

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

DIEGO CARNEIRO DE OLIVEIRA

**Método para a determinação da sequência de operações unitárias
de limpeza e condicionamento de gás de síntese para o processo
Fischer-Tropsch, utilizando a modelagem em Aspen Plus**

Itajubá

2024

DIEGO CARNEIRO DE OLIVEIRA

**Método para a determinação da sequência de operações unitárias
de limpeza e condicionamento de gás de síntese para o processo
Fischer-Tropsch, utilizando a modelagem em Aspen Plus**

Tese apresentada ao programa de pós-graduação em engenharia mecânica da Universidade Federal de Itajubá para a obtenção do título de doutor em engenharia mecânica, na área de concentração de térmica, fluidos e máquinas de fluxo

Orientador: Prof. Dr. Electo Eduardo Silva
Lora

Coorientador: Prof. Dr. Osvaldo José
Venturini

**Versão revisada
(Parcial)**

Itajubá
2024

FICHA CATALOGRÁFICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à toda minha família, e de modo especial, aos meus pais Dilson e Maria da Conceição, que ao longo de suas vidas sempre puseram em primeiro lugar a educação de seus filhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelas constantes bênçãos em minha vida, pela força e inspiração necessárias para os desafios de cada dia.

Agradeço o constante apoio de meus pais e irmãos, bem como o apoio de meus familiares em Varginha, os quais agradeço na figura de meus avós Joaquim e Sebastiana (*in memoriam*).

Agradeço à Lidiane pelo apoio e companheirismo, bem como à sua família e aos amigos que fiz em Itajubá.

Agradeço aos amigos de graduação, mestrado e doutorado, aos docentes, pesquisadores, técnicos e funcionários com os quais um dia trabalhei e troquei conhecimentos, desde os tempos de EBMA-UFPA até o presente momento no NEST-UNIFEI.

Agradeço de forma especial ao meu orientador, Prof. Dr. Electo Lora pelas oportunidades concedidas e saberes construídos, estendendo este agradecimento ao meu coorientador Prof. Dr. Osvaldo Venturini e aos professores doutores Diego Maya e Rubenildo Andrade.

Agradeço a todos os integrantes do projeto *Biovalue*, de modo especial, seu coordenador Dr. Antônio Bonomi e Prof. Dr. Ricardo Soares pelas oportunidades concedidas.

Agradeço às empresas e fundações que apoiaram o projeto *Biovalue* e fizeram com que fosse possível a conclusão de meu doutorado através da disponibilização de recursos financeiros. De modo especial à Fundação Arthur Bernardes (FUNARBE) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).

“Comece fazendo o que é necessário, depois o que é possível, em breve estarás fazendo o impossível”

São Francisco de Assis

Resumo

A rota de biomassa para líquido (*BtL*), especialmente o processo Fischer-Tropsch (FT), representa um caminho para a conversão da biomassa em biocombustíveis líquidos (e.g. gasolina, diesel e querosene), incluindo os combustíveis de aviação (*sustainable aviation fuels* ou *SAF's*). A utilização de biocombustíveis pelo mercado de aviação representa uma tendência crescente com algumas projeções futuras considerando uma inserção significativa destes em produtos comerciais. Entretanto, os custos da rota BtL permanecem proibitivos para aplicações comerciais devido a desafios técnicos como o processo de limpeza e condicionamento do gás de síntese. Em uma sequência de processos de limpeza de gases ideal, se busca otimizar a remoção de impurezas e ajustar a composição dos gases para a síntese Fischer-Tropsch, de modo que seja possível reduzir custos e aumentar a eficiência de conversão da biomassa. Portanto, este trabalho fundamenta-se nos princípios da engenharia de processos para orientar decisões tecnológicas (escolha de rota química), estruturais (definição de fluxogramas e disposição de equipamentos) e paramétricas (avaliação de desempenho). O objetivo é sintetizar um processo eficiente para a limpeza de gases destinado à síntese Fischer-Tropsch, utilizando modelagem no software Aspen Plus. A metodologia consistiu primeiramente na identificação dos principais contaminantes dos gases, no levantamento de suas concentrações em processos de gaseificação, no levantamento de processos de limpeza de gases e suas respectivas eficiências, bem como a avaliação das rotas de limpeza disponíveis atualmente. Isso resultou na definição de três rotas de limpeza de gases principais com suas respectivas sequências de processos. Posteriormente os processos foram modelados e validados isoladamente para então serem integrados entre si e testados em conjunto, de acordo com as rotas definidas. Por fim, as rotas de limpeza de gases simuladas neste trabalho forneceram uma visão abrangente sobre a eficiência na remoção das principais impurezas dos gases, permitindo identificar as possíveis sequências de processos.

Palavras-chave: Gaseificação; Biomassa; Limpeza de gases; BtL, Fischer-Tropsch.

Abstract

The biomass-to-liquid (BtL) pathway, particularly the Fischer-Tropsch (FT) process, represents a route for converting biomass into liquid biofuels (e.g., gasoline, diesel, and kerosene), including sustainable aviation fuels (SAFs). The use of biofuels in the aviation market is a growing trend, with some future projections anticipating a significant increase in their integration into commercial products. However, the costs of the BtL route remain prohibitive for commercial applications due to technical challenges, such as the cleaning and conditioning of synthesis gas. In an ideal sequence of gas cleaning processes, the aim is to optimize impurity removal and adjust the gas composition for Fischer-Tropsch synthesis, thus reducing costs and increasing biomass conversion efficiency. Therefore, this work is based on process engineering principles to guide technological (choice of chemical route), structural (flowchart design and equipment layout), and parametric (performance evaluation) decisions. The objective is to synthesize an efficient gas cleaning process for Fischer-Tropsch synthesis, using Aspen Plus modeling software. The methodology initially involved identifying the main gas contaminants, determining their concentrations in gasification processes, researching gas cleaning methods and their respective efficiencies, and evaluating the currently available cleaning routes. This led to the definition of three main gas cleaning routes, each with its own sequence of processes. The processes were then individually modeled and validated, followed by integration and testing in line with the defined routes. Finally, the gas cleaning routes simulated in this work provided a comprehensive view of impurity removal efficiency, allowing for the identification of possible process sequences.

Keywords: Gasification; Biomass; Gas Cleaning; BtL; Fischer-Tropsch.

Índice de Ilustrações

Figura 1 - Número de publicações considerando os dois temas de interesse: gaseificação de biomassa e limpeza de gás para a rota BtL.....	5
Figura 2 – Etapas da gaseificação integrada ao processo de obtenção de produtos Fischer-Tropsch, com destaque para a limpeza e condicionamento de gases.	7
Figura 3 – Ilustração do objeto de estudo deste trabalho: processos de remoção de impurezas.	7
Figura 4 – Exemplos de técnicas de medição.....	9
Figura 5 – Exemplos de espécies de alcatrão por faixa de temperatura, classificados por aparência...	16
Figura 6 – Decomposição do nitrogênio contido na biomassa em demais compostos nitrogenados durante a gaseificação (Leppälähti and Koljonen, 1995).	18
Figura 7 – Representação do processo de gaseificação de biomassa e etapas onde se aplicam medidas de prevenção, mitigação e remoção de impurezas.	24
Figura 8 – Sequência de processos de limpeza de gases e exemplos de medidas primárias e secundárias.	25
Figura 9 – Sistema de limpeza usado por RESTREPO et al., 2021.	35
Figura 10 – Moléculas encontradas na composição dos óleos: fórmula estrutural e superfície do potencial eletrostático molecular (MEP) (polos positivos em vermelho, polos negativos em azul (Bergwerf, 2015).	38
Figura 11 – Moléculas de alcatrão e BTX: fórmula estrutural e superfície MEP (polos positivos em vermelho, polos negativos em azul) (Bergwerf, 2015).	38
Figura 12 – Composição de óleos de diferentes origens a(J. Li et al., 2020); b(Hoekman et al., 2012); c(Peters et al., 2022); d(Bhoi et al., 2015a); e(João and Piola, 2020).	40
Figura 13 –Exemplo de produção de H ₂ através da gaseificação de biomassa (lavador a óleo destacado), adaptado de Binder et al. (Matthias Binder, Michael Kraussler, Matthias Kuba et al., 2018).	42
Figura 14 – Estabilidade de óxidos metálicos durante a remoção de compostos de enxofre, adaptado de (Sharma et al., 2010).	49
Figura 15 – Exemplos de adsorventes Actisorb S2 (esquerda) Actisorb S6 (direita).	51
Figura 16 – Exemplo de processo de remoção de H ₂ S com óxidos metálicos, incluindo a etapa de recuperação.	52
Figura 17 – Esquema do experimento reportado por (Bal et al., 2019).	53
Figura 18 – Sistema de limpeza (Proll et al., 2005)	54
Figura 19 – Sistema de limpeza de gases com o uso de água adaptado de (Zhang et al., 2024).....	55
Figura 20 – Fluxograma da metodologia adotada para este trabalho.....	57
Figura 21 – Ciclone atualmente integrado ao gaseificador de leito fluidizado.	58
Figura 22 – Modelo ar+alcatrão (esquerda), modelo mistura de gases (direita).	61
Figura 23 – Modelo do lavador com air stripper.....	62
Figura 24 – Projeto preliminar (esquerda) e definitivo (direita) do lavador de óleo.	65
Figura 25 – Reator considerado para operar como leito de absorção / adsorção.	66
Figura 26 – Modelo do reator de leito fixo sem a recuperação do óxido de zinco.....	69
Figura 27 – Lavadores à água: Venturi (à esquerda) + torre de nebulização (à direita).	71
Figura 28 – Modelo do sistema de limpeza de gases baseado em (Restrepo et al., 2021).	72
Figura 29 – Reator a ser utilizado como filtro de segurança.....	73
Figura 30 – Rota 1A (acima) e rota1B (abaixo).....	76
Figura 31 – Rota 2 A (acima) e rota2B (abaixo).....	77
Figura 32 – Rota 3 A (acima) e rota3B (abaixo).....	78
Figura 33 – Concentrações observadas para partículas e alcatrões.....	83

Figura 34 – Concentrações observadas para amônia e H ₂ S.	84
Figura 35 – Concentrações observadas para HCl e álcalis.	86
Figura 36 - Concentração teórica de partículas e alcatrões após processos de limpeza de gases.	90
Figura 37 - Concentração teórica de amônia e H ₂ S após processos de limpeza de gases.	90
Figura 38 – Concentração teórica de HCl e álcalis após processos de limpeza de gases.	91
Figura 39 - Rotas de limpeza para a SFT.	93
Figura 40 – Representação da rota BtL, com ênfase na sequência de limpeza de gases. A seta verde contínua representa a rota mais simples (rota 1). As rotas com reforma de alcatrão estão marcadas com linhas pontilhadas amarelas. A rota 2 prevê a lavagem com óleo e a rota 3 não.	95
Figura 41 – Eficiência de remoção de partículas estimadas para o ciclone atual.	96
Figura 42 – Remoção de partículas: eficiência de remoção de frações de partículas, de acordo com velocidade do gás e a massa específica das partículas.	97
Figura 43 – Valores de eficiência de remoção de benzeno: ¹ Dados experimentais (Bhoi, 2014) ² Dados de simulação (Almoslh et al., 2020).	99
Figura 44 – Valores de eficiência de remoção de tolueno e etilbenzeno: ¹ Dados experimentais (Bhoi, 2014) ² Dados de simulação (Almoslh et al., 2020).	100
Figura 45 – Comparação de eficiências a (Bhoi et al., 2015a) b (Thapa et al., 2019) c (Tarnpradab et al., 2017) d (Zhang et al., 2019) e (Zhang et al., 2019) f (Bhoi et al., 2015b) g (Almoslh et al., 2020).	101
Figura 46 – Distribuição dos valores de eficiência de remoção de alcatrão de acordo com as características do gás (à esquerda) e o fluido de lavagem (à direita).	102
Figura 47 – Eficiência de remoção de alcatrão para diferentes fluidos de lavagem (caso padrão Ar + Alcatrões)	103
Figura 48 – Eficiência de remoção de alcatrão para diferentes fluidos de lavagem (caso de gás de síntese de biomassa)	105
Figura 49 – Avaliação preliminar da remoção de alcatrões do fluxo “TAROIL”.	108
Figura 50 – Variação da potência necessária para a manutenção da temperatura do reator nas condições estabelecidas.	108
Figura 51 – Variação de pressão em leito fixo considerando dois recheios comerciais.	109
Figura 52 – Comparação com resultados experimentais de (Zuber et al., 2015).	109
Figura 53 – Comparação com dados de simulação de (Rahmawan et al., 2023).	110
Figura 54 – Comportamento dos resultados reportados por (Rahmawan et al., 2023) (acima); Comportamento do óxido de zinco puro e de composições comerciais (Abaixo).	111
Figura 55 – Comparação dos resultados experimentais vs simulação.	112
Figura 56 – Resultados das condições A1 até A16, obtidos através de simulação.	113
Figura 57 – Comparação de eficiências gerais de remoção de impurezas para as Rotas “A” (leito de carvão ativado).	114
Figura 58 – Comparação de eficiências gerais de remoção de impurezas para as Rotas “B” (leito de ZnO).	114
Figura 59 - Exemplos de filtro de óleo e bico aspersor.	116
Figura 60 - Exemplos de bombas de óleo (palheta e engrenagens).	116
Figura 61 - Exemplos de recheio do leito (Interpacking).	116
Figura 62 – Exemplo de resistência para aquecimento de óleo.	117
Figura 63 - Detalhamento das medidas do reator (Restrepo, 2013).	118
Figura 64 - Detalhe do posicionamento da conexão para o sistema de limpeza (atualmente flare).	118
Figura 65 – Conexões flexíveis para a conexão dos processos de limpeza de gás.	118
Figura 66 – Representação de uma das sequências de limpeza com os equipamentos a serem empregados.	119

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Conjunto de informações (busca de artigos sobre gaseificação).....	4
Tabela 2 - Conjunto de informações (busca de artigos sobre gaseificação, BtL e FT).....	5
Tabela 3 – Elementos contidos na biomassa, informações sobre diferentes fontes, impurezas em potencial e seus impactos no processo G-FT.	12
Tabela 4 – Exemplos de processos a quente	26
Tabela 5 - Exemplos de processos intermediários.	27
Tabela 6 - Exemplos de processos a frio.....	27
Tabela 7 – Levantamento de patentes sobre processos de limpeza de gases (busca no google patents).	31
Tabela 8 – Levantamento de patentes sobre processos de limpeza de gases (buscas em outras bases).33	
Tabela 9 – Trabalhos experimentais sobre absorção de alcatrões e/ou VOCs em diferentes condições.	44
Tabela 10 – Trabalhos de simulação sobre absorção de alcatrões e/ou VOCs em diferentes condições.	47
Tabela 11 – Exemplos de reações de H ₂ S com óxidos metálicos.	48
Tabela 12 – Exemplos de reações de óxidos metálicos e outros compostos com CO ₂ e HCl.....	49
Tabela 13 – Características de produtos comerciais à base de óxidos metálicos (Clariant).....	50
Tabela 14 - Tabela resumo da condição nominal de operação e dimensões do GLFB.	58
Tabela 15 – Características do ciclone a ser utilizado. Dimensões coletadas de NEVES, (2019).	59
Tabela 16 – Distribuição de partículas durante a gaseificação de biomassa (Yao et al., 2018).	60
Tabela 17 –Detalhes dos arranjos de simulação.....	61
Tabela 18 – Informações sobre as simulações realizadas neste trabalho.	62
Tabela 19– Caracterização do eucalipto e da mistura de gases utilizada como dados de entrada.	64
Tabela 20 – Casos adicionais da torre de absorção de alcatrões	64
Tabela 21 – Características do reator de leito fixo	65
Tabela 22 – Características da mistura de gases utilizada nos cálculos de perda de carga e aquecimento do reator de leito fixo.	66
Tabela 23– Composição dos gases utilizados para a simulação e validação (Zuber et al., 2015).....	69
Tabela 24– Descrição dos blocos e fluxos utilizados na modelagem do reator de leito fixo.....	69
Tabela 25– Composição dos gases e suas impurezas (Restrepo, 2013).	71
Tabela 26– Condições experimentais reportadas por RESTREPO, 2013, e reproduzidas na simulação.	72
Tabela 27– Descrição de blocos e fluxos utilizados na modelagem do conjunto de limpeza de gases de (Restrepo, 2013).	72
Tabela 28 – Características do filtro de segurança.....	74
Tabela 29 – Características da mistura de gases utilizada.....	75
Tabela 30– Descrição de blocos e fluxos utilizados na modelagem das rotas de limpeza de gases.	78
Tabela 31 – Gases de diluição da gaseificação de biomassa e seus impactos durante a SFT.	80
Tabela 32 - Impurezas, requerimentos de síntese e técnicas de medição e remoção (Asadullah, 2014; Hofbauer and Ripfel-nitsche, 2007; Hu et al., 2012; IEA, 2018; Turn et al., 2001; Waindich and Müller, 2014).	82
Tabela 33 – Concentração de impurezas nos gases oriundos da gaseificação de biomassa: material particulado.....	83
Tabela 34 – Concentração de impurezas nos gases oriundos da gaseificação de biomassa: alcatrões .	84
Tabela 35 – Concentração de impurezas nos gases oriundos da gaseificação de biomassa: amônia.	85

