

# Coprocessamento de Biomassa

“Química, energia e sustentabilidade”. Este foi o tema do 59º Congresso Brasileiro de Química, ocorrido em João Pessoa em novembro de 2019. A Associação Brasileira de Química vem se pautando por temas ligados à sustentabilidade ambiental nos últimos anos em seus eventos e em matérias veiculadas por esta Revista. A todo momento, novas tecnologias e produtos ditos “sustentáveis” são lançados, num cenário em que a relação da humanidade com o planeta Terra passa por grandes questionamentos e inquietudes em relação ao futuro reservado às gerações vindouras.

A palestra-tema do 59º CBQ foi uma das mais vistas e comentadas pelos seus participantes. Por conta dessa repercussão e por focar área de ponta em P & D no segmento de energia e sustentabilidade, o Editor convidou Eduardo Falabella Sousa Aguiar, atualmente Professor Titular do Departamento de Processos Orgânicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, e Vitor Loureiro Ximenes, Engenheiro de Processamento Pleno do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguêz de Mello, (CENPES-Petrobras), atuando na gerência de P&D em Gás natural, Petroquímica, Fertilizantes e Biocombustíveis, com ênfase nos projetos de pesquisa da área de biocombustíveis. Juntos escreveram, na forma de um artigo de revisão, sobre o coprocessamento de biomassa, tido como o futuro da indústria de refino de petróleo.

Eduardo Falabella foi por mais de 30 anos pesquisador (consultor sênior) do CENPES-Petrobras, e tem 40 anos de experiência no campo da catálise e dos processos catalíticos. Atualmente é bolsista de produtividade em pesquisa do CNPq. Tem mais de 300 trabalhos científicos nacionais e internacionais publicados, e orientou mais de trinta mestres e doutores. Recebeu vários prêmios, como por exemplo, o prêmio máximo da Sociedad Iberoamericana de Catálisis como o investigador sênior que mais contribuiu para o desenvolvimento da Catálise em Ibero-América, em 2014. Além de membro do Corpo Editorial desta Revista, Eduardo é sócio e parceiro da ABQ desde longa data.

Vitor Ximenes é formado em engenharia pela Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, e possui mestrado profissional em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Atua no CENPES desde 2011.

## Notas do Editor:

Os autores podem ser contatados pelos seguintes endereços eletrônicos:

► [efalabella@eq.ufrj.br](mailto:efalabella@eq.ufrj.br) e [vitorximenes@petrobras.com.br](mailto:vitorximenes@petrobras.com.br)

Seus currículos Lattes podem ser acessados clicando nos links abaixo

► <http://lattes.cnpq.br/1345111382543539> e <http://lattes.cnpq.br/9145145127042863>

# Coprocessamento de biomassa: O futuro da indústria de refino de petróleo

Eduardo Falabella Sousa-Aguiar<sup>1</sup> e Vitor Loureiro Ximenes<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Processos Orgânicos da EQ-UFRJ e <sup>2</sup> CENPES-Petrobrás  
efalabella@eq.ufrj.br

## INTRODUÇÃO

A indústria de refino de petróleo representa um segmento maduro que, no entanto, parece ter um futuro promissor. As refinarias combinam e operam seus diferentes processos através de restrições impostas pelo contexto industrial no qual estão inseridas. A natureza das restrições pode estar associada à matéria-prima, sendo definida pela disponibilidade e qualidade dos petróleos, ou ao perfil de produtos desejado, definido pela demanda e exigência de qualidade do mercado consumidor(1).

Atualmente, vários desafios se apresentam, destacando-se os seguintes:

- ⇒ Regulação ambiental cada vez mais restritiva e abrangente;
- ⇒ Uma demanda crescente por combustíveis mais limpos;
- ⇒ O fenômeno da Globalização;
- ⇒ Produção de derivados a partir de óleos com qualidade declinante;
- ⇒ Incertezas sobre as potenciais escolhas dos consumidores;
- ⇒ Pressão crescente de vários segmentos da sociedade visando à redução de gases efeito estufa;
- ⇒ Manutenção de sua lucratividade diante de cenários econômicos incertos.

