese Journal of Chemical Engineering* 19 (1): 116–21. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(09\)60186-5](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(09)60186-5).
- Heidenreich, Steffen. 2013. "Hot Gas Filtration – A Review." *Fuel* 104 (February): 83–94. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2012.07.059>.
- Heo, Hyeon Su, Hyun Ju Park, Jong-In Dong, Sung Hoon Park, Seungdo Kim, Dong Jin Suh, Young-Woong Suh, Seung-Soo Kim, and Young-Kwon Park. 2010. "Fast Pyrolysis of Rice Husk under Different Reaction Conditions." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 16 (1): 27–31. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2010.01.026>.
- Hoff, Thomas C., David W. Gardner, Rajeeva Thilakaratne, Kaige Wang, Thomas W. Hansen, Robert C. Brown, and Jean-Philippe Tessonier. 2016. "Tailoring ZSM-5 Zeolites for the Fast Pyrolysis of Biomass to Aromatic Hydrocarbons." *ChemSusChem* 9 (12): 1473–82. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600186>.
- Horne, Patrick A., and Paul T. Williams. 1996. "Upgrading of Biomass-Derived Pyrolytic Vapours over Zeolite ZSM-5 Catalyst: Effect of Catalyst Dilution on Product Yields." *Fuel* 75 (9): 1043–50. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(96\)00082-8](https://doi.org/10.1016/0016-2361(96)00082-8).
- Hsu, Chen-Pei, An-Ni Huang, and Hsiu-Po Kuo. 2015. "Analysis of the Rice Husk Pyrolysis Products from a Fluidized Bed Reactor." *Procedia Engineering* 102 (January): 1183–86. <https://doi.org/10.1016/J.PROENG.2015.01.244>.
- lisa, Kristiina, Richard J. French, Kellene A. Orton, Abhijit Dutta, and Joshua A. Schaidle. 2017a. "Production of Low-Oxygen Bio-Oil via Ex Situ Catalytic Fast Pyrolysis and Hydrotreating." *Fuel* 207 (November): 413–22. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.06.098>.
- . 2017b. "Production of Low-Oxygen Bio-Oil via Ex Situ Catalytic Fast Pyrolysis and Hydrotreating." *Fuel* 207 (November): 413–22. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2017.06.098>.
- . 2017c. "Production of Low-Oxygen Bio-Oil via Ex Situ Catalytic Fast Pyrolysis and Hydrotreating." *Fuel* 207 (November): 413–22. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2017.06.098>.
- lisa, Kristiina, Richard J. French, Kellene A. Orton, Matthew M. Yung, David K. Johnson,

- Jeroen ten Dam, Michael J. Watson, and Mark R. Nimlos. 2016. "In Situ and Ex Situ Catalytic Pyrolysis of Pine in a Bench-Scale Fluidized Bed Reactor System." *Energy & Fuels* 30 (3): 2144–57. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02165>.
- Iliopoulou, E. F., S. Stefanidis, K. Kalogiannis, A. C. Psarras, A. Delimitis, K. S. Triantafyllidis, and A. A. Lappas. 2014a. "Pilot-Scale Validation of Co-ZSM-5 Catalyst Performance in the Catalytic Upgrading of Biomass Pyrolysis Vapours." *Green Chem.* 16 (2): 662–74. <https://doi.org/10.1039/C3GC41575A>.
- . 2014b. "Pilot-Scale Validation of Co-ZSM-5 Catalyst Performance in the Catalytic Upgrading of Biomass Pyrolysis Vapours." *Green Chem.* 16 (2): 662–74. <https://doi.org/10.1039/C3GC41575A>.
- Jae, Jungho, Robert Coolman, T.J. Mountziaris, and George W. Huber. 2014a. "Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass in a Process Development Unit with Continual Catalyst Addition and Removal." *Chemical Engineering Science* 108 (April): 33–46. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2013.12.023>.
- . 2014b. "Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass in a Process Development Unit with Continual Catalyst Addition and Removal." *Chemical Engineering Science* 108 (April): 33–46. <https://doi.org/10.1016/J.CES.2013.12.023>.
- Jäger, Nils, Roberto Conti, Johannes Neumann, Andreas Apfelbacher, Robert Daschner, Samir Binder, and Andreas Hornung. 2016. "Thermo-Catalytic Reforming of Woody Biomass." *Energy & Fuels* 30 (10): 7923–29. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00911>.
- Jeong, Kwang-Hwa, Dong-Ho Choi, Dong-Jun Lee, Jung Kon Kim, Hana Kim, Yong Sik Ok, and Eilhann E. Kwon. 2018. "CO₂-Looping in Pyrolysis of Horse Manure Using CaCO₃." *Journal of Cleaner Production* 174 (February): 616–24. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2017.11.022>.
- Ji-lu, Zheng. 2007. "Bio-Oil from Fast Pyrolysis of Rice Husk: Yields and Related Properties and Improvement of the Pyrolysis System." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 80 (1): 30–35. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2006.12.030>.
- Lappas, A. A., M. C. Samolada, D. K. Iatridis, S. S. Voutetakis, and I. A. Vasalos. 2002a. "Biomass Pyrolysis in a Circulating Fluid Bed Reactor for the Production of Fuels and Chemicals." *Fuel* 81 (16): 2087–95. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00195-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00195-3).
- Lappas, A.A, M.C Samolada, D.K Iatridis, S.S Voutetakis, and I.A Vasalos. 2002b. "Biomass Pyrolysis in a Circulating Fluid Bed Reactor for the Production of Fuels and Chemicals." *Fuel* 81 (16): 2087–95. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00195-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00195-3).
- Lee, Jechan, Ki Hyun Kim, and Eilhann E. Kwon. 2017. "Biochar as a Catalyst."

- Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.002>.
- Leng, Lijian, Hui Li, Xingzhong Yuan, Wenguang Zhou, and Huajun Huang. 2018a. "Bio-Oil Upgrading by Emulsification/Microemulsification: A Review." <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.07.117>.
- . 2018b. "Bio-Oil Upgrading by Emulsification/Microemulsification: A Review." *Energy*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.07.117>.
- Lewandowski, Witold M., Katarzyna Januszewicz, and Wojciech Kosakowski. 2019. "Efficiency and Proportions of Waste Tyre Pyrolysis Products Depending on the Reactor Type—A Review." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.03.018>.
- Li, Hongbo, Xiaoling Dong, Evandro B. da Silva, Letuzia M. de Oliveira, Yanshan Chen, and Lena Q. Ma. 2017. "Mechanisms of Metal Sorption by Biochars: Biochar Characteristics and Modifications." *Chemosphere*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.072>.
- Li, Yueh Heng, Hsien Tsung Lin, Kai Lin Xiao, and Janusz Lasek. 2018. "Combustion Behavior of Coal Pellets Blended with Miscanthus Biochar." *Energy* 163 (November): 180–90. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.08.117>.
- Lu, Junxiang, Shujun Guo, Yan Fu, and Jie Chang. 2017. "Catalytic Upgrading of Bio-Oil by Simultaneous Esterification and Alkylation with Azeotropic Water Removal." *Fuel Processing Technology* 161 (June): 193–98. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2016.10.020>.
- Lujaji, Frank C., Akwasi A. Boateng, Mark A. Schaffer, Charles A. Mullen, Iddi S. N. Mkilaha, and Peter L. Mtui. 2016. "Pyrolysis Oil Combustion in a Horizontal Box Furnace with an Externally Mixed Nozzle." *Energy & Fuels* 30 (5): 4126–36. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00318>.
- Luna, Mark Daniel G. de, Louie Angelo D. Cruz, Wei-Hsin Chen, Bo-Jhih Lin, and Tzu-Hsien Hsieh. 2017. "Improving the Stability of Diesel Emulsions with High Pyrolysis Bio-Oil Content by Alcohol Co-Surfactants and High Shear Mixing Strategies." *Energy* 141 (December): 1416–28. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.11.055>.
- Mante, O.D., D.C. Dayton, J.R. Carpenter, K. Wang, and J.E. Peters. 2018. "Pilot-Scale Catalytic Fast Pyrolysis of Loblolly Pine over γ -Al₂O₃ Catalyst." *Fuel* 214 (February): 569–79. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2017.11.073>.
- Mante, Ofei D., F. A. Agblevor, S. T. Oyama, and R. McClung. 2012. "The Influence of Recycling Non-Condensable Gases in the Fractional Catalytic Pyrolysis of Biomass." *Bioresource Technology* 111 (May): 482–90. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.015>.

