

REMOÇÃO DO ALCATRÃO DE CORRENTES DE GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA: PROCESSOS E CATALISADORES

Cristina P. B. Quitete^a e Mariana M. V. M. Souza^{b,*}

^aProcessos de Conversão de Biomassa, CENPES – Petrobras, Avenida Horácio Macedo, 950, Cidade Universitária, 21941-950 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

^bEscola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Bloco E, sala 206, 21941-909 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

Recebido em 23/05/2013; aceito em 27/11/2013; publicado na web em 10/02/2014

TAR REMOVAL FROM BIOMASS GASIFICATION STREAMS: PROCESSES AND CATALYSTS. Biomass gasification is a technology that has attracted great interest in synthesis of biofuels and oxo alcohols. However, this gas contains several contaminants, including tar, which need to be removed. Removal of tar is particularly critical because it can lead to operational problems. This review discusses the major pathways to remove tar, with a particular focus on the catalytic steam reforming of tar. Few catalysts have shown promising results; however, long-term studies in the context of real biomass gasification streams are required to realize their potential.

Keywords: tar; gasification; catalysts.

INTRODUÇÃO

Um dos processos para a produção de um gás rico em hidrogênio a partir de biomassa é a gaseificação.^{1,2} No entanto, o gás combustível gerado no processo de gaseificação deve ser purificado de forma a atender aos critérios de qualidade para as diversas aplicações. Dentre os contaminantes gerados estão: sulfeto de hidrogênio, amônia, metais, alcatrão, entre outros. A natureza e a quantidade dos contaminantes estão relacionadas ao tipo de biomassa empregada, às condições de processo e ao tipo de reator.

O alcatrão é constituído de compostos aromáticos bastante refratários ao craqueamento térmico, dificultando a sua remoção, tanto através de processos físicos quanto químicos. O alcatrão gerado no processo de gaseificação é de difícil tratamento, visto que nas temperaturas usuais de operação formam-se compostos mais complexos (tolueno, pireno, antraceno e naftaleno), que se condensam mesmo em temperaturas altas e com baixas concentrações. Isso acarreta custos com processos de limpeza, devido ao risco de problemas operacionais, como o depósito nas linhas de operação e descarte de material danoso ao meio ambiente.

O alcatrão pode ser removido dos gases oriundos dos processos de gaseificação através de várias técnicas.³⁻⁸ A remoção catalítica em alta temperatura vem sendo apontada como uma solução oportuna, pois auxilia na eficiência energética do processo, já que aproveita a carga térmica da corrente, ao contrário do tratamento convencional de lavagem, onde o gás é resfriado a 60 °C, gerando resíduos líquidos.³⁻⁸

Sendo assim, diversos catalisadores são propostos na literatura para a remoção catalítica do alcatrão, sendo os mais citados os catalisadores comerciais e/ou preparados à base de níquel suportado e sólidos básicos do tipo dolomita.⁹ Os catalisadores de reforma a vapor à base de níquel desativam facilmente nas condições de processo da gaseificação, seja através do envenenamento dos sítios do catalisador (por exemplo, por sulfeto de hidrogênio), pelo depósito de coque, ou através da sinterização devido às altas temperaturas e presença de vapor d'água.³⁻⁸

A remoção do alcatrão de correntes de gaseificação constitui,

portanto, um grande desafio tecnológico e muitos estudos têm sido feitos visando o desenvolvimento de condições de processo e catalisadores que sejam ativos e resistentes à desativação. A presente revisão pretende mostrar o estado da arte do desenvolvimento de processos e catalisadores para a remoção do alcatrão, abordando os processos de gaseificação de biomassa, tipos de gaseificadores, caracterização do alcatrão, métodos de remoção e catalisadores utilizados, tanto os tradicionais como as novas propostas de formulação.

GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA

A gaseificação é um processo termoquímico, que envolve a quebra das moléculas do combustível utilizado, produzindo gás combustível, voláteis, carvão e cinzas. O processo ocorre em condições sub-estequiométricas, com suprimento de oxigênio controlado. Quando se emprega ar, obtém-se um gás com baixo poder calorífico (3,92 a 11,78 MJ/Nm³). Já a gaseificação com vapor d'água e/ou oxigênio resulta em gás com médio (11,78 a 27,48 MJ/Nm³) e alto poder calorífico (27,48 a 39,26 MJ/Nm³), de acordo com a relação oxigênio/vapor empregada. O processo é altamente eficiente, alcançando valores de eficiência a frio de 60 a 70% e conversão de carbono de 98 a 99%.^{3,4}

As reações que ocorrem na gaseificação podem ser separadas em zonas, como a secagem, pirólise, combustão e redução.^{5,6}

- Secagem (até 150 °C) – processo endotérmico, responsável pela evaporação da umidade da matéria-prima;
- Pirólise (T < 700 °C) – processo endotérmico que produz H₂, CO, CO₂, H₂O e CH₄, alcatrão e um resíduo sólido de carbono (*char*);
- Combustão (700 < T < 2000 °C) – processo exotérmico, onde o carbono da matéria-prima reage com oxigênio;
- Redução (800 < T < 1100 °C) – reação endotérmica para obtenção de gases combustíveis.

Na zona de secagem, ocorre a eliminação da umidade da biomassa na forma de vapor. A zona de pirólise fica situada acima das zonas de combustão (leito fixo do tipo concorrente) e redução (contracorrente) e as reações começam a ocorrer em temperaturas em torno de 200 °C, quando se inicia a decomposição da estrutura da biomassa por ação térmica (Figura 1).^{10,11}

*e-mail: mmattos@eq.ufrj.br

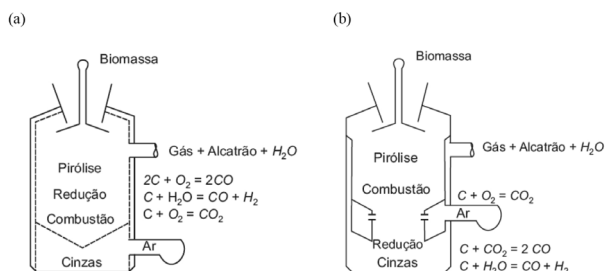
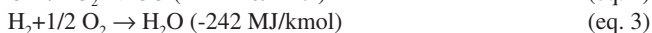
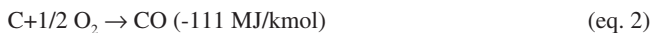


Figura 1. Esquema de gaseificador de leito fixo dos tipos contracorrente (a) e concorrente (b)¹⁰

O processo de gaseificação é globalmente endotérmico, podendo ser descrito pela equação 1:



O calor necessário para as reações endotérmicas é fornecido pela combustão de parte do combustível, carvão, ou gases, estando representada pelas equações 2 a 4.^{6,7}

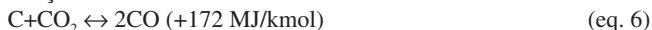


Em um gaseificador de leito fixo, onde há uma boa definição entre as zonas previamente descritas, os gases quentes da zona de combustão passam, em seguida, à zona de redução, acima ou abaixo, no caso do leito fixo contracorrente ou concorrente, respectivamente, como mostra a Figura 1. As reações típicas para a zona de redução são descritas nas equações 5 a 9.

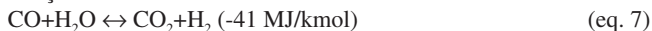
Oxidação parcial do carbono pelo vapor d'água:



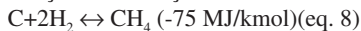
Reação de Boudouard:



Reação de shift:



Reação de formação de metano:



Reação de reforma a vapor de metano:



A tecnologia do reator de gaseificação define a sequência do processo de purificação do gás produzido, e de maneira geral pode ser feita em gaseificadores que operam em temperaturas baixas (800-1000 °C) e temperaturas altas (1200-1400 °C). O gás produzido em temperaturas altas contém primordialmente CO, CO₂, H₂O e H₂. Já empregando baixas temperaturas, obtém-se um gás com uma mistura de compostos, como CO₂, CO, H₂, H₂O, CH₄, olefinas, benzeno, alcatrão e impurezas inorgânicas. Esse segundo caso exige um processo mais severo de purificação do gás, de modo a permitir a utilização para fins industriais, atendendo às normas ambientais.⁸

No entanto, processos de purificação mais eficazes precisam ser desenvolvidos, não só para a remoção de alcatrão, um dos poluentes mais nocivos à operação de uma planta industrial, mas também para outros contaminantes, como NH₃, H₂S, particulados, álcalis, entre

outros. A etapa de limpeza é desenvolvida de acordo com a aplicação final deste gás combustível, ou seja, uso em células a combustível, turbinas, na síntese de combustíveis, entre outras aplicações.

Tipos de gaseificadores

Os principais desenvolvedores de tecnologia de gaseificação são a Shell, a GE e a Lurgi. Para outros combustíveis como carvão e resíduos de refinaria, incluindo o coque de petróleo, a tecnologia já está bem estabelecida.^{3,8} Entretanto, o mesmo não pode ser dito para biomassa.

