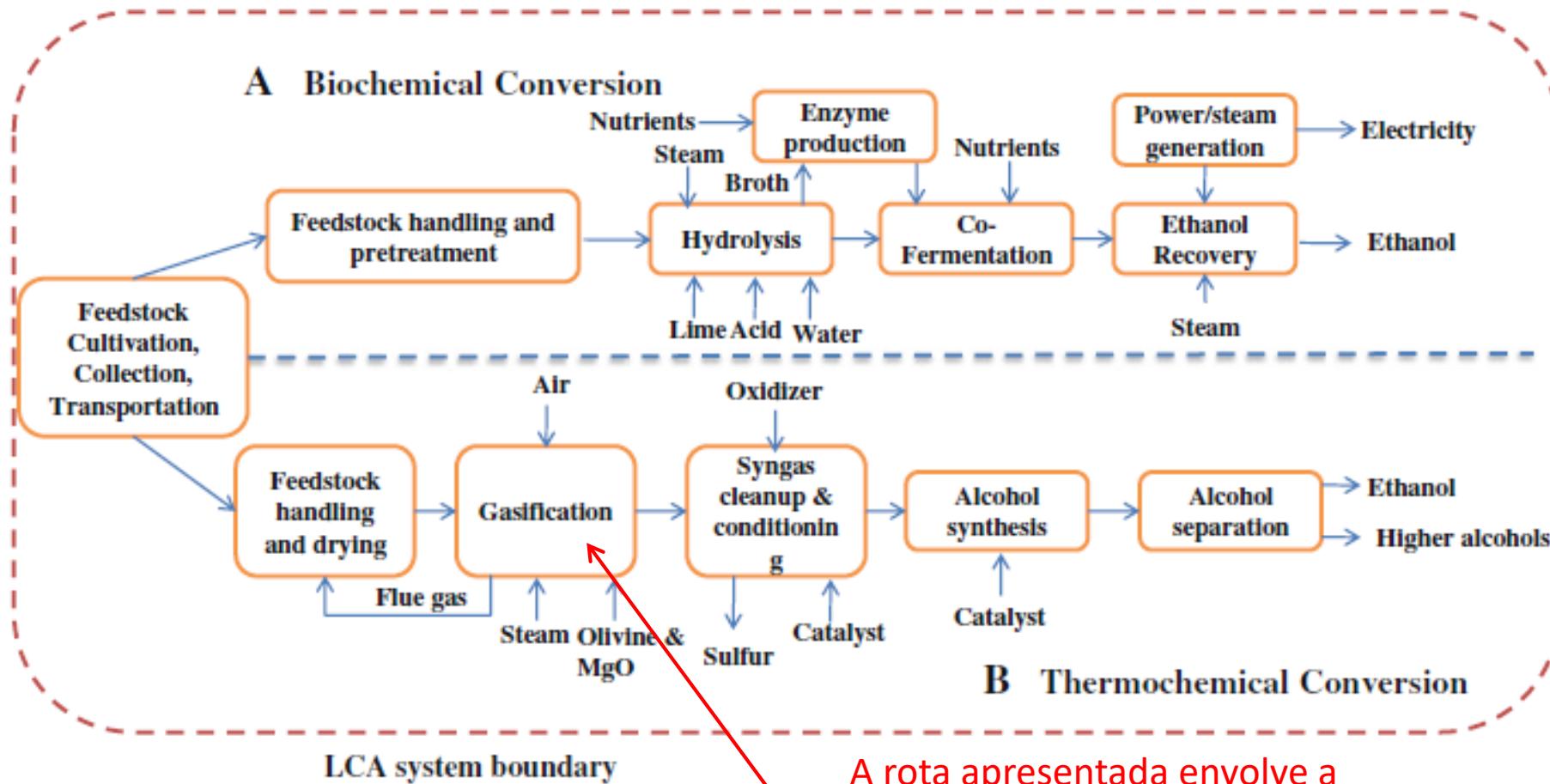
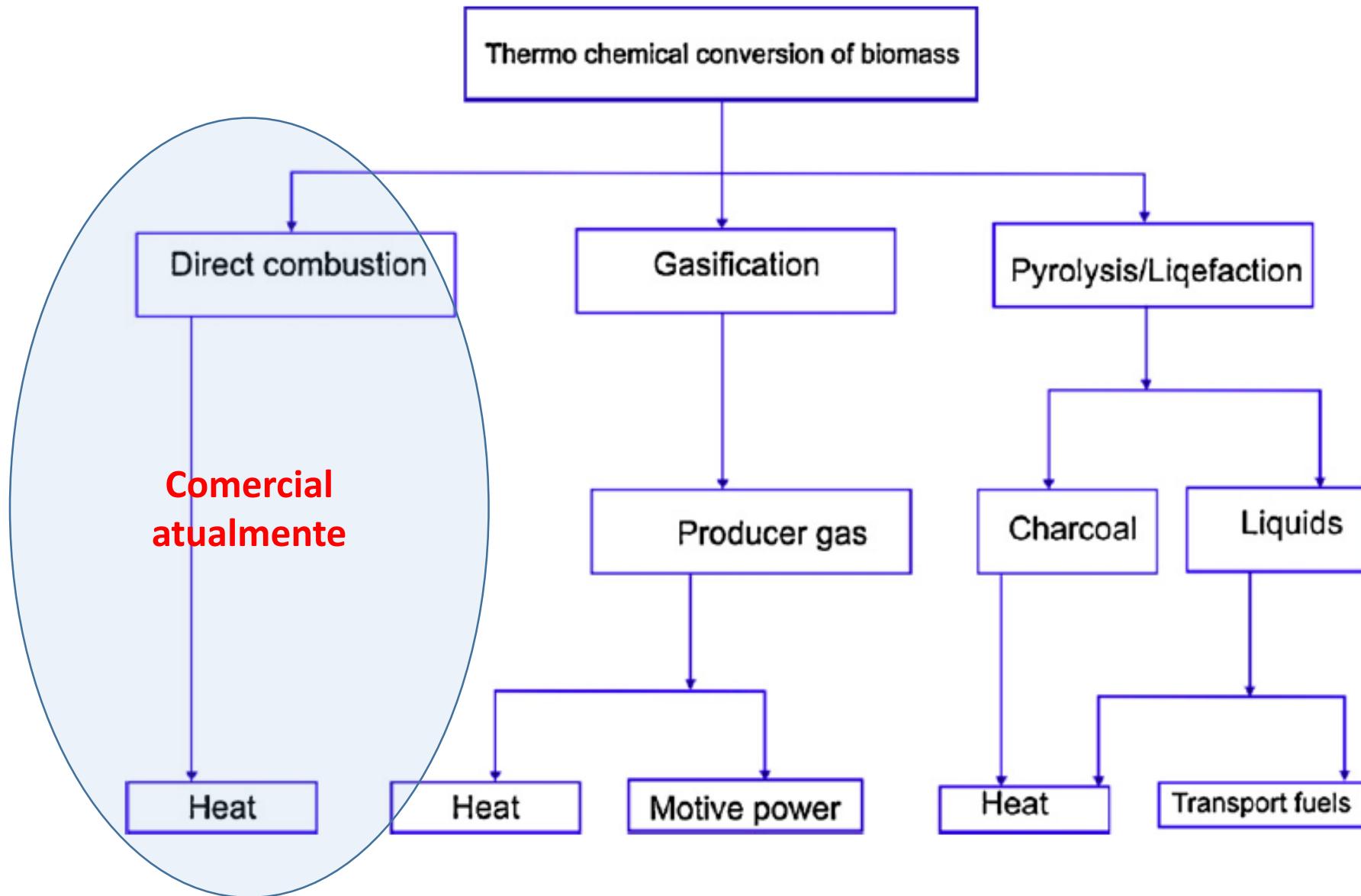