- Marculescu, Cosmin, Victor Cenușă, and Florin Alexe. 2016. "Analysis of Biomass and Waste Gasification Lean Syngases Combustion for Power Generation Using Spark Ignition Engines." *Waste Management* 47 (January): 133–40. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.06.043>.
- Marker, Terry L., Larry G. Felix, Martin B. Linck, and Michael J. Roberts. 2012a. "Integrated Hydrolysis and Hydroconversion (IH 2) for the Direct Production of Gasoline and Diesel Fuels or Blending Components from Biomass, Part 1: Proof of Principle Testing." *Environmental Progress and Sustainable Energy* 31 (2): 191–99. <https://doi.org/10.1002/ep.10629>.
- . 2012b. "Integrated Hydrolysis and Hydroconversion (IH2) for the Direct Production of Gasoline and Diesel Fuels or Blending Components from Biomass, Part 1: Proof of Principle Testing." *Environmental Progress & Sustainable Energy* 31 (2): 191–99. <https://doi.org/10.1002/ep.10629>.
- Marker, Terry L., Larry G. Felix, Martin B. Linck, Michael J. Roberts, Pedro Ortiz-Toral, and Jim Wangerow. 2014a. "Integrated Hydrolysis and Hydroconversion (IH 2^o) for the Direct Production of Gasoline and Diesel Fuels or Blending Components from Biomass, Part 2: Continuous Testing." *Environmental Progress & Sustainable Energy* 33 (3): 762–68. <https://doi.org/10.1002/ep.11906>.
- . 2014b. "Integrated Hydrolysis and Hydroconversion (IH 2^o) for the Direct Production of Gasoline and Diesel Fuels or Blending Components from Biomass, Part 2: Continuous Testing." *Environmental Progress & Sustainable Energy* 33 (3): 762–68. <https://doi.org/10.1002/ep.11906>.
- Matovic, Darko. 2011. "Biochar as a Viable Carbon Sequestration Option: Global and Canadian Perspective." <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.09.031>.
- Mei, Yuanfei, Meiyun Chai, Chenjie Shen, Biaobiao Liu, and Ronghou Liu. 2019. "Effect of Methanol Addition on Properties and Aging Reaction Mechanism of Bio-Oil during Storage." *Fuel* 244 (May): 499–507. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.012>.
- Mendes, Fábio L., Vitor Loureiro Ximenes, Marlon B.B. de Almeida, Debora A. Azevedo, Nathalia S. Tessarolo, and Andrea de Rezende Pinho. 2016. "Catalytic Pyrolysis of Sugarcane Bagasse and Pinewood in a Pilot Scale Unit." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 122 (November): 395–404. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2016.08.001>.
- Mihalcik, David J., Akwasi A. Boateng, Charles A. Mullen, and Neil M. Goldberg. 2011. "Packed-Bed Catalytic Cracking of Oak-Derived Pyrolytic Vapors." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50 (23): 13304–12. <https://doi.org/10.1021/ie201831e>.
- Milina, Maria, Sharon Mitchell, and Javier Pérez-Ramírez. 2014. "Prospectives for Bio-Oil Upgrading via Esterification over Zeolite Catalysts." *Catalysis Today* 235 (October): 176–83. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2014.02.047>.

