

GASEIFICAÇÃO DA CASCA DE ARROZ USANDO CATALISADORES (Ni, Co)/HBETA E (Ni, Co)/HZSM-5

A. P. N. MOURA, J. A. C. SILVA, I. C. S. COSTA e M. S. BATISTA

Universidade Federal de São João Del Rei, Departamento de Engenharia Química
E-mail: marcelobatista@ufsj.edu.br

RESUMO – A gaseificação da casca de arroz é uma alternativa sustentável para obtenção de gás de síntese e produção de biocombustíveis. Esse trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho dos catalisadores de níquel e cobalto suportados nas zeólitas HZSM-5 e HBETA na reação de gaseificação da casca de arroz com vapor de água. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação e foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX) e a redução com hidrogênio à temperatura programada (RTP-H₂). Os resultados mostraram que a temperatura e o tipo de zeólita influenciam na composição da mistura gasosa na gaseificação da casca de arroz pirolisada. Em baixas temperaturas (500°C) se observa maiores porcentagens de CH₄ e uma diminuição desse gás com o aumento da temperatura, bem como o favorecimento da formação de H₂. A atividade na gaseificação da casca de arroz baseada na produção de H₂ foi: 10Ni/HZSM-5 > 10Co/HZSM-5 > 10Ni/HBETA > 10Co/HBETA.

1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis vêm sendo amplamente utilizados para suprir a demanda energética mundial, com isso, observou-se uma grande quantidade de poluentes atmosféricos sendo emitidos diariamente, trazendo sérios prejuízos ambientais e também à saúde da população (Shahbaz *et al.*, 2017). Na tentativa de diminuir a emissão de gases poluentes, novas formas de obtenção de energias renováveis tem sido desenvolvidas. A gaseificação de biomassa para a produção de gás de síntese aparece como uma alternativa de fonte de energia renovável que pode contribuir com a matriz energética mundial, além de diminuir a quantidade de resíduos sólidos urbanos e agrícolas (Vandamme *et al.*, 2013).

A viabilidade econômica da gaseificação de biomassa tem se destacado entre outras possíveis rotas de obtenção de energia renovável. O gás de síntese obtido na gaseificação de biomassa pode ser convertido em combustível líquido, ou seja, pode ser utilizado como matéria prima para a produção de: etanol, metanol e outros hidrocarbonetos (Huber *et al.*, 2006). A composição do gás de síntese pode variar de acordo com o tipo de biomassa e o agente de gaseificação empregado, mas consiste principalmente de hidrogênio (H₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄). De acordo com estudos realizados, o uso da água como agente de gaseificação apresenta vantagens sobre outros agentes, como o oxigênio, devido à menor produção de alcatrão e ao maior rendimento em gás (Dai *et al.*, 2015; Hosseini *et al.*, 2012).

As reações envolvidas no processo de gaseificação podem ser diretamente influenciadas pelo uso de catalisadores, pois estes podem modificar a concentração dos produtos gasosos e aumentar a velocidade das reações em temperaturas mais baixas. Por esse motivo, um dos desafios desta rota é encontrar um catalisador que possua baixo custo de preparação e que seja ativo nas reações desejadas. Os catalisadores a base de níquel apresentam alta eficiência na gaseificação, principalmente quando o sistema é operado em altas temperaturas, pois diminui a formação de metano. Os catalisadores a base cobalto também se mostraram ativos na gaseificação a vapor da madeira e outras biomassas (Sornkade *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2011). O uso das zeólitas HZSM-5 e HBETA podem aumentar a dispersão de óxidos de níquel e de cobalto, e consequentemente, aumentar a produção do gás de síntese (Kimura *et al.*, 2006).

Neste contexto, esse trabalho tem como objetivo produzir o gás de síntese através da gaseificação da casca de arroz utilizando catalisadores a base de níquel e de cobalto suportados nas zeólitas HZSM-5 e HBETA para estudar a influência da temperatura e do suporte zeolítico na composição do gás.