Rotas termoquímicas e bioquímicas comparadas



A rota apresentada envolve a maximização da gaseificação.
Há outras vias possíveis, incluindo bio-óleo e carvão

Rotas termoquímicas possíveis



Combustão (co-geração de energia elétrica) >> tecnologia que se estabeleceu no setor sucro-energético

recapitulando

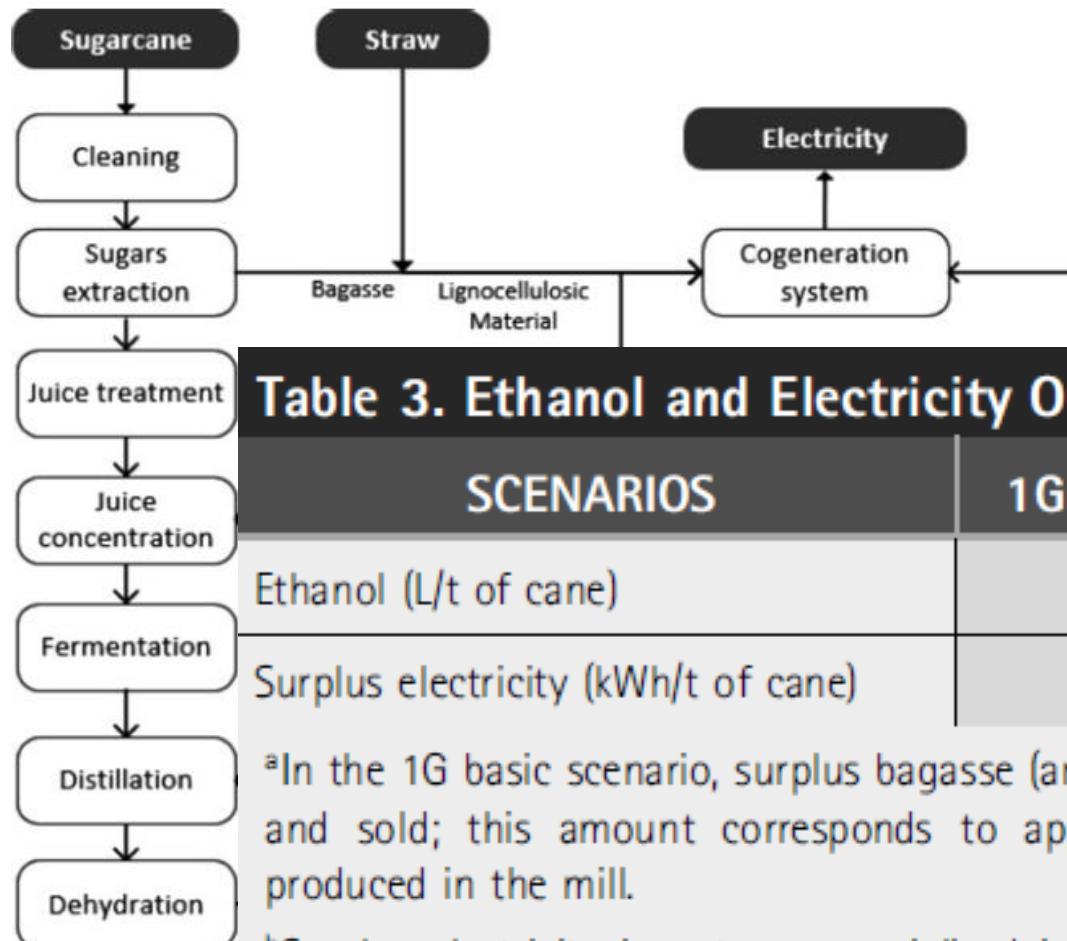