Tabela 36 – Concentração de impurezas nos gases oriundos da gaseificação de biomassa: H ₂ S.	85
Tabela 37 – Concentração de impurezas nos gases oriundos da gaseificação de biomassa: HCl.	86
Tabela 38 – Concentração de impurezas nos gases oriundos da gaseificação de biomassa: álcalis.	87
Tabela 39 – Processos secundários para a limpeza de gases: eficiências, temperatura de operação, vantagens e desvantagens (partículas, alcatrões e amônia).	88
Tabela 40 – Processos secundários para a limpeza de gases: eficiências, temperatura de operação, vantagens e desvantagens (H ₂ S, HCl e álcalis).	89
Tabela 41 – Definição da sequência de limpeza de gases.	94
Tabela 42 – Dados de validação do modelo: erros relativos entre os resultados da modelagem deste trabalho e (Bhoi, 2014).	98
<i>Tabela 43</i> - Fatores-chave para a seleção de fluidos de lavagem.	106
Tabela 44 – Composição dos gases na saída das rotas avaliadas e comparação com dados da literatura.	115
Tabela 45 – Sugestões de materiais para a construção do reator.	116

Simbologia

CH ₄	Metano
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de carbono
H ₂	Hidrogênio
H ₂ O	Água
H ₂ S	Sulfeto de hidrogênio
HCl	Ácido clorídrico
K	Potássio
N ₂	Nitrogênio
Na	Sódio

SIGLAS

ACV	Análise de Ciclo de Vida
ASU	<i>Air separation unit</i>
BTL	<i>Biomass-to-liquid</i>
EDS	<i>Energy dispersive spectroscopy</i>
ELIF	<i>Excimer laser-induced fragmentation fluorescence</i>
FID	<i>Flame ionization detector</i>
FT	<i>Fischer-Tropsch</i>
FT	Processo Fischer-Tropsch
FTIR	<i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>
GC/MS	<i>Gas chromatography/mass spectrometry</i>
GC-FID	<i>Gas chromatography coupled to flame ionization detector</i>
GC-FPD	<i>Gas chromatography coupled to a flame photometric detector</i>
GC-NCD	<i>Gas chromatography coupled to nitrogen chemiluminescence detector</i>
GC-SCD	<i>Gas chromatography coupled to sulfur chemiluminescence detector</i>
GC-TCD	<i>Gas Chromatograph with Thermal Conductivity Detector</i>
G-FT	<i>Gasification followed by Fischer-Tropsch</i>
GLFB	Gaseificador de leito fluidizado borbulhante

GLFC	Gaseificador de leito fluidizado circulante
H2020	<i>Horizon 2020</i> (Programa de pesquisa e desenvolvimento)
HPLC	<i>High-performance liquid chromatography</i>
ICP-OES	<i>Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy</i>
IMR-MS	<i>Ion molecular reaction mass spectrometry</i>
MBMS	<i>Molecular beam mass spectrometry</i>
NEST	Núcleo de Excelência em Geração Termelétrica e Distribuída
OF-CEAS	<i>Optical-feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy</i>
PID	<i>Photo-ionization detector</i>
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
SPA	<i>Solid phase adsorption</i>
STF	Síntese Fischer-Tropsch
TDLAS	<i>Tunable laser diode (or diode laser) absorption spectroscopy</i>
TOF-MS	<i>Time-of-flight mass spectrometry</i>
UNIFEI	Universidade Federal de Itajubá
UV	<i>Ultraviolet radiation</i>
VTDMA	<i>Volatility tandem differential mobility analyzer</i>
XRD	<i>X-ray diffraction</i>
XRF	<i>X-ray fluorescence</i>

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	OBJETIVOS	3
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA	4
2.2	A ROTA BTL E A SÍNTESE FISCHER-TROPSCH	6
2.3	CARACTERÍSTICAS DAS IMPUREZAS ORIUNDAS DA GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA	11
2.3.1	<i>Material particulado</i>	13
2.3.2	<i>Alcatrões</i>	15
2.3.3	<i>Amônia e outros compostos nitrogenados</i>	17
2.3.4	<i>H₂S e outros compostos de enxofre</i>	19
2.3.5	<i>Compostos de cloro</i>	21
2.3.6	<i>Metais alcalinos</i>	22
2.4	LIMPEZA DE GASES E ROTAS PARA A SFT	23
2.4.1	<i>Processos a quente, intermediários e a frio</i>	25
2.4.2	<i>Patentes de processos</i>	28
2.5	ESTADO-DA-ARTE E TÓPICOS ADICIONAIS	34
2.5.1	<i>Estado da arte da G-FT</i>	34
2.5.2	<i>Remoção de alcatrões com o uso de óleos</i>	36
2.5.2.1	Características e disponibilidade de óleos	37
2.5.2.2	Tecnologias atualmente estabelecidas	40
2.5.2.3	Experimentos de absorção de alcatrões em óleos	42
2.5.2.4	Modelagem de processos	45
2.5.3	<i>Uso de óxidos metálicos para a remoção de H₂S, HCl e outras espécies</i>	47
2.5.3.1	Modelagem do processo	51
2.5.4	<i>Uso de lavadores à água para remoção de contaminantes</i>	52
2.5.4.1	Modelagem do processo	55
3	METODOLOGIA	56
3.1	RESUMO METODOLÓGICO E PRIMEIROS PASSOS	56
3.1.1	<i>Projeto dos equipamentos para a limpeza de gases</i>	58
3.2	MODELAGEM DO CICLONE	58
3.3	MODELAGEM DO LAVADOR À ÓLEO (<i>ASPEN PLUS</i>)	60
3.3.1	<i>Simulação e validação</i>	60
3.3.2	<i>Características da mistura de gases</i>	63
3.3.3	<i>Adequações para a escala piloto</i>	64
3.4	MODELAGEM DO REATOR DE LEITO FIXO	65
3.5	MODELAGEM DO LAVADOR À ÁGUA E LEITO DE SEGURANÇA	71
3.6	MODELAGEM DAS ROTAS	75
4	RESULTADOS	80
4.1	CARACTERÍSTICAS DOS GASES, IMPUREZAS E LIMITES PARA A SFT	80
4.1.1	<i>Gases de diluição e limite de impurezas</i>	80
4.1.2	<i>Levantamento da concentração de impurezas nos gases</i>	82
4.2	DEFINIÇÃO DAS ROTAS DE LIMPEZA	88
4.3	RESULTADOS DA MODELAGEM INDIVIDUAL DE PROCESSOS	96
4.3.1	<i>Ciclone</i>	96
4.3.2	<i>Lavador à óleo</i>	98
4.3.2.1	Validação do modelo e comparação com demais estudos	98
4.3.2.2	Influência do tipo de óleo e das características dos gases	101
4.3.2.3	Eficiência na remoção de alcatrão para diferentes fluidos de lavagem	102
4.3.2.4	Seleção de fluido de lavagem	105
4.3.2.5	Considerações complementares	107

4.3.3	<i>Reatores</i> -----	108
4.3.4	<i>Lavador à água</i> -----	112
4.3.4.1	Validação do modelo-----	112
4.4	RESULTADOS DA MODELAGEM DAS ROTAS-----	114
4.5	INFORMAÇÕES PARA A FABRICAÇÃO E MONTAGEM DO SISTEMA DE LIMPEZA.-----	115
4.6	COMENTÁRIOS FINAIS-----	119
5	CONCLUSÕES -----	121
	REFERÊNCIAS -----	123

	Apêndice I – Exemplo da rotina em MS Excel para o cálculo da eficiência de ciclones	137
	Apêndice II - Coeficientes adimensionais para o dimensionamento de ciclones (Koch e Licht, 1977 apud Lora 2002)	138
	Apêndice III – Projeto do lavador de óleo (preliminar)	139
	Apêndice IV – Projeto do lavador de óleo (definitivo)	140
	Apêndice V – Planilha para o cálculo da perda de carga em leito fixo.	141
	Apêndice VI – Rotina para cálculos da troca de calor em leito fixo.	142
	Apêndice VII - Análise de variância (Concentração de partículas em mg/Nm³)	143
	Apêndice VIII - Análise de variância (Concentração de alcatrões em mg/Nm³)	144
	Apêndice IX - Análise de variância (Concentração de amônia em mg/Nm³)	145
	Apêndice X - Análise de variância (Concentração de H₂S em mg/Nm³)	146
	Apêndice XI - Análise de variância (Concentração de HCl em mg/Nm³)	147
	Apêndice XII - Análise de variância (Concentração de álcalis em mg/Nm³)	148
	Apêndice XIII – Resultados de simulação do caso ar+alcatrões.	149
	Apêndice XIV - Resultados de simulação do caso de mistura de gases.	150
	Apêndice XV - Resultados de simulação do caso de mistura de gases com “stripper” para recuperação do óleo.	151
	Apêndice XVI – Dados para a ANOVA (influência do tipo de óleo e tipo de gás)	152
	Apêndice XVII - ANOVA (influência do tipo de óleo e tipo de gás)	153
	Apêndice XVIII - Distribuição da eficiência de remoção de alcatrões de acordo com o fluido de lavagem	154
	Apêndice XIX - Distribuição da eficiência de remoção de alcatrões de acordo com as características do gás	154

1 INTRODUÇÃO

Durante as últimas três décadas, a gaseificação vem sendo estudada com um interesse cada vez maior no processamento da biomassa, através de estudos teóricos e experimentais conduzidos em escala laboratorial, plantas piloto, plantas de demonstração e suas combinações. Ao longo do tempo, estes trabalhos aprofundaram-se em uma variedade de tópicos como a seleção e tratamento de matéria prima, modelagem de processos, design de equipamentos, eficiência de conversão, avaliação de produtos finais, entre outros (Sikarwar et al., 2016). É notório que o processo permite transformar diversos resíduos (lodo de esgoto, resíduos sólidos urbanos, biomassa, etc.) em produtos de valor agregado (calor, energia, combustíveis, produtos químicos, etc.), dependendo da finalidade desejada. A rota de conversão energética de biomassa para líquido, em inglês *biomass-to-liquid* (BtL) – e de forma mais enfática o processo Fischer-Tropsch (FT), ou a síntese Fischer-Tropsch (SFT) - representa um caminho para a produção de hidrocarbonetos líquidos sintéticos como produtos finais. Esses biocombustíveis líquidos renováveis obtidos pela rota BtL podem ser facilmente introduzidos no mercado atual, uma vez que as tecnologias convencionais (motores de combustão interna) são compatíveis com eles (Ail and Dasappa, 2016; Dimitriou et al., 2018; Serrano-Ruiz and Dumesic, 2011). A produção de combustíveis de aviação sustentáveis ou *sustainable aviation fuels* (SAF), incluindo combustível de aviação à base de biomassa (*biojet*), representa um passo importante para esse objetivo, uma vez que entidades reguladoras como a *American Society for Testing Materials* (ASTM) e outras entidades relacionadas ao setor já aprovaram rotas de conversão relacionadas à produção de querosene parafínico sintético (SPK) (Korkut and Fowler, 2021). Esses compostos parafínicos atualmente podem constituir misturas com combustível de aviação de origem fóssil até o limite de 50%, dependendo da rota de conversão considerada (Neves et al., 2020). Duas rotas Fischer-Tropsch estão sendo usadas atualmente para obtenção destes biocombustíveis e substituição parcial dos convencionais utilizados na aviação: FT-SPK (Fischer-Tropsch Synthetic Paraffinic Kerosene) e FT-SPK/A (uma variação da FT-SPK) (Prussi et al., 2019).

O gás de síntese obtido a partir da biomassa deve ser extremamente limpo e ajustado para a aplicação em SFT. Deste modo, quase todas as impurezas geradas na etapa de gaseificação devem ser removidas ou reduzidas a níveis muito baixos, e a composição do gás ajustada através de reações complementares (reforma, craqueamento, etc.) para que seja realizada a síntese do combustível (Asadullah, 2014; Martinelli et al., 2020; Sikarwar et al., 2016). A viabilidade de processos envolvendo SFT depende da disponibilidade e qualidade do

gás de síntese, das características dos produtos finais desejados e da coprodução de eletricidade. Deste modo, a gaseificação e a limpeza do gás são responsáveis por 50-65% do custo total do processo (Martinelli et al., 2020). Quando comparada com rotas bem estabelecidas, como carvão para líquido (CtL) e gás natural para líquido (GtL), a rota BtL permanece extremamente dependente da otimização de processos como o desenvolvimento de reatores de SFT eficientes, catalisadores, tecnologias para geração de O₂ (agente gaseificante), separação de CO₂ e por fim, os sistemas de limpeza e ajuste de gás de síntese (Ail and Dasappa, 2016).

Atualmente poucas tecnologias estão aptas a produzir líquidos FT como produtos finais, tornando o processo dependente de baixos custos das matérias-primas e incentivos fiscais para a execução de plantas comerciais (IEA Bioenergy, 2020). Recentemente, um projeto de pesquisa (*BioValue*) que inclui a cooperação entre a União Europeia (BECOOOL) e instituições de P&D no Brasil busca investigar o desenvolvimento de novos sistemas agrícolas, bem como a diversificação de culturas para produção de biocombustíveis avançados, considerando a logística da biomassa, rotas bioquímicas e termoquímicas, e outros aspectos essenciais como integração de processos, cadeia de valor, economia, meio ambiente e sustentabilidade (FUNARBE, n.d.). De modo a contribuir com o avanço desta pesquisa, o Grupo de Excelência em Geração Térmica e Distribuída (NEST), localizado na Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), colaborou com outras instituições no projeto *BioValue*. Os esforços cooperativos concentraram-se nos estudos para o desenvolvimento de um sistema integrado (um gaseificador de leito fluidizado borbulhante em escala piloto e seu sistema de limpeza), para atender aos requisitos da SFT.

O tema em questão aborda aspectos da engenharia de equipamentos (modelagem de fenômenos e de equipamentos) e aspectos da engenharia de processos (seleção e arranjo de equipamentos), conhecimentos que devem ser combinados para o projeto de processos (Perlingeiro, 1998). Deste modo, o presente trabalho tem como base os princípios da engenharia de processos uma vez que decisões com caráter tecnológico (escolha de uma rota química), estrutural (estabelecimento de fluxogramas e arranjo de equipamentos) e paramétrico (avaliação de desempenho de processos). Estas decisões culminam na síntese do processo em questão, onde são apresentados os fluxogramas plausíveis para a limpeza e condicionamento de gás de síntese para o processo Fischer-Tropsch, utilizando a modelagem em Aspen Plus. Durante este trabalho as informações levantadas são utilizadas para uma abordagem sistemática do processo de limpeza de gases, levando em consideração a interdependência de

equipamentos, a disponibilidade de equipamentos alternativos e o estudo de diferentes arranjos para o processo.

1.1 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal desenvolver e avaliar um sistema de limpeza de gases para que se possa integrar o processo de gaseificação de biomassa com a síntese Fischer-Tropsch, através de uma combinação de processos de limpeza de gases, arranjados de modo a compor um sistema “flexível”, ou seja, que permita a alteração da sequência das operações unitárias para atender aos requisitos de qualidade do gás de síntese.

Os objetivos específicos deste trabalho estão listados abaixo:

- Realização de uma revisão bibliográfica que permita identificar o estado-da-arte do objeto de estudo.
- Gerar informações úteis para a tomada de decisão e idealização do sistema de limpeza de gases.
- Definir as características dos processos isoladamente.
- Avaliar os processos através de modelagem e simulação.
- Avaliar em ambiente computacional possíveis rotas para a integração dos processos.
- Elaborar e ou revisar projetos executivos que sejam necessários para a construção e integração dos equipamentos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Análise bibliométrica

Neste trabalho uma análise bibliográfica inicial foi executada utilizando-se a base de dados da *SCOPUS* e a ferramenta *R-tool biblioshiny* (Aria and Cuccurullo, 2017). As informações foram obtidas após a inserção dos comandos apresentados nos itens a seguir.

a) Busca por artigos sobre gaseificação:

(TITLE (gasification) AND TITLE-ABS-KEY (biomass) AND TITLE-ABS-KEY (experimental))

b) Busca por artigos sobre gaseificação, rota btl e Fischer-tropsch:

(TITLE (gasification) AND TITLE-ABS-KEY (biomass) AND TITLE-ABS-KEY (btl) AND TITLE-ABS-KEY (fischer AND tropsch))

O conjunto de dados obtidos através das buscas são apresentados nas Tabelas 1 e 2. As informações presentes na Tabela 1 abrangem uma janela de tempo maior, representando um histórico mais robusto de publicações. Por outro lado, nota-se através das informações da Tabela 2, que o direcionamento das buscas nos temas BtL e FT resultaram em publicações mais recentes e em uma janela de tempo menor. Como resultado disso, constata-se uma diferença significativa no número de publicações destas buscas. Este contraste pode ser melhor observado na Figura 1, onde uma comparação de publicações é feita, levando em consideração os tópicos mencionados anteriormente nos itens a e b.