2. METODOLOGIA

Preparação dos Catalisadores

As zeólitas HZSM-5 e HBETA foram preparadas através de três trocas iônicas consecutivas de 8 h, utilizando zeólitas ZSM-5 e BETA comerciais e uma solução de ácido clorídrico 0,1 mol/L. Utilizou-se a proporção de 50 mL de solução ácida por cada grama de zeólita. Após as trocas iônicas, calcinou-se os materiais a 600°C por 2 h (10°C/min). Os catalisadores 10Co/HBETA, 10Co/HZSM-5, 10Ni/HBETA e 10Ni/HZSM-5 contendo 10% (m/m) de metal foram preparados por impregnação incipiente utilizando-se nitrato hexahidratado de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e o cloreto de níquel ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Em seguida, os catalisadores foram calcinados a 600°C por 2 h (10°C/min).

Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX) e redução com hidrogênio a temperatura programada (RTP- H_2). Nas análises de DRX foi utilizado o método do pó e um difratômetro Shimadzu (modelo XRD 6000) que operou com radiação monocromática Cu-K α , com tensão de 30 KV e corrente de 30 mA. A velocidade do goniômetro foi de 2° (2 θ)/min, com variação do ângulo na faixa de 10° a 80° (2 θ). As análises de RTP- H_2 foram realizadas em um equipamento SAMP3 (Termolab equipamentos Ltda.) com um detector de condutividade térmica. Em cada análise utilizou-se um fluxo de 30 mL/min de gás (2% H_2/Ar). A amostra foi submetida ao fluxo gasoso e foi aquecida da temperatura ambiente até 1000°C (10°C/min).

Preparação da Casca de Arroz

Utilizando-se um reator de aço inox com capacidade de 280 mL, pirolisou-se 30 g de casca de arroz sob pressão atmosférica. A remoção do oxigênio do reator foi realizada através de uma vazão de arraste de 50 mL/min de gás nitrogênio (99,999%). O reator foi aquecido até 400°C (10°C/min) e foi mantido nesta temperatura por 5 min. Na medição da temperatura

utilizou-se um termopar e o reator foi envolvido por lã de rocha para melhorar o isolamento térmico.

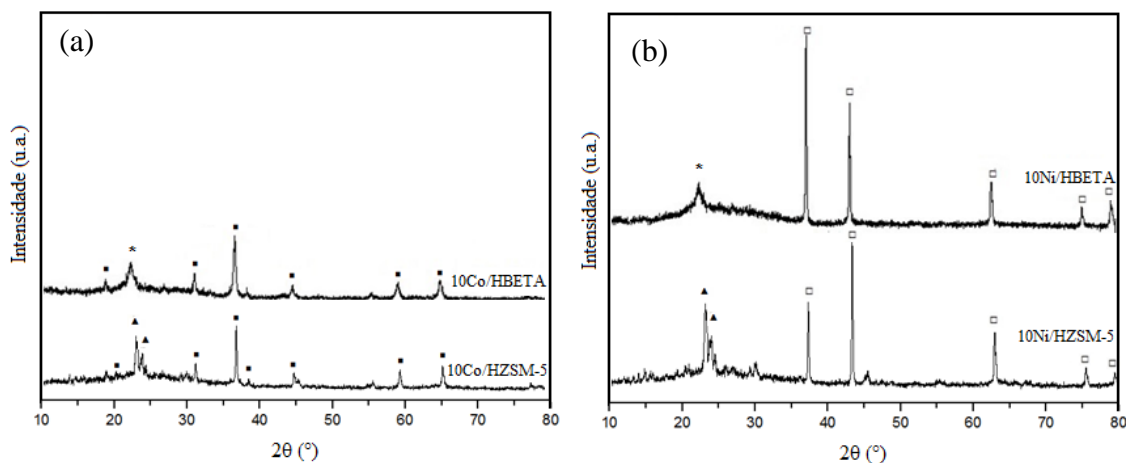
Avaliação Catalítica

A gaseificação foi realizada em uma unidade multipropósito de reação, na qual 10 mg de catalisador e 100 mg de casca de arroz pirolisada foram adicionados ao reator de aço inox ($d=1/4''$ e $L=30$ cm) com um leito feito de lã de quartzo. O reator foi inserido em um forno com controlador PID de temperatura. Nos ensaios foi utilizado um fluxo de 40 mL/min de gás hélio que passou por um saturador contendo água aquecida a 45°C por um banho termostático. O reator foi aquecido da temperatura ambiente até 900°C (10°C/min) e os gases produzidos na reação foram analisados por um espectrômetro de massas (THERMO) acoplado à linha de testes. Os gases analisados foram H_2 , CO, CO_2 , CH_4 , H_2O e He.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 são apresentados os difratogramas de raios X dos catalisadores 10Co/HBETA, 10Co/HZSM-5, 10Ni/HBETA e 10Ni/HZSM-5. Note que os difratogramas apresentaram picos característicos da zeólita ZSM-5 em $2\theta = 23,1^\circ$ e $24,4^\circ$ e da zeólita BETA em $2\theta = 22,3^\circ$.