- Mortensen, P. M., J. D. Grunwaldt, P. A. Jensen, K. G. Knudsen, and A. D. Jensen. 2011. "A Review of Catalytic Upgrading of Bio-Oil to Engine Fuels." *Applied Catalysis A: General*. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.08.046>.
- Mullen, C.A., P.C. Tarves, L.M. Raymundo, E.L. Schultz, A.A. Boateng, and J.O. Trierweiler. 2018. "Fluidized Bed Catalytic Pyrolysis of Eucalyptus over HZSM-5: Effect of Acid Density and Gallium Modification on Catalyst Deactivation." *Energy and Fuels* 32 (2). <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02786>.
- Mullen, Charles A., and Akwasi A. Boateng. 2013. "Accumulation of Inorganic Impurities on HZSM-5 Zeolites during Catalytic Fast Pyrolysis of Switchgrass." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52 (48): 17156–61. <https://doi.org/10.1021/ie4030209>.
- . 2019. "Mild Hydrotreating of Bio-Oils with Varying Oxygen Content Produced via Catalytic Fast Pyrolysis." *Fuel* 245 (June): 360–67. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.027>.
- Mullen, Charles A., Akwasi A. Boateng, and Neil M. Goldberg. 2013. "Production of Deoxygenated Biomass Fast Pyrolysis Oils via Product Gas Recycling." *Energy & Fuels* 27 (7): 3867–74. <https://doi.org/10.1021/ef400739u>.
- Mullen, Charles A., Akwasi A. Boateng, David J. Mihalcik, and Neil M. Goldberg. 2011. "Catalytic Fast Pyrolysis of White Oak Wood in a Bubbling Fluidized Bed." *Energy & Fuels* 25 (11): 5444–51. <https://doi.org/10.1021/ef201286z>.
- Mullen, Charles A., Christina Dorado, and Akwasi A. Boateng. 2018. "Catalytic Co-Pyrolysis of Switchgrass and Polyethylene over HZSM-5: Catalyst Deactivation and Coke Formation." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 129 (January): 195–203. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.11.012>.
- Mullen, Charles A., Gary D. Strahan, and Akwasi A. Boateng. 2009. "Characterization of Various Fast-Pyrolysis Bio-Oils by NMR Spectroscopy[†]." *Energy & Fuels* 23 (5): 2707–18. <https://doi.org/10.1021/ef801048b>.
- Mullen, Charles A., Paul C. Tarves, Lucas M. Raymundo, Emerson L. Schultz, Akwasi A. Boateng, and Jorge O. Trierweiler. 2018. "Fluidized Bed Catalytic Pyrolysis of Eucalyptus over HZSM-5: Effect of Acid Density and Gallium Modification on Catalyst Deactivation." *Energy & Fuels* 32 (2): 1771–78. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02786>.
- Murugappan, Karthick, Calvin Mukarakate, Sridhar Budhi, Manish Shetty, Mark R. Nimlos, and Yuriy Román-Leshkov. 2016. "Supported Molybdenum Oxides as Effective Catalysts for the Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass." *Green Chemistry* 18 (20): 5548–57. <https://doi.org/10.1039/c6gc01189f>.
- Neumann, Johannes, Nils Jäger, Andreas Apfelbacher, Robert Daschner, Samir Binder, and Andreas Hornung. 2016. "Upgraded Biofuel from Residue Biomass by Thermo-Catalytic Reforming and Hydrodeoxygenation." *Biomass and Bioenergy*

- 89 (June): 91–97. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2016.03.002>.
- Newalkar, Gautami. 2015a. “High-Pressure Pyrolysis and Gasification of Biomass.” https://www.researchgate.net/publication/329105183_HIGH-PRESSURE_PYROLYSIS_AND_GASIFICATION_OF_BIOMASS.
- . 2015b. “High-Pressure Pyrolysis and Gasification of Biomass,” July. <https://smartech.gatech.edu/handle/1853/53917>.
- Nolte, Michael W., and Brent H. Shanks. 2017. “A Perspective on Catalytic Strategies for Deoxygenation in Biomass Pyrolysis.” *Energy Technology* 5 (1): 7–18. <https://doi.org/10.1002/ente.201600096>.
- Nolte, Michael W., Jing Zhang, and Brent H. Shanks. 2015. “Ex Situ Hydrodeoxygenation in Biomass Pyrolysis Using Molybdenum Oxide and Low Pressure Hydrogen.” *Green Chemistry* 18 (1): 134–38. <https://doi.org/10.1039/c5gc01614b>.
- Oasmaa, Anja, Yrjö Solantausta, Vesa Arpiainen, Eeva Kuoppala, and Kai Sipilä. 2010. “Fast Pyrolysis Bio-Oils from Wood and Agricultural Residues.” *Energy & Fuels* 24 (2): 1380–88. <https://doi.org/10.1021/ef901107f>.
- Olazar, Martin, Roberto Aguado, Javier Bilbao, and Astrid Barona. 2000. “Pyrolysis of Sawdust in a Conical Spouted-Bed Reactor with a HZSM-5 Catalyst.” *AIChE Journal* 46 (5): 1025–33. <https://doi.org/10.1002/aic.690460514>.
- Oliveira, Fernanda R, Anil K Patel, Deb P Jaisi, Sushil Adhikari, Hui Lu, and Samir Kumar Khanal. 2017. “Environmental Application of Biochar: Current Status and Perspectives.” *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.122>.
- Paasikallio, Ville, Konstantinos Kalogiannis, Angelos Lappas, Jani Lehto, and Juha Lehtonen. 2017. “Catalytic Fast Pyrolysis: Influencing Bio-Oil Quality with the Catalyst-to-Biomass Ratio.” *Energy Technology* 5 (1): 94–103. <https://doi.org/10.1002/ente.201600094>.
- Paasikallio, Ville, Christian Lindfors, Eeva Kuoppala, Yrjö Solantausta, Anja Oasmaa, Jani Lehto, and Juha Lehtonen. 2014. “Product Quality and Catalyst Deactivation in a Four Day Catalytic Fast Pyrolysis Production Run.” *Green Chemistry* 16 (7): 3549. <https://doi.org/10.1039/c4gc00571f>.
- Pattiya, Adisak, and Suntorn Suttibak. 2017. “Fast Pyrolysis of Sugarcane Residues in a Fluidised Bed Reactor with a Hot Vapour Filter.” *Journal of the Energy Institute* 90 (1): 110–19. <https://doi.org/10.1016/J.JOEI.2015.10.001>.
- Pecha, Brennan, Pablo Arauzo, and Manuel Garcia-Perez. 2015. “Impact of Combined Acid Washing and Acid Impregnation on the Pyrolysis of Douglas Fir Wood.” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 114 (July): 127–37. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.05.014>.