Os principais tipos de gaseificadores são: leito fluidizado, leito fixo e fluxo de arraste. As principais diferenças são sumarizadas a seguir.^{7,8,12}

O leito fluidizado, dependendo do regime de fluidização, pode ser do tipo borbulhante ou circulante. Esse tipo de gaseificador opera com as seguintes condições típicas: tempo de residência de 1 min, temperatura igual a 800-1000 °C, o material deve ter granulometria uniforme (10-100 mm), com teor de umidade menor que 40% e de cinzas menor que 20%, no entanto o ponto de fusão das cinzas da biomassa deve ser superior a 1000 °C. A principal aplicação comercial do gaseificador de leito fluidizado é a produção de calor e energia elétrica.^{7,8}

No leito fluidizado borbulhante, a velocidade superficial do agente de fluidização se situa entre a velocidade mínima de fluidização e a velocidade de arraste. Para auxiliar a fluidização, e conseqüentemente a reação química, emprega-se um leito cujo material pode ser inerte (exemplo: sílica, calcário ou alumina), material com ação catalítica (exemplo: minerais como dolomita e olivina), ou uma mistura dos dois. O gás obtido possui menor quantidade de alcatrão devido ao seu maior tempo de residência, mas com elevado conteúdo de metano.⁸

Já no leito fluidizado circulante, a velocidade superficial se encontra bem acima da velocidade mínima de fluidização, ocorrendo o arraste do carbono não convertido, que circula após ser separado do gás através de um ciclone, aumentando assim a eficiência do processo. Uma característica importante é que esse gaseificador aceita uma grande variedade de matérias-primas, entretanto, como as temperaturas de processo são mais baixas, cargas mais reativas são preferidas.^{7,8}

Os gaseificadores de leito fixo para biomassa são do tipo contracorrente ou concorrente, de acordo com a direção do fluxo de biomassa e agente oxidante. Sendo assim, no gaseificador do tipo contracorrente, a biomassa entra pelo topo e o agente oxidante pelo fundo; e no concorrente ambos entram pelo topo do reator.

O gaseificador concorrente possui zonas de reações bem definidas produzindo um gás com excelente qualidade. Porém, requer biomassa com menor umidade (20%) em comparação com o tipo contracorrente (50%), elevando os custos de pré-tratamento da matéria-prima. O principal representante comercial da tecnologia é a Lurgi, sendo uma tecnologia aplicável a pequenas escalas. Os dois tipos de gaseificadores operam com temperatura próxima a 1000 °C, sendo que o gás sai a temperaturas baixas, 700 °C para o tipo concorrente, e 200 a 400 °C para o contracorrente, com tempo de residência alto, igual a 1 h. O gaseificador de leito fixo exige matéria-prima com granulometria uniforme, teor de umidade menor que 20% e 60 %m/m e baixo conteúdo de cinzas, menor que 6 e 25 %m/m, para os tipos concorrente e contracorrente, respectivamente.⁸

O gaseificador de fluxo de arraste mais comum opera a alta temperatura (em média de 1450 °C) e pressão (20 a 50 bar), sendo superior à temperatura de fusão das cinzas, podendo provocar o chamado "slagging", isto é, a escória formada pela fusão das cinzas da biomassa desce pela parede do reator tendo como principal função a proteção do refratário. Também existe o fluxo de arraste do tipo "non-slagging", onde não ocorre a fusão das cinzas, ideal para biomassas

com baixo ponto de fusão. Este tipo de gaseificador já se encontra em escala comercial para resíduos de refinaria (exemplo: coque de petróleo, resíduo de vácuo) e carvão, sendo o processo licenciado pela Shell, GE (antiga Texaco), Siemens, Lurgi e Conoco-Phillips. Em caso de coprocessamento, a carga misturada com carvão pode ter um teor máximo de 10 a 15 %m/m de biomassa.⁸

Devido às suas características, como altas temperaturas e baixos tempos de residência (da ordem de segundos), o gaseificador de fluxo de arraste produz um gás praticamente isento de impureza orgânica (alcatrão), produzindo primordialmente hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono. Os outros tipos de gaseificadores produzem elevado percentual de metano e olefinas, tendo registros de valores próximos a 8 e 3 %vol., respectivamente.⁸

Em relação ao alcatrão, com exceção do gaseificador do tipo fluxo de arraste, os demais formam teores significativos, sendo valores típicos: leito fixo concorrente (0,1-1,2 g_{arr}/Nm³), leito fixo contracorrente (20-100 g_{arr}/Nm³), leito fluidizado borbulhante e circulante (10-25 g_{arr}/Nm³).^{8,13,14} A Tabela 1 relaciona os gaseificadores e suas principais características de operação.

Outros tipos de contaminantes, como H₂S e HCl, estão relacionados com a composição da carga do gaseificador. Por exemplo, madeira e bagaço de cana apresentam baixo teor de enxofre (0,03-0,04 %m/m em base seca), enquanto que outros materiais orgânicos, como esterco, podem apresentar valores superiores a 0,70 %m/m. O teor de cloreto pode variar de acordo com o tipo de biomassa, estando na faixa de 0,01 a 2,4 %m/m em base seca. Outro inconveniente seria a presença de metais alcalinos no gás, devido às elevadas temperaturas do gás na saída do gaseificador.^{3,4,7,14}

Constata-se a presença de outras propostas de gaseificadores, porém, esses tipos não serão discutidos aqui, pois somente os gaseificadores do tipo fluidizado circulante e fluxo de arraste são adequados para grandes capacidades, com mínima de 20 MW_{th} e 100 MW_{th}, respectivamente. As principais dificuldades de cada tecnologia podem ser resumidas como:^{3,15}

- Leito fluidizado circulante: desenvolvimento de processo de limpeza e condicionamento do gás visando à remoção de contaminantes (exemplo: H₂S, NH₃, metais alcalinos e alcatrão), permitindo o atendimento aos critérios dos processos mais exigentes, como por exemplo, a síntese de Fischer-Tropsch, maximizando a eficiência energética da planta;
- Fluxo de arraste: desenvolvimento do processo de alimentação e otimização do coprocessamento de biomassa com outras matérias-primas, como, por exemplo, carvão e/ ou coque de petróleo.

A etapa de purificação e condicionamento do gás é necessária devido à presença de todos estes contaminantes, pois o gás de síntese precisa atender aos requisitos de qualidade, que são definidos

para cada tipo de aplicação, sendo mais rígidos para processos catalíticos, como a síntese de Fischer-Tropsch e a produção de oxo-álcoois. Para esses processos, sabe-se que os valores máximos são da ordem de 1 ppmv (NH₃+HCN), 1 ppmv (H₂S+SO₂+CS₂), 10 ppbv (HCl+HBr+HF) e 10 ppbv para metais alcalinos. O alcatrão também não deve condensar nas condições de operação, sendo limitado para 1 ppmv para aromáticos que contenham S ou N em sua composição (ex.: tiofeno e piridina).^{5,15}

A remoção de alcatrão, por ser uma etapa primordial para viabilização da tecnologia de bicombustíveis e bioprodutos a partir da rota termoquímica, será tratada com ênfase nos próximos itens deste artigo.

Caracterização e definição do alcatrão

O alcatrão é definido como um grupo de hidrocarbonetos com peso molecular superior ao do benzeno. Uma das classificações descritas na literatura propõe 5 classes de alcatrão, que são: classe 1- compostos com elevada aromaticidade; classe 2- compostos heterocíclicos com elevada solubilidade em água (ex.: fenol, piridina, cresol); classe 3- compostos aromáticos leves (ex: tolueno, etilbenzeno); classe 4 - hidrocarbonetos poliaromáticos com 2 a 3 anéis policondensados (ex.: indeno, naftaleno); classe 5 - hidrocarbonetos poliaromáticos com 4 a 7 anéis policondensados (ex.: fluoranteno, pireno).¹⁶ Ressalta-se que essa classificação é a mais usada na literatura.

Em outra classificação proposta definiram-se quatro classes de alcatrão: 1- alcatrão primário – produtos derivados de celulose, hemicelulose e lignina; 2- alcatrão secundário – compostos fenólicos, derivados da conversão do alcatrão primário; 3- alcatrão alquil terciário – aromáticos metílicos (estireno, xileno, etc); e 4 – terciários condensados – poliaromáticos sem substituintes (exemplos: naftaleno, antraceno, fenantreno e pireno).¹⁷

Outra classificação propõe a divisão em 6 classes, sendo: (1) benzeno; (2) aromáticos monocíclicos com exceção do benzeno e fenóis; (3) naftaleno; (4) aromáticos bicíclicos com exceção do naftaleno; (5) aromáticos com mais de três ciclos e poliaromáticos; (6) compostos fenólicos.¹⁸

Sabe-se que a gaseificação segue etapas bem definidas, como: pré-aquecimento e secagem, pirólise, gaseificação do “char” e oxidação. Na etapa de pirólise da biomassa, ocorre a evaporação da água (T<220 °C), a decomposição da hemicelulose, celulose e lignina ocorre nas seguintes faixas de temperatura: 220-315 °C, 315-400 °C, e acima de 400 °C. Os produtos típicos da decomposição são oxigenados, como podem ser exemplificados abaixo:¹⁹

- Lignina: compostos fenólicos (ex.: fenol, o-cresol, m-cresol, p-cresol, guaiacol, 4-metilgauricol, catecol, 4-metilcatecol), hidrocarbonetos (metano, etano, etileno, propano, propileno, n-butano e isobuteno), CO, CO₂, H₂S e metil mercaptana;

Tabela 1. Tipos de gaseificadores e suas principais características de operação

Tipo de gaseificador	Leito fixo concorrente	Leito fixo contracorrente	Leito fluidizado	Fluxo de arraste
Temperatura de processo (°C)		1000	900-1000	1200-1400
Tempo de residência típico		1 hora	1 minuto	Poucos segundos
Temperatura de saída do processo (°C)	200-400	≅700	≅1000	≅1450
Demanda de oxidante		Baixa	Moderada	Alta
Demanda de vapor		Alta	Moderada	Baixa
Tamanho (mm)	20 - 100	5 – 100	10 - 100	< 1 (100-600µm)
Conteúdo de umidade (%m/m)	< 20	< 50	< 40	< 15
Conteúdo de cinzas (%m/m)	< 5	< 15	< 20	< 20
Morfologia	Uniforme	Quase uniforme	Uniforme	Uniforme

- Celulose: compostos furânicos e aldeídos;
- Hemicelulose: acetaldeído, metanol, ácido acético, ácido propiônico, furfural, acetona, CO, CO₂, entre outros.