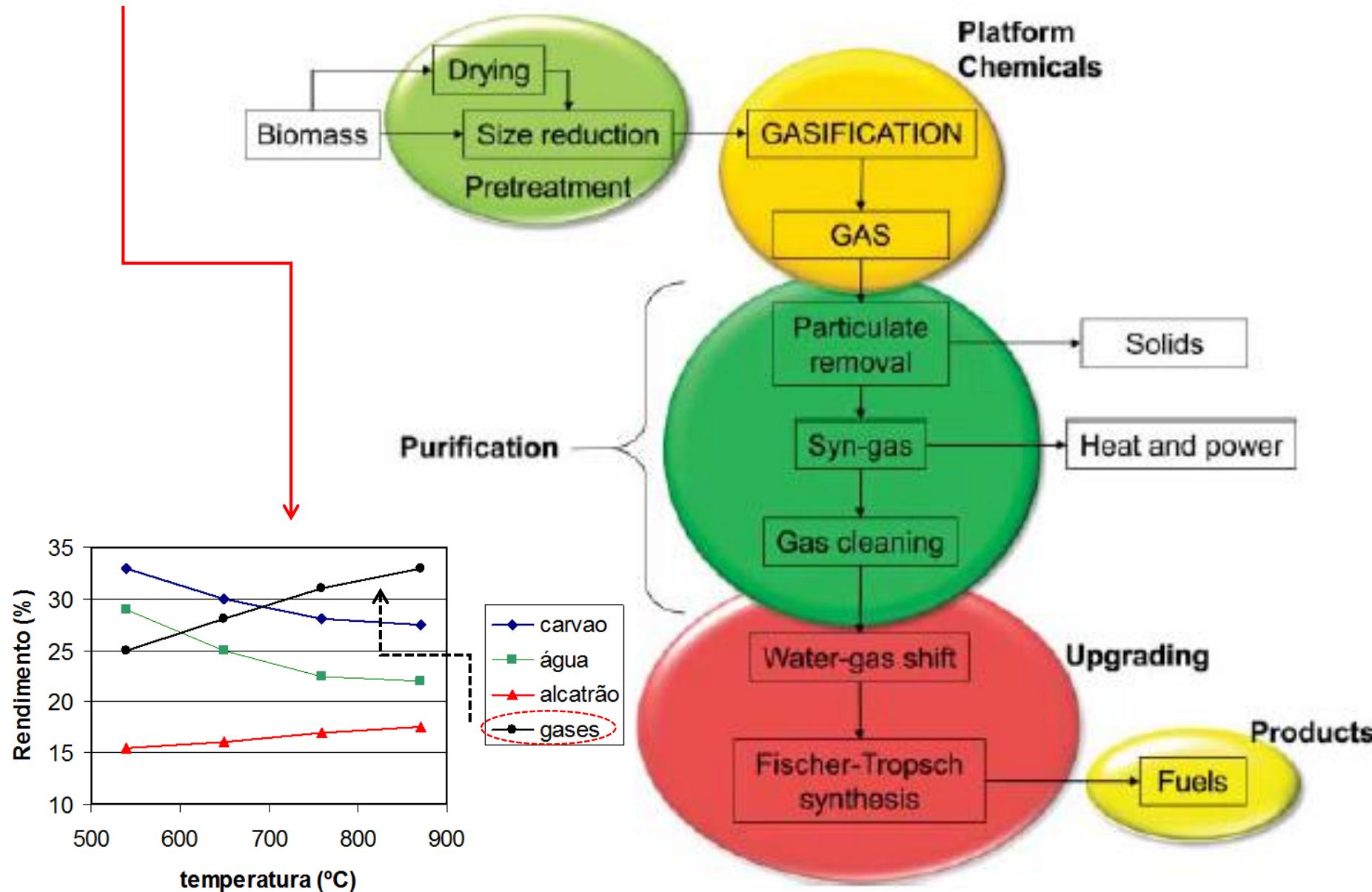
Table 3. Ethanol and Electricity Outputs for 1G Scenarios

SCENARIOS	1G BASIC ^a	1G OPTIMIZED
Ethanol (L/t of cane)	85	85
Surplus electricity (kWh/t of cane)	12 ^b	186

^aIn the 1G basic scenario, surplus bagasse (around 24 kg/t of cane) is generated and sold; this amount corresponds to approximately 10% of the bagasse produced in the mill.