Tais desafios deixam claro que se torna obrigatória a busca por matérias primas alternativas, tais como carvão, gás natural e,

sobretudo biomassa. Igualmente, as refinarias devem buscar novas rotas de refino; de fato, o recrudescimento de óleos sintéticos através da síntese de Fischer-Tropsch é uma realidade incontestável.

Assim sendo, o refino do futuro deverá utilizar o conceito de **biorrefinaria**.

Biorrefinarias podem apresentar muitas definições; contudo, de uma maneira geral, são “instalações, incluindo equipamentos e processos, que convertem biomassa renovável em biocombustíveis e bioprodutos, podendo também produzir eletricidade”.

Recentemente, resolveu-se cunhar o termo “**biorrefinaria integrada**” (15). Biorrefinarias integradas são similares às biorrefinarias tradicionais, devendo, contudo, atentar para o uso de resíduos como matéria prima. Portanto, biorrefinarias integradas implicam o uso de inovação, ou seja, novas rotas deverão ser desenvolvidas objetivando reduzir custos, aumentar competitividade e, conforme já mencionado, utilizar resíduos.

As questões ambientais levantadas principalmente nas últimas décadas levaram os países a considerar uma mudança de comportamento em relação às emissões de gases de efeito estufa.

Desde então, este novo paradigma vem sendo impulsionado por políticas públicas, regulações e incentivos à produção de combustíveis mais limpos e ao uso dos mesmos na área de mobilidade (2).

Nos Estados Unidos, há um programa em âmbito nacional (RFS2) que incentiva, de forma seletiva, a produção de biocombustíveis, dando mais créditos (RINS) aos produtos que oferecem menores intensidades de carbono. A Califórnia apresenta legislação específica sobre o assunto, tendo um programa de incentivo (LCFS) reconhecido mundialmente pelas suas ambições.

Já na Europa, o programa RED2 estimula a produção e uso de combustíveis com baixa pegada de carbono, dando ênfase aos biocombustíveis de origem avançada, ou seja, aqueles que utilizam resíduos como matéria-prima. Os diferentes membros da União Europeia também possuem regulamentações específicas, com destaque para os programas dos países escandinavos.

Vale destacar que as metas desses programas levam em consideração as emissões totais de gases de efeito estufa durante o ciclo de vida completo do combustível renovável, ou seja, contemplam a produção da matéria-prima, os processos de conversão, as etapas de transporte e a queima final do produto em motores automotivos (4), incentivando de maneira diferenciada aqueles combustíveis que mais colaboram para a redução das emissões de gases de efeito estufa.

No Brasil, devido ao programa Pro-álcool iniciado na década de 70, existem



Eduardo Falabella em palestra no Reino Unido

regulamentações através de legislação desde este período para utilização de etanol combustível em mistura com a gasolina.

Em 2006, iniciou-se o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) regulamentando, também, através de legislação específica, o uso de ésteres de cadeia graxa como componente do diesel. Apesar dos dois programas terem reconhecidamente ajudado a aumentar a renovabilidade da matriz energética do Brasil, nenhum destes programas considerava a análise de ciclo de vida como critério para incentivar a produção e uso dos biocombustíveis.

Finalmente, no final de 2017, foi promulgada uma lei que instituiu o programa RenovaBio, em vigor desde o início de 2020, no qual as questões relativas às emissões de gases de efeito estufa estão sendo consideradas (5,6,7).



Figura 1 - Cronologia dos programas de incentivo à produção de biocombustíveis no Brasil



Vitor Loureiro Ximenes

Para atender às exigências apresentadas pelas regulamentações mundiais, matérias-primas de menor valor, principalmente resíduos do agronegócio, cumprirão um papel fundamental na produção de biocombustíveis que possuam baixos níveis de emissões de gases de efeito estufa na análise de seu ciclo de vida.