O alcatrão é constituído por compostos aromáticos bastante refratários ao craqueamento térmico, dificultando a sua remoção, tanto através de processos catalíticos quanto físicos, podendo causar sérios problemas operacionais, tais como depósito nos equipamentos devido à condensação e desativação de catalisadores. De uma maneira geral, os compostos mais simples, pertencentes à classe primária (produtos derivados da celulose, hemicelulose e lignina), são facilmente convertidos na faixa de 500-700 °C. Os fenóis e cresóis na faixa de 750-850 °C e os terciários, como fenantreno, naftaleno e antraceno, na faixa de 850-1100 °C. O benzeno, que é um composto extremamente estável, só é convertido a 1000-1300 °C, com longo tempo de residência. Quanto maior a temperatura do processo de gaseificação, menor a concentração de alcatrão e mais complexos são os compostos, pertencentes às classes 4 e 5, devido às reações de dimerização (700-850 °C) ou polimerização (850-900 °C).¹⁶

Além da temperatura de gaseificação, outros fatores também influenciam a natureza do alcatrão formado, como quantidade e tipo de agente oxidante empregado e tipo de reator.¹⁴ Os gaseificadores de leito fixo contracorrente produzem compostos predominantemente da classe primária (ex.: fenóis, aldeídos e furfurais), porém em grande quantidade (20-100 g/Nm³), enquanto o concorrente produz menor quantidade (0,1-1,2 g/Nm³) e pertencente à classe terciária de alcatrão (ex.: naftaleno, pireno, fenantreno).^{16,20,21}

Em gaseificadores de leito fluidizado circulante, o alcatrão apresenta composição com predominância de compostos das classes secundária e terciária,¹⁶ com concentração típica de 10 g/Nm³.^{13,14} Os principais compostos identificáveis no alcatrão são os seguintes: ciclopentadieno, benzeno, tolueno, fenol, cresóis, naftaleno, metilnaftaleno, acenaftaleno, fenantreno, pireno, fluoranteno, criseno, benzopireno e antraceno.¹⁶

Pode-se considerar que tanto a concentração total de alcatrão quanto a sua natureza química é aproximada, já que existem algumas fontes de erro, como: 1- erro em balanço de massa, já que nem sempre se contabiliza o alcatrão que fica na forma de aerossol, nas cinzas do processo, depositado nas linhas e nos equipamentos; 2- erro de detecção dos compostos mais pesados por cromatografia gasosa; 3- outras fontes: tipo de amostragem, condições e tipo de solvente empregado na coleta (metanol, acetona, iso-propanol, etc); e 4- método de análise do alcatrão coletado.¹⁶

Métodos de remoção de alcatrão

A tecnologia empregada para remoção do alcatrão é função principalmente do uso final do gás, já que para algumas aplicações o gás precisa ser intensamente resfriado, como em máquinas térmicas (até 40 °C) e turbinas a gás (temperaturas próximas a 100 °C). Para aplicações de síntese, normalmente preferem-se tratamentos catalíticos ou térmicos, pois permite uma melhor integração energética da planta e também porque os requerimentos de qualidade são mais restritos.⁸

Existem várias propostas para se retirar o alcatrão do gás, sendo as duas formas mais usadas: através da seleção das condições de processo de gaseificação, isto é, tipo de reator e condições operacionais, o que se denomina método primário, ou através de processos secundários, como exemplo, ciclones, adsorventes, filtros, leitos de adsorção, torres de lavagem, precipitador eletrostático e remoção catalítica.²² Neste contexto, será apenas discutido o método secundário, já que o método primário baseia-se na otimização das condições experimentais de gaseificação.

A literatura mostra os seguintes dados de eficiência de remoção de alcatrão usando diversos sistemas (limpeza de gás a seco):²³ 1- Precipitadores eletrostáticos (RSP) e filtros de manga: 30-70% e 0-50%, respectivamente; 2- Filtro cerâmico: 77-97%; 3- Filtro catalítico: dados coletados sugerem elevada eficiência em temperaturas superiores a 800 °C, no entanto, a tecnologia encontra-se em desenvolvimento e ainda apresenta elevado custo operacional.²⁴

Um dos métodos secundários mais usados é a lavagem do gás, podendo ser com água ou com correntes de hidrocarbonetos, como biodiesel, óleo combustível e óleos vegetais. A separação do alcatrão insolúvel é feita em um separador do tipo *scrubber*.²⁵ Quando se emprega água como fluido absorvente, o efluente líquido é uma emulsão cuja separação entre as fases aquosa e oleosa é de difícil tratamento, já que os compostos oxigenados são solúveis na água, enquanto os outros hidrocarbonetos aromáticos são insolúveis.

O material recolhido pode ser queimado, ou reciclado para o gaseificador, mas existe a possibilidade, neste último caso, de geração de alcatrão mais refratário. Além da geração de efluente líquido, o processo de lavagem é realizado em baixa temperatura, obrigando o resfriamento brusco do gás até temperaturas baixas, de 35 a 60 °C.⁸ Como a eficiência de remoção de alcatrão é tipicamente baixa (10-40%), no caso da aplicação final ser mais exigente, o processo de limpeza ainda contaria com uma etapa extra para remoção a quente de alcatrão.^{25,26}

Além dos métodos citados anteriormente, o alcatrão pode ser removido através de processos de remoção a quente, diretamente na corrente já isenta de particulados e álcalis. Os catalisadores para essa aplicação devem possuir elevada atividade na remoção de alcatrão e elevada estabilidade, o que significa resistência à deposição de coque e ao processo de sinterização. Também é desejável que sejam resistentes à desativação por enxofre.²³

O craqueamento térmico do alcatrão consiste na passagem do gás produzido na gaseificação por um reator, onde os compostos mais simples podem se decompor, gerando monóxido de carbono e hidrogênio. No entanto, os compostos aromáticos, por serem muito estáveis, necessitam de longo tempo de residência e temperatura superior a 1000 °C. Outro fator importante é que as altas temperaturas levam à produção de fuligem, sendo problemático devido ao maior risco à saúde humana,²⁷ e a redução da fuligem e compostos orgânicos em hidrogênio e monóxido de carbono só é possível em temperaturas superiores a 1400 °C.²⁸

Observa-se que muitas vezes a tentativa de reduzir a quantidade de alcatrão no gás, através do aumento da temperatura e tempo de residência, leva ao aumento do ponto de orvalho do alcatrão, devido à presença de compostos mais complexos, aumentando o risco de depósito na linha e nos equipamentos de processo.²⁷⁻²⁹ A gaseificação com oxigênio e vapor proporciona um gás com maior concentração de fenol, menor concentração de compostos oxigenados e com compostos menos refratários, facilitando a remoção catalítica do alcatrão. Porém, as emissões líquidas geradas no processo precisam ser descartadas com cautela, pois o fenol é bastante solúvel em água.

Apesar de muitos artigos tratarem dos processos de craqueamento catalítico para remoção de alcatrão, as condições da corrente de gaseificação favorecem o uso de catalisadores ativos na reação de reforma a vapor, já que a corrente tem elevada quantidade de vapor d'água.

Nota-se que a maioria dos estudos publicados em revistas científicas é realizada em reatores de bancada, empregando pequenas quantidades de catalisador e composto modelo para o alcatrão. Uma das grandes dificuldades dos testes catalíticos é a simulação de uma corrente sintética representativa dos compostos presentes em maior proporção no gás produzido na gaseificação. Os compostos comumente empregados para simular o alcatrão são: benzeno (C₆H₆), naftaleno (C₁₀H₈), tolueno (C₇H₈), antraceno (C₁₄H₁₀) e pireno (C₁₆H₁₀).²⁹⁻³³

A razão disto encontra-se no fato do naftaleno ser um composto comum em diversas condições de gaseificação,¹⁵ enquanto benzeno e tolueno estariam em elevada proporção, cerca de 40 e 15 %m/m, respectivamente.³¹⁻³³

Outros pesquisadores empregaram em seus estudos uma corrente de gaseificação gerada em planta piloto de pequena escala, empregando catalisadores comerciais à base de níquel. Apesar dos excelentes resultados alcançados com catalisadores comerciais, com conversão para alcatrão superior a 97%, a vida útil dos catalisadores é afetada pelos seguintes fatores: 1- alto teor de alcatrão na entrada do reformador; 2- natureza química do alcatrão; 3- envenenamento por enxofre e metais alcalinos; 4- formação de coque.³⁴⁻³⁸

Muitos estudos publicados na década de 90, oriundos das universidades espanholas, como Universidade de Zaragoza, empregavam minerais como calcitas, magnesitas, dolomitas e olivinas no leito do gaseificador, usando madeira como matéria-prima.³⁴⁻³⁸ Esses minerais continuam sendo estudados, porém com foco na gaseificação de outras matérias-primas, como lodo de esgoto, resíduo da indústria papelreira e bagaço-de cana.³⁹⁻⁴¹

CATALISADORES USADOS NA REMOÇÃO DO ALCATRÃO

Catalisadores para a reforma a vapor

O níquel é comumente empregado como fase metálica de catalisadores comerciais de reforma a vapor, pois seu custo é baixo quando comparado aos metais nobres. A ordem de reatividade para reforma a vapor é a seguinte: Rh, Ru>Ni, Pd, Pt>Re>...>Co. Porém, os metais Ni, Co, Fe e Ru são bastante suscetíveis à desativação por enxofre.⁴² Além da desativação da fase metálica por enxofre, existe a possibilidade de sulfatação dos suportes, portanto a escolha dos suportes deve levar em consideração esse fato, pois alguns sulfatos como de Sr, Cu, Ba e Fe podem levar à desativação dos catalisadores.^{43,44}

Uma característica essencial desejada nos suportes utilizados é a elevada resistência mecânica, térmica e hidrotérmica, sendo em geral selecionados do grupo de: alumina (α -Al₂O₃, ou mistura de fases, como a α -Al₂O₃, δ -Al₂O₃ e θ -Al₂O₃), aluminatos de magnésio, cálcio e/ou potássio.⁴⁵

Outro aspecto importante é a acidez dos suportes, que é um dos fatores críticos relacionados à formação de coque.⁴⁶⁻⁴⁸ Duas estratégias podem ser consideradas para a obtenção de suportes de baixa acidez. A primeira utiliza promotores, como metais alcalinos, e a segunda o uso de suportes com baixa acidez intrínseca, como os aluminatos de magnésio e/ou cálcio.