Tabela 1 – Conjunto de informações (busca de artigos sobre gaseificação)

Dados gerais		Conteúdo do documento	
Janela de tempo	1978:2022	Palavras-chave - <i>keywords plus</i> (ID)	7180
Fontes (Artigos, livros, etc.)	428	Palavras-chave dos autores (DE)	2482
Documentos	1753	Autoria	
Média de anos desde a publicação	7.12	Autores	4100
Média de citações por documentos	23.21	Aparição de autores	7446
Média de citações por ano e por documento	3.027	Autores de artigos de autoria única	29
Referências	46352	Autores de artigos de autoria múltipla	4071
Tipos de documento		Colaboração de autores	
Resumo expandido	1	Documentos de um autor só	39
Artigo	1354	Documentos por autor	0.428
Livro	1	Autores por documento	2.34
Capítulo de livro	23	Coautores por documento	4.25
Trabalho de conferência	344	Índice de colaboração	2.38
Editorial	1		-
Revisão	28		-
Pesquisa curta	1		-

Tabela 2 - Conjunto de informações (busca de artigos sobre gaseificação, BtL e FT)

Dados gerais		Conteúdo do documento	
Janela de tempo	2006:2021	Palavras-chave - <i>keywords plus</i> (ID)	250
Fontes (Artigos, livros, etc.)	15	Palavras-chave dos autores (DE)	56
Documentos	19	Autoria	
Média de anos desde a publicação	7.47	Autores	69
Média de citações por documentos	20.68	Aparição de autores	83
Média de citações por ano e por documento	2.255	Autores de artigos de autoria única	1
Referências	616	Autores de artigos de autoria múltipla	68
Tipos de documento		Colaboração de autores	
Artigo	11	Documentos de um autor só	1
Capítulo de livro	2	Documentos por autor	0.275
Trabalho de conferência	5	Autores por documento	3.63
Revisão	1	Coautores por documento	4.37
		Índice de colaboração	3.78

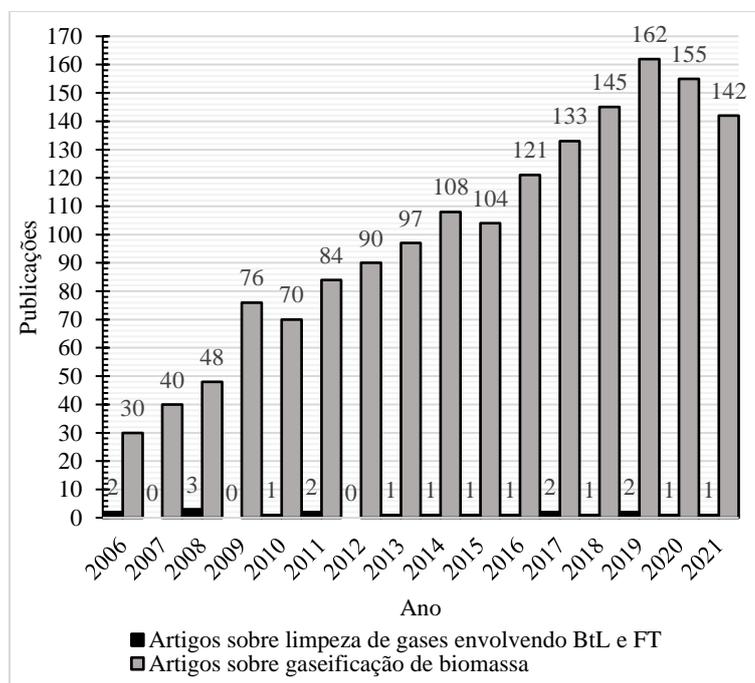


Figura 1 - Número de publicações considerando os dois temas de interesse: gaseificação de biomassa e limpeza de gás para a rota BtL

Há um crescente interesse em relação ao tema da gaseificação de modo amplo, e as publicações a ele relacionadas refletem uma amostra muito maior e diversificada de tipos de documentos quando comparadas às publicações envolvendo os temas BtL e FT. Apesar disso,

artigos e trabalhos de conferências são os documentos mais frequentes para ambos os casos. Na Tabela 1 o número de citações por documento e a média anual de citações por documento indicam um impacto acadêmico ligeiramente maior, uma vez que as respectivas publicações têm sido mais citadas ao longo do tempo. Por consequência verifica-se um número muito maior de referências para este caso, refletindo um número maior de documentos analisados. Uma colaboração mais intensa entre os autores pode ser verificada para o caso da busca envolvendo BtL e FT, com mais coautores por documento e um índice de colaboração mais alto.

2.2 A rota BtL e a síntese Fischer-Tropsch

A síntese Fischer-Tropsch (SFT) consiste no processo de polimerização por catálise heterogênea exotérmica, tendo como reação principal a hidrogenação do monóxido de carbono (CO) em condições específicas de pressão e temperatura, visando a geração de uma ampla variedade de hidrocarbonetos lineares e água (Dry, 2002; Gonzalez et al., 2011). O processo ocorre no interior de reatores, que podem assumir diferentes configurações, sendo os mais populares os de coluna borbulhante (onde os gases escoam através de um 'lodo' contendo o catalisador) e os reatores multitubulares de leito fixo, onde o catalisador está disposto na forma de canais através dos quais o gás deve fluir. O processo é realizado a pressões de 2 a 4 MPa e temperaturas de 200 a 350°C (E4Tech, 2009). Os catalisadores para a SFT são compostos de metais ativos como cobalto, ferro, rutênio e níquel. Esses metais apresentam atividade mais significativa para as reações de hidrogenação e são suscetíveis à formação de carbonilas metálicas e hidrocarbonetos de maior peso molecular (Dry, 2002). Normalmente, catalisadores à base de cobalto ou ferro são usados para aplicações em larga escala, basicamente, devido à viabilidade comercial (Dry, 2002; Gonzalez et al., 2011). Independentemente do catalisador, o processo deve operar com gás de síntese, nome dado à uma mistura de gases (predominantemente H₂ e CO) que pode ser obtida a partir de diferentes fontes como o gás natural, carvão e biomassa. Em todos estes casos o gás precisa passar por um processo adequado de limpeza e condicionamento para remoção de impurezas e ajuste, como ilustrado na Figura 2.

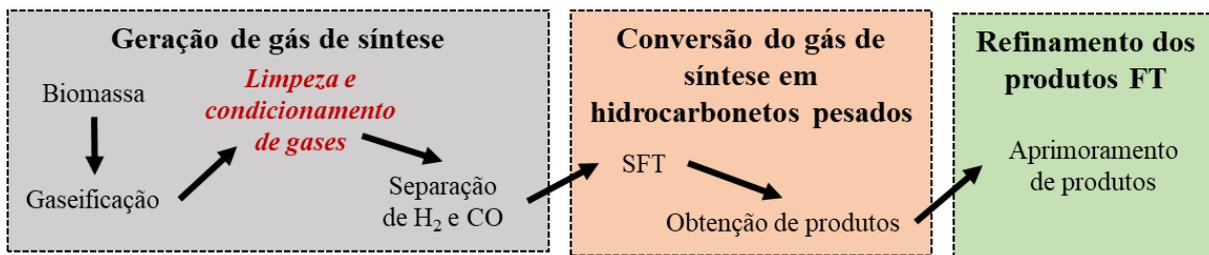


Figura 2 – Etapas da gaseificação integrada ao processo de obtenção de produtos *Fischer-Tropsch*, com destaque para a limpeza e condicionamento de gases.

Na maioria dos casos, o termo "limpeza e condicionamento de gás" refere-se a ambas as técnicas usadas para remover impurezas de gases brutos (processos de limpeza) e ajustar a composição do gás de síntese ao SFT (processos de condicionamento). Neste trabalho, o foco é dado a técnicas e processos de remoção de impurezas que eventualmente combinam o ajuste dos gases. Uma distinção didática entre processos de limpeza (remoção de impurezas) e processos de condicionamento é feita neste trabalho conforme ilustrado na Figura 3.

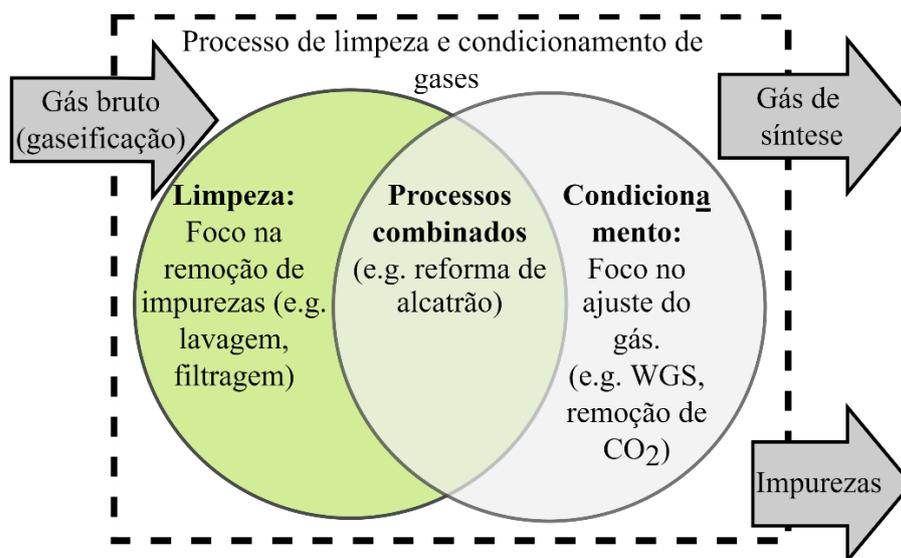


Figura 3 – Ilustração do objeto de estudo deste trabalho: processos de remoção de impurezas.

O gás de síntese obtido da gaseificação de biomassa é composto por uma mistura de espécies químicas como CO, H₂, CH₄, CO₂, N₂, H₂O, oligoelementos e impurezas que serão melhor descritas nos tópicos subsequentes. Para a SFT, um gás rico em H₂/CO, proveniente da gaseificação de biomassa é desejado. Sua diluição em outras espécies gasosas precisa ser avaliada de forma constante e eventualmente ajustada observando-se cuidadosamente as limitações do catalisador FT durante o processo de síntese e formação de hidrocarbonetos. Rotineiramente, além da remoção de impurezas, outros processos complementares são

necessários para ajustar a razão molar H₂/CO nos gases produzidos, para valores em torno de 2 (Hannula and Kurkela, 2013). Apesar disso, a presença de alguns compostos não reativos durante o processo não significa necessariamente problemas, mas pode implicar em questões adicionais de projeto de equipamentos e custos operacionais (E4Tech, 2009). O ajuste adequado da razão molar H₂/CO pode ocorrer dentro de gaseificadores (em casos muito específicos) (Chiodini et al., 2017) ou fora deles, por meio de reações particulares como a WGS (*water-gas shift*) - reação de deslocamento água-gás (Equação 1), SMR (*steam-methane reforming*) - reforma a vapor de metano (Equação 2), Remoção de CO₂, e outros processos que serão discutidos neste trabalho, muitas vezes classificados como processos de condicionamento. A remoção de CO₂ representa um processo caro e não é essencial se o gás de exaustão do FT não for reciclado (Boerrigter et al., 2002) O ajuste do gás de síntese depende do catalisador usado para a SFT e também dos custos relacionados à escala do equipamento, compressão e armazenamento de gases produzidos. Catalisadores de FT à base de ferro são capazes de promover atividade de WGS e eventualmente ajustar a razão molar H₂/CO, enquanto catalisadores à base de cobalto geralmente apresentam baixa atividade de WGS (Horald Boerrigter et al., 2004).



Compreender como outras espécies gasosas impactam a SFT auxilia durante escolha de quais processos de condicionamento serão utilizados ou não em combinação com as técnicas de limpeza de gases. O N₂ pode ser considerado inerte para a SFT, mas é indesejado em excesso devido à eficiência geral do processo. A utilização de oxigênio como agente gaseificante diminui drasticamente as concentrações de N₂ nos gases produzidos para apenas a quantidade originada a partir do nitrogênio contido na biomassa. Normalmente, o nitrogênio é utilizado para prevenir vazamento de gases em sistemas de alimentação, bem como evitar a pirólise da biomassa nos silos, gerando pressão positiva nestes e em suas roscas alimentadoras, misturando-se posteriormente aos gases produzidos durante a gaseificação (Barisano et al., 2016). Unidades de separação de ar (ASU) são frequentemente utilizadas para obtenção de oxigênio e separação de nitrogênio por meio de processos criogênicos, representando ao mesmo

tempo uma parcela significativa dos custos de gaseificação (Chorowski and Gizicki, 2015). O CO_2 pode ser ativo durante a SFT e suas restrições na mistura gasosa devem ser em torno de 5% (E4Tech, 2009). Além disso, quanto maior a razão molar $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$, associada a pressões e temperaturas elevadas, a decomposição do CO_2 é favorecida, evitando-se depósitos de carbono nos catalisadores de ferro durante a síntese (Kang et al., 2013). Se a razão molar $\text{CO}_2/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ for superior a 50%, o dióxido de carbono não será um gás inerte ou diluente, mas capaz de ser convertido em hidrocarbonetos (Yao et al., 2010).

As técnicas de medição de impurezas são frequentemente usadas para avaliar a qualidade do gás e garantir a segurança e a eficiência do processo de limpeza do gás. Estas se tornam mais complexas à medida que o limite de detecção necessário for mais baixo, e também se a avaliação *online* de um determinado composto for considerada, independentemente da impureza. Seus custos aumentam de acordo com a complexidade do equipamento (limites de detecção, manutenção, custos operacionais, etc.) que devem ser cuidadosamente escolhidos de acordo com a faixa esperada de impurezas (IEA Bioenergy, 2018). Uma vez obtidas as características do gás bruto por meio dessas técnicas, os processos de limpeza serão devidamente dimensionados. A Figura 4 é uma representação esquemática de algumas técnicas de medição de impurezas e como elas são aplicadas desde a amostragem de gás bruto até a obtenção da concentração de impurezas.

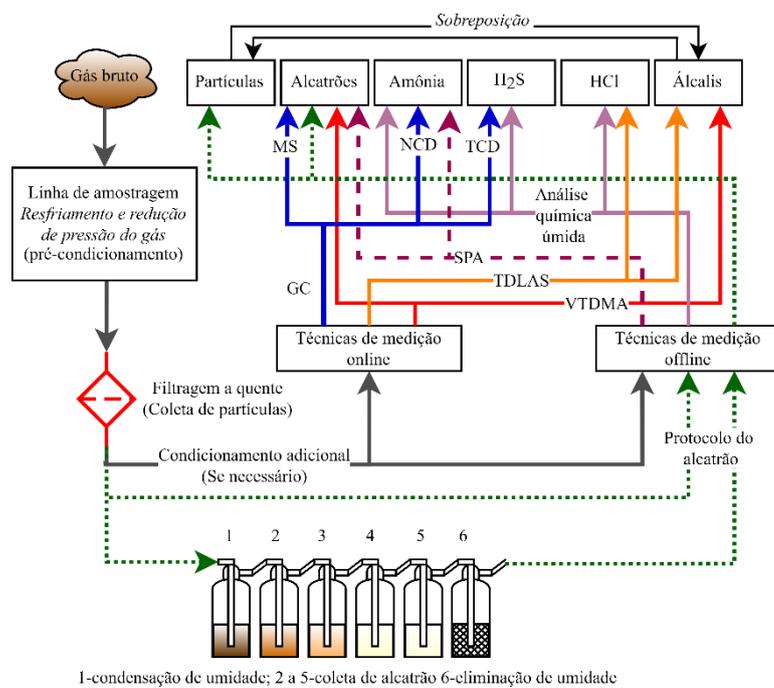


Figura 4 – Exemplos de técnicas de medição.

No processo *Fischer-Tropsch* (FT) o gás de síntese deve ser de alta qualidade em termos de impurezas. Entretanto, a obtenção de um gás com esta característica não é uma tarefa simples, especialmente quando se considera o aumento de escala do processo. Saber mais sobre as características da biomassa e das particularidades do processo de gaseificação em diferentes escalas pode ajudar a prever quais impurezas serão esperadas nos gases produzidos, entretanto, alguns desafios ainda devem ser superados, como otimizar a integração das técnicas de remoção de impurezas em sistemas de limpeza de gases, definindo sua sequência e por fim, obtendo maior eficiência de sua operação. Alcançar esse objetivo exige a coleta de informações relevantes para a tomada de decisões que sejam direcionadas à solução dos problemas que permanecem em aberto.

