

METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE DE ALCATRÃO

Tatiana Helena de Sá Benedito

Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP), Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE),
Rodovia Presidente Dutra, Km 40, Cachoeira Paulista/SP, Brasil, CEP 12630-000, tbenedito@lcp.inpe.br

Turibio Gomes Soares Neto

Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP), Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE),
Rodovia Presidente Dutra, Km 40, Cachoeira Paulista/SP, Brasil, CEP 12630-000, turibio@lcp.inpe.br

Abstract: *Global climate change due to greenhouse gases emissions, including CO₂, is often debated in the world. Therefore, the use of coal is a major environmental issue. The deployment of clean coal technologies such as gasification, and replacing coal with renewable sources of energy such as biomass, can help to resolve this conflict. However, a major technical obstacle in the development of gasification of coal and biomass is the presence of organic impurities, mainly tar, in the fuel gas. The presence of tar in fuel gas causes problems such as cracks in the pores of the filters, coke formation, condensation on cold spots, carcinogenic nature, among others. Thus, it is necessary to know the tar content in the synthesis gas in order to ensure the quality of the produced gas. In this work, a methodology is proposed for sampling and analysis of the tar present in the syngas produced from solid fuels.*

Keywords: *tar, sampling, gasification*

1 Introdução

A mudança no clima global causada pelas emissões de gases do efeito estufa, dentre eles o CO₂, é frequentemente debatida no mundo. Dessa forma, têm-se aumentado as preocupações ambientais relacionadas com a utilização do carvão. Uma das maneiras de resolver esse conflito é a implantação de tecnologias limpas de carvão. A gaseificação pode converter este em combustível gasoso limpo para gerar eletricidade ou sintetizar produtos químicos, além de aumentar a eficiência na utilização total do carvão e reduzir as emissões de CO₂ (Huang et al., 2003). Pode-se destacar também um grande crescimento nas atividades de pesquisa em fontes renováveis de energia. Uma das fontes renováveis de energia é a biomassa, que pode ser definida como um material orgânico de organismos vivos recentes como, por exemplo, resíduos da agricultura e atividades florestais, florestas plantadas, resíduos animais, esgoto sanitário, resíduos industriais, licor negro, dentre outros.

Apesar das várias vantagens ligadas à gaseificação de sólidos, como facilidade no transporte e na queima do gás produzido e baixos índices de emissões de particulados, o uso dessa técnica foi deixado de lado devido à dificuldade e ao pouco conhecimento do controle do processo e, também, devido ao seu alto custo quando comparada com derivados de petróleo. Porém, o grande avanço nos conhecimentos e técnicas de automação e controle, e o crescente aumento do preço do barril de petróleo aumentaram o interesse nessa tecnologia. Entretanto, uma das principais barreiras técnicas no desenvolvimento da gaseificação de sólidos é a presença de impurezas orgânicas, principalmente alcatrão, no gás combustível. O alcatrão pode ser definido, conforme acordado na reunião do protocolo de medição do alcatrão UE/IEA /US-DOE, realizada em Bruxelas no ano de 1998, como hidrocarbonetos com peso molecular maior do que do benzeno (Maniatis e Beenackers, 2000). Corella et al. (1998) relacionaram à presença de alcatrão no gás combustível, problemas como, rachaduras nos poros dos filtros, formação de coque, condensação nos pontos frios, o seu caráter cancerígeno, dentre outros.

Dessa forma, é extremamente necessário conhecer o teor de alcatrão no gás de síntese, a fim de garantir a qualidade do gás produzido. Nesse trabalho é proposta uma metodologia de amostragem e análise do teor de alcatrão presente no gás de síntese produzido a partir da gaseificação de combustíveis sólidos. Essa metodologia é muito útil quando deseja-se avaliar o teor de alcatrão presente no gás produzido em função dos parâmetros de operação de gaseificadores, bem como em função do tipo de gaseificador ou do combustível utilizado. Além disso, pode-se dispor dessa quando é necessário determinado tratamento de remoção do alcatrão no gás e deseja-se analisar a sua eficiência.

