

MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO DOS PROCESSOS DE PIRÓLISE RÁPIDA E SUPER-RÁPIDA DE MADEIRA DE CARVALHO

I. B. CORREA¹, L. S. SANTOS¹

¹ Universidade Federal Fluminense, Departamento de Engenharia Química e de Petróleo
E-mail para contato: isabelabarreto@id.uff.br

RESUMO – Neste trabalho, com o auxílio do software científico Scilab®, implementaram-se os algoritmos de otimização Nelder Mead Simplex e Newton Raphson, além do modelo cinético utilizado para descrever os processos de pirólise rápida e super-rápida da biomassa de madeira de carvalho. A avaliação das temperaturas ótimas para produção de bio-óleo foi feita por meio do pré-fixamento de valores de tempo inferiores a 10 segundos. Paralelamente, foi possível observar o comportamento das frações mássicas do bio-óleo, sólidos residuais e do produto gasoso em relação à temperatura e/ou ao tempo de reação.

1. INTRODUÇÃO

Uma das grandes preocupações mundiais, atualmente, está relacionada à produção de energia de modo sustentável, visando-se uma maior conservação do meio ambiente, o que não vem sendo alcançado com o uso dos combustíveis fósseis tradicionais. Diante deste cenário, o número de pesquisas objetivando fontes de energia renováveis tem aumentado, como, por exemplo, a aplicação de biomassas. Dentre os diferentes tipos de biomassas, destacam-se as denominadas de lignocelulósicas, que são compostas, principalmente, por celulose, hemicelulose e lignina, que se encontram presentes nas faixas de, respectivamente, 20-40%, 40-60%, e 10-25% em peso, segundo Lima (2017).

Por meio da aplicação dos processos de pirólise rápida e super-rápida, a biomassa é submetida a altas temperaturas em um ambiente com pouco ou nenhum oxigênio, originando-se uma fase líquida de alto valor energético denominada de bio-óleo (Sadhukhan *et al.*, 2014). O bio-óleo é uma mistura complexa de substâncias aromáticas, sendo utilizado como combustível, além de ser fonte de vários produtos químicos, como o fenol. Assim como em qualquer outro processo químico, é interessante ter um conhecimento prévio das condições operacionais ótimas visando-se obter o produto de interesse, que neste caso é o bio-óleo. Para tal, é necessária a modelagem matemática do processo, com posterior aplicação de métodos de otimização já difundidos na literatura clássica sobre o tema (Nocedal e Wright, 1999).

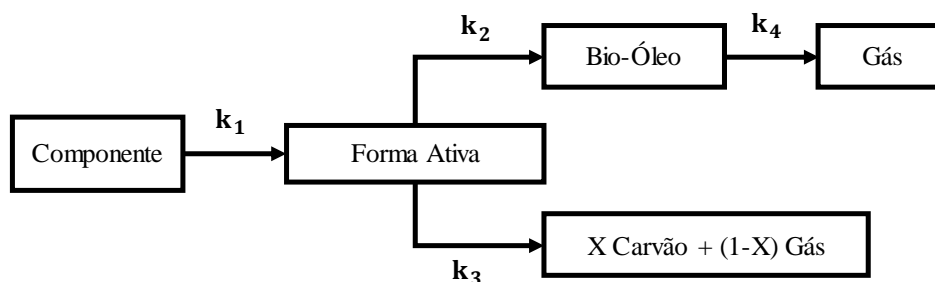
2. METODOLOGIA

2.1. Modelagem matemática da pirólise de biomassas

O modelo utilizado para descrever o processo de pirólise de biomassas é o desenvolvido por Miller e Bellan (1997). Neste, há uma abordagem da biomassa considerando sua

composição como lignina, hemicelulose e celulose, de modo a ignorar possíveis interações que possam ocorrer entre elas. As fases líquida, sólida e gasosa já se encontram determinadas, não havendo necessidade de uma abordagem termodinâmica. Ademais, considera-se que possíveis efeitos referentes aos fenômenos de transporte sejam desprezíveis, levando-se em consideração apenas a cinética das reações empregadas. Os três componentes da biomassa apresentam o mesmo mecanismo de reação, que se encontra indicado na Figura 1.