Muitos estudos que tratam da limpeza de gases abordam principalmente o estudo da remoção de impurezas específicas (partículas, alcatrões, NH_3 , etc.) a partir de um método pré-definido, que geralmente incluem o uso de novos materiais (e.g. catalisadores, filtros, soluções químicas, etc.), equipamentos (e.g. lavadores de óleo, trocadores de calor, etc.). Estes estudos incluem ainda técnicas de medição e questões adicionais, como eficiência e custos de processo. Outros estudos tratam da integração de sistemas de limpeza de gases a gaseificadores e de aplicações (processos) finais, com o intuito de atender aos requisitos específicos de cada um destes. As principais contribuições destes últimos estudos têm sido oferecer avaliações dos processos integrados, geralmente registradas por testes de longa duração seguidos de um relatório dos principais achados e problemas observados, bem como sugestões para estudos futuros.

Nos tópicos seguintes são discutidas as características específicas das impurezas da gaseificação de biomassa.

2.3 Características das impurezas oriundas da gaseificação de biomassa

As características da biomassa influenciam diretamente nas impurezas (ou contaminantes) geradas durante o processo de gaseificação. Dessa forma, avaliar a matéria-prima permite identificar fatores relevantes usando métodos de caracterização (ou seja, análise imediata e elementar, caracterização de cinzas, etc.) para prever quais compostos podem ser encontrados nos gases produzidos após um processo termoquímico e os impactos que estas impurezas podem causar nos equipamentos ou processos subsequentes. A Tabela 3 apresenta compostos relevantes encontrados em biomassas, informações sobre diferentes matérias-primas, as principais impurezas geradas durante a conversão termoquímica e suas consequências para os processos subsequentes.

Quando uma biomassa lignocelulósica é pirolisada, uma reação de polimerização entre proteínas e outros compostos (celulose e hemicelulose) é desencadeada, produzindo quantidades expressivas de nitrogênio heterocíclico que leva à formação mais significativa de cianeto de hidrogênio (HCN) do que amônia (NH_3). Em contraste, quando as células de biomassa não contêm lignina, as proteínas favorecem a formação de NH_3 (Yuan et al., 2010). Em ambos os casos, o N_2 está sendo formado durante o processo. Em seguida, na gaseificação, as reações de fase gasosa e *char-gas* (material carbonizado-gás) ocorrem após a pirólise, resultando em mais formação de NH_3 do que outros compostos de nitrogênio, independentemente do material gaseificado (Leppälähti and Koljonen, 1995). Em geral, os processos de gaseificação utilizam como matéria-prima biomassas não comestíveis ou biomassas de segunda geração, com teor de proteína muito baixo (Lee and Lavoie, 2013). Assim, a partir da Tabela 3 é possível inferir que a geração de amônia (NH_3) e cianeto de hidrogênio (HCN) durante o processo de gaseificação pode ser reduzida selecionando uma matéria-prima com baixo teor de nitrogênio, uma vez que o nitrogênio ligado ao combustível aumenta a formação de amônia em quase todas as condições de gaseificação (Hongrapipat et al., 2012).

Tabela 3 – Elementos contidos na biomassa, informações sobre diferentes fontes, impurezas em potencial e seus impactos no processo G-FT.

Elemento oriundo da biomassa	Informações sobre fontes	Produtos e impurezas relevantes	Consequências para a G-FT(IEA Bioenergy, 2018, n.d.)				
			Projeto de sist. de limpeza	Desativação de catalisadores FT	Depósitos/fuligem/corrosão	Custos de manejo	Emissões
Nitrogênio	Biomassas ricas em proteína e não-lenhosas possuem maiores teores (e.g. algas) (Wilén et al., 1996)	N ₂ , NH ₃ , e HCN	●●	●●	-	-	●
Enxofre	Biomassas não-lenhosas e cascas possuem maiores teores (Wilén et al., 1996)	H ₂ S e COS (em maior concentração)	●●	●●	●●	-	●
Cloro Álcalis (Na, K) Mg, P, Ca	Condições do solo/fertilização/tempo de colheita são aspectos relevantes para a presença destes compostos em biomassas de diferentes espécies. (Wilén et al., 1996)	HCl (em maior concentração)	-	-	●●	-	●
		KCl and NaCl (sólido/ líquido/ gás)	-	-	●●●	●●	-
Metais pesados	Biomassas herbáceas, aquáticas, frutas e biomassas de terras contaminadas (Ni, Cu, Mn e Co são focos de estudos de descontaminação de solos) (Keeling et al., 2010; Malik et al., 2006; Pinto et al., 2014; Poschenrieder et al., 2001)	As, Cd, Zn e Pb são os elementos mais voláteis (Jiang et al., 2016)	-	-	●●●	●●●	●●●

- impacto baixo/neutro ● impacto leve ●● impacto moderado ●●● impacto forte

Níveis mais significativos de metais pesados são encontrados em gases de plantas não lenhosas (herbáceas), frutas e espécies aquáticas. A biomassa retirada de terrenos contaminados também pode trazer metais pesados em sua composição. A recuperação energética dessas matérias-primas está sendo considerada através do processo de gaseificação no contexto da descontaminação do solo, um caso particular que requer maior atenção ao comportamento da transição metal-sólido-gás, como prevenir a corrosão dos equipamentos e emissões tóxicas para o meio ambiente. Sob condições termoquímicas, arsênio (As), cádmio (Cd), zinco (Zn) e chumbo (Pb) são os elementos mais voláteis, tendo suas transições sólido-gasosa começando em temperaturas abaixo de 600°C, sob pressão atmosférica (Jiang et al., 2016). Ao contrário disso, nas mesmas condições, cromo (Cr), alumínio (Al), ferro (Fe) e magnésio (Mg) não são voláteis (Å and Winkel, 2008).

A condição do solo também é um fator chave para a presença de metais alcalinos e cloro na estrutura de biomassas. A biomassa florestal, em geral, apresenta valores mais baixos quando comparada às biomassas agrícolas em terras que requerem adubação (Wilén et al., 1996). O conteúdo de metais alcalinos e alcalino-terrosos na composição da biomassa é fator determinante para o comportamento de fusão das cinzas e formação de escórias, fatores importantes para os processos de gaseificação, especialmente em reatores de leito fluidizado, onde a aglomeração do material do leito pode ocorrer (Yao et al., 2020). Em contraste, esses elementos podem atuar como catalisadores naturais, aumentando a reatividade do material carbonizado (*char*) e a produção de CO através da reação de Boudouard na co-gaseificação de biomassa e carvão (Abdalazeez et al., 2021; Jalalabadi et al., 2020; Kirtania et al., 2017). Carbonatos alcalinos ou sais fundidos de álcalis são considerados para a gaseificação com CO₂ devido sua atividade catalítica, estabilidade térmica e capacidade de armazenamento de calor (Abdalazeez et al., 2021).

O envenenamento e a desativação de catalisadores da SFT representam uma preocupação constante em trabalhos de pesquisa e um desafio para a operação de longo prazo das unidades G-FT. Portanto, as espécies de nitrogênio e enxofre no fluxo de gás normalmente requerem uma unidade de limpeza dedicada. As impurezas mencionadas na Tabela 3, além de outras geradas durante o processo de gaseificação da biomassa, são listadas em sequência como tópicos, contendo a descrição de suas características e mecanismos de formação. Considerações sobre técnicas de medição também são apresentadas brevemente uma vez que estão resumidas em um tópico dedicado aos requisitos da STF. As técnicas de remoção também serão apresentadas em tópicos dedicados.

2.3.1 Material particulado

Durante o processo de gaseificação, o material particulado (MP) pode ser encontrado nos gases produzidos devido a diversas causas, desde as mais simples até as mais complexas. Poeira agregada à matéria-prima, atrito do material do leito (para gaseificadores de leito fluidizado) e carvão não queimado representam as principais fontes. A composição da biomassa e os parâmetros de gaseificação como pressão, temperatura e atmosfera exercem uma influência substancial na pirólise e reações em fase gasosa que afetam a formação de MP durante o processo de gaseificação (Yang et al., 2019; Y. Zhang et al., 2020). O carvão e as cinzas resultantes do BG contribuem para as emissões de MP. Eles são separados do fluxo de gás

dependendo do tamanho e distribuição das partículas. Nos processos de gaseificação e pirólise, o MP emitido é composto principalmente por partículas com tamanho variando de 0,28-1,0 μm e 1,0-2,5 μm , respectivamente. Seu processo de emissão começa em temperaturas em torno de 200°C e 400°C (Yao et al., 2018). Para a SFT, essencialmente todo MP deve ser removido do gás bruto, devido ao risco de erosão de partes móveis de equipamentos (e.g. compressores de gás) e desativação de catalisadores por incrustação durante o processo de síntese FT. Portanto, as concentrações de MP devem estar abaixo de 0,1ppm e o tamanho das partículas abaixo de 2 μm (E4Tech, 2009).

A medição de MP requer a coleta de partículas arrastadas no fluxo de gás, considerando uma amostra representativa. Portanto, a composição, distribuição de tamanho e concentração da amostra deve ser a mesma da corrente de gás, geralmente garantida por condições isocinéticas no processo de amostragem (IEA Bioenergy, 2018). Exemplos típicos de métodos de medição são os contadores de partículas (contador de partículas de condensação, contador de aerossol elétrico, PCME, filtração), dimensionadores de partículas (dimensionadores de partículas aerodinâmicos e de mobilidade de varredura, peneiramento, microscópio eletrônico de varredura, difração a laser) ou mesmo uma combinação de ambas as técnicas (contador de luz espalhada e dimensionador). Os fotômetros são normalmente usados para aplicações industriais, especialmente para monitorar emissões por meio da estimativa de concentrações de massa de partículas entre 0,1 a 400 mg/m³ (0,08 a 309 ppmw). Dimensionadores aerodinâmicos de partículas (APSS) são aplicados para determinar o número, tamanho e distribuição de partículas (de 0,5 μm a 20 μm). Contadores ópticos de partículas (OPCs) são frequentemente usados para determinar o tamanho, número e concentração de partículas em testes de filtros (IEA, 2018; IEA Bioenergy, 2018). A maioria dos contadores de partículas dá como resultado a concentração do número de partículas - PNC (*particle number concentration*), enquanto para diversos estudos sobre gaseificação de biomassa e outras áreas de pesquisa, a concentração em massa de partículas - PMC (*particle mass concentration*) é usada, levando ao desenvolvimento de correlações para estimar PMC a partir de PNC (Franken et al., n.d.). Na gaseificação, as técnicas de amostragem e condicionamento de gás de caracterização de PM usam sondas de diluição para evitar a coagulação de partículas e controlar a condensação e a nucleação de vapores inorgânicos (Morgalla et al., 2015). Eventualmente, para um resultado mais preciso, a concentração de MP fora do gaseificador deve ser medida e considerada em um balanço de massa para estimativa de PNC e PMC (Yao et al., 2018). Para os requisitos de qualidade do gás de síntese para a FT, as partículas da gaseificação devem ser removidas dos gases brutos por

meio de processos combinados para remover tanto as maiores e mais pesadas quanto aquelas que são mais finas e leves. Os equipamentos utilizados para este fim são ciclones de alta eficiência, filtros de mangas, coletores de pó, precipitadores eletrostáticos (ESPs), depuradores, etc. (Fu et al., 2017; Parihar et al., 2015; Yao et al., 2018; Zhang et al., 2012). É importante destacar que o material particulado é uma mistura de partículas sólidas compostas por diferentes materiais, incluindo metais alcalinos e dependendo do método de medição e daquilo que se deseja observar, uma sobreposição de dados deve ser considerada.

2.3.2 Alcatrões

O alcatrão é um termo genérico e não específico utilizado para denominar compostos orgânicos com peso molecular superior ao benzeno (C_6H_6), formados a partir de reações termoquímicas que são condensáveis à temperatura ambiente, excluindo, portanto, hidrocarbonetos gasosos C1 a C6 (Van De Kamp et al., 2006). Em alguns trabalhos, é possível encontrar autores referindo-se ao benzeno como um composto entre as espécies de alcatrão em seus resultados, mas na maioria das publicações ele é considerado separadamente, classificado com outros compostos aromáticos leves, como BTX (benzeno, tolueno e xilenos). Além disso, a composição do alcatrão pode variar de hidrocarbonetos aromáticos de anel único a cinco anéis, e eles são muito difíceis de se amostrar e medir (Van De Kamp et al., 2006; Palma, 2013). Como o alcatrão resulta de várias reações complexas (ou seja, oxidação, polimerização, despolimerização, quimólise e cicloadição), a formação de alcatrão depende fortemente de fatores como propriedades da matéria-prima, características do gaseificador e seus parâmetros operacionais. Em relação aos principais componentes da biomassa, a lignina tem efeito expressivo na formação de alcatrão, sendo capaz gerar compostos nocivos (Yu et al., 2014). Os alcatrões podem ser classificados pela aparência (Figura 5) como alcatrão primário – derivado de produtos oxigenados formados entre 400-700°C (seringóis, furanos), alcatrão secundário – produtos da fase primária de alcatrão formado entre 700-850°C (fenólicos, olefinas) e alcatrão terciário – hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs) formados entre 850-1000°C (tolueno, ideno) (Evans and Milne, 1998; Rakesh and Dasappa, 2018). Outras classificações são baseadas no peso molecular, variando de classes mais leves a mais pesadas ou seja, classe I (alcatrões indetectáveis por GC), classe II (compostos heterocíclicos), classe III (compostos aromáticos de 1 anel), classe IV (compostos aromáticos de 2 a 3 anéis) e classe V (compostos aromáticos de 4 a 7 anéis) (Poddar et al., 2011; Rakesh and Dasappa, 2018). A presença de alcatrão em

gases produzidos também pode ser usada para estimar o desempenho geral e o projeto do gaseificador, uma vez que sua formação está relacionada ao controle das condições de reação (Evans and Milne, 1998).

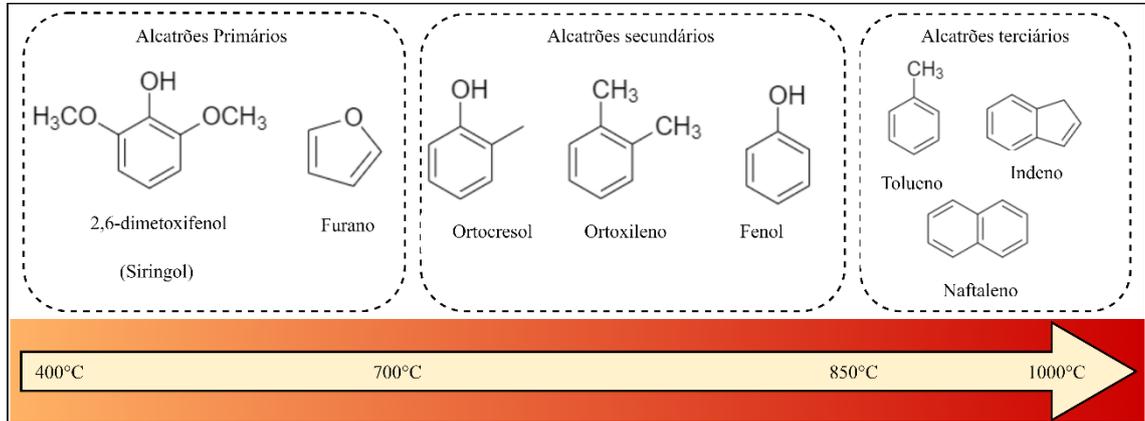


Figura 5 – Exemplos de espécies de alcatrão por faixa de temperatura, classificados por aparência.

Existem muitos métodos para remoção de alcatrão dos gases produzidos, tais como métodos primários que consistem em estabelecer definições de parâmetros na etapa de gaseificação para mitigar a geração de alcatrão (material do leito, razão de equivalência, razão vapor/biomassa, etc.), ou empregando processos catalíticos dentro dos gaseificadores. Os métodos secundários são implementados fora do gaseificador e consistem em técnicas de remoção usando craqueadores térmicos e catalíticos, tochas de plasma ou separação física (Arena et al., 2009; Valderrama Rios et al., 2018a; Patrick J Woolcock and Brown, 2013). Os processos de oxidação parcial, reforma catalítica e absorção podem atingir concentrações de alcatrão abaixo de 5mg/m^3 (Srinivas et al., 2013). Uma combinação de medidas primárias e secundárias frequentemente leva a uma melhor eficiência de remoção. Ambas as técnicas podem incluir reações de decomposição do alcatrão, como reforma a seco ou a vapor (Equações 3 e 4), formação de carbono ou craqueamento (Equação 5).