2 Parte experimental

2.1 Amostragem

De acordo com o Relatório técnico para Amostragem e análise de alcatrão e particulados no gás de biomassa, elaborado por Good et al. (2005), o princípio de medição de alcatrão é baseado na amostragem descontínua do fluxo de gás contendo particulados e compostos orgânicos (alcatrão). Se for de interesse do estudo analisar a presença de particulados no gás de síntese, uma amostra isocinética faz-se necessária para garantir a mesma velocidade na sonda que no fluxo de gás a fim de permitir uma coleta uniforme do particulado. Entretanto, quando apenas alcatrão, e não particulados, deve ser amostrado e a temperatura do gás em estudo na área de amostragem é superior a 350°C, garantindo que o alcatrão encontra-se completamente na fase gasosa, amostragem não-isocinética é suficiente para a medição de alcatrão.

Dessa forma, para a amostragem do alcatrão nesse trabalho foi utilizado um Coletor Isocinético de Poluentes Atmosféricos (CIPA) ISOTEC TE-750, o qual pode ser visualizado na Figura 1. Algumas adaptações foram efetuadas visando seguir as orientações do relatório técnico e da especificação técnica para amostragem e análise de alcatrão e particulados no gás de biomassa, elaborada pelo Comitê Europeu de Padronização (“Comitê Europeu de Normalisation – CEN”). O equipamento consiste de uma sonda isocinética aquecida, um filtro de particulados aquecido, uma série de borbulhadores “impingers” e um equipamento para medida e controle de temperatura, pressão e vazão.



Figura 1: Coletor Isocinético de Poluentes Atmosféricos (CIPA) ISOTEC TE-750.

A sonda isocinética, Figura 2, é um dispositivo em aço inox onde em sua extremidade recebe a ponteira adequada para captação dos gases e particulados, sendo a mesma introduzida no duto da chaminé. Esse equipamento pode operar na temperatura de trabalho compreendida entre 150 e 250 °C.



Figura 2: Extremidade da sonda.

O filtro instalado no interior da caixa quente, Figura 3, nunca deve estar em uma temperatura menor que 90 °C durante o período de amostragem. Se isto acontecer, a amostragem estará comprometida, devendo ser necessário realizar outra amostragem. Isso ocorre porque os gases não podem condensar nos filtros, possibilitando assim, a

perda de materiais particulados. Portanto, não refletindo o que realmente acontece no interior do duto da chaminé.

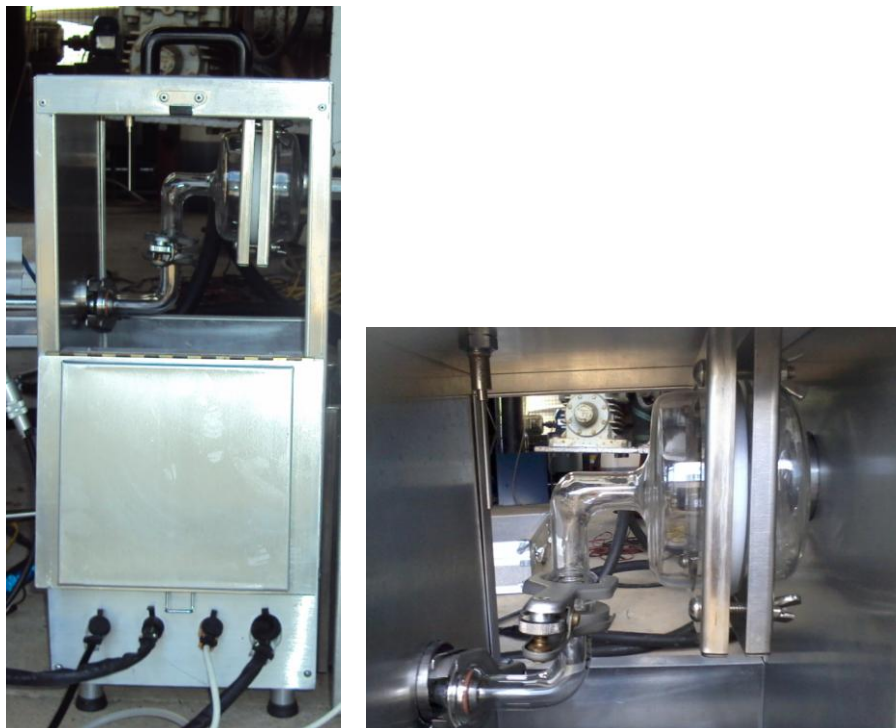


Figura 3: Caixa quente e filtro de partículas.