- Pedroso, Daniel Travieso, Einar Blanco Machin, Nestor Proenza Pérez, Lúcia Bollini Braga, and José Luz Silveira. 2017. "Technical Assessment of the Biomass Integrated Gasification/Gas Turbine Combined Cycle (BIG/GTCC) Incorporation in the Sugarcane Industry." *Renewable Energy* 114: 464–79. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.07.038>.
- Pena, Aline C.C., Lucas Manique Raymundo, Luciane F. Trierweiler, and Mariliz Gutterres. 2023. "Green Carbon Dots Synthesized from *Chlorella Sorokiniana* Microalgae Biochar for Chrome Detection." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 117 (January): 130–39. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2022.09.047>.
- Perejón, Antonio, Luis M. Romeo, Yolanda Lara, Pilar Lisbona, Ana Martínez, and Jose Manuel Valverde. 2016. "The Calcium-Looping Technology for CO₂ Capture: On the Important Roles of Energy Integration and Sorbent Behavior." *Applied Energy* 162 (January): 787–807. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.10.121>.
- Persson, H., T. Han, L. Sandström, W. Xia, P. Evangelopoulos, and W. Yang. 2018. "Fractionation of Liquid Products from Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass by Stepwise Thermal Treatment." *Energy* 154 (July): 346–51. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.04.150>.
- Persson, H., and W. Yang. 2019. "Catalytic Pyrolysis of Demineralized Lignocellulosic Biomass." *Fuel* 252 (September): 200–209. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.087>.
- Pinheiro Pires, Anamaria Paiva, Jesus Arauzo, Isabel Fonts, Marcelo E. Domine, Alberto Fernández Arroyo, Marta Estrella Garcia-Perez, Jorge Montoya, Farid Chejne, Peter Pfromm, and Manuel Garcia-Perez. 2019. "Challenges and Opportunities for Bio-Oil Refining: A Review." *Energy and Fuels*. American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00039>.
- Pollard, A. S., M. R. Rover, and R. C. Brown. 2012. "Characterization of Bio-Oil Recovered as Stage Fractions with Unique Chemical and Physical Properties." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 93: 129–38. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.10.007>.
- Pourzolfaghar, Hamed, Faisal Abnisa, Wan Mohd Ashri Wan Daud, and Mohamed Kheireddine Aroua. 2018a. "Atmospheric Hydrodeoxygenation of Bio-Oil Oxygenated Model Compounds: A Review." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.04.013>.
- . 2018b. "Atmospheric Hydrodeoxygenation of Bio-Oil Oxygenated Model Compounds: A Review." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 133 (August): 117–27. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2018.04.013>.
- Praveen, Ghodke, Vijaya Lakshmi Ch, Anuradda Ganesh, and Sanjay Mahajani. 2015. "Stabilization of Pyrolysis Oil: Comparison of Reactive Distillation and Reactive Chromatography." *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 95 (September): 327–38. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.07.016>.