Muitas técnicas podem ser aplicadas para medir o alcatrão, consistindo em métodos online e offline. A adsorção em fase sólida (SPA) é um método *off-line* usado para medir diferentes espécies de alcatrão, incluindo aqueles com nitrogênio e enxofre (*N-tar* e *S-tar*) e outros compostos orgânicos. Atualmente, SPA e o protocolo do alcatrão (*tar protocol* - CEN/TS 15439) são os métodos *off-line* mais comuns usados para medição de alcatrões. Com relação à norma aqui citada, duas abordagens são utilizadas para determinar o alcatrão: o método gravimétrico e o método cromatográfico. Ambas as técnicas podem ser empregadas simultaneamente, mas a sobreposição de dados deve ser considerada neste caso. Convencionalmente, o método gravimétrico é indicado para gases brutos, enquanto o método de análise de cromatografia gasosa (GC) é utilizado para gases mais limpos com baixas concentrações de alcatrão (CEN, 2006). As técnicas on-line incluem ionização de moléculas (PID, FID), métodos de espectroscopia (*LIF*, *UV*, *FTIR*) e detecção seletiva de massa (*MBMS*, *TOF-MS*, *IMR-MS* e outros). Os detectores PID podem ser mais sensíveis para baixas concentrações de alcatrão (<10mg/Nm³) do que o FID. Eles são empregados para medir as concentrações online de alcatrão. Ambas as técnicas possuem limitações de temperatura de 300°C e não podem medir compostos individuais de alcatrão (IEA, 2018). O ponto de orvalho do alcatrão continua a ser a propriedade termodinâmica mais crítica a ser considerada para estimar a condensação em processos de limpeza, condicionamento e síntese dos gases. Técnicas eficientes de remoção de alcatrão, como o sistema *OLGA**, podem reduzir o ponto de orvalho do alcatrão para -17°C (Horald Boerrigter et al., 2004). O ponto de orvalho pode ser calculado a partir da composição medida do protocolo do alcatrão ou SPA (Rakesh and Dasappa, 2018).

2.3.3 Amônia e outros compostos nitrogenados

A gaseificação da biomassa pode ser integrada à síntese de amônia para a produção de fertilizante através do processo Haber-Bosch (Equação 6), responsável pela produção de mais de 96% de toda amônia do mundo (Andersson and Lundgren, 2014; Demirbas, 2005; Gilbert et al., 2014; Smith et al., 2020). No entanto, a formação de amônia a partir da biomassa durante a gaseificação apenas, ocorre exclusivamente a partir da composição da biomassa. Conforme discutido anteriormente e ilustrado na Figura 6, o nitrogênio da composição da biomassa é transformado em voláteis (N-voláteis) e material carbonizado, que transformam-se em alcatrões

* Acrônimo Holandês para lavador de gases que utiliza óleo. Descrito em detalhes no tópico *remoção de alcatrões com o uso de óleos*.

nitrogenados, HCN, N₂O, NO_x, N₂ e amônia (NH₃) durante as reações em fase gasosa, sendo este último o composto mais expressivo na maioria dos casos (Leppälähti and Koljonen, 1995).

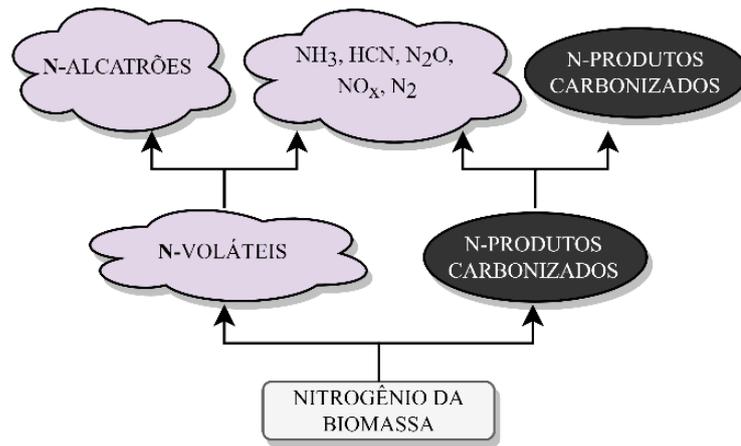
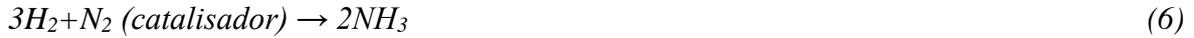


Figura 6 – Decomposição do nitrogênio contido na biomassa em demais compostos nitrogenados durante a gaseificação (Leppälähti and Koljonen, 1995).

Em relação às técnicas de medição offline (ou seja, análise química úmida) e online (ou seja, GC-NCD, FTIR) podem ser usados para medir a concentração de NH₃ em gases brutos. A análise química úmida é uma generalização para técnicas off-line amplamente utilizadas que consistem em duas etapas: uma amostragem de gás em uma solução química seguida de posterior análise empregando diferentes técnicas como espectroscopia, análise de injeção de fluxo de amônia (AMFIA), eletrodo seletivo de íons (ISE) e titulação, ambos para NH₃, sendo aplicado também para HCN e outras espécies químicas como HCl e H₂S. A análise online de NH₃ pode ser realizada com baixos limites de detecção usando-se a técnica de GC-NCD (lim. inf. de 10ppbv). O FTIR é aplicado para a detecção online de muitos compostos em gases da gaseificação de biomassa (NH₃, HCN, CO₂, CO, CH₄, HCl, H₂O e outros) (IEA, 2018; IEA Bioenergy, 2018). Em relação aos compostos nitrogenados, os dados da literatura sugerem duas limitações diferentes para os requisitos da SFT: a soma NH₃ + HCN deve ser menor que 1ppmv ou que concentrações acima de 10ppb de ambos os compostos pode promover o envenenamento dos catalisadores da SFT (Horalld Boerrigter et al., 2004; E4Tech, 2009).

A amônia pode ser decomposta ou evitada em gases brutos através de medidas dentro do gaseificador como otimização de parâmetros operacionais e uso de leitos de catalisadores para decomposição térmica. Durante este processo, alta temperatura e baixa pressão

(atmosférica) podem reduzir sua formação. Além disso, minerais contendo Fe e Ca apresentam alto potencial de redução de NH₃ nos gases gerados (Hongrapipat et al., 2012). A combinação dessas medidas primárias com processos fora do gaseificador é recomendada, se possível, para remoção efetiva de NH₃. A limpeza úmida, a decomposição térmica ou a oxidação são técnicas usadas para remover esta impureza e ambas têm suas vantagens e desvantagens. Processos úmidos (lavagem de gases), em geral, reduzem a eficiência geral do processo G-FT pois arrefecem a corrente de gases que muitas vezes precisa ser reaquecida, além de gerar fluxos de resíduos. Apesar disso, são processos bem estabelecidos. Catalisadores usados regularmente para craqueamento de alcatrão também são considerados para decomposição de NH₃ em processos a quente, o que pode aumentar a eficiência geral da gaseificação e evitar fluxos de resíduos. Ainda há gargalos na operação contínua de reatores catalíticos a quente para evitar a desativação dos catalisadores. Por exemplo, catalisadores à base de Ni apresentam um bom desempenho para remoção de NH₃, mas seus custos podem ser proibitivos para uso comercial (Hongrapipat et al., 2012). O HCN pode ser removido por métodos semelhantes àqueles empregados para NH₃. O composto é solúvel em água, sendo removido em processos de lavagem. A oxidação catalítica (Equação 7) e a hidrólise (Equação 8) também são alternativas para a eliminação quase completa da impureza (Frilund et al., 2021; Kröcher and Elsener, 2009).



2.3.4 H₂S e outros compostos de enxofre

Nos processos de gaseificação, o enxofre pode criar traços de tiofenos, mercaptanos e dissulfeto de carbono (CS₂), baixas quantidades de sulfeto de carbonila (COS) e quantidades expressivas de sulfeto de hidrogênio (H₂S) - principalmente para gaseificadores de leito fluidizado - (Horald Boerrigter et al., 2004; Ma et al., 1989). Em média, a biomassa tem em sua composição menor teor de enxofre quando comparado a outros materiais, por exemplo, carvão mineral. Além disso, foi observada uma relação linear entre a concentração de enxofre e H₂S, facilitando a previsão do composto de acordo com a composição da matéria-prima. Também foi demonstrado que quase todo o enxofre na biomassa é convertido em H₂S durante a gaseificação (Kuramochi et al., 2005). As equações abaixo mostram os principais mecanismos

para a formação de H₂S, a reação de deslocamento com COS (Equação 9) e enxofre orgânico reagindo com H₂ (Equação 10).



Os compostos de enxofre não são desejados no gás de síntese, porque são considerados os mais venenosos para os catalisadores da SFT (E4Tech, 2009). Além disso, a tolerância ao enxofre de catalisadores é um assunto avaliado também para processos de limpeza a quente (ou seja, redução de alcatrão e amônia), sendo um fator importante para a definição da sequência de limpeza de gases (Long et al., 2012; Tsubouchi et al., 2008). Os catalisadores de ferro toleram maiores concentrações de compostos de enxofre do que os catalisadores de cobalto (100ppb e 60ppb, respectivamente) (E4Tech, 2009). Em contraste com essas tolerâncias, foram reportadas concentrações de espécies gasosas de enxofre abaixo de 1ppmV durante uma corrida de 500h. O processo G-FT utilizou catalisador à base de Fe, não sendo observado envenenamento ou perda de sua atividade (Kim et al., 2013a). Neste mesmo experimento, foi relatado que a maior parte do H₂S em gases brutos foi removida através de um lavador à água (de 18 para 0,5 ppmv). Durante este mesmo processo, a concentração de COS permaneceu a mesma (1,2 ppmv).

A análise de micro GC com detector GC-TCD é a técnica de medição online mais prática aplicada para H₂S e COS, mas os requerimentos da SFT exigem equipamentos com limites de detecção mais baixos como detector fotométrico de chama pulsada (PFPD), que atinge valores na faixa do ppb. Como mencionado para medição de amônia, métodos de análise química úmida (ou seja, EPA Método 11, DIN 51855-4) também podem ser usados para medição de compostos de enxofre. O limite de detecção para análise online e off-line depende do método escolhido. Quanto menor o limite de detecção, maior a complexidade e o custo da análise (IEA Bioenergy, 2018). A remoção de H₂S e COS dos gases gerados pode ser realizada por processos de absorção úmida (ou seja, água, MEA[†], DEA[‡], MDEA[§]), processos de adsorção a seco usando óxidos metálicos (ou seja, Cu, ZnO, à base de Fe), zeólita, dolomita e carvão ativado.

[†] MEA: Etanolamina

[‡] DEA: Dietanolamina

[§] MDEA: Metildietanolamina

2.3.5 Compostos de cloro

Normalmente, as matérias-primas derivadas de biomassa e resíduos contêm cloro como halogênio predominante que reage com vapor de água em temperaturas elevadas durante a gaseificação, formando o haleto HCl. Entretanto, uma parcela significativa permanece nas cinzas (IEA Bioenergy, 2018; Recari et al., 2016). Dentre os compostos de cloro, o cloreto de hidrogênio é o mais relevante em termos de concentração, mas também pode gerar outros haletos como NaCl e KCl, tratados separadamente neste trabalho como produtos originários de metais alcalinos. As concentrações de HCl não seguem um comportamento linear com o teor de Cl da matéria-prima, pois o máximo de sua concentração é afetado também por outros elementos como metais alcalinos, alcalino-terrosos e metais pesados. Por exemplo, gramíneas e uma variedade de biomassas de madeira geram níveis elevados de HCl em temperaturas que variam de 700°C a 800°C, enquanto altos níveis de HCl para lodo de esgoto são gerados em temperaturas que variam de 400°C a 1200°C (Kuramochi et al., 2005). O composto pode causar danos ao aço inoxidável na presença de vapor e promove a diminuição da temperatura de amolecimento das cinzas e da mobilidade do potássio, levando à incrustação, escória e corrosão nas superfícies metálicas (Gupta and Brien, 2000; Hagarová et al., 2021; IEA Bioenergy, n.d.).

As técnicas de medição para HCl incluem técnicas online como FTIR, espectrometria de massa e espectrometria de absorção de laser de diodo ajustável (TDLAS). A análise química úmida é empregada para capturar o composto em técnicas off-line e sua medição ocorre por diferentes meios como colorimetria, cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons (ECD) ou cromatografia de íons (IEA Bioenergy, 2018). Sorbentes à base de cálcio, sódio e potássio são usados para remover o HCl. Os sorbentes de H₂S podem ser envenenados por HCl. Portanto, sorbentes regeneráveis não são recomendados para remoção simultânea de H₂S e HCl. O processo deve ocorrer em reatores separados, e a remoção do HCl constitui o primeiro passo (Dolan et al., 2012).

2.3.6 Metais alcalinos

A biomassa possui em sua composição alguns metais alcalinos como potássio (principalmente) e sódio (menores concentrações), além de outros elementos alcalino-terrosos que vaporizam quando submetidos a um processo termoquímico. A presença desses compostos nos gases gerados pode levar a problemas como corrosão e depósitos indesejados no interior de gaseificadores, tubulações e principalmente no catalisador da SFT, inativando-o (IEA Bioenergy, n.d.). Para biomassas como madeira, gramíneas e cascas, o KCl sólido é produzido em temperaturas de gaseificação mais baixas (550 – 600°C), o que reduz a formação de HCl. Em temperaturas mais elevadas, forma-se KCl gasoso e NaCl gasoso, também competindo com a formação de HCl. Portanto, KCl e NaCl sólidos tendem a vaporizar em temperaturas elevadas, desempenhando um papel significativo nas emissões de HCl em processos de gaseificação de biomassa (Kuramochi et al., 2005). Como a condensação desses compostos ocorre entre 500 e 850°C, eles geralmente são removidos primeiro por filtração a quente com sorbentes para evitar problemas em processos subsequentes (IEA Bioenergy, 2018; Stemmler and Mu, 2011). Esses compostos são solúveis em água e também podem ser removidos por processos de depuração (Quina et al., 2008). São exemplos de métodos *off-line* para medição de álcalis a amostragem de partículas e análise óptica através de EDS, XRD, XRF, ICP-OES, etc. Outras técnicas *off-line* consistem em métodos ópticos *in situ* como ELIF e TDLAS. Por fim, exemplos de técnicas *online* são o ICP-OES (óptica) e VTDMA (térmica) (IEA Bioenergy, 2018).

2.4 Limpeza de gases e ROTAS para a SFT

O maior foco deste trabalho é a remoção de impurezas por meio de medidas secundárias, entretanto, uma breve explicação sobre medidas primárias e secundárias é realizada para viabilizar o entendimento sobre como esses processos podem ser empregados de forma isolada ou combinada. Simplificando, as medidas primárias ocorrem dentro dos gaseificadores e as medidas secundárias ocorrem nos processos subsequentes, como pode ser melhor visualizado na Figura 7. Convencionalmente, medidas primárias são utilizadas para eliminar alcatrões da gaseificação da biomassa, convertendo estes em outras espécies gasosas, em um processo otimizado (gaseificação e remoção do alcatrão em uma única etapa), uma abordagem ideal para projetos de gaseificação, onde os parâmetros operacionais (temperatura, agentes gaseificantes, razão de equivalência e tempo de residência) e materiais de leito ativo adicionados são parâmetros-chave. Na gaseificação otimizada (para remoção de alcatrão), maior atenção pode ser dada à seleção dos materiais do leito do gaseificador considerando sua seletividade para alcatrões, a resistência à abrasão e principalmente a viabilidade econômica (Goransson et al., 2011; Kiel et al., 2004). Na maioria dos casos, a conversão catalítica de alcatrões ocorre em gaseificadores de leito fluidizado, porém outros dispositivos podem ser adaptados em outros tipos de gaseificadores (Dong et al., 2013; Zhang et al., 2016, 2013). O aprimoramento do processo de gaseificação de biomassa para obter a razão molar adequada de H_2/CO diretamente de um gaseificador de leito fluidizado é possível, mas difícil sem uma seção de limpeza dedicada, uma vez que outros requisitos da SFT devem ser observados (Chiodini et al., 2017).

Medidas primárias são igualmente adotadas para remover a amônia usando processos semelhantes, conforme descrito anteriormente para alcatrão. Hongrapipat; Saw e Pang (Hongrapipat et al., 2012), discutiram técnicas de remoção de amônia dos gases da gaseificação de biomassa usando métodos primários (otimização de gaseificação) e secundários (um processo de limpeza catalítica a quente) em uma extensa revisão. As descobertas notáveis foram que o processo de remoção de NH_3 mais eficaz deve integrar medidas primárias e secundárias. Alguns autores também afirmam que uma medida primária pode ser a reforma do alcatrão por meio de uma filtração catalítica dos gases gerados, dentro de um gaseificador (filtros instalados na borda livre ou *freeboard* do reator) ou imediatamente após a saída do gaseificador (Goransson et al., 2011; Heidenreich, 2013; Lang et al., 2021). Outras técnicas de remoção de amônia são listadas nos próximos tópicos, consistindo principalmente em medidas secundárias.