Figura 1- Esquema genérico de reação do modelo cinético da celulose, hemicelulose e lignina desenvolvido por Miller e Bellan (1997).



Todas as reações apresentadas na Figura 1 são de primeira ordem e irreversíveis. A reação de inicialização, representada pela constante k_1 , é uma reação de despolimerização. O parâmetro X foi obtido experimentalmente, apresentando valores para celulose, hemicelulose e lignina de respectivamente 0,35; 0,60 e 0,75. Para o cálculo dos k 's, utilizaram-se equações de Arrhenius, cujos fatores pré-exponenciais (A) e as energias de ativação (E_a) das reações em questão se encontram na Tabela 1. Nota-se que a constante k_4 , relativa a formação secundária de gás, é a única que independe do tipo de componente. Os sobrescritos c , h e l se referem à celulose, hemicelulose e lignina, respectivamente.

Tabela 2 – Parâmetros das constantes de reação por Miller e Bellan (1997).

Constante de reação	$A(s^{-1})$	$E_a (KJmol^{-1})$
k_1^c	$2,8.10^{19}$	242,4
k_2^c	$3,28.10^{14}$	196,5
k_3^c	$1,3.10^{10}$	150,5
k_1^h	$2,1.10^{16}$	186,7
k_2^h	$8,75.10^{15}$	202,4
k_3^h	$2,6.10^{11}$	145,7
k_1^l	$9,6.10^8$	107,6
k_2^l	$1,5.10^9$	143,8
k_3^l	$7,7.10^6$	111,4
k_4	$4,28.10^6$	108,0

As frações mássicas de biomassa (incluindo a lignina, celulose, hemicelulose e suas formas ativas), do carvão, bio-óleo e gás formados são representadas, respectivamente, pelas letras m_B , m_C , m_O e m_G , e suas expressões se encontram nas Equações 1 até 4. Observa-se que todas essas frações mássicas anteriores são dependentes do tempo de residência (t) no reator. O reator adotado foi do tipo batelada isotérmico, com mistura ideal e volume constante. O tipo de biomassa utilizado neste trabalho foi uma madeira de carvalho com 35% de celulose, 40% de

hemicelulose e 25% de lignina em massa, valores correspondentes aos m_{in} .

$$m_B(t) = \sum_{j=l,c,h} m_{in,j} e^{-k_1^j t} + \sum_{j=l,c,h} \frac{m_{in,j} k_1^j}{k_2^j + k_3^j - k_1^j} \left[e^{-k_1^j t} - e^{-t(k_2^j + k_3^j)} \right] \quad (1)$$

$$m_C(t) = \sum_{j=l,c,h} \frac{m_{in,j} k_1^j k_3^j X}{k_2^j + k_3^j - k_1^j} \left[\frac{e^{-k_1^j t} - 1}{k_1^j} - \frac{e^{-t(k_2^j + k_3^j)} - 1}{k_2^j + k_3^j} \right] \quad (2)$$

$$m_O(t) = \sum_{j=l,c,h} \frac{m_{in,j} k_1^j k_2^j}{-k_2^j - k_3^j + k_1^j} \left[\frac{e^{-k_1^j t} - e^{-k_4^j t}}{-k_4^j + k_1^j} - \frac{e^{-t(k_2^j + k_3^j)} - e^{-k_4^j t}}{-k_4^j + k_2^j + k_3^j} \right] \quad (3)$$

$$m_G(t) = \sum_{j=l,c,h} (1-X) k_3^j \frac{m_{in,j} k_1^j}{k_2^j + k_3^j - k_1^j} \left[\frac{e^{-k_1^j t} - 1}{-k_1^j} - \frac{e^{-t(k_2^j + k_3^j)} - 1}{-(k_2^j + k_3^j)} \right] +$$

$$+ \sum_{j=l,c,h} \frac{m_{in,j} k_1^j k_2^j k_4^j}{-k_2^j - k_3^j + k_1^j} \left[\frac{e^{-k_1^j t} - 1}{(-k_4^j) \left(\frac{1}{-k_4^j + k_2^j + k_3^j} - \frac{1}{-k_4^j + k_1^j} \right)} + \frac{e^{-t(k_2^j + k_3^j)} - 1}{(-k_1^j) \left(\frac{1}{-k_4^j + k_2^j + k_3^j} - \frac{1}{-k_4^j + k_1^j} \right)} \right] \quad (4)$$