Uma forma de incrementar o desempenho e a vida útil dos catalisadores é através do uso de promotores de óxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos (exemplo: MgO, CaO, SrO, Na₂O e K₂O) e de metais de terras raras (exemplo: lantânio (La), cério (Ce) e ítrio (Y)), que atuam na modificação do suporte e/ou na fase ativa.^{49,50} Além disso, existem relatos do efeito de supressão da formação de carbono pela adição de metais dos grupos 14 -15 (germânio (Ge), estanho (Sn), chumbo (Pb), arsênio (As), antimônio (Sb) e bismuto (Bi)).⁵¹

Metais alcalinos e alcalino-terrosos são conhecidos como promotores da reação de gaseificação do carbono com vapor, reduzindo a relação molar vapor/carbono (V/C) necessária para a reação e promovendo a formação de coque mais facilmente removível.⁵² O uso do potássio em catalisadores de reforma a vapor está relacionado à melhoria da redutibilidade dos catalisadores e associado à formação de coque do tipo filamentosos.

O envenenamento de catalisadores aplicáveis à purificação do gás de síntese proveniente da gaseificação de biomassa pode ocorrer por H₂S, pois é conhecido que a gaseificação de biomassa pode gerar cerca

de 20-200 ppmv de H₂S.⁵³⁻⁵⁵ A desativação acarreta em alterações nas propriedades catalíticas, como por exemplo, na capacidade que o catalisador possui de adsorver ou dissociar as moléculas dos reagentes, sendo mais preocupante em baixas temperaturas. Outra consequência é o bloqueio de sítios ativos adjacentes, podendo interferir na etapa reacional e difusional, além de prejudicar a atividade catalítica em algumas reações sensíveis à estrutura, favorecendo, por exemplo, a formação de coque.^{55,56}

Desse modo, a escolha dos metais é fundamental, já que se sabe que alguns são estáveis na presença de enxofre, como Rh, Pd, Ag, Ir e Pt, sendo alvo de investigações científicas e invenções.^{48,57} Outra alternativa é empregar sistemas bimetalicos visando o incremento da tolerância ao enxofre, como por exemplo: Pt-Re, Pt-Ir, Pt-Ge e Pt-Sn.⁵⁸ Em alguns casos, emprega-se um metal de sacrifício, cuja adsorção do enxofre seja preferencial, como no caso do uso de Ni, Mn, Fe em catalisadores bimetalicos (ex.: Rh-Ni) ou adição de CuO ao sistema catalítico Rh-Pd/óxidos.⁵⁸

Catalisadores empregados na remoção de alcatrão

Os principais compostos usados na literatura para simular o alcatrão são: benzeno, fenol, tolueno, naftaleno, metil-naftaleno, além de antraceno e pireno.^{29,30,59-63} Coll *et al.*³¹ estudaram a reforma a vapor de cinco compostos aromáticos (benzeno, tolueno, naftaleno, antraceno e pireno), com o catalisador comercial para nafta, ICI 46-I. Os resultados evidenciaram que o melhor composto para representar o alcatrão seria o naftaleno, já que para atingir conversões razoáveis empregou-se maior quantidade de catalisador e velocidade espacial, indicando que a taxa de reação para o naftaleno é menor do que para os outros hidrocarbonetos estudados. A ordem de reatividade obtida foi a seguinte: benzeno>tolueno>antraceno>pireno>naftaleno.³¹ A literatura evidencia que o naftaleno possui maior dificuldade de conversão do que outros compostos modelos comumente empregados, como tolueno e benzeno, levando a produtos típicos do craqueamento térmico, como olefinas e compostos poliaromáticos, que são conhecidos como precursores de coque.^{46,47}

Vários catalisadores comerciais de reforma a vapor já foram reportados na literatura para a reforma do alcatrão.³⁴⁻³⁸ Cabe reforçar que os catalisadores comerciais para reforma a vapor de nafta se mostraram mais adequados do que os catalisadores para reforma do gás natural.

Uma das formas de se evitar que a vida útil dos catalisadores seja afetada pelo alto teor de alcatrão na entrada do reformador é a presença de um leito de guarda com catalisadores de menor custo, como por exemplo: calcitas (CaO), dolomita calcinada (CaMgO₂), zeólitas e magnesitas (MgO), entre outros. Esses catalisadores também podem estar presentes no leito do gaseificador, sendo responsáveis pela diminuição do teor de alcatrão, com conversões superiores a 90%, e conseqüentemente do teor de aromáticos, que são precursores de coque.³⁵⁻³⁸

Além dos catalisadores comerciais, outros têm sido usados na reforma a vapor do alcatrão, como minerais, zeólitas, metais alcalinos, alumina e catalisadores metálicos suportados. As principais classes de catalisadores serão descritas brevemente a seguir.

Catalisadores minerais

Dentre os catalisadores baseados em minerais de ocorrência natural, o exemplo mais utilizado é a dolomita, mineral de carbonato de cálcio e magnésio (CaMg(CO₃)₂), com dureza de 3,5 a 4 na escala Mohs, mas outros minerais contendo cálcio também são usados, como magnesita e calcita, que apresentam como vantagem o baixo custo. Além disso, possuem boa eficiência para remoção de alcatrão, apresentando conversão de alcatrão acima de 95%, quando calcinados na faixa de 800 a 900 °C, porém possuem baixa resistência mecânica.

A eficiência de conversão de alcatrão com 6 %m/m de calcita em relação ao bagaço-de-cana foi evidenciada em estudos de gaseificação em leito fluidizado circulante. Constatou-se que, além da diminuição no teor de alcatrão, ocorreu decréscimo no ponto de orvalho, de 90 (sem aditivo) para 58 °C. Isso ocorreu porque a concentração dos compostos da classe 2 aumentou, enquanto da classe 3 diminuiu. O benefício resultante é que as superfícies podem ser aquecidas em temperaturas baixas, evitando depósitos e incrustações.⁶⁴

Outro mineral que aparece com bastante frequência nos artigos é a olivina ((Mg,Fe)₂SiO₄), que é um mineral de cor verde oliva, com dureza de 6,5 a 7,0. Tem menor atividade catalítica que a dolomita, necessitando de elevadas temperaturas reacionais (acima de 850 °C), mas tem elevada resistência mecânica, por isso é amplamente estudada como suporte.⁶⁵⁻⁷⁰

Uma questão importante no uso da olivina é que o material não é estável nas condições de gaseificação, pois é suscetível à decomposição em elevadas temperaturas, formando uma mistura de olivina e fases livres de óxido de ferro (FeO_x) suportadas em Mg₂SiO₄, apresentando SiO₂ livre. Em atmosferas oxidantes, as fases livres de ferro são Fe₃O₄, Fe₂O₃ e MgFe₂O₄, e em atmosferas redutoras, as fases presentes seriam Fe⁰ e Fe₃C. Essas transformações afetam tanto a atividade catalítica quanto a deposição de coque, já que o Fe catalisa a reação de Boudouard originando coque do tipo grafítico.⁷¹ Essa preocupação se mostra mais relevante no uso de reator de leito fixo, pois pode levar à interrupção da operação. Já o uso da olivina em leito fluidizado é apontado como factível, tendo sido empregado em diversos tipos de gaseificador, como *Dual Fluidized Bed* e o *Fast Internal Fluidized Bed*.^{72,73}

Os minerais argilosos e óxidos de ferro são baratos e disponíveis, mas apresentam baixa atividade catalítica em relação à dolomita. Os minerais argilosos, do grupo da caolinita (Si₂Al₂O₅(OH)₄) e montmorilonita ((Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂.nH₂O), apresentam baixa resistência térmica na faixa de 800-850 °C, e menor atividade que a dolomita. Os minerais ferrosos como hematita (Fe₂O₃), magnetita (Fe₃O₄), siderita (FeCO₃) e pirita (FeS₂) são menos ativos que a dolomita, desativando rapidamente na ausência de hidrogênio. As zeólitas possuem custo relativamente elevado quando sintéticas, e apresentam como desvantagens rápida desativação e baixa atividade catalítica quando comparadas com a dolomita.⁷⁰

O uso de outras argilas como suporte para 6,0 %m/m de NiO também é citado na literatura, como a goethita (α-FeO(OH)) e a palygorskita ((Mg,Al)₂Si₄O₁₀(OH)₄.4H₂O), com conversão inicial de alcatrão de 94,4 e 64,4%, respectivamente. No entanto, os autores não discutiram sobre os dados ao longo do tempo e nem sobre as condições em que os catalisadores foram reduzidos, sendo uma questão crucial quando se trata de catalisadores contendo óxido de ferro em sua composição, no caso da goethita.⁷⁴ O uso de ilmenita (FeTiO₃) também é relatado na literatura, mas apesar da eficiência na remoção de alcatrão, o catalisador sofre processo de sinterização e desativação por coque.⁷⁵