^bSurplus electricity is not commercialized in the 1G basic scenario since this amount would not justify the investment in production and transmission lines.

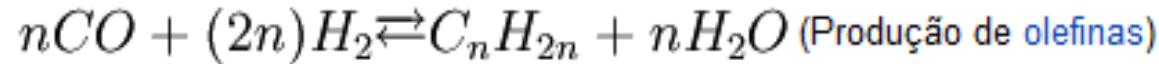
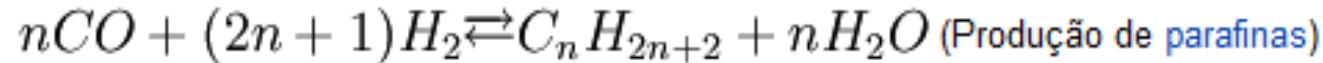
Gaseificação maximizada como rota de conversão termoquímica



Processo de Fischer-Tropsch

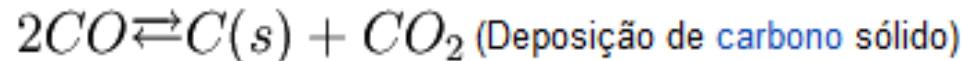
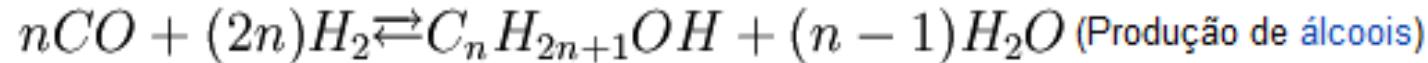
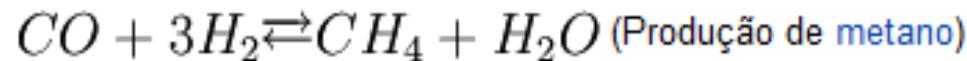
Reações

As reações principais são:



Se trata em ambos os casos de reações muito exotérmicas, ou seja, que liberam uma grande quantidade de calor.

Reações secundárias, indesejadas:

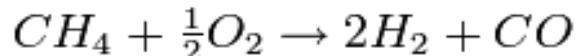


A reação depende de catalisadores de cobalto ou ferro.

Para um bom rendimento se requer alta pressão (tipicamente 20 - 30 bar)
e temperatura (200 - 350°C).

Processo de Fischer-Tropsch em uma refinaria de biomassa >> a gaseificação deveria maximizar CO e H₂

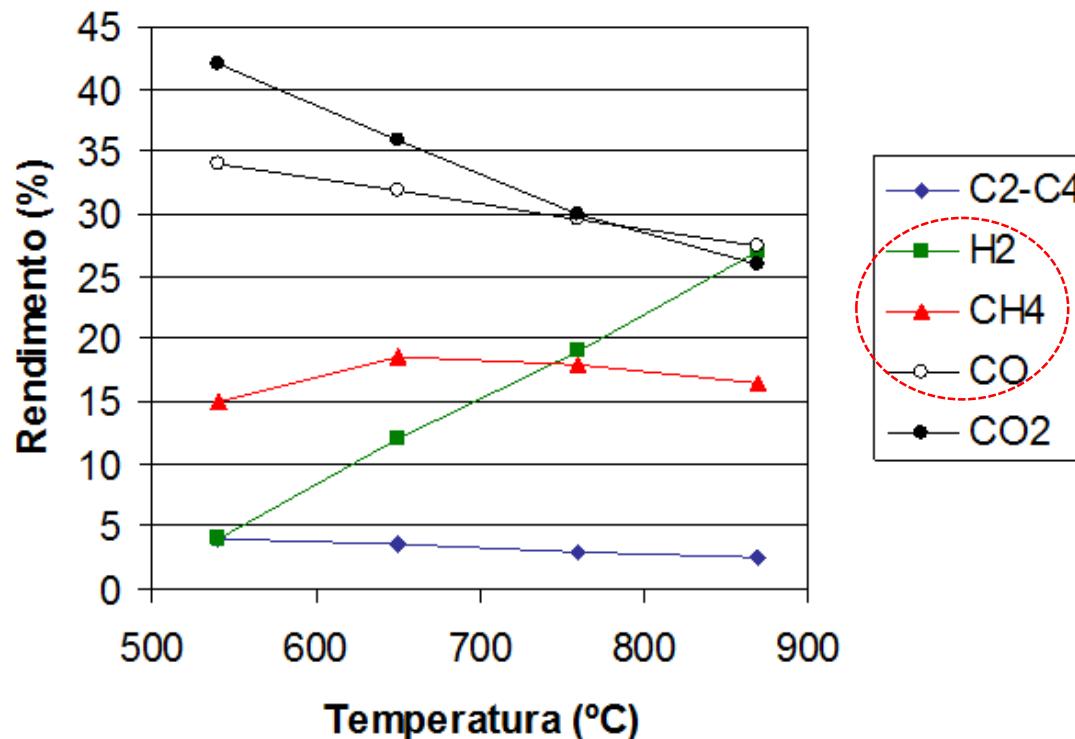
Reação do metano com oxigênio, formando o monóxido de carbono:



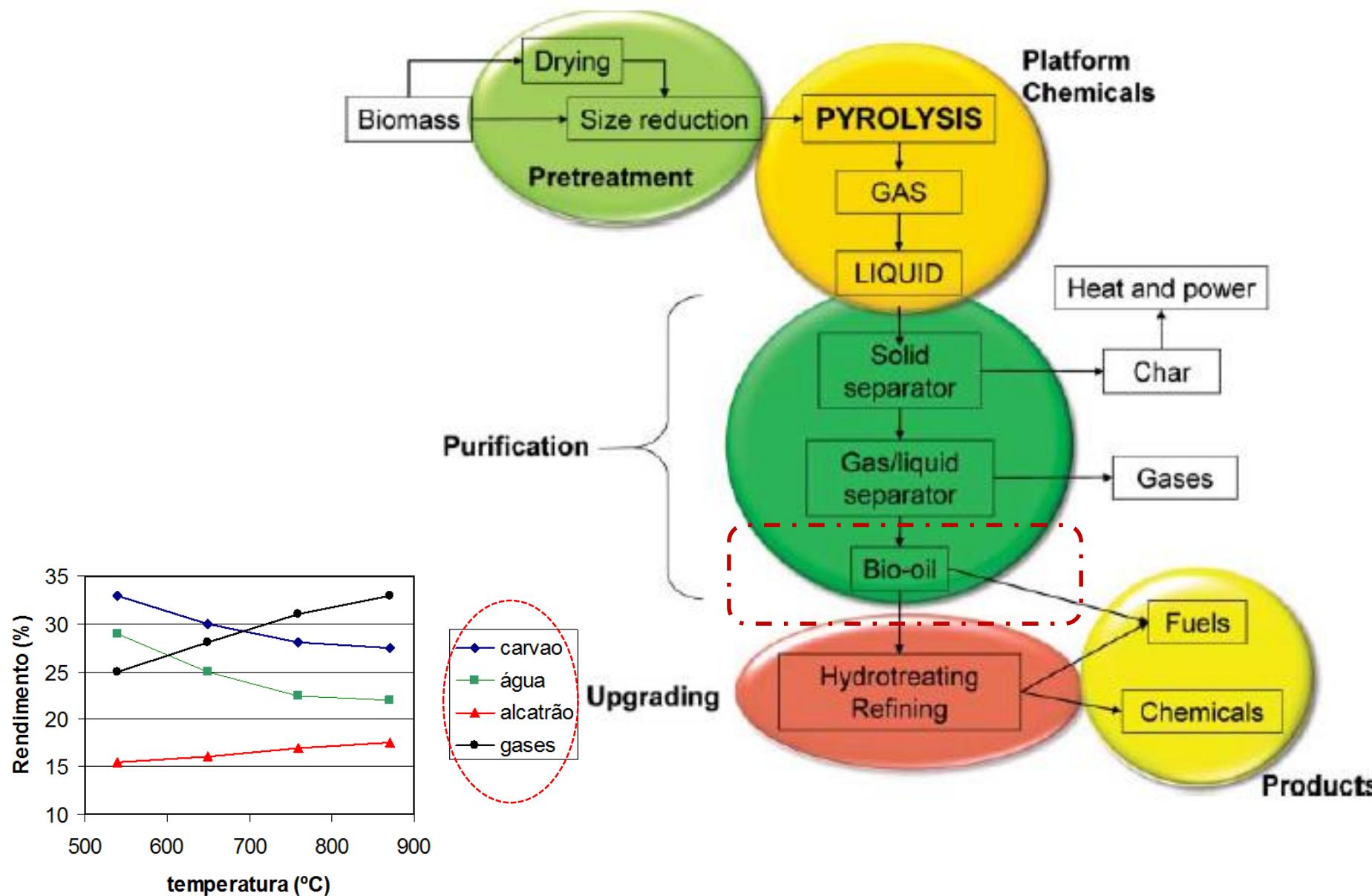
Reação do hidrogênio com o monóxido de carbono, formando o hidrocarboneto:



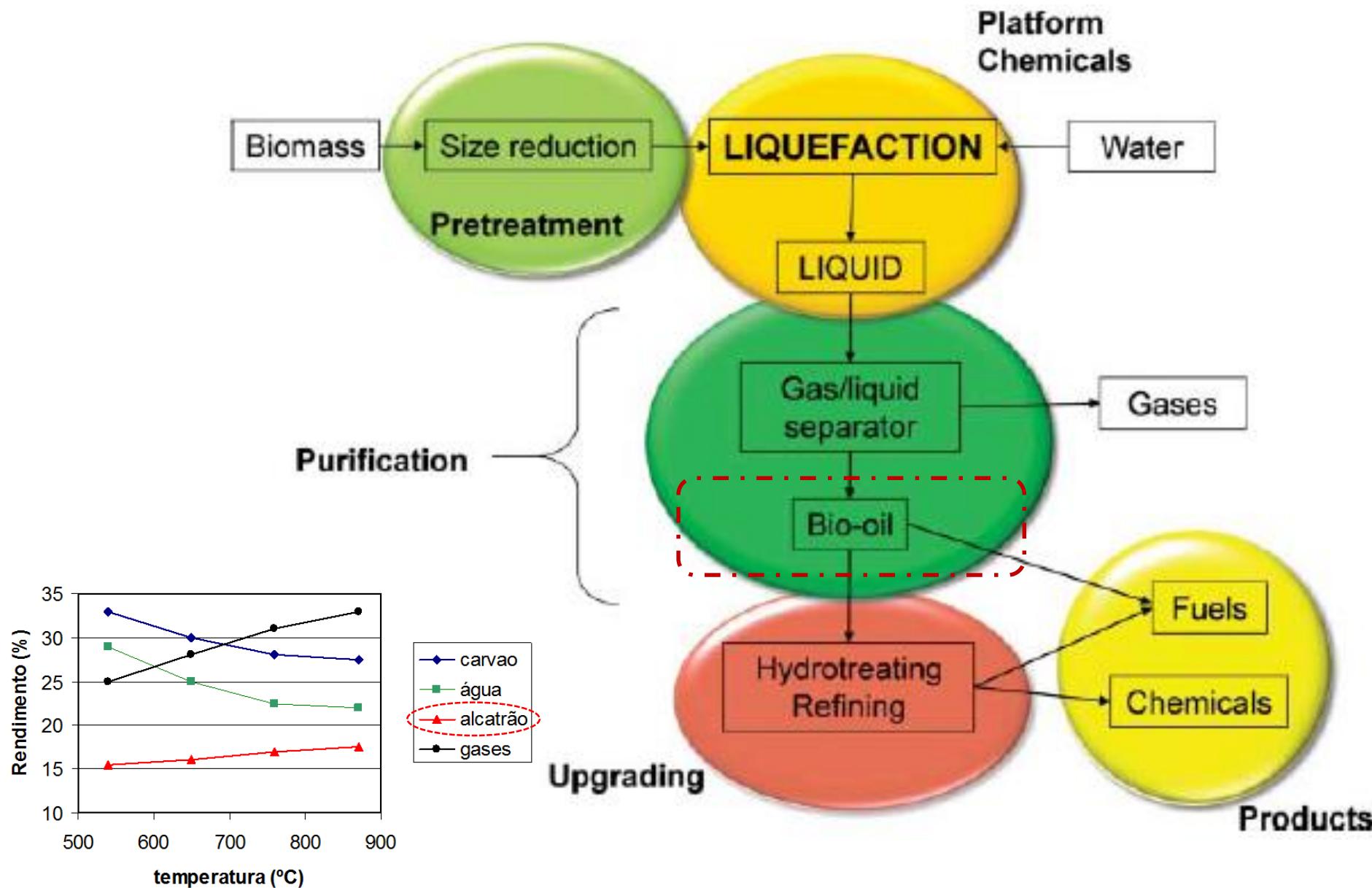
Termodegradação
de biomassa



Pirólise maximizada como rota de conversão termoquímica



Liquefação maximizada como rota de conversão termoquímica



Bio-óleo versus Petróleo

Comparison between bio-oil and crude oil. Data are from Refs. [10,11,28].

	Bio-oil	Crude oil
Water [wt%]	15–30	0.1
pH	2.8–3.8	–
ρ [kg/l]	1.05–1.25	0.86
$\mu_{50^\circ\text{C}}$ [cP]	40–100	180
HHV [MJ/kg]	16–19	44
C [wt%]	55–65	83–86
O [wt%]	28–40	<1
H [wt%]	5–7	11–14
S [wt%]	<0.05	<4
N [wt%]	<0.4	<1
Ash [wt%]	<0.2	0.1

Exemplo de desenvolvimento industrial no setor

ResearchGate

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/320615596>

Co-processing of pyrolysis oil in conventional refinery operations to produce biomass-derived gasoline and diesel fuel blendstocks

Conference Paper · October 2017

CITATIONS

0

7 authors, including:



Andrea De Rezende Pinho

Petróleo Brasileiro S.A.

48 PUBLICATIONS 450 CITATIONS

READS

547



M. B. B. de Almeida

Petróleo Brasileiro S.A.

26 PUBLICATIONS 508 CITATIONS

Overview - Two different worlds

Collision or Sinergy?