2.2. Métodos de otimização empregados

Visando-se maximizar a produção de bio-óleo, optou-se por otimizar os processos de pirólise rápida e super-rápida por meio da minimização do negativo da fração mássica do bio-óleo produzido. A temperatura (T) consiste na única variável independente do problema de otimização, sendo o seu valor mínimo de 475 K de acordo com estudos realizados por Di Blasi e Baeyens (2008). Logo, a função objetivo assume a forma da Equação 5, onde o segundo termo corresponde a uma penalização. Atenta-se que a temperatura é utilizada para o cálculo das constantes de velocidade das reações e, conseqüentemente, interferindo no valor da fração mássica de bio-óleo. Utilizaram-se tempos de reação fixos (t_r) inferiores a 10 segundos, assim como foram informados chutes iniciais de temperatura ótima de 750K, sendo esta estimativa um valor coerente segundo Di Blasi e Baeyens (2008).

Para a otimização foram utilizados os algoritmos Nelder Mead Simplex (Nocedal e Wright, 1999) e Newton Raphson (Himmelblau *et al*, 2001). Ambos os métodos foram desenvolvidos para problemas irrestritos, o que não impossibilita a utilização de termos de penalidade incorporados na função objetivo, como é o caso do presente trabalho. Enquanto o

método Simplex consiste em uma busca direta, ou seja, em que se utiliza apenas valores da função objetivo, o método de Newton Raphson utiliza informações de derivadas primeira e segunda, o que o torna mais complexo computacionalmente.

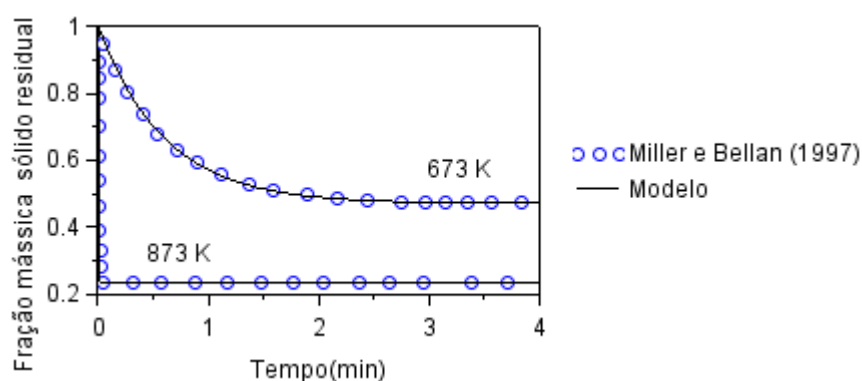
$$f(T) = -m_o(T) + 1000 \max(0, 475 - T) \quad (5)$$

O algoritmo Nelder Mead Simplex tem sua terminação quando os valores absolutos de f em ambos os vértices do segmento de reta (simplex adotado em caso unidimensional) não diferem mais do que 0,000001. Já no algoritmo de Newton Raphson, o critério de parada consiste em encontrar um valor de temperatura tal que a condição necessária à existência de um extremo irrestrito seja respeitada, com um erro de 0,000001. Essa condição exige que, em um mínimo, a derivada primeira de f com relação a T seja zero. No Scilab, existe disponível a função “numderivative”, que foi utilizada para o cálculo de derivadas por meio de aproximações por diferenças finitas, não necessitando, assim, expressá-las analiticamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Considerando apenas a lignina, obteve-se a variação da fração mássica residual de sólido com o tempo para temperaturas de 673 K e 873 K, que se encontra na Figura 2. Essa fração mássica corresponde à soma das frações mássicas da lignina, da sua forma ativa, além do carvão originado. Na Figura 2 também se encontra indicado uma comparação com os resultados apresentados por Miller e Bellan (1997), confirmando o sucesso na implementação do modelo. É possível observar que o estado estacionário é alcançado em um menor tempo para a temperatura de 873 K. Nesta situação, a fração mássica de sólido residual é de aproximadamente 0,22, um pouco menos da metade do seu valor em 673 K. Esses resultados podem ser explicados pelo favorecimento da conversão da lignina em maiores temperaturas.