No que diz respeito às medidas secundárias utilizadas em processos pós-gaseificador, as principais premissas didáticas de classificação os dividem entre processos quentes e frios ou

secos e úmidos que podem ser pressurizados ou não. Woolcock e Brown (Patrick J Woolcock and Brown, 2013), estudaram tecnologias de remoção de contaminantes e classificaram os processos de limpeza de gás entre limpeza de gás quente (LGQ) ($T > 300^{\circ}\text{C}$), limpeza de gás frio (LGF) ($T < \sim 100^{\circ}\text{C}$) e uma classificação intermediária chamada limpeza de gás morno ou intermediário (LGM). Asadullah (2014), realizou um estudo semelhante, coletando dados sobre gaseificação de biomassa, sobre as principais impurezas encontradas nos gases gerados (de acordo com o gaseificador), sobre sistemas de limpeza e qualidade do gás necessário para diferentes fins de uso final. Em seu estudo, a qualidade do gás foi mencionada como um parâmetro chave para a seleção do gaseificador. Além disso, o autor revisou os processos de limpeza a quente e a frio, destacando que o aumento da eficiência energética da G-FT depende da redução do número de etapas de limpeza e adoção de processos a quente.

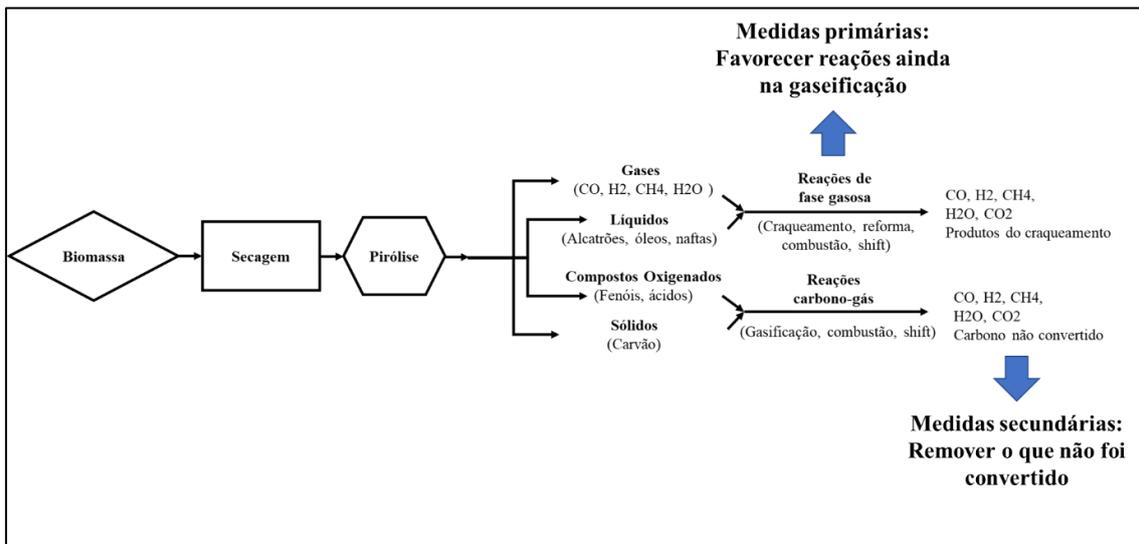


Figura 7 – Representação do processo de gaseificação de biomassa e etapas onde se aplicam medidas de prevenção, mitigação e remoção de impurezas.

Em geral, os gases gerados saem dos gaseificadores em temperaturas entre $800\text{-}900^{\circ}\text{C}$ e, na sequência, devem ser resfriados para a maioria das aplicações finais. Este processo de resfriamento pode ser realizado durante os processos de limpeza, mas é muito importante definir uma sequência que minimize o consumo de energia, evitando o reaquecimento quando possível, contribuindo para a eficiência térmica geral do processo de gaseificação. É aconselhável, mas não necessariamente obrigatório, seguir a sequência de processos quentes, intermediários e, finalmente, frios. A Figura 8 apresenta os três tipos fundamentais de processos de limpeza, tendo como característica principal a temperatura, bem como um breve exemplo de técnicas de remoção que serão melhor discutidas nos subtópicos subsequentes.

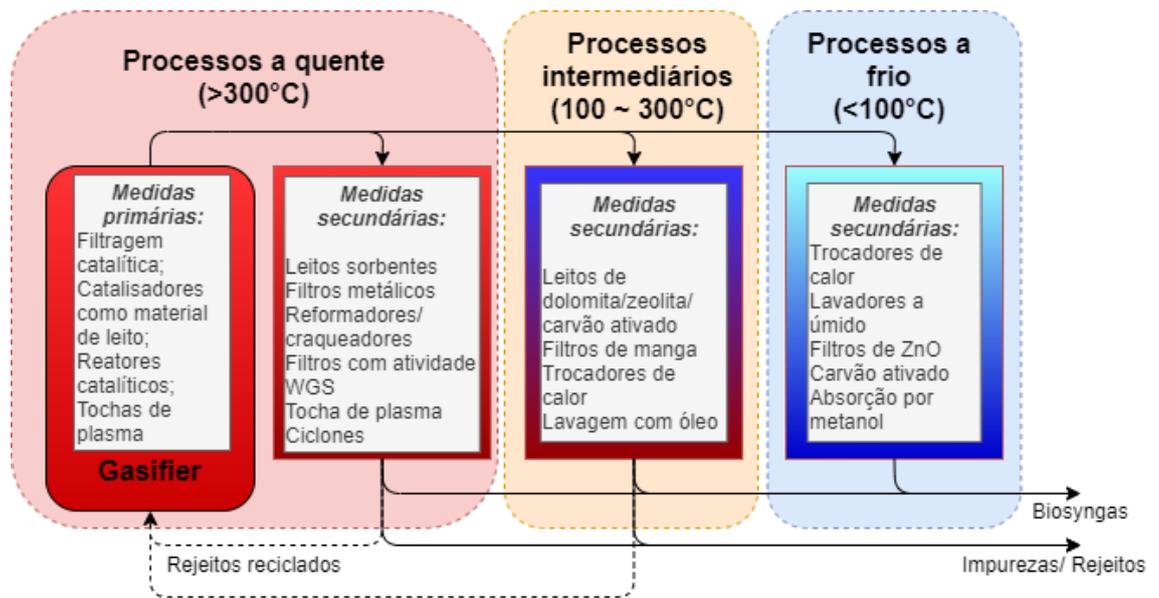


Figura 8 – Sequência de processos de limpeza de gases e exemplos de medidas primárias e secundárias.

2.4.1 Processos a quente, intermediários e a frio

Os processos a quente podem ser mais atraentes, uma vez que não requerem resfriamento / aquecimento dos gases e geralmente são caracterizados como processos a seco. Algumas destas tecnologias são relativamente mais complexas e ainda estão sendo desenvolvidas ou aprimoradas, ressaltando-se, portanto, algumas dificuldades técnicas que precisam ser superadas. São exemplos de tecnologias em fase desenvolvimento o uso de vórtices para purificação de gás de síntese, novos tipos de precipitadores eletrostáticos (ESP), tochas de plasma (térmicas e não térmicas), e outros (Brand et al., 2018; Heidenreich, 2013; Parihar et al., 2015; Rueda and Helsen, 2020). A Tabela 4 apresenta exemplos de técnicas de limpeza do gás quente em temperaturas que variam de 300°C a 990°C. Esses processos são principalmente medidas secundárias já aplicadas em sistemas de limpeza ou atualmente investigadas para esse fim. Estes precisam de mais energia para aquecimento quando comparados com os poucos exemplos de medidas primárias que usam o calor do *freeboard* do gaseificador, geralmente em torno de 800°C.

Tabela 4 – Exemplos de processos a quente

Descrição do processo	Impurezas removidas	Temp.	Referência
Medidas primárias			
Filtro de vela catalítico + espuma cerâmica catalítica.	Alcatrões	800-850°C	(Nacken et al., 2012, 2010)
Catalisador suportado por ferro (carvão vegetal)	Alcatrões	800°C	(Dong et al., 2013; Zhang et al., 2016, 2013)
Medidas secundárias			
Descrição do processo	Impurezas removidas	Temp.	Referência
Adsorventes baseados em cobre	H ₂ S	300°C - 500°C	(Pishahang et al., 2016)
Ciclone	Partículas	300°C - 350°C	(Awais et al., 2021)
Filtro de carvão ativado suportado por ferro com atividade WGS	H ₂ S, COS, PAHs, partículas	320°C - 350°C	(Hanaoka et al., 2012)
Sorbentes suportados por Fe-Mo com carvões de lignita	H ₂ S, COS	400°C - 600°C	(Yin et al., 2014)
Filtro de metal sinterizado, reformador de alcatrão, leitos de adsorção	Partículas, alcatrões, Cl e compostos de enxofre	450°C, 850°C, 350°C	(Fischer et al., 2019)
Filtragem a quente, reformador catalítico multi-estágio.	Alcatrões, partículas, metais alcalinos	530-560°C 850-990°C	(Kurkela et al., 2016)
Filtro de carbetto de silício	Partículas	600°C – 850°C	(Cui et al., 2010)
Catalisador a base de níquel, sorbente de óxido de zinco.	Alcatrões, NH ₃ e H ₂ S	800°C-850°C	(Cui et al., 2010)
Leito catalítico de limonita	NH ₃	500°C – 850°C	(Tsubouchi et al., 2015, 2008)
Catalisador a base de Ni/Al ₂ O ₃	NH ₃ , HCN	550°C	(Cao et al., 2015)
Iron-manganese catalysts	NH ₃	400°C-750°C	(Epikhin et al., 2015)
Filtro de vela catalítico	Alcatrões	800°C - 900°C	(de Diego et al., 2016)
Filtragem a quente (diversos sorbentes)	H ₂ S, COS, NaCl, KCl	900°C - 950°C	(Stemmler and Mu, 2011)

Processos intermediários ou mornos (100°C a 300°C) ocorrem em uma faixa de temperatura superior ao ponto de condensação da água, mas que ao mesmo tempo permite a condensação de alguns alcatrões, cloretos e gases alcalinos, facilitando assim sua remoção. O processo *OLGA*, lavadores de óleo, filtros de manga e alguns leitos de sorção operam principalmente nesta faixa de temperatura, conforme apresentado na Tabela 5 (Ngoc Lan Thao and Chiang, 2020; Patrick J. Woolcock and Brown, 2013).

Como exemplo, a temperatura de entrada da tecnologia de remoção de alcatrão *OLGA* deve ser ligeiramente superior a 300 °C (temperatura típica do ponto de orvalho do alcatrão) para evitar entupimento na seção interna do equipamento, enquanto isso, a temperatura de saída deve ser mantida acima do ponto de orvalho da água para evitar a mistura do líquido de lavagem e da água condensada.

Tabela 5 - Exemplos de processos intermediários.

Descrição do processo	Impurezas removidas	Temp.	Referência
Filtro de manga, trocadores de calor, filtro de cartucho	Alcatrões, partículas	120°C - 150°C	(Raman et al., 2013)
Zeólitas e catalisadores			
Zeólitas e Catalisadores à base de Níquel	Alcatrões	250°C	(Ngoc et al., 2020)
Zeólitas, dolomita calcinada e carvão ativado	Alcatrões, H ₂ S, HCl.	250°C	(Chiang et al., 2015, 2013; Thi et al., 2018)
Filtro de carvão ativado	Alcatrões (benzene, one and two ring PAHs)	60 - 170°C	(Hanaoka et al., 2012)
Filtro quente	H ₂ S, HCl, KCl	300°C	(Stemmler and Mu, 2011)
Lavagem com óleo, OLGA	Alcatrões, partículas	300°C - 100°C	(Horald Boerrigter et al., 2004; Brown, 2012)

Em geral, os processos de limpeza a frio (principalmente lavadores úmidos) representam técnicas comprovadas e eficazes. Ao mesmo tempo, porém, eles geram fluxos de resíduos e não são tão eficientes em termos energéticos. Os processos a frio geralmente são baseados na temperatura de condensação de diferentes compostos como alcatrão e água, principalmente. Dispositivos resfriados podem ser usados para remoção de gases ácidos em temperaturas muito baixas (-62°C). Nestes processos, sprays de água e processos de lavagem semelhantes são empregados (Bal et al., 2019; Brown, 2012; Patrick J. Woolcock and Brown, 2013). A remoção física do alcatrão em processos a frio é bem compreendida, mas não frequentemente aplicada devido aos resíduos gerados e à energia química potencial** do alcatrão retida no fluxo de resíduos. A Tabela 6 apresenta alguns exemplos de processos de limpeza de gás a frio.

Tabela 6 - Exemplos de processos a frio.

Descrição do processo	Impurezas removidas	Temp.	Referência
Lavador a água, filtro úmido, filtro a seco	Alcatrões, partículas	38°C-49°C	(Mandwe et al., 2006)
Lavador de leito empacotado a úmido	Alcatrões, partículas	Temp. ambiente	(Bhave et al., 2008)
Água, óleo RME (<i>rapeseed oil methyl ester</i>)	Alcatrões, partículas	0°C-40°C, 30°C-85°C	(Balas et al., 2014)
Lavador a úmido, filtro de biomassa, trocadores de calor	Alcatrões, partículas	90°C	(Awais et al., 2021)
Lavador venturi	Particulados, HCl	~30°C	(Bal et al., 2019)
Lavador a úmido com solvente orgânico	NH ₃ , H ₂ S, Alcatrões	40°C-50°C	(Proll et al., 2005)

** Por serem produtos intermediários da conversão termoquímica da biomassa, os alcatrões ainda podem ser convertidos em espécies químicas como CO, H₂ e outras.

2.4.2 Patentes de processos

O Sistema de Classificação Internacional de Patentes (CIP), utiliza códigos alfanuméricos para organizar e categorizar as invenções em diferentes áreas tecnológicas. A categoria C10L refere-se, de forma geral, à produção de combustíveis e sua utilização, incluindo também a preparação de combustíveis líquidos, sólidos e gasosos, além de aditivos e tecnologias associadas ao tratamento e manipulação desses combustíveis. Deste modo, a variação C10L/10 se refere a tecnologias específicas para combustíveis derivados de biomassa ou outros materiais orgânicos. Isso pode incluir processos como a síntese Fischer-Tropsch, a purificação de biocombustíveis e outros métodos relacionados à obtenção de combustíveis a partir de fontes renováveis.

Portanto, para a busca de patentes realizadas neste trabalho, o termo C10L/10 foi utilizado para encontrar processos ou tecnologias ligadas à produção ou purificação de combustíveis de fontes biológicas ou renováveis. Para isso buscas foram feitas utilizando-se *google patents* inserindo-se, em um primeiro momento, somente o termo C10L/10 e após isso utilizando este mesmo termo acrescido dos termos *Fischer-Tropsch + purification + biomass*. Os resultados da busca são apresentados na Tabela 7 e os pontos mais importantes são discutidos nos itens a seguir, em uma análise limitada a esta busca.

a) Remoção de compostos sulfurados e ácidos (H₂S, mercaptanas, CO₂)

Há uma recorrência de patentes envolvendo a remoção de compostos sulfurados e ácidos, como H₂S e mercaptanas, o que é crítico para a produção de gás purificado de alta qualidade, essencial em processos químicos e de geração de energia. As patentes WO2017079817A1, CA2498427C, e CA2910920C destacam o uso de agentes sequestrantes e absorventes à base de aminas para capturar esses compostos.

b) Uso de tecnologias de absorção e de sequestrantes

A utilização de diferentes agentes de absorção, especialmente aminas, aparece nesta busca como um método recorrente na remoção de contaminantes. Patentes como US8845787B2 e US8926737B2 avançam nessa direção, detalhando soluções específicas de aminas para capturar CO₂ e outros ácidos, com foco na otimização da absorção e regeneração dos materiais. Isso reflete a busca por soluções mais eficazes, seletivas e economicamente viáveis, que possam ser integradas a processos industriais em larga escala.

c) Oxidação catalítica

Outro enfoque presente em algumas patentes (US20120063991A1, WO2009103548A2) é o uso da oxidação catalítica para a remoção de H₂S e outras impurezas. A oxidação catalítica não só elimina os contaminantes, mas também permite o uso dos subprodutos (por exemplo, ácido sulfúrico) de maneira útil, como na remoção de amônia, fechando o ciclo de purificação de gases. Esse tipo de processo pode ser particularmente interessante em setores onde a geração de subprodutos úteis é uma vantagem econômica.

d) Destilação criogênica e separação de frações

Um grupo de patentes (AU2009272889B2, US10222121B2) explora a utilização da destilação criogênica para a remoção de contaminantes, especialmente o CO₂. Esses processos envolvem o resfriamento dos gases para separá-los em suas frações sólidas, líquidas e gasosas. Embora essas tecnologias sejam mais complexas e custosas, elas são bastante eficientes, sobretudo em cenários onde há uma necessidade de purificação extrema, como em fluxos de gás natural ou na separação de CO₂ em correntes de síntese.

e) Equipamentos e processos em múltiplas etapas/estágios

Outra tendência observada é o desenvolvimento de processos em múltiplos estágios, com a combinação de diferentes métodos de purificação, como absorção e resfriamento, ou uso de múltiplos ejetores em sistemas de lavagem de gases (BR112019023517-5A2, US2012/0031143A1). Essa abordagem modular visa aumentar a flexibilidade e a eficácia, permitindo a personalização do processo conforme o tipo de gás e as impurezas presentes.

f) Fischer-Tropsch e purificação de gases derivados de biomassa

Duas patentes interessantes (US10400178B2, WO2009103548A2) focam na integração de processos de purificação no contexto da síntese Fischer-Tropsch e no tratamento de biogás, alinhando-se com a crescente demanda por tecnologias de produção de energia e combustíveis sustentáveis, como o uso de biomassa e processos Fischer-Tropsch para produção de combustíveis sintéticos.