A dolomita deve ser calcinada, porém de acordo com as condições de reação, o mineral pode se recarbonatar durante o processo, causando decréscimo em sua atividade.³⁸ Outra preocupação é o grande acúmulo de coque, já que o mineral é apenas ativo em temperaturas elevadas, que proporcionam a formação de coque devido às reações de craqueamento, sendo que esse coque pode ser minimizado através do emprego de catalisadores mais básicos.^{38,65,76}

Estudos comparativos com dolomita, magnesita e calcita, empregadas como leito de guarda do reator de reforma a vapor, evidenciaram que a dolomita foi mais ativa nas condições de reação. As condições favoráveis para uma vida mais longa da dolomita são temperaturas acima de 840 °C, pequeno diâmetro de partícula (< 1,9 mm) e altos tempos espaciais (> 0,17 kg(dolomita)/h/m³).³⁸ Além da desativação

por coque, os minerais como calcita e dolomita podem perder atividade devido à adsorção preferencial do hidrogênio nos sítios ativos do catalisador.⁷⁶

Como a dolomita é um mineral relativamente abundante na crosta terrestre, a composição química depende muito da localização geográfica, isto é, das condições geológicas. Prevendo essas diferenças, estudos foram feitos empregando diversos tipos de dolomita calcinada em um leito fixo, obtendo redução do alcatrão de 17,5 para 2 g/kg (em base seca e sem cinzas). De acordo com os dados, para alcançar uma conversão acima de 90%, o tempo espacial deveria ser maior que 0,052-0,087 kg (dolomita)/h/m³. Outra observação importante foi que a atividade das dolomitas é maior quanto maior for o conteúdo de Fe₂O₃.³⁷

Em outro estudo, empregando dolomita na mesma planta piloto, os autores encontraram conversões maiores, entre 90 e 95%, empregando tempos espaciais de 0,06-0,15 kg/h/m³ (840 °C, úmido), sendo um resultado satisfatório considerando-se que a gaseificação foi realizada com oxigênio e vapor, gerando espécies mais refratárias à conversão catalítica. Um resultado interessante da pesquisa foi a observação da presença do limite difusional intrapartícula, já que a conversão de alcatrão foi influenciada pelo diâmetro de partícula do catalisador (na faixa de 0,63-1,6 mm).⁷⁷

Posteriormente, os autores compararam as atividades da dolomita e da olivina em testes de gaseificação, conduzidos em leito fluidizado e borbulhante com ar, confirmando a maior atividade da dolomita. No entanto, coletou-se uma maior quantidade de particulados para a dolomita (4 a 6 vezes mais), devido a sua menor dureza, facilitando a sua quebra e posterior arraste. Por isso, os autores concluíram que a melhor solução é empregar esse tipo de aditivo em reatores secundários, já que em leitos fluidizados há bastante perda de material do leito.⁶⁶

Catalisadores metálicos

Como mencionado anteriormente, muitos estudos em planta piloto empregam dois leitos catalíticos, o primeiro reator funciona como leito de guarda e o segundo como um reator de reforma a vapor, operando geralmente na faixa de 700-850 °C.⁹ Esse esquema permite uma maior vida útil do catalisador de reforma, diminuindo a desativação através do coqueamento e do envenenamento por compostos de enxofre e cloro.⁷⁸

Exemplificando, a literatura relata que a conversão de alcatrão empregando dolomita em leito de guarda foi igual a 95%, e a conversão em reator de reforma, com catalisadores comerciais a base de Ni, foi superior a 98%. Ainda de acordo com os resultados experimentais, constatou-se pelas análises do alcatrão que a operação de gaseificação com vapor e oxigênio produziu um gás com teores de alcatrão da ordem de 24-40 g/Nm³, passando para 1-2 g/Nm³, na saída do leito de guarda com dolomita, e para 1-100 mg/Nm³ na saída do reformador, com catalisadores comerciais de reforma a vapor.³⁵

Em uma nova configuração do processo, propôs-se um sistema com três reatores em série, sendo um gaseificador de leito borbulhante, um leito de guarda com dolomita e um reator de reforma a vapor. Como os catalisadores de reforma a vapor são fornecidos na forma de anéis (1 cm altura × 1 cm diâmetro), estes tiveram que ser moídos e peneirados, obtendo-se um tamanho médio de 1,2 mm, obtendo-se conversão para o alcatrão no reator de reforma igual a 98%.^{34,35} Resultados publicados evidenciaram que os catalisadores usados para reforma a vapor de nafta foram mais ativos que os catalisadores comerciais empregados para a reforma de gás natural.⁹

Deve-se destacar que a maioria dos estudos apresentados não emprega injeção de vapor no reator de reforma, já que aproveita o vapor d'água presente na corrente produzida na gaseificação. A razão disto é que a quantidade de H₂O presente no gás produzido na

gaseificação é da ordem de 40-55 %vol quando o agente gaseificante é uma mistura de oxigênio e vapor; e de 10-22 %vol quando se emprega ar atmosférico. Outro fator importante é que o gás, estando em elevadas temperaturas, e contendo em sua composição H_2O , H_2 e CO_2 , atua na gaseificação do coque depositado no catalisador.^{79,80}

Kinoshita *et al.*⁸¹ mostraram que o catalisador comercial de reforma a vapor foi bastante efetivo na remoção do alcatrão, até sem injeção de vapor, só com o vapor presente na corrente de gaseificação, com conversão de 86% do benzeno e 97% do naftaleno. Os melhores resultados foram obtidos com tempo espacial superior a 1,3 s, para a temperatura de 750 °C. No entanto, a presença de coque depositado no catalisador não foi discutida no artigo, sendo que a formação de coque era esperada devido ao alto conteúdo de eteno na corrente de gaseificação, igual a 1,19 %vol.

Em outra publicação, a desativação do catalisador de reforma a vapor de nafta e gás natural foi constatada em corridas de 8 h de operação, quando não se empregava um leito de guarda antes do reator de reforma.⁸² A desativação dos catalisadores por coque é considerada um fator crítico no desenvolvimento de catalisadores para o abatimento de alcatrão, sendo mais facilmente estudado em escala de laboratório. Alguns autores também empregam composições sintéticas de gaseificação, contendo em sua composição gases permanentes e compostos modelos para alcatrão, além de olefinas, H_2S e NH_3 .^{83,84}

A conversão do alcatrão e da amônia com diversos catalisadores, entre eles, catalisador de níquel suportado em alumina, foi investigada por Simell *et al.*⁸³ A conversão do alcatrão e da amônia foi igual a 100%, a 900 °C e tempo espacial de 0,3 s, com catalisador de Ni/ Al_2O_3 . Segundo os autores, a deposição de coque é favorecida em temperaturas inferiores a 600-640 °C na pressão de 1 bar; e na temperatura de 750-780 °C a 25 bar.

Além de catalisadores comerciais, muitas formulações são propostas, modificando apenas o tipo de suporte empregado para o catalisador de níquel. Os experimentos realizados por Miyazawa *et al.*⁸⁵ em seus testes de reforma a vapor do alcatrão gerado na pirólise de madeira provaram que o catalisador Ni/ ZrO_2 possui melhor eficiência na remoção do alcatrão do que o Ni/ CeO_2 . Os autores afirmam que a ordem de conversão do alcatrão foi a seguinte: Ni/ Al_2O_3 > Ni/ ZrO_2 > Ni/ TiO_2 > Ni/ CeO_2 > Ni/ MgO , e em relação ao rendimento do coque, obteve-se: Ni/ CeO_2 < Ni/ ZrO_2 < Ni/ MgO < Ni/ Al_2O_3 < Ni/ TiO_2 . Os autores concluíram que a conversão de alcatrão está diretamente ligada à dispersão do níquel no suporte, enquanto a formação de coque depende mais do tipo de suporte.

Os minerais também podem ser empregados como suporte para catalisadores metálicos; muitos estudos são baseados na olivina e na dolomita como suporte. Sendo assim, Zhang *et al.*⁶⁹ estudaram a reação de reforma a vapor de alcatrão, usando tolueno e benzeno como compostos modelo, com catalisadores de Ni suportados em olivina e dopados com óxido de cério. O gás produzido nos testes nas temperaturas de 700, 750, 800 e 830 °C apresentou a seguinte composição volumétrica: 60-64% H_2 , 17-33% CO, 4-18% CO_2 e teor menor que 0,2% de CH_4 . Os melhores resultados, isto é, maior produção de hidrogênio e conversão do tolueno e benzeno, foram obtidos para o catalisador 3,0 %NiO/olivina dopado com 1,0% CeO_2 . Já os catalisadores 3,0% NiO/olivina e 6,0% NiO/olivina tiveram desempenho semelhantes. Devi⁶⁸ mostrou que a conversão do naftaleno a 900 °C para o catalisador Ni/olivina foi menor com uma composição sintética (12% CO, 12% CO_2 , 10% H_2O , 10% H_2 e 56% argônio) do que na reação de reforma com vapor ou com CO_2 , cujas conversões do naftaleno foram as seguintes: 75, 81 e 80%, respectivamente.

Li *et al.*⁸⁶ encontraram altas conversões de tolueno para o catalisador 5 %NiO/ $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ na temperatura de 700 °C, com V/C=2,1, sem ser detectada a presença de benzeno ou poliaromáticos. Com o suporte puro obteve-se uma conversão de tolueno inferior, com

seletividade apreciável para o benzeno. Os autores verificaram que o Ni/ $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ exibe alta resistência ao coqueamento. Os autores testaram três concentrações diferentes para o NiO (1, 3, e 5 %m/m), encontrando melhores resultados de conversão de tolueno para o maior teor testado, com V/C= 1,9, e baixas temperaturas. No entanto, acima de 800 °C a conversão de tolueno para os catalisadores já se aproximava de 100%, mantendo-se estável. A resistência ao envenenamento foi atribuída à presença de oxigênio livre nas cavidades da estrutura, sendo responsável pela gaseificação de carbono na superfície do níquel.