Neste ponto, é importante mencionar que grande parte das emissões dos biocombustíveis em seu ciclo de vida está associada à produção da matéria-prima e, portanto, o uso de resíduos de outras indústrias desonera ambientalmente o combustível renovável. Os produtos que atendem a essas exigências são comumente denominados biocombustíveis avançados, e podem ser produzidos a partir de diferentes tecnologias, com potencial de aplicação a todos os modais de transporte existentes (rodoviário, aéreo e marítimo). O que define o caráter avançado é a baixa emissão dos gases de efeito estufa em seu ciclo de vida completo. Portanto, muitos materiais de origem lignocelulósica que, por muito tempo, foram considerados resíduos ou subprodutos, podem servir como fonte de carbono renovável, sendo o foco de grande parte do desenvolvimento tecnológico para a conversão desses em biocombustíveis. A quantidade abundante de material de origem lignocelulósica disponível no mundo tem o potencial de aumentar significativamente a

produção de biocombustíveis, com pouco impacto ambiental.

Há uma grande diversidade de tecnologias emergentes para a conversão de material lignocelulósico, e essas podem ser divididas em **rotas termoquímicas** e **rotas bioquímicas**.

Nas rotas bioquímicas, inserem-se as tecnologias de transformação do material lignocelulósico em açúcares e sua posterior fermentação. O etanol de segunda geração é o caso que mais vem sendo estudado e que possui atualmente o maior grau de maturidade tecnológica. Nesse caso, existe uma sinergia com a cadeia de produção do etanol de primeira geração, através do uso do bagaço e da palha, corroborando o conceito de biorrefinaria integrada. Há diferentes tecnologias para a produção de etanol de segunda geração, mas a grande maioria envolve a conversão, por meio de uma combinação de processos termoquímicos e bioquímicos, da matéria lignocelulósica em açúcares, que depois são fermentados por micro-organismos. Existem ainda outras tecnologias de menor grau de maturidade que vêm sendo desenvolvidas, como, por exemplo, a produção de isobutanol e de biogás (8).

As rotas termoquímicas contemplam um espectro ainda maior de processos, que podem ser divididos em três principais vertentes: pirólise, solvólise e gaseificação. Nas rotas que envolvem a pirólise da biomassa, em geral deseja-se maximizar o rendimento de líquido, e as tecnologias de pirólise rápida de biomassa são aquelas que cumprem melhor essa função.

Esse processo submete o material lignocelulósico a temperaturas na ordem de 500°C através de uma elevada taxa de aquecimento, convertendo-o em produtos líquidos, sólidos e gasosos. O produto líquido gerado, denominado bio-óleo, é rico em

moléculas com funções orgânicas oxigenadas, e, por isso, não possui características adequadas para uso como combustível automotivo. Atualmente, a maioria dos projetos em fase de pesquisa e desenvolvimento foca exatamente nesses processos de transformação.

Os processos de solvólise envolvem a transformação do material lignocelulósico em elevadas condições de temperatura e pressão e na presença de um solvente. Um processo de solvólise que apresenta grande número de estudos é a liquefação hidrotérmica, no qual o solvente utilizado é a água.

Nessa rota, destacam-se os estudos que envolvem a liquefação de biomassa de alga, já que esta é uma matéria-prima com elevado potencial para colaborar positivamente na análise do ciclo de vida do biocombustível.

Por último, estão as rotas que envolvem a gaseificação, cujo produto principal é o gás de síntese. Neste processo, o material lignocelulósico é submetido a temperaturas superiores a 700°C na presença de um agente gaseificante, normalmente água. O gás de síntese gerado pode ser convertido através de processos de síntese, como a síntese de Fischer Tropsch, para a produção de uma ampla gama de produtos, inclusive diesel, gasolina e etanol.