Figura 1 – DRX dos catalisadores (a) 10Co/HBETA e 10Co/HZSM-5; (b) 10Ni/HBETA e 10Ni/HZSM-5. Picos (□) NiO, (■) Co_3O_4 , (*) BETA e (▲) ZSM-5.

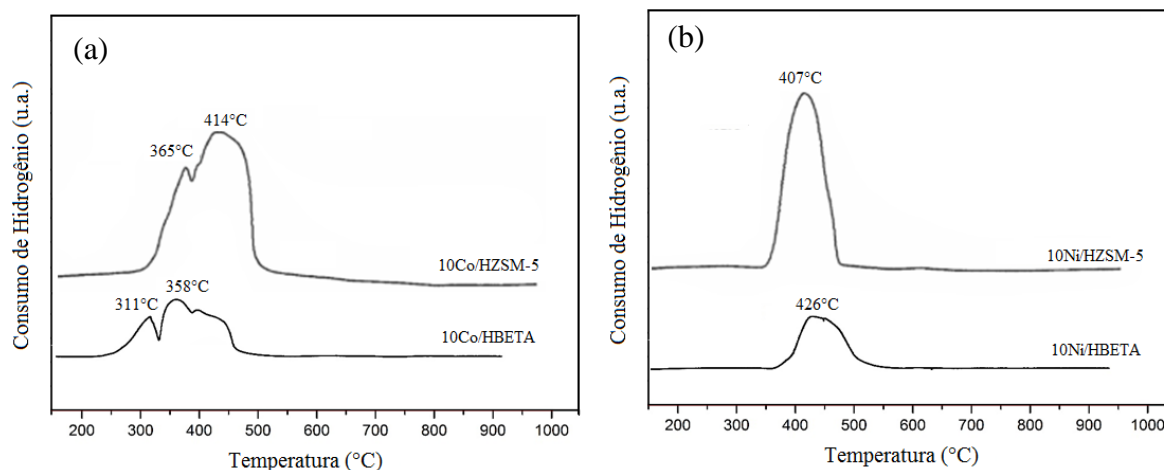


Nos difratogramas dos catalisadores 10Ni/HBETA e 10Ni/HZSM-5 nota-se picos referentes ao óxido de níquel (NiO), observados em $2\theta = 37,3^\circ$, $43,3^\circ$, $62,9^\circ$, $65,4^\circ$, $79,4^\circ$ (Ficha n° 78-0423 JCPDS, 1997). Nos difratogramas dos catalisadores 10Co/HBETA e 10Co/HZSM-5 os principais picos identificados foram atribuídos ao óxido de cobalto (Co_3O_4) em $2\theta = 18,9^\circ$, $31,3^\circ$, $36,8^\circ$, $38,5^\circ$, $44,8^\circ$, $59,3^\circ$ e $65,2^\circ$ (Ficha n° 80-1541 JCPDS, 1994).

Na Figura 2 são apresentados os perfis de RTP- H_2 dos catalisadores 10Co/HBETA, 10Co/HZSM-5, 10Ni/HBETA e 10Ni/HZSM-5. Os catalisadores 10Co/HZSM-5 e 10Co/HBETA apresentaram dois picos que podem ser associados à redução do óxido de cobalto em duas etapas, sendo a primeira etapa de Co_3O_4 a CoO e a segunda etapa de CoO a Co^0 (TIERNAN *et al.*, 2001). O ombro observado na faixa de 371 a 450°C para o catalisador

10Co/HBETA corresponde à interação do óxido de cobalto com o suporte (ZANG *et al.*, 2011).