O mesmo grupo de pesquisa preparou em laboratório catalisadores de níquel suportados em uma mistura de óxido de magnésio e cálcio. A conversão de tolueno obtida acima de 650 °C foi próxima a 100% para todos os catalisadores testados, produzindo hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono. Os autores não observaram benzeno ou compostos poliaromáticos na composição do gás resultante, em temperaturas acima de 650 °C.⁸⁷

Diversos compostos aromáticos foram encontrados na reação de reforma a vapor do naftaleno a 800 °C, como: 1,1' e 1,2' binaftaleno, 2,2' binaftaleno, perileno e o benzo-j-fluoranteno, que condensam formando coque.⁸⁶ A reforma a vapor do naftaleno é abordada em alguns artigos, mas nem sempre há o registro da composição completa do gás formado.^{50,87} A presença desses compostos deve-se à ocorrência do craqueamento da carga em altas temperaturas, podendo levar à formação de produtos primários (>C5), hidrocarbonetos secundários (C1-C4), além de coque.^{46,59,87}

Quitete⁸⁸ estudou a reforma a vapor de tolueno, benzeno e naftaleno/tolueno com catalisadores de Ni suportados em hexa-aluminatos ($BaAl_{12}O_{19}$, $NiO/CaAl_{12}O_{19}$, $LaAl_{11}O_{18}$ e $La_{0,8}Ce_{0,2}Al_{11}O_{19}$). Os melhores resultados nos testes de estabilidade na reforma a vapor de tolueno, a 650 °C, com V/C= 1,5 e velocidade espacial de 20000 $Nml/g_{cat} \cdot h$, foram obtidos para os catalisadores suportados em hexa-aluminato de Ba e La-Ce, conforme mostra a Figura 2. O ensaio de oxidação a temperatura programada (TPO) dos catalisadores gastos foi compatível com a formação de coque de fácil regeneração, do tipo filamentos, que queima em temperaturas próximas a 600 °C (Figura 3).^{52,89}

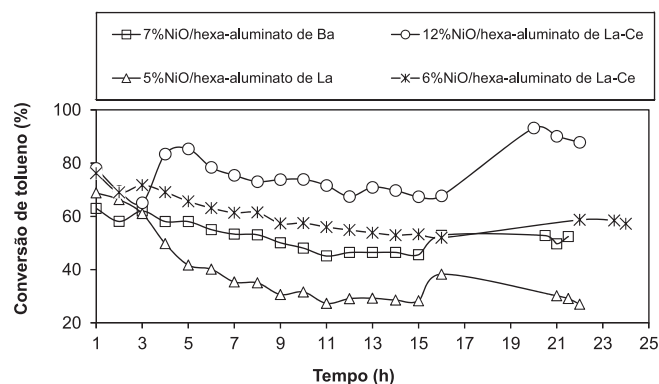


Figura 2. Teste de estabilidade para catalisadores de Ni suportados em hexa-aluminatos. Condições da reforma a vapor de tolueno: 650 °C, com V/C=1,5 e velocidade espacial de 20000 $Nml/g_{cat} \cdot h$ ⁸⁸

Adicionalmente, os estudos mostraram que a adição de 10 %m/m de naftaleno em solução de tolueno causou uma redução acentuada na conversão do tolueno, pois o naftaleno se adsorve mais fortemente que o tolueno, prejudicando a conversão deste último.⁹⁰ A Figura 4 ilustra o tipo de coque formado na reação de reforma a vapor de naftaleno/tolueno a 800 °C, com razão V/C = 1,5. Foi sugerido que o coque formado seja do tipo polimérico, devido à constatação da predominância de produtos derivados do craqueamento térmico da

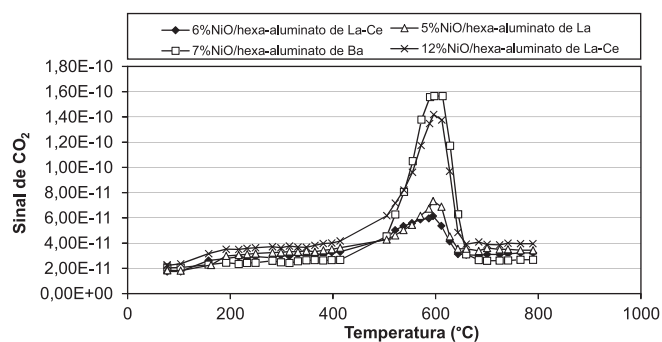


Figura 3. Resultados do ensaio de oxidação a temperatura programada dos catalisadores de Ni suportados em hexa-aluminatos gastos na reforma a vapor de tolueno⁸⁸

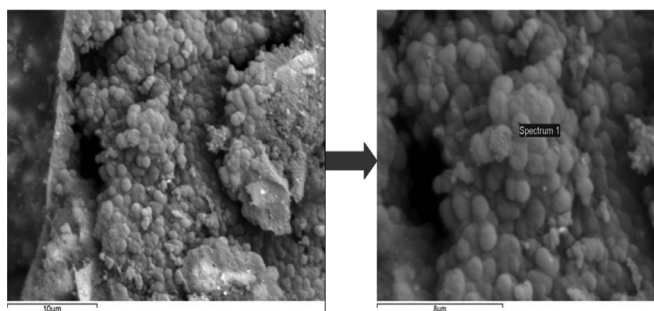


Figura 4. Imagem por MEV do catalisador 12%NiO/La_{0,8}Ce_{0,2}Al₁₁O₁₉ após reforma a vapor de naftaleno em solução de tolueno a 800 °C, com razão V/C = 1,5⁸⁸

carga, como metano e CO₂. O coque formado foi responsável pela completa desativação do catalisador.⁸⁸

A estabilidade do catalisador é influenciada diretamente pelas condições experimentais, isto é, temperatura, razão V/C e carga. Recomenda-se o uso de temperaturas elevadas, já que a cinética de reforma a vapor de cargas pesadas em baixas temperaturas (400-600 °C) inclui adsorção irreversível do hidrocarboneto na superfície do níquel, podendo formar um filme polimérico (coque do tipo goma). Além de baixa temperatura, este tipo de coque é favorecido por baixas razões molares V/C, pela ausência de hidrogênio e pela presença de aromáticos.⁹¹ O coque do tipo filamentososo também pode ser formado em temperaturas baixas como evidenciado em estudos de reforma a vapor de tolueno a 500 °C. A Figura 5 apresenta a imagem de microscopia eletrônica de varredura para o catalisador 14 %NiO/CaNiAl₁₁O₁₉, ao final da reação, empregando temperatura = 500 °C, V/C= 1,9 e velocidade espacial de 612.000 ml/g_{cat}*h.⁸⁸

O uso de elevadas razões V/C, além de auxiliar na prevenção de coque, também permite a predominância das reações de reforma a vapor, sendo importante, pois a corrente de gaseificação a ser tratada pode conter elevado conteúdo de metano, que é um composto bem menos reativo que outros hidrocarbonetos.⁹¹ Em estudos de reforma a vapor de tolueno com catalisadores de Ni suportados em hexa-aluminatos de Ca, Ba, La e La-Ce, a 650 °C com V/C= 1,5, observou-se a formação de CO₂ pelo favorecimento da reação de shift e metano e benzeno pela reação de hidrodesalquilação do tolueno.⁸⁸ Resultados semelhantes foram observados na literatura para reforma a vapor de tolueno empregando dolomita e catalisadores de Ni derivados de hidrotalcita.⁹²

Outro aspecto que deve ser levado em consideração é a dispersão metálica dos catalisadores, já que a resistência à deposição de carbono do tipo filamentososo é bastante influenciada pelo tamanho da partícula de níquel.^{88,93-95} Ensaios conduzidos em equipamento de

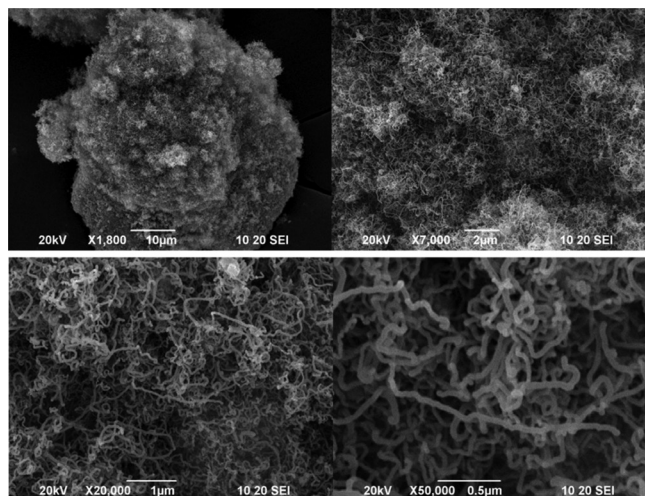


Figura 5. Imagens por MEV obtidas em diversas ampliações da amostra 14%NiO/hexa-aluminato de Ca, coletada ao final da reação de reforma a vapor de tolueno a 500 °C, V/C=1,9 e velocidade espacial de 612000 Nml/g_{cat}h⁸⁸

análise termogravimétrica com correntes sintéticas de gaseificação (21,5 %H₂, 27,3 %CO, 42,9 %CO₂, 8,3 %CH₄ ou 21 %H₂, 27 %CO, 42 %CO₂, 8 %CH₄, 2 %C₂H₄) saturadas com vapor de água a 15 °C com programação de temperatura de 350 °C até 700 °C, na taxa de 5 °C/min, permitiram a seleção de catalisadores com menores taxas de deposição de coque (mg_{coque}*g_{Ni}/h*m²).⁸⁸ Os catalisadores mais resistentes a desativação por coque foram 12 %NiO/La_{0,8}Ce_{0,2}Al₁₁O₁₉ e 7 %NiO/BaAl₁₂O₁₉, que apresentaram maior dispersão metálica comprovada por quimissorção de hidrogênio, e indiretamente através da reação de desidrogenação do ciclo-hexano. Esses catalisadores apresentaram bom desempenho nos estudos de reforma a vapor de tolueno.⁸⁸