Há ainda desafios técnico-econômicos a serem vencidos nas etapas de gaseificação e purificação do gás gerado, assim como nas etapas de síntese, sendo necessário avançar em pesquisa e desenvolvimento no assunto.

## COPROCESSAMENTO DE BIOMASSA

O aumento da produção e do uso dos biocombustíveis avançados impostos pelas regulamentações mundiais implica uma transição gradual da oferta mundial de combustíveis, podendo gerar ociosidade em unidades de processo existentes em refinarias. Esse fato cria a possibilidade da existência de um cenário de integração de correntes fósseis com correntes oriundas da conversão de biomassa com o objetivo de coprocessá-las em unidades de processo já existentes nos esquemas de refino (Figura 2).

A utilização de ativos com capacidade ociosa pode ainda ajudar a impulsionar a viabilização econômica de tecnologias que permitam a produção de biocombustíveis, através da redução do CAPEX dos projetos (9). Essa estratégia permite ainda que a indústria de óleo e gás minimize o impacto da perda de mercado causada pelas mudanças regulatórias, com o diferencial de já estar inserida em toda a cadeia de valor dos combustíveis.

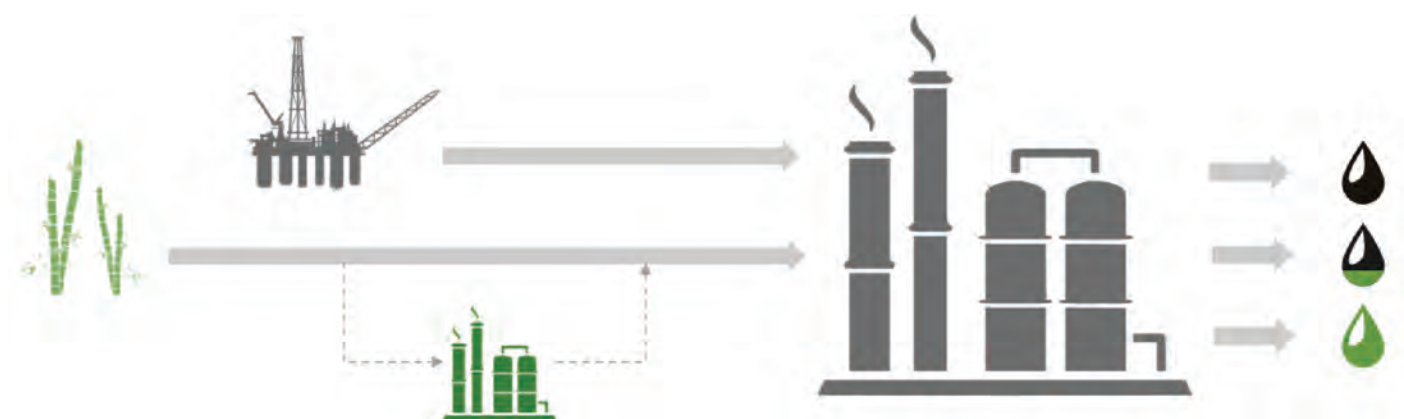


Figura 2 - Estratégias de coprocessamento de correntes renováveis no refino

Um exemplo bem sucedido de tecnologia de coprocessamento em refinarias de petróleo é o hidrotreatamento simultâneo de diesel e óleos/gorduras renováveis.

Esse processo já existe em escala comercial em algumas refinarias da Europa [REF]. Há também em escala comercial unidades que produzem diesel renovável e bioQAV através das tecnologias de hidroprocessamento dedicado de óleos e gorduras (HEFA), que, embora não sejam coprocessamento, utilizam ativos existentes no refino e toda a estrutura de produção de insumos e tratamento de correntes das refinarias. Todavia, a matéria-prima utilizada nesses processos, apesar de renovável, não tem origem lignocelulósica, sendo, portanto, menos efetiva para atendimento às tendências regulatórias.