Essa pequena amostra de patentes aponta que as soluções de limpeza de gases avançam para maior seletividade, eficiência e busca por viabilidade econômica. Há uma recorrência do uso de agentes sequestrantes, tecnologias de absorção e processos criogênicos, enquanto o

tratamento de gases ácidos e sulfurados permanece um dos principais desafios. A integração de subprodutos úteis e o foco na utilização de gás de síntese, como no caso do processo Fischer-Tropsch, são indicadores de que essas tecnologias estão se movendo em direção a soluções mais sustentáveis e integradas industrialmente.

Tabela 7 – Levantamento de patentes sobre processos de limpeza de gases (busca no *google patents*).

C10L/10				
Número de patente/pedido	País	Título	Princípio/Particularidades	Ref.
WO2017079817A1	Brasil/Internacional (WIPO)	<i>Scavenger composition for use in eliminating and/or reducing hydrogen sulphide and/or mercaptans in a fluid</i>	Agente sequestrante de H ₂ S e mercaptanas em gases e líquidos.	(HERNÁNDEZ et al., 2017)
US2012/0031143A1	EUA	<i>Process and apparatus for removing gaseous contaminants from gas stream comprising gaseous contaminants</i>	Equipamento e processo para a remoção de contaminantes gasosos através do resfriamento dos gases e tratamento das frações de sólido, líquido e gases separadas no processo.	(Santem and Schellekens, 2012)
CA2498427C2008/08/19	Canadá	<i>Method of scavenging hydrogen sulfide and/or mercaptans from fluid and gas streams</i>	Cinco agentes sequestrantes (entre estes o óxido de amina) são registrados para a remoção de H ₂ S e mercaptanas.	(Pakulski et al., 2008)
AU2009272889B2	Austrália	<i>Two stage process for producing purified gas</i>	Remoção de contaminantes através de resfriamento dos gases, destilação criogênica e separação de frações líquidas sólidas e gasosas.	(Beaumont and Geers, 2009)
US8845787B2	EUA	<i>Absorbent solution based on N, N,N', N'-tetramethylethane-1,6-diamine and on a particular amine comprising primary or secondary amine functions and method for removing acid compounds from a gaseous effluent</i>	Remoção de contaminantes ácidos (entre eles CO ₂) presentes em gases através de absorção em solução aquosa de N,N,N',N'-tetrametil-hexano-1,6-diamina formulada.	(Jacquin et al., 2014)
CA2910920C2021/11/09	Canadá	<i>Removal of sulfur compounds from natural gas streams</i>	Remoção de COS, CO ₂ , H ₂ S e outros contaminantes através de absorção com amina.	(Doong et al., 2014)
US8926737B2	EUA	<i>Process for producing purified natural gas</i>	Remoção de compostos de enxofre através de absorção em aminas e oxidação catalítica seletiva.	(Chatterjee et al., 2015)
US10222121B2	EUA	<i>Cryogenic system for removing stream acid gases from a hydrocarbon gas</i>	Torre de destilação criogênica, para a remoção de CO ₂ .	(Cullinane and Northrop, 2019)
C10L/10 + Fischer-Tropsch + purification + biomass				
Número de patente/pedido	País	Título	Princípio	Ref.
US 20120063991A1	EUA	<i>Method of treating an acid gas stream and an apparatus therefor</i>	Remoção de H ₂ S através de oxidação convencional e catalítica com a posterior formação de ácido sulfúrico como resíduo que é utilizado para a remoção de amônia dos gases, formando sulfato de amônia.	(Schreuder, 2012)
BR112019023517-5A2	Brasil	Método e aparelho com pelo menos dois estágios ejetores para purificar gás e uso	Lavador de gases para a remoção de diferentes impurezas de acordo com o método, fluidos de lavagem e aditivos selecionados.	(Melin et al., 2018)
US10400178B2	EUA	<i>Methods, systems, and apparatuses for utilizing a fischer - tropsch purge stream</i>	Método para a reutilização dos gases da síntese Fischer-Tropsch.	(LogueII and Golczynski, 2019)
WO2009103548A2	Internacional (WIPO)	<i>Method for treating exhaust gas streams during the processing of biogenic gas streams</i>	Limpeza de biogás com uso de oxidação catalítica.	(Schwarzer and Anfang, 2009)
DE102009031911B4	Alemanha	<i>Process and reactor plant for the purification of a fuel gas</i>	Filtro a quente, reformadores catalíticos,	(Herrmann et al., 2009)

Uma busca adicional foi feita tanto na base de dados do Instituto Nacional da Propriedade Industrial do Brasil quanto em organizações equivalentes nos EUA, Europa e no resto do mundo. Na busca por patentes no Brasil foram inseridos os termos “alcatrões” e “amônia” que retornaram resultados uma vez que termos como “alcatrões gases limpeza” não retornam resultado algum. Nos mecanismos de busca internacionais associaram-se os seguintes termos: “gas cleaning fischer tropesch syngas”, com suas variações acrescidas da palavra “tar” ou “ammonia”, restringindo o resultado da busca.

Os resultados desta segunda busca são apresentados na Tabela 8, a qual apresenta diferentes tecnologias empregadas na remoção de alcatrões e outros compostos indesejados de misturas gasosas, incluindo processos físicos (lavagem) e químicos (craqueamento e catálise). Assim como nos processos apresentados na Tabela 7, a escolha do método mais adequado dependerá das condições operacionais (como temperatura, composição do gás, e custo-benefício), sendo que processos de craqueamento e catálise tendem a ser mais eficientes, mas podem requerer maior investimento e controle operacional.

Uma análise dos dados encontrados em ambas as buscas sugere que há um grande número de depósitos de patentes dos Estados Unidos e Europa, possivelmente impulsionado por investimentos em pesquisa, inovação e colaboração internacional. Por outro lado, as patentes brasileiras, embora em menor número, refletem um interesse alinhado ao uso de biomassa, ressaltando uma vocação em potencial para o Brasil. No entanto, a limitação da base de dados usada na busca impede conclusões definitivas sobre tendências. A presença de patentes internacionais destaca a importância da cooperação global, essencial para avanços direcionados para o desenvolvimento soluções mais eficazes de processos de conversão energética de biomassa e atividades correlatas como a limpeza de gases.

Tabela 8 – Levantamento de patentes sobre processos de limpeza de gases (buscas em outras bases).

Número de patente	País	Título	Princípio/Particularidades	Ref.
BR120170045501	Brasil	Sistema e método de decomposição de alcatrões	Craqueamento a partir de dois estágios: arco elétrico e microondas.	(FILHO; et al., 2022, 2018)
PI0900426-2	Brasil	Coletor de alcatrões	Torre de lavagem de gases com uso de licor pirolenhoso.	(Maurice and Loiseau, 2010)
PI8305107-4	Brasil	Conjunto de gaseificação de madeira para obtenção de gás de síntese ou de gás pobre, isentos de alcatrões	Gaseificador de biomassa seguido de processo de craqueamento de alcatrões.	(Lopes and Saviano, 1983)
US5948378 A	EUA	<i>Removal of ammonia and cyanide from synthesis gas with water production</i>	Conversão catalítica de NH ₃ e HCN acompanhada de lavagem a úmido.	(Koveal and Alexion, 1999)
US20100204533A1	EUA	<i>Process for removal of hydrogen cyanide and ammonia from Synthesis gas</i>	Hidrólise do HCN através de um sorvente na presença de água para a formação de NH ₃ e remoção do NH ₃ através de uma resina de troca catiônica na presença de água.	(Herold et al., 2010)
US20120065059A1	EUA	<i>Low temperature sulfur tolerant tar and sulfur removal with Concomitant synthesis gas conditioning</i>	Catalisador com NiO, Al ₂ O ₃ e ZnO em sua composição, operando de 300 a 600°C.	(Pansare et al., 2012)
US20120227683A1	EUA	<i>Tar scrubber for energy recovery from gasification operations</i>	Lavagem dos gases com diesel em temperaturas de 30 a 50°C. A mistura de diesel + alcatrões é utilizada em um motor de combustão interna.	(Scott and Tongue, 2012)
US20160068772A1	EUA	<i>Apparatuses, systems, tar crackers, and methods for gasifying Having at least two modes of operation</i>	Craqueamento dos alcatrões	(Appel et al., 2016)
WO2012/138751A1	Internacional (WIPO)	<i>Apparatus and methods for tar removal from syngas</i>	Craqueamento dos alcatrões com oxigênio (~900-2000°C)	(Bell et al., n.d.)
WO2008/145248A1	Internacional (WIPO)	<i>Use of transition metal oxide as a catalyst for the elimination of tar substances from syngas</i>	Catalisador à base de óxido metálico de transição para oxidação seletiva de espécies de alcatrões.	(Hornung et al., 2008)
WO2012/175625A1	Internacional (WIPO)	<i>Simultaneous removal and conversion of tar-like hydrocarbons containing sulfur</i>	Método de limpeza de gases para a remoção de alcatrões/hidrocarbonetos que contenham enxofre através de uso de catalisador com metal nobre.	(Toni et al., 2012)
JP2019162619A	Japão	<i>Catalyst for modifying tar-containing gas, manufacturing method of catalyst for modifying tar-containing gas, and modification method of tar-containing gas using the catalyst for modifying tar-containing gas</i>	Catalisador para a remoção de alcatrões de gases.	(KENJI et al., 2019)
US006107353A	EUA	<i>Cyanide and ammonia removal from synthesis gas</i>	Conversão catalítica de NH ₃ e HCN acompanhada de lavagem a úmido.	(Koveal and Leviness, 2000)
RU2009130709A	Rússia	<i>Method and device for decreasing amount of carbon oxysulfide, carbon bisulfide, compounds of metal carbonyls, hydrogen sulphide and hydrocyanic compounds, as well as those of ammonia, arsenic and chlorine in green gas</i>	Remoção de COS, CS ₂ , compostos de carbonila metálica, H ₂ S, HCN, NH ₃ , compostos de arsênico e cloro de uma mistura de gases através do uso de carvão ativado, alumina, óxido de zinco, zeólitas, óxido de zinco e óxido de cobre.	(Nielsen and Cenni, 2009)

2.5 Estado-da-arte e tópicos adicionais

2.5.1 Estado da arte da G-FT

A avaliação do estado da arte apresentada no presente tópico baseia-se nos resultados obtidos na análise bibliométrica já discutida neste trabalho, no início deste capítulo. Ao se realizar uma revisão de trabalhos publicados que abordam o tema de limpeza de gases, é possível notar que poucos tratam de sistemas que integrem gaseificadores a reatores para a SFT. Um número reduzido de documentos relata avaliações de sistemas G-FT por meio de testes ou campanhas de longa duração, nas quais também são estimados os rendimentos dos produtos da SFT. Entre as publicações mais citadas, encontram-se trabalhos experimentais, realizados em escala de bancada ou piloto. Nestes trabalhos, explora-se a remoção de impurezas por meio de processos secos ou úmidos (ou uma combinação de ambos), variação de temperatura e pressão, empregando uma vasta gama de materiais ativos e/ou inertes (sólidos ou líquidos) como por exemplo os recheios catalíticos de reatores ou fluidos de lavagem de torres de absorção (Hanaoka et al., 2010; Kim et al., 2013b; Leibold et al., 2008).

Diversas configurações de G-FT (gaseificação seguida de síntese Fischer-Tropsch) integradas a outros processos estão sendo estudadas por meio de trabalhos de modelagem ou simulação com o intuito de se avaliar as condições de operação e a sinergia entre os processos (Im-orb and Arpornwichanop, 2016; Im-orb and Simasatitkul, 2015; Samavati et al., 2018; Sun et al., 2014; Tuomi et al., 2019; S. Yang et al., 2019). Além disso, estudos que exploram a viabilidade destes processos (por meio de avaliação técnico-econômica, análise de ciclo de vida e análises teóricas) têm como tema comum a mitigação de impurezas e o projeto de sistemas de limpeza de gás (Capaz et al., 2020; Larson, 2006; Prussi et al., 2019; Trippe et al., 2011; Wang et al., 2013, 2019; Zang et al., 2020).

Publicações abordando o tema de limpeza de gases direcionado ao processo FT são mais escassas quando comparadas ao número de publicações e o crescente interesse relacionados à gaseificação de biomassa (BG). A realização de campanhas de longa duração envolvendo sistemas integrados (gaseificador, sistema de limpeza e SFT) continua sendo uma etapa crucial para investigar o comportamento geral do processo. Além disso, o aprimoramento das seções de limpeza e condicionamento do gás produzido permanece como um fator limitante devido a inúmeros desafios técnicos envolvidos em sua operação (escala, eficiência, custos, etc.).

As informações reunidas durante a revisão bibliográfica fornecem uma ampla base para este trabalho, onde a eficiência na remoção de impurezas e possíveis sequências de limpeza de gás para a SFT são exploradas. A discussão é conduzida considerando um dos objetivos deste trabalho: a definição de uma sequência de limpeza de gases para integrar um gaseificador de leito fluidizado borbulhante à SFT. O grupo de pesquisa NEST possui experiência no desenvolvimento de sistemas de limpeza já empregados em estudos passados. Em um trabalho recente, um sistema de limpeza foi concebido com a intenção de integrar um gaseificador *downdraft* a uma célula de combustível (Figura 9). Embora não tenha sido relacionado diretamente para a SFT, o sistema constituiu uma experiência importante em termos de projeto e avaliação experimental, permanecendo como uma referência para o presente trabalho. Os requisitos de qualidade de gás de síntese para uma célula de combustível de óxido sólido (*SOFC*) são muito similares aos da SFT. A sequência de limpeza foi estabelecida da seguinte forma: um leito empacotado (contendo areia e serragem), um lavador *Venturi* seguido por uma torre de nebulização (ambas funcionando com água), um leito empacotado de carvão ativado e, finalmente, filtros de vela. Este sistema foi operado de forma integrada a um gaseificador *downdraft* de múltiplos estágios. Neste caso, a gaseificação em múltiplos estágios foi considerada uma medida primária para reduzir algumas das impurezas do gás gerado. O gás bruto foi medido imediatamente após um ciclone, localizado na saída do gaseificador. Os requisitos de qualidade do gás para uso na *SOFC* foram alcançados e as eficiências de remoção foram 96,1% para alcatrão, 96,6% para partículas, 92,4% para H_2S , 95,2% para NH_3 e 62,0% para HCl (Restrepo, 2013; Restrepo et al., 2021).

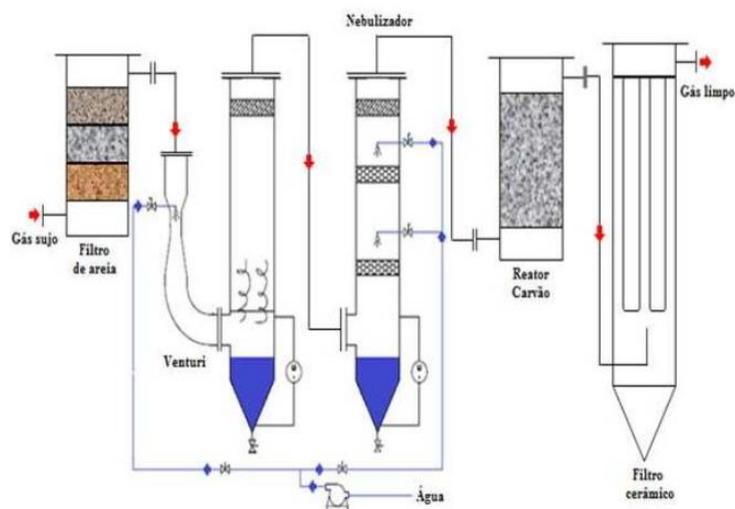


Figura 9 – Sistema de limpeza usado por RESTREPO et al., 2021.