- Rahman, Md. Maksudur, Ronghou Liu, and Junmeng Cai. 2018. "Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass over Zeolites for High Quality Bio-Oil – A Review." *Fuel Processing Technology* 180 (November): 32–46. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2018.08.002>.
- Raymundo, L.M., C.A. Mullen, G.D. Strahan, A.A. Boateng, and J.O. Trierweiler. 2019. "Deoxygenation of Biomass Pyrolysis Vapors via in Situ and Ex Situ Thermal and Biochar Promoted Upgrading." *Energy and Fuels* 33 (3). <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03281>.
- Raymundo, Lucas M. 2016. "Desenvolvimento de Uma Planta Laboratorial de Pirólise Rápida Em Leito Fluidizado Aplicado à Casca de Arroz ." Universidade Federal do Rio Grande do Sul. <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/148012>.
- Raymundo, Lucas M., Charles A. Mullen, Akwasi A. Boateng, William J. Desisto, and Jorge O. Trierweiler. 2020. "Production of Partially Deoxygenated Pyrolysis Oil from Switchgrass via Ca(OH)₂, CaO, and Ca(COOH)₂Cofeeding." *Energy and Fuels* 34 (10): 12616–25. https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.0C01784/SUPPL_FILE/EF0C01784_S_I_001.PDF.
- Raymundo, Lucas M., Charles A. Mullen, Yaseen Elkasabi, Gary D. Strahan, Akwasi A. Boateng, Luciane F. Trierweiler, and Jorge O. Trierweiler. 2022. "Online Separation of Biomass Fast-Pyrolysis Liquids via Fractional Condensation." *Energy and Fuels*, November. https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.2C02624/SUPPL_FILE/EF2C02624_S_I_001.PDF.
- Raymundo, Lucas M., Charles A. Mullen, Gary D. Strahan, Akwasi A. Boateng, and Jorge O. Trierweiler. 2019. "Deoxygenation of Biomass Pyrolysis Vapors via in Situ and Ex Situ Thermal and Biochar Promoted Upgrading." *Energy & Fuels* 33 (3): 2197–2207. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03281>.
- Ringer, M, V Putsche, and J Scahill. 2006. "Large-Scale Pyrolysis Oil Production: A Technology Assessment and Economic Analysis." <http://www.osti.gov/bridge>.
- Rover, Marjorie R., Patrick A. Johnston, Lysle E. Whitmer, Ryan G. Smith, and Robert C. Brown. 2014. "The Effect of Pyrolysis Temperature on Recovery of Bio-Oil as Distinctive Stage Fractions." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 105: 262–68. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.11.012>.
- Sanchez-Monedero, M. A., M. L. Cayuela, A. Roig, K. Jindo, C. Mondini, and N. Bolan. 2018. "Role of Biochar as an Additive in Organic Waste Composting." *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.193>.
- Saraeian, Alireza, Michael W. Nolte, and Brent H. Shanks. 2019. "Deoxygenation of Biomass Pyrolysis Vapors: Improving Clarity on the Fate of Carbon." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 104 (April): 262–80. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2019.01.037>.

- Sette, Paula, Anabel Fernandez, José Soria, Rosa Rodriguez, Daniela Salvatori, and Germán Mazza. 2020. "Integral Valorization of Fruit Waste from Wine and Cider Industries." *Journal of Cleaner Production* 242 (January). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118486>.
- Shamsul, N.S., S.K. Kamarudin, and N.A. Rahman. 2017. "Conversion of Bio-Oil to Bio Gasoline via Pyrolysis and Hydrothermal: A Review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 80 (December): 538–49. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2017.05.245>.
- Sharifzadeh, Mahdi, Majid Sadeqzadeh, Miao Guo, Tohid N. Borhani, N.V.S.N. Murthy Konda, Marti Cortada Garcia, Lei Wang, Jason Hallett, and Nilay Shah. 2019. "The Multi-Scale Challenges of Biomass Fast Pyrolysis and Bio-Oil Upgrading: Review of the State of Art and Future Research Directions." *Progress in Energy and Combustion Science* 71 (March): 1–80. <https://doi.org/10.1016/J.PECS.2018.10.006>.
- Shen, Dekui, Wei Jin, Jun Hu, Rui Xiao, and Kaihong Luo. 2015. "An Overview on Fast Pyrolysis of the Main Constituents in Lignocellulosic Biomass to Valued-Added Chemicals: Structures, Pathways and Interactions." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 51 (November): 761–74. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2015.06.054>.
- Shim, Taeyong, Jisu Yoo, Changkook Ryu, Yong Kwon Park, and Jinho Jung. 2015. "Effect of Steam Activation of Biochar Produced from a Giant Miscanthus on Copper Sorption and Toxicity." *Bioresource Technology* 197 (December): 85–90. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.08.055>.
- Situmorang, Yohanes Andre, Zhongkai Zhao, Akihiro Yoshida, Abuliti Abudula, and Guoqing Guan. 2020. "Small-Scale Biomass Gasification Systems for Power Generation (<200 kW Class): A Review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109486>.
- SUZUKI, Kunio, Tsuneji SANO, Yoshimichi KIYOZUMI, Hiroyuki HAGIWARA, Shigemitsu SHIN, and Haruo TAKAYA. 1989. "Dealumination of ZSM-5 Zeolites by Steaming." *NIPPON KAGAKU KAISHI* 1989 (11): 1818–23. <https://doi.org/10.1246/nikkashi.1989.1818>.
- Teixeira, Andrew R., Kyle G. Mooney, Jacob S. Kruger, C. Luke Williams, Wieslaw J. Suszynski, Lanny D. Schmidt, David P. Schmidt, and Paul J. Dauenhauer. 2011. "Aerosol Generation by Reactive Boiling Ejection of Molten Cellulose." *Energy & Environmental Science* 4 (10): 4306. <https://doi.org/10.1039/c1ee01876k>.
- Tenenbaum, David J. 2009. "Biochar: Carbon Mitigation from the Ground Up." *Environmental Health Perspectives* 117 (2). <https://doi.org/10.1289/ehp.117-a70>.
- Toloue Farrokh, Najibeh, Hannu Suopajarvi, Olli Mattila, Petri Sulasalmi, and Timo Fabritius. 2020. "Characteristics of Wood-Based Biochars for Pulverized Coal