No atual estado da arte, para a conversão de material de origem lignocelulósica a combustíveis no refino, ainda há a necessidade de atividade de pesquisa e desenvolvimento na área, seja no aumento da maturidade das tecnologias emergentes, seja em processos inovadores.

Uma tecnologia que desponta como promissora na produção de correntes renováveis para integração em esquemas de refino é a pirólise rápida de biomassa (10). Todavia, devido à presença de diversos compostos oxigenados, o bio-óleo não pode ser utilizado diretamente como combustível automotivo, exigindo sua passagem por processos que reduzam suas propriedades deletérias, tais como instabilidade, elevada acidez e baixo poder calorífico. E entre esses processos estão alguns existentes nos esquemas convencionais de refino de petróleo.

É nesse contexto de uma potencial ociosidade de capacidade em unidades de processo no futuro, da já existência nas

refinarias de processos que convertam o bio-óleo e do seu baixo custo de produção que a integração entre o refino de petróleo e a conversão de biomassa ganhou atenção e destaque.

Atualmente, entre as tecnologias que estão sendo desenvolvidas para a inserção do bio-óleo no refino, o processamento no craqueamento catalítico fluido é a que apresenta maior maturidade tecnológica (11).

Outro ponto de inserção que vem sendo bastante estudado são os processos de hidrotreatamento e hidrocraqueamento (12).

Além disso, há estudos contemplando outros pontos, como o processo de coqueamento retardado e até a própria destilação do petróleo. Porém, há diversos desafios e dificuldades técnicas a serem vencidos, e em grande parte os resultados ainda não são promissores.

## CONCLUSÕES

A integração entre correntes renováveis e fósseis em unidades de processo existentes em refinarias faz surgir um novo conceito no universo da produção de biocombustíveis, o conceito de coprocessamento com correntes fósseis. Apesar desse conceito de integração com refino não se limitar ao bio-óleo, posto que já existem tecnologias para coprocessamento de óleos vegetais e gorduras animais em unidades de hidrotreatamento (13),(16) é através do bio-óleo que ele se estende aos materiais lignocelulósicos.

Esse novo conceito traz consigo uma mudança de paradigma na forma como os combustíveis com conteúdo renovável são produzidos, já que, até então, a única forma era a mistura de produtos renováveis acabados – biodiesel e etanol – com produtos fósseis acabados – diesel e gasolina.

Este novo *modus operandi* exigirá mudanças nas regulamentações vinculadas às políticas de biocombustíveis, já que os mandatos não poderão ser exclusivamente por misturas de produtos finais. O papel do refino no universo da sustentabilidade cumpre-se, portanto, através da disponibilização de tecnologias flexíveis e com esquemas de processos capazes de transformar correntes oriundas da conversão de biomassa em combustíveis acabados, em sinergia com o processamento de correntes fósseis (14).

É um refino que está atento às questões contemporâneas, entende as diferenças globais no que tange à disponibilidade de matéria-prima, e que, conseqüentemente, permite a incorporação de um amplo espectro de materiais em suas combinações de processos.

O refino do futuro é também um refino comprometido com o avanço tecnológico sustentável, dependente e fomentador da pesquisa e do desenvolvimento, e da incorporação de inovações que irão permitir o processamento de quantidades cada vez maiores de matérias-primas renováveis, sem que isso traga risco à sustentabilidade do negócio (17).