As linhas de amostragem, incluindo o filtro, devem ser aquecidas para prevenir a condensação do alcatrão. A caixa quente é conectada imediatamente à caixa fria, onde são instalados os borbulhadores. O tubo de metal quente e as vidrarias devem ser conectados cuidadosamente para garantir que não ocorram vazamentos.

Os borbulhadores “impingers” devem ser devidamente vedados com anel de borracha para impedir vazamentos e colocados na caixa fria com adição de gelo e sal, conforme mostra a Figura 4. Segundo o Relatório técnico para Amostragem e análise de alcatrão e particulados no gás de biomassa, elaborado por Good et al. (2005), a coleta de umidade e alcatrão deve ser realizada numa série de seis borbulhadores “impingers”, entretanto no presente trabalho serão utilizados apenas quatro.

O primeiro dos “impingers” deve estar vazio e os dois seguintes contêm solvente e o último, sílica gel para reter algum outro orgânico e umidade que passe pelos primeiros recipientes. A coleta de alcatrão ocorre tanto por condensação quanto por absorção em isopropanol, que é considerado o solvente mais adequado. Volume, temperatura, pressão e vazão do gás são medidos. O gás da linha de by-pass e o amostrado são jogados com segurança para a atmosfera. Todas as superfícies (incluindo metálicas) em contato com o gás, à temperatura menor do que as temperaturas do processo são lavadas com solvente. Esta mistura proveniente da lavagem é adicionada ao isopropanol contendo o alcatrão que foi retido nos “impingers”.



Figura 4: Borbulhadores “impingers”.

Quando todo o dispositivo já tiver sido montado e ligado na chave geral deve-se verificar se há vazamento nos sistemas de borbulhadores e no tubo pitot. Em seguida, deve-se fixar na caixa de comando as temperaturas desejadas da caixa quente e da sonda. Por fim, fazer as anotações de tempo em tempo de acordo com o número de pontos de amostragem estabelecidos, dentro de um tempo total de amostragem de 60 minutos.

2.2 Análise do teor de alcatrão

O alcatrão será analisado por gravimetria e a metodologia de análise adotada segue a Orientação para Amostragem e análise de alcatrão e particulados no gás de biomassa, elaborada por van Paasen et al. (2002). Vale ressaltar que a análise do alcatrão deve ser realizada o mais rapidamente possível após a amostragem, sendo este tempo obrigatoriamente inferior a um mês, minimizando-se assim quaisquer reações de polimerização/oxidação. Esta metodologia é realizada a partir das etapas a seguir:

- a) Materiais para análise gravimétrica:
 - Aparelho de Soxhlet completo;
 - Rotavapor completo;
 - Dessecador;
 - Estufa;
 - Balança analítica calibrada, 0,1 mg de precisão;
 - Placa de petri;
 - Álcool isopropílico.
- b) Preparação do filtro de particulados
 - Secar o microfiltro de fibra de vidro em um forno a 110°C à pressão atmosférica durante a noite (de acordo com ISO 9096).
 - Permitir a aclimação em um dessecador à temperatura ambiente. Pesá-lo usando uma balança analítica com uma precisão de $\pm 0,1$ mg.
- c) Procedimento de extração Soxhlet
 - Abrir a caixa do filtro e transferir o filtro para o aparelho de Soxhlet, Figura 5. O filtro deve ser mantido na posição vertical para evitar a perda de particulados. Para evitar a polimerização de alcatrão este procedimento deve ser realizado imediatamente após o término da amostragem, quando o filtro ainda está quente. Adicionar cuidadosamente a quantidade adequada (250-500ml) de isopropanol no aparelho de Soxhlet. Extrair o alcatrão do filtro até que o isopropanol seja claro, mas pelo menos durante a noite.
 - Retirar o filtro da Soxhlet e manter na posição vertical.
 - Secar o filtro de dedal extraído a 110°C à pressão atmosférica durante a noite.

- A quantidade de particulados é determinada por pesagem do cartucho de filtro seco/lavado. O mesmo método de secagem descrito para o filtro limpo deve ser usado. O peso de partículas é determinado pela diferença. A concentração de particulados no gás produto pode ser calculada em mg por metro cúbico normal (mg/Nm^3), utilizando o volume de gás amostrado, a temperatura e pressão.