- Injection." *Fuel* 265 (April): 117017. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117017>.
- Veses, A., M. Aznar, J.M. López, M.S. Callén, R. Murillo, and T. García. 2015. "Production of Upgraded Bio-Oils by Biomass Catalytic Pyrolysis in an Auger Reactor Using Low Cost Materials." *Fuel* 141 (February): 17–22. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2014.10.044>.
- Veses, A., M. Aznar, I. Martínez, J.D. Martínez, J.M. López, M.V. Navarro, M.S. Callén, R. Murillo, and T. García. 2014. "Catalytic Pyrolysis of Wood Biomass in an Auger Reactor Using Calcium-Based Catalysts." *Bioresource Technology* 162 (June): 250–58. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2014.03.146>.
- Veses, A., B. Puértolas, M.S. Callén, and T. García. 2015. "Catalytic Upgrading of Biomass Derived Pyrolysis Vapors over Metal-Loaded ZSM-5 Zeolites: Effect of Different Metal Cations on the Bio-Oil Final Properties." *Microporous and Mesoporous Materials* 209 (June): 189–96. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2015.01.012>.
- Wan, Shaolong, Trung Pham, Sarah Zhang, Lance Lobban, Daniel Resasco, and Richard Mallinson. 2013. "Direct Catalytic Upgrading of Biomass Pyrolysis Vapors by a Dual Function Ru/TiO₂ Catalyst." *AIChE Journal* 59 (7): 2275–85. <https://doi.org/10.1002/aic.14038>.
- Wang, Kaige, David C. Dayton, Jonathan E. Peters, and Ofei D. Mante. 2017. "Reactive Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass to Produce High-Quality Bio-Crude." *Green Chemistry* 19 (14): 3243–51. <https://doi.org/10.1039/c7gc01088e>.
- Wang, Ting, Yuening Li, Dengke Zhi, Yingchao Lin, Kai He, Boyang Liu, and Hongjun Mao. 2019. "Assessment of Combustion and Emission Behavior of Corn Straw Biochar Briquette Fuels under Different Temperatures." *Journal of Environmental Management* 250 (November). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109399>.
- Weber, Kathrin, and Peter Quicker. 2018. "Properties of Biochar." *Fuel*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.054>.
- Wei, Rufei, Shanghuan Feng, Hongming Long, Jiaxin Li, Zhongshun Yuan, Daqiang Cang, and Chunbao (Charles) Xu. 2017. "Coupled Biomass (Lignin) Gasification and Iron Ore Reduction: A Novel Approach for Biomass Conversion and Application." *Energy* 140: 406–14. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.08.080>.
- Welfle, Andrew. 2017. "Balancing Growing Global Bioenergy Resource Demands - Brazil's Biomass Potential and the Availability of Resource for Trade." *Biomass and Bioenergy* 105: 83–95. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.06.011>.
- Wild, P. J. de, H. den Uil, J. H. Reith, J. H.A. Kiel, and H. J. Heeres. 2009. "Biomass Valorisation by Staged Degasification. A New Pyrolysis-Based Thermochemical Conversion Option to Produce Value-Added Chemicals from Lignocellulosic