A introdução de pequenas quantidades de metais nobres, como Pt, Rh, Ru e Pd, a sistemas catalíticos contendo níquel apresenta-se como uma alternativa para incrementar a resistência à desativação dos catalisadores. O catalisador Ni/CeO₂/Al₂O₃ com maior concentração de níquel (12 %m/m) apresentou alta atividade na conversão do alcatrão, entretanto com grande tendência ao coqueamento, que foi reduzida pela incorporação de metais nobres, tendo aumentado a atividade catalítica na seguinte ordem: Pt>Rh>Ru>Pd.⁹⁶ O melhor resultado foi obtido com a adição de 0,01 %m/m de Pt (Pt/Ni/CeO₂/Al₂O₃). A mesma tendência foi observada nos testes com catalisadores de CeO₂/Al₂O₃ modificados com esses metais, mas a atividade catalítica foi menor que a obtida quando se empregou o Ni/CeO₂/Al₂O₃ modificado com metais nobres.⁹⁶

Diversos sistemas catalíticos foram propostos para a reforma a vapor de fenol (composto modelo para o alcatrão), como catalisadores de Rh e Fe com vários tipos de suporte. No caso do Rh, a concentração de hidrogênio produzida foi maior para o catalisador 1,5 %Rh-35 %CeO₂/SiO₂ na faixa de temperatura estudada, 575-750 °C. A conversão do fenol alcançada para esse catalisador foi superior a 80%, enquanto o catalisador 1,5 %Rh/SiO₂ apresentou conversão acima de 90% apenas a 750 °C. Os melhores resultados foram encontrados para o 1,5 %Rh-35 %CeO₂/SiO₂ e 1,5%Rh-35 %ZrO₂/SiO₂. O catalisador 1,5 %Rh/Ce-Zr-O, preparado pelo método sol-gel, mostrou alta estabilidade em testes de 24 h de duração. Os autores ainda propuseram a recuperação da atividade dos catalisadores através de tratamento com 40% H₂O/He a 700 °C por 3 h, após reação de reforma a vapor do fenol por 8 h a 700 °C.⁶¹

Outros suportes, Mg-Zr-O, Mg-Ce-O e Mg-Ce-Zr-O, preparados pelo método sol-gel, também foram testados na reforma a vapor do fenol.⁶² A maioria dos catalisadores de Rh suportados foi preparada

através do método de impregnação úmida. Altas conversões de fenol foram obtidas a 700 °C, sendo que a diminuição do teor de Rh acarretou em maior seletividade ao hidrogênio.

O Rh também foi empregado em estudos usando uma composição sintética de gaseificação, contendo 3,1 %CH₄, 5,0 %CO, 5,1 %CO₂, 1,3 %C₂H₄, 7,9 %H₂, 22,1 %He, 55,5 %H₂O e 77,3 ppm de H₂S. Os autores inicialmente empregaram elevada velocidade espacial (159000 h⁻¹), na temperatura de 900 °C, usando a reforma a vapor do etileno, constatando que a desativação foi menor para os catalisadores contendo Rh. Os testes foram conduzidos por 200 h, os catalisadores contendo Ni tiveram que ser reativados com vapor após 100 h de reação, perdendo um pouco da atividade inicial.⁵³

Outros catalisadores foram mencionados na revisão elaborada por Shen e Yoshikawa,⁹⁷ como Co/Al₂O₃, Co-Fe/Al₂O₃, Cu/Ni/Al₂O₃, Ni-Cr/Al₂O₃. O efeito do cromo é descrito em Bangala *et al.*⁹⁸ em seus estudos de reforma a vapor de naftaleno com catalisador com 15% de Ni e teores variáveis de Cr, suportados em uma mistura de 5% La₂O₃, 10% MgO e 65% Al₂O₃. Os autores atribuem ao Cr a função catalítica de hidrogenação-desidrogenação e desidrociclicação, cujo efeito é pronunciado em teores de Cr₂O₃ acima de 5 %m/m, o que resulta em aumento do teor de coque e decréscimo na conversão de naftaleno.⁹⁸

CONCLUSÕES

O gás produzido na gaseificação de biomassa tem ampla utilização, porém seu uso está limitado ao desenvolvimento da etapa de purificação, principalmente no que tange à remoção de alcatrão. O gás produzido pode ser tratado com catalisadores que tenham elevada atividade catalítica para remoção de hidrocarbonetos aromáticos, além de resistência a coqueamento e a envenenamento por enxofre. Diversos catalisadores foram empregados para o abatimento do alcatrão, sendo as principais classes: zeólitas, catalisadores minerais (ex.: olivina, dolomita, calcita e magnesita), metálicos (ex.: Ni, Rh, Co, Fe) suportados (ex.: ZrO₂, Al₂O₃, CeO₂, MgO, La₂O₃ e mistura destes) e catalisadores bimetalicos (ex.: Ru-Ni, Pd-Ni, Ni-Pt). No entanto, esses catalisadores ainda precisam ter sua eficiência comprovada em testes de longa duração, de modo a avaliar o seu comportamento em relação à desativação por envenenamento por H₂S e por depósito de coque. Esses dois pontos são considerados críticos no desenvolvimento de catalisadores para purificação do gás de síntese proveniente da gaseificação de biomassa. Pode-se destacar o desempenho obtido com catalisadores de Ni suportados em hexa-aluminatos e catalisadores de Rh, estes últimos se mostraram promissores em testes de 200 h na presença de H₂S.

REFERÊNCIAS

- Goldemberg, J.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 582.
- Guedes, C. L. B.; Adão, C. D.; Quessada, T. P.; Borsato, D.; Galão, O. F.; Mauro, E. D.; Pérez, J. M. M.; Rocha, J. D.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 781.
- Rezaiyan, J.; Cheremisinoff, N. P.; *Gasification Technologies- A primer for engineers and scientists*, CRC Press: Boca Raton, 2005.
- Klass, D. L.; *Biomass for renewable fuels, and chemicals*, Academic Press: New York, 1998.
- Boerrigter, H.; Rauch, R.; *Relatório do Energy Center of Netherlands - ECN-Rx-06-066*, 2006.
- Basu, P.; *Combustion and gasification in fluidized beds*, CRC Press: New York, 2006.
- Higman, C.; Burt, M. V. D.; *Gasification*, Elsevier: Burlington, 2003.
- Knoef, H. A. M.; *Handbook of biomass gasification*, Biomass Technology Group: Enschede, 2005.
- Corella, J.; Orío, A.; Aznar, P.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 4617.
- Ramos, A. L. D.; Marques, J. J.; Santos, V.; Freitas, L. S.; Santos, R. G. V. M.; Souza, M. M. V. M.; *Quim. Nova* **2011**, *34*, 1704.
- Souza, M. M. V. M., *Tecnologia do Hidrogênio*, Ed. Synergia: Rio de Janeiro, 2009.
- Florin, N., H.; Harrias, A. T.; *Chem. Eng. Sci.* **2008**, *63*, 287.
- Siedlecki, M.; Simeone, E.; De Jong, W.; Verkooijen, A. H. M.; *Anais do 15th European Biomass Conference & Exhibition*, Berlin, Alemanha, 2007.
- Paasen, S.V.B.; Kiel, J.H.A.; *Relatório do Energy Center of Netherlands*, ECN-C-04-013, 2004.
- Boerrigter, H.; Calis, H. P.; Slort, D. J.; Bodestaff, H.; Kaandorp, A. J.; Den Uil, H.; Rabou, L. P. L. M.; *Relatório do Energy Center of Netherlands*, ECN-C-04-056, 2004.
- Milne, T. A.; Evans, R. J.; Abatzoglou, N.; *Relatório NREL/TP-570-25357*, 1998.
- Olofsson, I.; Nordin, A.; Söderlind, U.; *Initial review and evaluation of process technologies and systems suitable for cost-efficient medium-scale gasification for biomass to liquid fuels*, ISSN 1653-0551 ETPC Report 05-02, 2005.
- Fernengel, J., *Dissertação de Mestrado*, Technische Universität München, Alemanha, 2012.
- Palma, C.F.; *Applied Energy* **2013**, *111*, 129.
- Ni, M.; Leung, D. Y. C.; Leung, M. K. H.; Sumathy, K.; *Fuel Process. Technol.* **2006**, *87*, 461.
- Tijimensen, M. J. A.; Faaij, A. P. C.; Hamelinck, C. N.; Van Hardeveld, M. R. M.; *Biomass Bioenergy* **2002**, *23*, 129.
- Han, J., Kim, H.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2008**, *12*, 397.
- Anis, S.; Zainal, Z. A.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2011**, *5*, 2355.
- Dirk, J. D.; Zhao, H.; Baron, G.V.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 3309.
- Phuphuakrat, T.; Namioka, T.; Yoshikawa, K.; *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 543.
- Stevens, D. J.; *Relatório do Energy Center of Netherlands*, NREL/SR-510-29952, 2001.
- Cummer, K. R.; Brown, R. C.; *Biomass Bioenergy* **2002**, *23*, 113.
- Li, C.; Suzuki, K.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2009**, *13*, 594.
- Magrini-Bair, K. A.; Czernik, S.; French, R.; Parent, Y. O.; Chornet, E.; Dayton, D. C.; Feik, C.; Bain, R.; *Appl. Catal., A* **2007**, *318*, 199.
- Velegol, D.; Gautam, M.; Shamsi, A.; *Powder Technol.* **1997**, *93*, 93.
- Coll, R.; Salvadó, J.; Farriol, X.; Montané, D.; *Fuel Process. Technol.* **2001**, *74*, 19.
- Bridgwater, A.V.; *Fuel* **1995**, *74*, 631.
- Bergman, P. C. A.; Boerrigter, H.; Comans, R. N. J.; Van Doorn, J.; Van der Drift, A.; Eenkhoorn, S.; Geelhoed- Bonouvrie, P. A.; Heere, P. G. T.; Hoede, D.; Kiel, J. H. A.; Korbee, R.; Van der Meijden, C. M.; Mozaffarian, M.; Neeft, J. P. A.; Van Paasen, S. V. B.; Rabou, L. P. L. M.; Reith, J. H.; Den Uil, H.; Van Veen, H. M.; Visser, H. J. M.; Van Zersen, E.; Zwart, R. W. R.; *Relatório do ECN- RX-02-014*, 2002.
- Aznar, M. P.; Caballero, M. A.; Gil, J.; Martín, J. A.; Corella, J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 2668.
- Caballero, M. A.; Aznar, M. P.; G. Javier; Martín, J. A.; Francés E.; Corella, J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 5227.
- Narváez, I.; Corella, J.; Orío, A.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 317.
- Orío, A.; Corella, J.; Narváez, I.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 3800.
- Delgado, J.; Aznar, M. P.; Corella, J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 3637.
- Roche, E.; Andrés, J. M.; Nanos, A.; Rodríguez, M. E.; *Fuel* **2014**, *115*, 54.
- Chiang, K. Y.; Lu, C. H.; Lin, M. H.; Chien, K. L.; *Energy* **2013**, *50*, 47.
- Jordan, A. C.; Akay, G.; *Fuel Process. Technol.* **2013**, *106*, 654.
- Rostrup-Nielsen, J. R.; *J. Catal.* **1973**, *31*, 173.
- Xian, H.; Zhang, X.; Li, X.; Li, L.; Zou, H.; Meng, M.; Li, Q.; Tan, Y.; Tsubaki, N.; *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 11844.