Bioworld

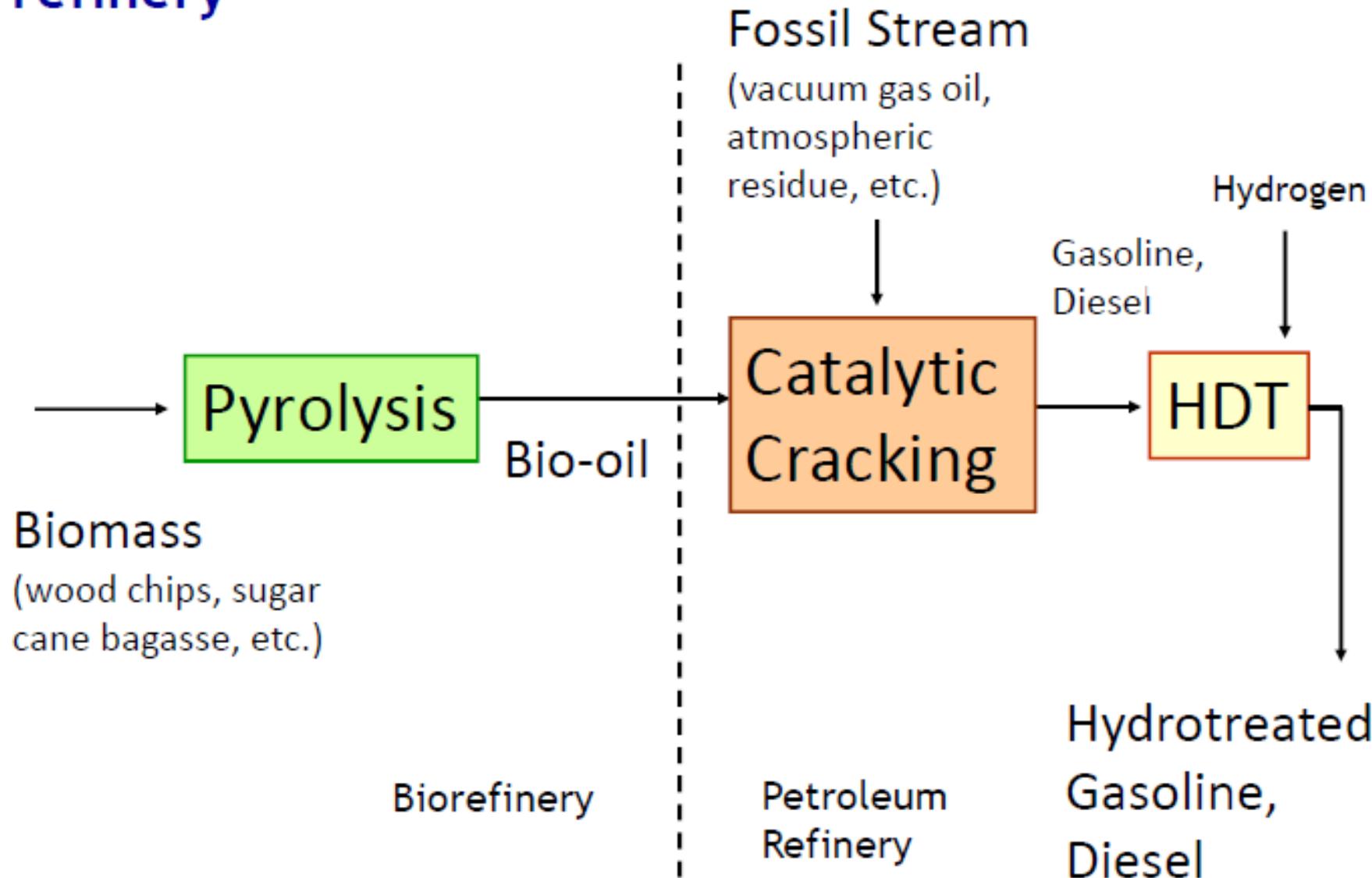
v. Fossilworld



- Maturity: Young vs. Mature
- Scale: Small vs. Big

Co-processing liquid lignocellulosic raw materials in a conventional refining scheme and generating HYBRID products (with fossil and renewable carbons).

Integrating biorefinery with a petroleum refinery



Demonstration-scale tests

FCC Unit



- Demonstration-scale catalytic cracking unit (FCC)
- Location: São Mateus do Sul (Brazil-PR)
- Feed Rate: 200 kg/h
- Bio-oils
 - Three pinewood bio-oils from two different suppliers: BTG (Netherlands) and Ensyn (Canada)
 - Sugar cane bagasse (not published)

Bio-oil co-processing results in the FCC

	Gasoil	90% Gasoil + 10% Bio-oil	80% Gasoil + 20% Bio-oil
Yields, wt. %			
Dry Gas (H ₂ , C1-C2)	3.9	2.8	2.5
LPG (C3-C4)	15.2	12.9	9.9
Gasoline (C5-220 °C)	40.4	40.7	37.7
Diesel (220-344 °C)	18.1	17.4	16.5
Bottoms (+ 344 °C)	14.8	14.0	13.7
Coke	7.4	7.5	8.5
CO	0.1	1.9	3.1
CO ₂	0.1	0.5	0.8
Water	0.0	2.3	7.3

Sources:

- 1) Pinho, AR, Almeida MBB, Mendes, FL, Ximenes VL, Casavechia, LC Co-processing raw bio-oil and gasoil in an FCC unit. Fuel Processing Technology. v. 131, p. 159-166, 2015.
- 2) Pinho, AR, Almeida, MB, Mendes, FL, Casavechia LC, Talmadge MS, Kinchin C, Chum HL Fast pyrolysis liquid co-processing from pinewood chips with vacuum gas oil in an FCC unit for second generation fuel production, Fuel, 188, 462-473, 2017.