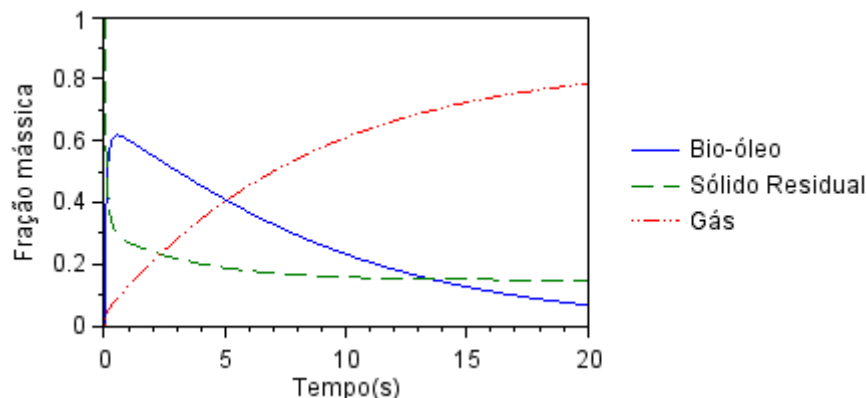
Figura 2- Comparação entre a fração mássica de sólido residual em função do tempo obtida por Miller e Bellan (1997) e pelo atual trabalho para um temperaturas de 673 K e 873 K.



Na Figura 3, encontra-se a aplicação do modelo para a biomassa de madeira de carvalho, ao se considerar a temperatura de reação constante de 750 K. Atenta-se que, neste caso, a fração mássica residual de sólidos também leva em consideração a presença de celulose, hemicelulose e suas respectivas formas ativas. Para a temperatura dada, o bio-óleo apresenta um máximo de produção em aproximadamente 1 segundo e após esse tempo há um decrescimento contínuo, devido favorecimento da ocorrência da reação secundária de conversão do bio-óleo em gás. No

estado estacionário, a fração mássica de sólido residual adquire um valor de aproximadamente 0,15. Para a fase gasosa, a tendência é que haja um crescimento da sua fração mássica até em torno de 0,85, quando a quantidade de bio-óleo no sistema se torna nula.

Figura 3- Frações mássicas em função do tempo para uma temperatura de 750 K.