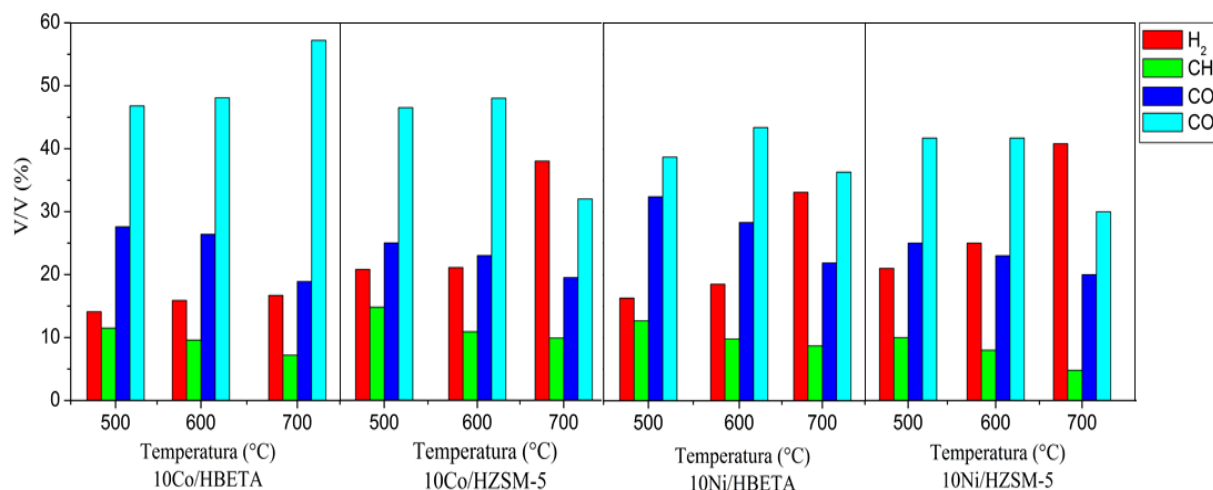
Figura 2 – Perfil de RTP-H₂ dos catalisadores (a) 10Co/HBETA e 10Co/HZSM-5; (b) 10Ni/HBETA e 10Ni/HZSM-5.



O perfil dos catalisadores 10Ni/HBETA e 10Ni/HZSM-5 apresentam apenas um pico de redução, mostrando que a redução ocorre em uma única etapa. Esse pico corresponde a redução de NiO a Ni⁰, em 407°C para 10Ni/HZSM-5 e em 426°C para 10Ni/HBETA. Esse resultado está de acordo com a faixa de temperatura esperada para a redução do óxido de níquel, entre 400°C e 450°C (ZHANG *et al.*, 2012).

Na Figura 3 são apresentados os principais produtos da gaseificação nas temperaturas de 500°C, 600°C e 700°C, para os catalisadores 10Co/HBETA, 10Co/HZSM-5, 10Ni/HBETA e 10Ni/HZSM-5. Note que a concentração de H₂, CO, CO₂ e CH₄ apresentam variações conforme o aumento da temperatura devido às reações térmicas envolvidas na gaseificação e algumas delas são concorrentes.

Figura 3 – Composição da mistura gasosa na gaseificação catalítica da casca de arroz.



Na Figura 3 pode-se observar que a concentração de metano é maior nas temperaturas mais baixas. Isso pode estar associado à ocorrência da reação metanação, conforme Equação 1. No entanto, note que o aumento da temperatura faz com que a porcentagem de CH₄ diminua, pois, o caminho inverso dessa reação, conhecida como reforma do metano, passa a acontecer em uma velocidade maior, contribuindo com o aumento da porcentagem de CO e H₂.



O aumento da produção de hidrogênio nas temperaturas superiores a 700°C está associado à reação de vapor de água fornecido via saturador e o carbono da casca de arroz, conforme Equação 2. A termodinâmica desta reação é favorecida em temperaturas acima de 630°C (SMITH *et al.*, 2007).



Na Figura 3, entre os catalisadores de cobalto, 10Co/HZSM-5 produziu a maior porcentagem de H₂, quando comparado a 10Co/HBETA. No entanto, observa-se que este último foi mais propenso à formação de CO₂. Esse resultado pode ser associado à ocorrência da reação WGS (Water Gas Shift) que é favorecida na presença de vapor de água, conforme Equação 3.



A Figura 3 mostra que 10Ni/HZSM-5 produziu o maior porcentagem de H₂ e a menor de CH₄. Note o catalisador Co/HZSM-5 também alcançou resultado superior aos catalisadores de níquel e cobalto suportados em HBETA, indicando que o uso da zeólita ZSM-5 como suporte favoreceu a produção de H₂. Assim, os catalisadores apresentaram seguinte ordem de seletividade a H₂: 10Ni/HZSM-5 > Co/HZSM-5 > 10Ni/HBETA > 10Co/HBETA.

4. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados pode-se concluir que os catalisadores aumentaram a velocidade das reações envolvidas na gaseificação, modificando a concentração de H₂, CO, CO₂ e CH₄. Foi observado que a temperatura também influencia fortemente a composição da mistura gasosa na gaseificação da casca de arroz pirolisada. Em baixas temperaturas (500°C) se observa maiores porcentagens de CH₄ e uma diminuição desse gás com o aumento da temperatura, bem como o favorecimento da formação de H₂. A atividade na gaseificação da casca de arroz pirolisada baseada na produção de H₂ foi: 10Ni/HZSM-5 > 10Co/HZSM-5 > 10Ni/HBETA > 10Co/HBETA. A zeólita ZSM-5 apresentou o melhor desempenho como suporte para cobalto e níquel no processo de gaseificação.

5. REFERÊNCIAS

DAI, J.; SAAYMAN, J.; GRACE, J. R.; ELLIS, N. Gasification of woody biomass. *Annu Rev. Chem, Biomol. Eng.* V. 6, p. 77-99, 2015.

- HOSSEINI, M.; DINCER, I.; ROSEN, M. A. Steam and air fed biomass gasification: comparisons based on energy and exergy *Int. J. Hydrog. Energy*. V. 37, p. 16446 - 16452. 2012.
- HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry catalysts, and engineering. *Chem. Rev.* v. 106, p. 4044 - 4098, 2006.
- KIMURA, T.; MIYAZAWA, T.; NISHIKAWA, T.; KADO, J.; OKUMURA, K.; MIYAO, T. Development of Ni catalysts for tar removal by steam gasification of biomass. *Applied Catalysis*. V. 68, p. 160 – 170, 2006.
- LI, S.; LU, Y.; GUO, L.; ZHANG, X. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water with bimetallic Ni-M/ γ -Al₂O₃ catalysts (M=Cu, Co and Sn) *Int. J. Hydrogen Energy*. V. 36, p. 14391-14400, 2011.
- SHAHBAZ, M.; YUSUP, S.; INAYAT, A.; PATRICK, O.; AMMA, M. The influence of catalysts in biomass steam gasification and catalytic potential of coal bottom ash in biomass steam gasification: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. V. 73, p. 468-476, 2017.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, LTC, Rio de Janeiro, 2007.
- SORNKADE, P.; ATONG, D.; SRICHAROENCHAikul, V. Enhancement of Cassava Rhizome Gasification Using Mono-Metallic Cobalt catalysts. *Energy Procedia*. 2013, 34, 273-281.
- TIERNAN, M. J.; BARNES, P. A.; PARKERS, G. M. B. Reduction of iron oxide catalysts: the investigation of kinetic parameters using rate perturbation and linear heating thermoanalytical techniques. *J. Phys. Chem. B*. 2001, 205, 220-228.
- VANDAMME, D.; FOUBERT, I.; MUYLAERT, K. Flocculation as a low-cost method for harvesting microalgae for bulk biomass production. *Trends Biotechnology*. 2013, 31, 233-239.
- ZHANG, L.; DONG, L.; YU, W.; LIU, L.; DENG, Y.; LIU, B.; WAN, H.; GAO, F.; SUN, K.; DONG, L. Effect of cobalt precursors on the dispersion, reduction, and CO oxidation of CoOx/ γ -Al₂O₃ catalysts calcined in N₂. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2011, 355, 464-471.
- ZHANG, Q.; WANG, T.; LI, B.; JIANG, T.; MA, L.; ZHANG, X.; LIU, Q. Highly selective sorbitol hydrogenolysis to liquid alkanes over Ni/HZSM-5 catalysts modified with pure silica MCM-41. *Applied Energy*, 2012, 97, 509-513.
- ZHAO, Z.; LAKSHMINARAYANAN, N.; SWARTZ, S. L.; ARKENBERG, G. B.; FELIX, L. G.; SLIMANE, R. B.; CHOI, C. C.; OZKAN, U. S. Characterization of olivine-supported nickel silicate as potential catalysts for tar removal from biomass gasification, *Appl Catal A: Gen.* 2015, 489, 42-50