Gasoline quality Before and after hydrogenation



20% of bio-oil in the feed

	Fossil		Biogasoline	
Hydrogenation	Before	After	Before	After
Sulfur UV, ppm	1097	105	1050	107
Phenolics UV, ppm	3162	2782	19326	18760
MON	83.3	82.8	84.4	83.0
RON	95.8	93.5	96.5	94.5
Biocarbon (ASTM D6866), wt.%	0		5	

- Phenolic compounds did not interfere on sulfur reduction
- Phenolic compounds remain in the gasoline after hydrogenation
- C14 analysis proved that the renewable carbons are present in the gasoline and diesel range (not shown here) products

Sources:

- 1) Pinho AR, Almeida MBB, Mendes, FL, Ximenes VL, Casavechia, LC Co-processing raw bio-oil and gasoil in an FCC unit. Fuel Processing Technology. v. 131, p. 159-166, 2015.
- 2) Pinho AR, Almeida MBB, Mendes FL,; Ximenes VL, Production of lignocellulosic gasoline using fast pyrolysis of biomass and a conventional refining scheme. Pure and Applied Chemistry. v. 86, n. 5, p. 859-865, 2014.



Contents lists available at ScienceDirect

Fuel Processing Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/fuproc



Co-processing raw bio-oil and gasoil in an FCC Unit



Andrea de Rezende Pinho ^{a,*}, Marlon B.B. de Almeida ^a, Fabio Leal Mendes ^a,
Vitor Loureiro Ximenes ^a, Luiz Carlos Casavechia ^b

^a PETROBRAS, Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES), Ilha do Fundão, Av. Horácio Macedo, 950, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

^b PETROBRAS-SIX, Rodovia do Xisto BR 476, km 143, São Mateus do Sul, PR, Brazil



Contents lists available at ScienceDirect

Fuel

journal homepage: www.elsevier.com/locate/fuel



Full Length Article

Fast pyrolysis oil from pinewood chips co-processing with vacuum gas oil in an FCC unit for second generation fuel production



Andrea de Rezende Pinho ^{a,*}, Marlon B.B. de Almeida ^a, Fabio Leal Mendes ^a, Luiz Carlos Casavechia ^b,
Michael S. Talmadge ^c, Christopher M. Kinchin ^c, Helena L. Chum ^c

^a PETROBRAS, Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES), Ilha do Fundão, Av. Horácio Macedo, 950, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

^b PETROBRAS-SIX, Rodovia do Xisto BR 476, km 143, São Mateus do Sul, PR, Brazil

^c NREL – National Renewable Energy Laboratory, 15013 Denver West Parkway Golden, CO 80401-3305, USA

exemplo de problema que abordaremos nos trabalhos em grupo

Problema/desafio 1. Considere que uma indústria que produz tradicionalmente 1000 ton de polpa celulósica branqueada de eucalipto por dia foi questionada por um cliente se poderia fornecer um xarope concentrado de xilose. O comprador potencial deste xarope informou que demandaria cerca de 15 ton de xilose/dia numa concentração de 120 g/L. O comprador exigia que o xarope de xilose não contivesse ácido acético e nenhum contaminante de origem aromática, embora pudesse conter baixos níveis de contaminação com furfural. Ficou ainda combinado entre o produtor e o comprador que o custo do xarope de xilose não era um impedimento para o fechamento do negócio, mas a qualidade era fator determinante para o comprador.

VOCÊS FORAM INCUMBIDOS DE APRESENTAR SOLUÇÕES PARA ATENDER ESTE CLIENTE, PORTANTO:

- a)** Com base na composição química da madeira de processo e da polpa branqueada (indicadas abaixo), bem como nas características do xarope desejado (enunciado da questão), qual seria o insumo mais adequado para produzir este xarope de xilose?
- b)** Qual quantidade de insumo (madeira ou polpa) seria demandada por dia para atender ao pedido do cliente? A demanda seria compatível com a escala de produção da indústria?
- c)** Qual meio reacional deveria ser recomendado para produzir o xarope de xilose em questão? **d)** Se o reator disponível para o processo de produção do xarope de xilose pudesse operar idealmente com uma relação sólido/líquido de 1:4 (peso de biomassa por volume de líquido), verifique se o xarope produzido poderia atender à demanda do cliente. Caso contrário, sugira como solucionar o problema.
- e)** Considere que seu trabalho obteve sucesso e sua empresa passou a produzir (e vender) 15 ton/dia de xilose. Seu chefe, solicitou, imediatamente, que você apresentasse uma alternativa de uso para o subproduto gerado, pois isso poderia melhorar a rentabilidade da empresa. O que você poderia sugerir?

>> Composição química majoritária da madeira de processo: 45% celulose; 25% hemicelulose (20% xilana, 2% grupos arabinosil, 3% grupos acetila); 25% lignina

>> Composição química majoritária da polpa branqueada produzida: 81% celulose; 14% hemicelulose (14% xilana); 0% lignina