## REFERÊNCIAS

1. **Indio do Brasil, N., Araújo, M. A. S., de Souza, E. C. M.** *Processamento de Petróleo e Gás Natural*. Rio de Janeiro : LTC, 2014.
2. **ExxonMobil.** *The outlook for energy: a view to 2040*. Texas : s.n., 2014.
3. **EPA.** Renewable Fuel Standard Program. [Online] <https://www.epa.gov/renewable-fuel-standard-program/program>.
4. **EUR Lex.** Directive 2009/28/EC - promoting the use of energy from renewable sources. [Online] <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=URISERV%3Aen0009>.
5. **Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Ministério de Minas e Energia .** *Boletim mensal de biocombustíveis - 12/2016*. 2016.
6. **Ministério de Minas e Energia.** Consulta Pública R E N O V A B I O . [ O n l i n e ] 2 0 1 7 . [http://www.mme.gov.br/web/guest/consultas-publicas?p\\_p\\_id=consultapublicaexterna\\_WAR\\_consultapublicaportlet&p\\_p\\_lifecycle=0&p\\_p\\_state=normal&p\\_p\\_mode=view&p\\_p\\_col\\_id=column-1&p\\_p\\_col\\_count=1&consultapublicaexterna\\_WAR\\_consultapublica-portlet\\_consultald](http://www.mme.gov.br/web/guest/consultas-publicas?p_p_id=consultapublicaexterna_WAR_consultapublicaportlet&p_p_lifecycle=0&p_p_state=normal&p_p_mode=view&p_p_col_id=column-1&p_p_col_count=1&consultapublicaexterna_WAR_consultapublica-portlet_consultald).
7. **California EPA.** Low Carbon Fuel Standard Regulation. [Online] <https://www.arb.ca.gov/regact/2015/lcfs2015/lcfs2015.htm>.
8. **Gaurav, N., et al.** Utilization of bioresources for sustainable biofuels: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017, Vol. 73, 205 - 214.
9. **Mercader, F. M., et al.** Production of advanced biofuels: Co-processing of upgraded pyrolysis oil in standard refinery units. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010, Vol. 96, 57 - 66.
10. **Talmadge, M. S., et al.** A perspective on oxygenated species in the refinery integration of pyrolysis oil.
11. **Pinho, A. R., et al.** Fast pyrolysis oil from pinewood chips co-processing with vacuum gasoil in an FCC unit for second generation fuel production. *Fuel*. 2017, Vol. 188, 462 - 473.
12. **Elliott, D. C.** Production of biofuels via bio-oil upgrading and refining. *Handbook of Biofuels Production*, 2e. s.l. : Elsevier, 2016.
13. **Nouvelles, IFP Energies.** *Methods of hydrotreating a mixture made up of oils of animal or vegetable origin and of petroleum cuts with intermediate stripping*. US20080161614A1 EUA, 2008.
14. **Sousa-Aguiar, E. F.;** Ximenes, V.L. ; Almeida, J.M.A.R. ; Romano, P. N. ; Carvalho, Y. . Catalysts for Co-Processing Biomass in Oil Refining Industry. In: Francesco Frusteri; Donato Aranda; G. Bonura. (Org.). Sustainable Catalysis for Biorefineries. 1ed.Londres: Royal Society of Chemistry, 2018, v. 1, p. 1-.
15. **Sousa-Aguiar, E. F.;** Almeida, J.M.A.R. ; Romano, P. N. ; Carvalho, Y. . Petrobras: The concept of Integrated Biorefineries applied to the oleochemistry industry: rational utilization of products and residues via catalytic routes.. In: Pablo Dominguez de Maria. (Org.). Industrial Biorenewables: A Practical Viewpoint. oken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2015, v. 1, p. 452-464.
16. **Gomes, J. R. ;** Bezergianni, S. ; Zotin, J. L. ; Sousa-Aguiar, E. F. . . Biofuels Generation via Hydroconversion of Vegetable Oils and Animal Fats. In: Roberto Rinaldi. (Org.). Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization. 1ed.Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2014, v. , p. 204-222.
17. **Sousa-Aguiar, E. F.;** Nei Pereira Jr. ; Donato Aranda ; Antunes, A,M,S, Biofuels and Biochemicals in Brazil. In: Paolo Fornasiero and Mauro Grazianni. (Org.). Renewable Resources and Renewable Energy. 2ed.Boca Raton: CRC Press - Taylor & Francis Group, 2012, v. , p. 391-455.