Figura 5: Extrator Soxhlet.

d) Determinação da massa gravimétrica de alcatrão

Agrupar a solução de isopropanol, obtida a partir do procedimento de extração do filtro, com a solução de isopropanol coletada dos borbulhadores. A massa gravimétrica de alcatrão é determinada por meio de destilação de solventes e evaporação. O procedimento recomendado para a evaporação da solução alcatrão/isopropanol é realizada em um rotavapor, Figura 6, e segue os seguintes passos.

- Usar um frasco de 200 ou 250ml e aclimatar por pelo menos 5 minutos em um local específico em laboratório. Então, pesar com uma precisão de 1mg ou 0,1mg de preferência. Despejar cerca de 100ml da solução de alcatrão no frasco. Pesar o frasco novamente para determinar o peso da solução.
- Ligar o balão ao evaporador rotativo e começar a evaporação com o banho de água a 90°C . Gotas devem cair do condensador a uma taxa de 1-2 gotas por segundo. Uma vez que quase todo o solvente é evaporado, a taxa de gotas caindo irá diminuir. Com um cronômetro observar o tempo entre duas gotas caindo. Continuar até que haja pelo menos quatro (4) segundos entre duas quedas de gotas consecutivas.
- Após a última destas duas gotas, continuar a evaporação por mais de quinze (15) minutos. Então, parar a rotação do balão, retirar o balão do banho de água aquecida e secar o mesmo. Deixar o balão e alcatrão por pelo menos 5 minutos para se aclimatar no mesmo local do primeiro passo. Então, pesar o frasco com precisão e calcular a quantidade de alcatrão gravimétrica.



Figura 6: Rotavapor.

3 Conclusões

A metodologia de amostragem e análise de alcatrão desenvolvida segue as orientações do relatório técnico e da especificação técnica para amostragem e análise de alcatrão e particulados no gás de biomassa, elaborada pelo Comitê Europeu de Padronização (“Comitê Europeu de Normalisation – CEN”) e a Orientação para Amostragem e análise de alcatrão e particulados no gás de biomassa, elaborada por van Paasen et al. (2002). Além disso, apresenta instruções de uso do Coletor Isocinético de Poluentes Atmosféricos (CIPA) ISOTEC TE-750 para amostragem de alcatrão. Essa metodologia também pode ser utilizada para analisar a presença de particulados no gás de síntese, desde que seja realizada uma amostragem isocinética para garantir a mesma velocidade na sonda que no fluxo de gás a fim de permitir uma coleta uniforme do particulado. Espera-se com os resultados das medições poder avaliar a presença de alcatrão nos gases produzidos a partir da gaseificação de diferentes tipos de biomassa.

Referências

- CEN Technical Specification “Biomass Gasification – Tar and Particles in Producer Gases – Sampling and Analysis”, prepared by CEN task force BT/TF 143 WI CSC 03002.4TC, p. 41, 2004.
- Corella, J., Orío, A., Aznar, P, Biomass Gasification with Air in Fluidized Bed: Reforming of the Gas Composition with Commercial Steam Reforming Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.37, pp.4617-4624, 1998.
- Good, J., Ventress, L., Knoef, H., Zielke, U, Lyck Hansen, P., Van De Kamp, W., De Wild, P., Coda, B., Van Passen, S., Kiel, J, Sjöström, K., Liliedahl, T., Unger, Ch., Neeft, J., Suomalainen, M, Sampling and analysis of tar and particles in biomass producer gases, Prepared under CEN BT/TF 143 “Organic contaminants (“tar”) in biomass producer gases”, p. 44, 2005.
- Huang, J., Fang, Y., Chen, H., Wang Y., Coal Gasification Characteristic in a Pressurized Fluidized Bed, *Energy & Fuels*. Vol.17, pp.1474-1479, 2003.
- Maniatis, K, Beenackers, A.A.C.M, Tar Protocols, IEA Bioenergy Gasification Task, Biomass Bioenergy, Vol.18, pp.1-4, 2000.
- Van Paasen, S.V.B., Kiel, J.H.A., Neeft, J.P.A., Knoef, H.A.M., Buffinga, G.J., Zielke, U, Sjöström, K., Brage, C., Hasler, P., Simell, P.A., Suomalainen, M., Dorrington, M.A., Thomas, L, Guideline for Sampling and Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gases, Final report documenting the Guideline, R& D work and dissemination, p. 95, 2002.