- Biomass.” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 85 (1–2): 124–33. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.08.008>.
- Williams, Paul T, and Nittaya Nugranad. 2000. “Comparison of Products from the Pyrolysis and Catalytic Pyrolysis of Rice Husks.” *Energy* 25 (6): 493–513. [https://doi.org/10.1016/S0360-5442\(00\)00009-8](https://doi.org/10.1016/S0360-5442(00)00009-8).
- Xiong, Xinni, Iris K.M. Yu, Leichang Cao, Daniel C.W. Tsang, Shicheng Zhang, and Yong Sik Ok. 2017. “A Review of Biochar-Based Catalysts for Chemical Synthesis, Biofuel Production, and Pollution Control.” *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.163>.
- Yildiz, Güray, Marty Pronk, Marko Djokic, Kevin M. van Geem, Frederik Ronsse, Ruben van Duren, and Wolter Prins. 2013. “Validation of a New Set-up for Continuous Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass Coupled with Vapour Phase Upgrading.” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 103 (September): 343–51. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2013.02.001>.
- Yildiz, Güray, Frederik Ronsse, Ruben van Duren, and Wolter Prins. 2016. “Challenges in the Design and Operation of Processes for Catalytic Fast Pyrolysis of Woody Biomass.” *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 57 (May): 1596–1610. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.202>.
- Yung, Matthew M., Anne K. Starace, Michael B. Griffin, Jonathan D. Wells, Ryan E. Patalano, Kylie R. Smith, and Joshua A. Schaidle. 2019. “Restoring ZSM-5 Performance for Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass: Effect of Regeneration Temperature.” *Catalysis Today* 323 (February): 76–85. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.025>.
- Zanatta, Felipe Georg. 2016. “Potencial Econômico e Aplicação Do Bio-Óleo Da Pirólise Rápida de Casca de Arroz Como Pesticida.” Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/197557>.
- Zhang, Qing, Ying Xu, Yuping Li, Tiejun Wang, Qi Zhang, Longlong Ma, Minghong He, and Kai Li. 2015. “Investigation on the Esterification by Using Supercritical Ethanol for Bio-Oil Upgrading.” *Applied Energy* 160 (December): 633–40. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2014.12.063>.
- Zhang, Xinghua, Lungang Chen, Wei Kong, Tiejun Wang, Qi Zhang, Jinxing Long, Ying Xu, and Longlong Ma. 2015. “Upgrading of Bio-Oil to Boiler Fuel by Catalytic Hydrotreatment and Esterification in an Efficient Process.” *Energy* 84 (May): 83–90. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2015.02.035>.
- Zhang, Zhikun, Zongyuan Zhu, Boxiong Shen, and Lina Liu. 2019. “Insights into Biochar and Hydrochar Production and Applications: A Review.” *Energy*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.01.035>.
- Zhou, Guofeng, Peter A. Jensen, Duy M. Le, Niels O. Knudsen, and Anker D. Jensen. 2016a. “Direct Upgrading of Fast Pyrolysis Lignin Vapor over the HZSM-5

Catalyst.” *Green Chemistry* 18 (7): 1965–75.
<https://doi.org/10.1039/C5GC01976A>.

———. 2016b. “Atmospheric Hydrodeoxygenation of Biomass Fast Pyrolysis Vapor by MoO₃.” *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 4 (10): 5432–40.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00757>.

Zhou, Shuai, Manuel Garcia-Perez, Brennan Pecha, Sascha R. A. Kersten, Armando G. McDonald, and Roel J. M. Westerhof. 2013. “Effect of the Fast Pyrolysis Temperature on the Primary and Secondary Products of Lignin.” *Energy & Fuels* 27 (10): 5867–77. <https://doi.org/10.1021/ef4001677>.

Zhou, Shuai, Daniel Mourant, Caroline Lievens, Yi Wang, Chun Zhu Li, and Manuel Garcia-Perez. 2013. “Effect of Sulfuric Acid Concentration on the Yield and Properties of the Bio-Oils Obtained from the Auger and Fast Pyrolysis of Douglas Fir.” *Fuel* 104 (February): 536–46. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.010>.

Zhu, Xi-feng, and Qiang Lu. 2010. “Production of Chemicals from Selective Fast Pyrolysis of Biomass.” In *Biomass*. Sciyo. <https://doi.org/10.5772/9773>.