44. Huang, H.; Sun, Z.; Lu, H.; Shen, L.; Chen, Y.; *React. Kinet. Mech. Catal.* **2010**, *101*, 417.
45. Rostrup-Nielsen, J. R.; *Catalytic Steam Reforming*, Springer-Verlag: Berlin, 1984.
46. Rostrup-Nielsen, J. R.; Tottrup, P. B.; *Symposium on science of catalysis and its application in industry*, FPDIL, Sindri, India, 1979.
47. Trimm, D. L.; *Catal. Today* **1999**, *49*, 3.
48. Hagen, J.; *Industrial Catalysis. A practical approach*, Wiley-VCH: Weinheim, 2006.
49. Tomishige, K.; Asadullah, M.; Kunimori, K.; *Catal. Today* **2004**, *89*, 389.
50. Sato, K.; Fujimoto, K.; *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 1697.
51. Igarash, A.; *US Pat. 5130114*, **1992**.
52. Lisboa, J. S.; Santos, D. C. R. M.; Passos, F. B.; Noronha, F. B.; *Catal. Today* **2005**, *101*, 15.
53. Steele, A.M.; Poluston, S.; Magrini-Bair, K.; Jablonski, W.; *Catal. Today* **2013**, *214*, 74.
54. Borgna, A.; Garetto, T. F.; Apestegufa, C. R.; *J. Catal.* **1994**, *146*, 69.
55. Engelen, K.; Zhang, Y.; Draelants, D. J.; Baron, G. V.; *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58*, 665.
56. Bartholomew, C. H.; *Appl. Catal., A* **2001**, *212*, 17.
57. Setzer, H. J.; Karavolis, S.; Bett, J. A. S.; *US pat. 4693882*, **1987**.
58. Azad, A. M.; Duran, M. J.; Mccoy, A. K.; Abraham, M. A.; *Appl. Catal., A* **2007**, *332*, 225.
59. Dou, B.; Gao, J.; Sha, X.; Baek, S.W.; *Appl. Therm. Eng.* **2003**, *23*, 2229.
60. Dou, B.; Pan, W.; Ren, J.; Chen, B.; Hwang, J.; Yu, T.-U.; *Energy Conv. Manage.* **2008**, *49*, 2247.
61. Polychronopoulou, K.; Costa, C. N.; Efstathiou, A. M.; *Appl. Catal., A* **2004**, *272*, 37.
62. Polychronopoulou, K.; Fierro, J. L. G.; Efstathiou, A. M.; *J. Catal.* **2004**, *228*, 417.
63. Polychronopoulou, K.; Bakandritsos, A.; Tzitzios, V., K.; Fierro, J. L. G.; Efstathiou, A. M.; *J. Catal.* **2006**, *241*, 132.
64. Jordan, C. A.; Akay, G.; *Fuel Process. Technol.* **2013**, *106*, 654.
65. Andrés, J. M.; Narros, A.; Rodríguez, M. E.; *Fuel* **2011**, *90*, 521.
66. Corella, J.; Toledo, J. M.; Padilla, R.; *Energy & Fuels* **2004**, *18*, 713.
67. Rapagná, S.; Jnad, N.; Kiennemann, A.; Foscolo, P. U.; *Biomass Bioenergy* **2000**, *19*, 187.
68. Devi, L.; *Tese de Doutorado*, Eindhoven Technische Universiteit, Holanda, 2005.
69. Zhang, R.; Wang, Y.; Brown, R. C.; *Energy Conv. Manage.* **2007**, *48*, 68.
70. El-Rub, Z. A.; Bramer, E. A.; Brem, G.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 6911.
71. Fredriksson, H. O. A.; Lancee, R. J.; Thune, P. C.; Veringa, H. J.; Niemantsverdriet, J. W.; *Appl. Catal., B* **2013**, *130*, 168.
72. Virginie, M.; Adánez, J.; Courson, C.; Diego, L. F.; Kiennemann, A.; Gayan, P.; Abad, A.; *Appl. Catal., B* **2012**, *121*, 214.
73. Zamboni, I.; Courson, C.; Nizmansky, D.; Kiennemann, A.; *Appl. Catal., B* **2014**, *145*, 63.
74. Liu, H.; Chen, T.; Chang, D.; Chen, D.; Frost, R. L.; *Appl. Clay Sci.* **2012**, *70*, 51.
75. Min, Z.; Yimsiri, P.; Zhang, S.; Wang, Y.; Asadullah, M.; Li, C.Z.; *Fuel* **2013**, *103*, 950.
76. Constantinou, D. A.; Efstathiou, A. M.; *Catal. Today* **2009**, *143*, 17.
77. Pérez, P.; Aznar, P. M.; Caballero, M. A.; Gil, J.; Martín, J. A.; Corella, J.; *Energy & Fuels* **1997**, *11*, 1194.
78. Hassuani, S. J.; Leal, M. R. L. V.; Macedo, I. C.; *Biomass power generation –Sugar cane bagasse and trash*, pNUD, Piracicaba, Brasil, 1996.
79. Caballero, M. A.; Corella, J.; Aznar, M.-P.; Gil, J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 1143.
80. Quitete, C. P. B.; Bittencourt, R. C. P.; Camargo, J. B.; Silva, M. R. G.; Souza, M. M. V. M.; Valerio, J. C.; *Anais do XIX Congresso de Engenharia Química do Brasil*, Búzios, Rio de Janeiro, 2012.
81. Kinoshita, C. M.; Wang, Y.; Zhou, J.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1994**, *29*, 169.
82. Baker, E. G.; Mudge, L. K.; Brown, M. D.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1987**, *26*, 1335.
83. Simell, P.; Kurkela, E.; Stahlberg, P.; Hepola, J.; *Catal. Today* **1996**, *27*, 55.
84. Hepola, J.; Simell, P.; *Appl. Catal., B* **1997**, *14*, 287.
85. Miyazawa, T.; Kimura, T.; Nishikawa, J.; Kado, S.; Kunimori, K.; Tomishige, K.; *Catal. Today* **2006**, *115*, 254.
86. Li, C.; Hirabayashi, D.; Suzuki, K.; *Appl. Catal., B* **2009**, *88*, 351.
87. Li, C.; Hirabayashi, D.; Suzuki, K.; *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 97.
88. Quitete, C. P. B.; *Tese de doutorado*, Escola de Química-Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2012.
89. Urasaki, K.; Sekine, Y.; Kawabe, S.; Kikuchi, E.; Matsukata, M.; *Appl. Catal., A* **2005**, *286*, 23.
90. Jess, A.; *Fuel* **1996**, *75*, 1441.
91. Rostrup-Nielsen, J. R.; *J. Catal.* **1974**, *33*, 184.
92. Josuinkas, F. M.; *Dissertação de mestrado*, Escola de Química-Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2012.
93. Christensen, K. O.; Chen, D.; Lodeng, R.; Holmen, A.; *Appl. Catal., A* **2006**, *314*, 9.
94. Xu, S.; Zhao, R.; Wag, X.; *Fuel Process. Technol.* **2004**, *86*, 123.
95. Lercher, J. A.; Bitter, J. H.; Hally, W.; Niessen, W.; Seshan, K.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, *101*, 463.
96. Nishikawa, J.; Nakamura, K.; Asadullah, M.; Miyazawa, T.; Kunimori, K.; Tomishige, K.; *Catal. Today* **2008**, *131*, 146.
97. Shen, Y.; Yoshikawa, K.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2013**, *21*, 371.
98. Bangala, D. N.; Abatzoglou, N.; Chornet, E.; *AIChE Journal* **1998**, *44*, 4.