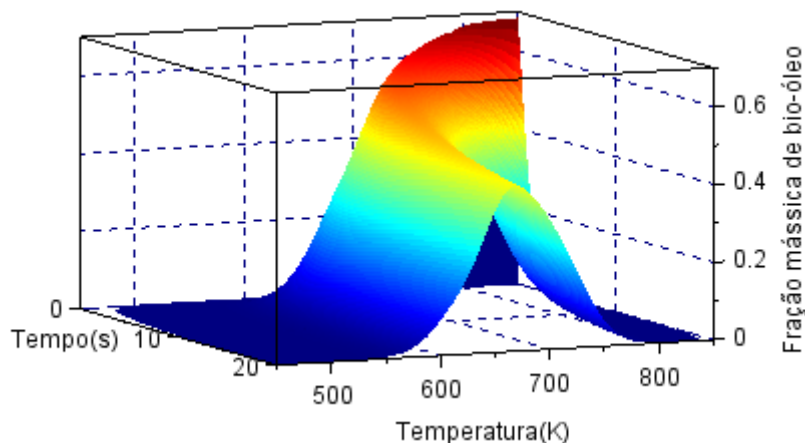
Houve a determinação das temperaturas de operação que maximizam a fração mássica de bio-óleo nos tempos de 0,2 s; 0,4 s; 1 s; 2,5 s e 5 s. Estes valores são característicos dos processos de pirólise rápida e da super-rápida. Os resultados obtidos para ambos os métodos implementados (Nelder Mead Simplex e Newton Raphson) diferem apenas na terceira casa decimal, sendo por isso considerados idênticos e encontram-se na Tabela 2. Como o valor da maior fração mássica de bio-óleo possível decresce a medida em que o tempo aumenta, ao se trabalhar em condições de pirólise super-rápida obtém-se os melhores resultados. Também é possível observar que, quanto maior o valor do tempo, menor é a temperatura ótima. Ao se utilizar temperaturas inferiores à ótima, tem-se uma região de baixa conversão da biomassa adicionada. Já em temperaturas superiores à ótima há um favorecimento da reação secundária de formação de gás a partir do bio-óleo. Estes resultados podem ser confirmados ao se plotar um gráfico 3D indicado na Figura 4, que permite a visualização do efeito conjunto de temperatura e tempo de reação no rendimento da fração mássica de bio-óleo.

O método de Newton Raphson teve um melhor desempenho, no problema em questão, em relação ao método Simplex, visto que demandou um menor número de iterações. O número de iterações realizadas, em ordem crescente dos valores de tempo, foram de, respectivamente, 5, 6, 4, 4 e 5 para o método de Newton e de, respectivamente 23, 20, 12, 23 e 24 para o método Simplex. Esse comportamento já era previsível, pois um método que leva em consideração a curvatura da função objetivo, por meio do cálculo da derivada segunda, fornece direções de busca mais eficientes. Ambos os métodos demandaram um tempo computacional variando entre milésimos de segundo a 2 segundos, o que é muito satisfatório.

Tabela 2 – Temperaturas ótimas e fração mássica de bio-óleo para diferentes tempos.

Tempo (s)	Temperatura ótima (K)	Fração mássica de bio-óleo
0,2	813,8	0,664
0,4	781,2	0,639
1	748,07	0,602
2,5	721,20	0,557
5	702,76	0,518

Figura 4-Variação da fração mássica de bio-óleo em função da temperatura e tempo no reator.



4. CONCLUSÕES

O modelo cinético do processo de pirólise de biomassas desenvolvido por Miller e Bellan (1997) foi implementado com sucesso, o que pode ser afirmado por meio da comparação com resultados obtidos pelos próprios autores. Os métodos de otimização Nelder Mead Simplex e Newton Raphson originaram resultados coerentes com o esperado pela literatura, visto que maiores tempo de reação e temperatura favorecem a conversão do bio-óleo em gás. Com isso, explica-se um decréscimo da fração mássica de bio-óleo máxima e da temperatura ótima com o aumento do tempo. Pelo método de Newton Raphson apresentar informações de derivadas ele tende a ter um melhor desempenho em relação ao método Simplex, apesar de ambos os métodos apresentarem ótima performance no presente trabalho.

5. REFERÊNCIAS

- DI BLASI, C.; BAEYENS, J. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science.*, v. 41, p. 107-121, 2012.
- HIMMELBLAU, D. M.; EDGAR, T. F; LASDON, L. *Optimization of Chemical Processes*. USA: McGraw-Hill, 2001.
- LIMA, S.G. *Estudo cinético da pirólise de biomassa para produção de combustível limpo*. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Química e de Petróleo, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2017.
- MILLER, R. S.; BELLAN, J. A generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicellulose and lignin kinetics. *Combustion Science*, v. 126, p. 97-137, 1997.
- NOCEDAL, J.; WRIGHT, S. J. *Numerical Optimization*. New York: Springer-Verlag Inc, 1999.
- SADHUKHAN, J.; NG, K. S; HERNANDEZ, E, M. *Biorefineries and Chemical Processes. Design, Integration and Sustainability Analysis*. United Kingdom: John Wiley Sons Ltd, 2014.