Esta experiência anterior demonstrou a importância fundamental das medidas primárias e a eficácia das técnicas estabelecidas como a lavagem com água, sendo capaz de remover NH_3 , HCl e metais alcalinos, bem como o uso de leitos de carvão ativado (eficiente para remoção de H_2S). O filtro de vela no final do processo atuou como uma salvaguarda para alcatrão e partículas mais finas. Atingir os requisitos de qualidade do gás para a SFT consiste na remoção da maioria das impurezas com eficiências próximas a 100%. Além disso, em gaseificadores de leito fluidizado borbulhante, algumas impurezas são liberadas em concentrações mais altas devido à elutriação de partículas e reações incompletas, dependendo das condições operacionais (Asadullah, 2014; Valderrama Rios et al., 2018a). Para este trabalho, uma nova sequência de limpeza deve ser considerada e as etapas de limpeza de gases devem ser aprimoradas.

2.5.2 Remoção de alcatrões com o uso de óleos

Processos úmidos de limpeza de gases são frequentemente usados para remoção de alcatrão, conseqüentemente, diferentes tipos de lavadores úmidos têm sido estudados. Incluem-se nestes torres de nebulização, lavadores de impacto, lavadores tipo Venturi, lavadores de leito fixo, precipitadores eletrostáticos úmidos, ciclones úmidos e lavadores de gases à base de óleo (Valderrama Rios et al., 2018b). A água pode ser considerada um solvente de lavagem de ampla utilização, entretanto possui baixa solubilidade de compostos de alcatrão e requer processos dispendiosos para o tratamento das águas residuais (Calì et al., 2019). Óleo vegetal, óleo lubrificante de motores, óleos de cozinha usados (WCO) e biodiesel têm sido estudados como solventes para a remoção de alcatrão e compostos orgânicos voláteis (Paethanom et al., 2012; Phuphuakrat et al., 2011a). Estes óleos têm alta afinidade com compostos de alcatrão devido à sua natureza lipofílica, podem misturar-se comparativamente bem com eles e podem remover de forma eficaz tais compostos, reduzindo problemas de gestão de águas residuais (Ahmad and Zainal, 2016; Bardolf, 2017).

A absorção de alcatrões em óleos já foi integrada a um sistema de limpeza e condicionamento de gases de uma planta piloto de gaseificação de biomassa para a geração de BioH_2 (ou biohidrogênio). O hidrogênio gerado foi utilizado em uma membrana de troca de prótons (PEM) para a geração de eletricidade. Isso demonstra que o processo é promissor para a aplicação desejada, pois no estudo em questão, a concentração de alcatrão nos gases após a lavagem com RME (éster metílico de canola) permaneceu abaixo do limite de detecção de 1 mg/Nm^3 para todas as espécies, e o naftaleno foi removido em 99,75%. (Fail et al., 2014).

2.5.2.1 Características e disponibilidade de óleos

Os óleos e gorduras vegetais e animais são constituídos por uma mistura complexa de diferentes compostos, incluindo ácidos graxos, glicerídeos, esteróis e outros componentes menores (Hilditch, 1949). A principal diferença entre óleos vegetais e animais reside na sua composição de ácidos graxos. Os óleos vegetais são compostos principalmente de ácidos graxos insaturados, incluindo ácidos oleico, linoleico e linolênico, que são líquidos à temperatura ambiente. Em contraste, os óleos animais são compostos principalmente de ácidos graxos saturados, incluindo ácidos esteárico e palmítico, que são sólidos à temperatura ambiente (Heidari et al., 2020). Os glicerídeos são os principais constituintes dos triacilgliceróis, a principal forma pela qual os ácidos graxos são armazenados nos óleos vegetais e animais. Outros componentes menores presentes em ambos os tipos de óleos incluem esteróis e tocoferóis, que são antioxidantes (Hilditch, 1949; Ogori, 2020). A composição e concentração destes compostos podem variar dependendo da fonte vegetal ou animal, das condições de cultivo e dos métodos de processamento utilizados. Compreender a composição dos óleos vegetais e animais é importante para diversos fins como a absorção de alcatrão.

Os ácidos graxos são moléculas anfipáticas que possuem propriedades hidrofóbicas e hidrofílicas (Rotta et al., 2014). Esta estrutura única permite que os ácidos graxos interajam com uma ampla gama de substâncias, incluindo espécies de alcatrão. As moléculas de alcatrão são tipicamente apolares e hidrofóbicas, dificultando sua remoção de superfícies ou fluidos (Chen et al., 2011). No entanto, os ácidos graxos podem absorver espécies de alcatrão formando interações fracas de *Van der Waals* com a porção hidrofóbica da molécula de alcatrão, solubilizando efetivamente o alcatrão e facilitando sua remoção (Y. Li et al., 2020). Os sítios polares do ácido graxo (Figura 10) também podem formar ligações de hidrogênio com outras moléculas polares, aumentando a solubilidade geral do alcatrão (Figura 11).

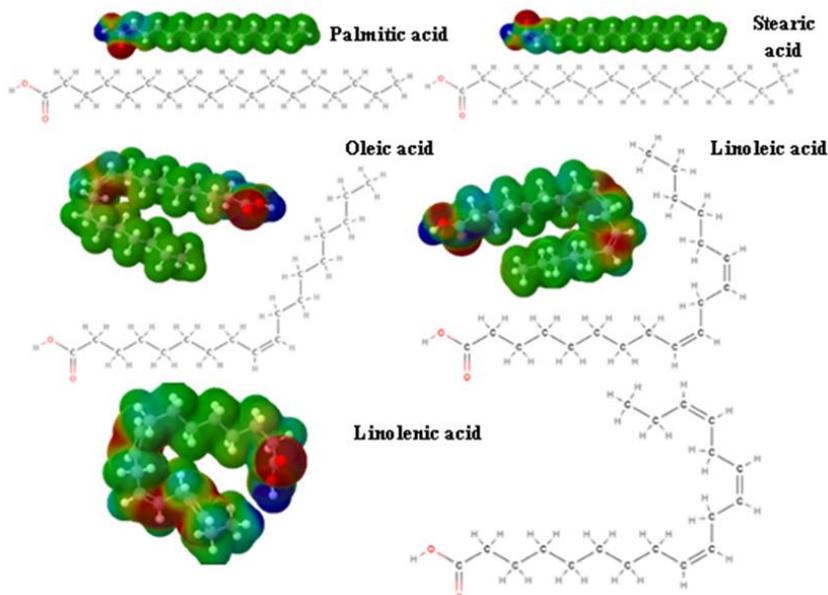


Figura 10 – Moléculas encontradas na composição dos óleos: fórmula estrutural e superfície do potencial eletrostático molecular (MEP) (polos positivos em vermelho, polos negativos em azul) (Bergwerf, 2015).

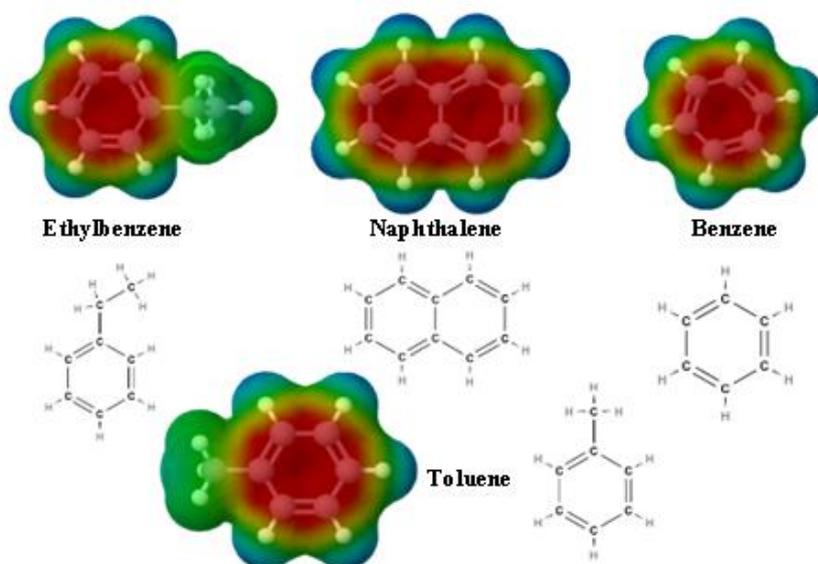


Figura 11 – Moléculas de alcatrão e BTX: fórmula estrutural e superfície MEP (polos positivos em vermelho, polos negativos em azul) (Bergwerf, 2015).

Portanto, os ácidos graxos têm potencial para serem agentes eficazes na remoção e gerenciamento de alcatrão em diversas aplicações industriais e ambientais. A extensão da absorção das espécies de alcatrão pelos ácidos graxos depende de fatores como o comprimento da cadeia do ácido graxo, grau de insaturação e concentração, bem como das propriedades das moléculas de alcatrão. Atualmente, algumas evidências sugerem que a presença de compostos específicos, como os ácidos oleico e linoleico, na composição dos óleos de lavagem pode estar

diretamente relacionada à eficiência de remoção de alcatrão (J. Li et al., 2020). Acredita-se que uma concentração mais elevada destes compostos conduza a uma maior eficiência de remoção de alcatrão.

A composição de alguns óleos em termos de ácidos graxos é apresentada na Figura 12. A disponibilidade de óleos e gorduras para a lavagem de gases deve considerar o cenário local onde a planta de conversão de biomassa será instalada. O Brasil é um país tropical com relevante produção agrícola e pecuária, que inclui materiais oleaginosos de fontes tanto vegetais quanto animais.

De acordo com Santos et al., a soja ocupa uma posição de destaque como a principal oleaginosa no Brasil e, embora a proteína seja seu principal produto, a maior produtividade no cultivo de grãos resulta em uma quantidade significativa de óleo. Os autores também observaram que as demais fontes de óleos vegetais não chegam a atingir nem 10% da quantidade total de massa de óleo extraído da soja (Santos et al., 2022). No último relatório da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), foram produzidas 154.603 mil toneladas de grãos de soja para a safra 2022/2023, corroborando a proeminência do óleo de soja (CONAB-Companhia_Nacional_de_Abastecimento, 2023).

A importância do óleo de soja também pode ser exemplificada pelo fato de ser a matéria-prima mais utilizada na fabricação de óleo diesel no Brasil. O óleo de soja possui o maior volume (4,9 milhões de m³ em 2021), seguido pela gordura animal (714 mil m³ em 2021). Em seguida, vêm outros óleos, incluindo o óleo de canola, com 280 mil m³, e 903 mil m³ de óleo de fritura usado e outros (ANP, 2022).

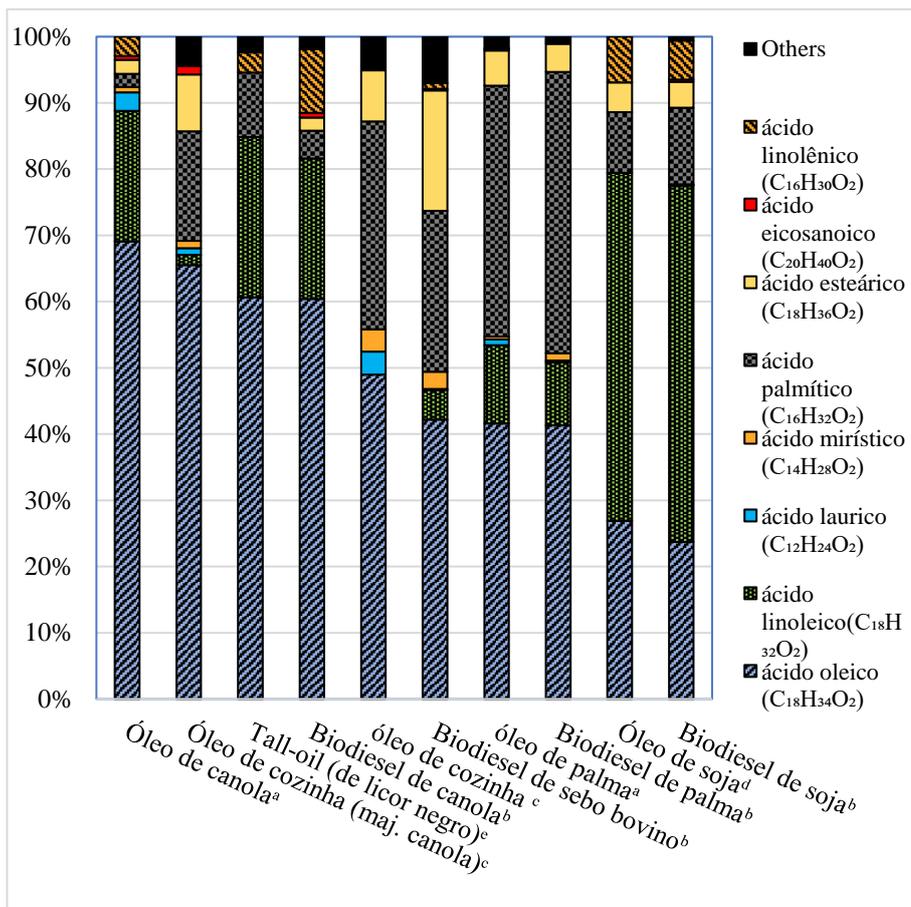


Figura 12 – Composição de óleos de diferentes origens a(J. Li et al., 2020); b(Hoekman et al., 2012); c(Peters et al., 2022); d(Bhoi et al., 2015a); e(João and Piola, 2020).

2.5.2.2 Tecnologias atualmente estabelecidas

No início do século 21, o ECN (Centro de Pesquisa Energética da Holanda) introduziu o processo OLGA como um método inovador para a remoção de alcatrão. Esta tecnologia foi apresentada pela primeira vez no trabalho de Bergman; Van Paasen e Boerrigter, 2002. O processo baseia-se numa coluna de absorção em que os alcatrões presentes no gás de síntese são absorvidos pelo óleo vegetal, seguida de uma coluna de regeneração onde o óleo é parcialmente recuperado por *air stripping*. O óleo contaminado e as correntes de ar são encaminhadas para o processo de gaseificação e uma pequena fração do líquido de lavagem é reabastecida durante a operação (Boerrigter et al., 2003). Os pesquisadores do ECN observam que o método pode empregar óleos minerais ou vegetais como solventes. Eles também recomendam o uso de óleo não volátil, especialmente aquele com moléculas compostas por aproximadamente 15 a 50 átomos de carbono. Óleo não volátil, neste contexto, refere-se a um

tipo de óleo que libera menos de 10mg de óleo por metro cúbico padrão de gás de síntese limpo a uma temperatura entre 70 e 100°C (Boerrigter and Bergman, 2010).

Na literatura, foram documentados outros sistemas que utilizam o princípio fundamental de absorção de alcatrão em óleos, incluindo o sistema implementado na central CHP em Oberwart, Áustria (Aschauer, 2017). Este sistema utiliza água e éster metílico de canola (*rapeseed methyl ester* - RME) para alimentar um reservatório, que recebe os gases carregados de alcatrão antes de serem transferidos para uma torre de absorção colocada acima do reservatório. Nesta torre, apenas o RME decantado é empregado como fluido de lavagem. A investigação conduzida por Bardolf, (2017) buscou otimizar o funcionamento do sistema caracterizando as emulsões de água com éster metílico de canola (RME) e éster metílico de palma (PME), além de examinar o impacto de fatores como temperatura, tipo de biodiesel, tempo de uso e impurezas. Além disso, o estudo explorou métodos para tratar e separar esses efluentes a fim de determinar um fluxo ideal de óleo fresco para o processo. A pesquisa indicou que a formação de emulsões óleo-amônia é inevitável durante o processo, mas aditivos como surfactantes podem prevenir sua formação. O envelhecimento e a oxidação dos óleos também foram considerados fatores significativos, sendo que os óleos com alto teor de ácidos graxos saturados, como o PME, apresentam maior estabilidade.

As tecnologias atualmente utilizadas para gaseificação de biomassa, limpeza e aprimoramento de gases podem ser integradas para avaliar novos processos, como a produção de hidrogênio por meio da gaseificação de biomassa. A combinação desses processos com elementos de suporte adicionais pode ser projetada e testada. Por exemplo, a cadeia de processos ilustrada na Figura 13 foi demonstrada para funcionar em escala laboratorial, onde componentes individuais foram estabelecidos para operar em conjunto. No entanto, essa cadeia de processos ainda não foi testada em plantas piloto e industriais (Fail et al., 2014; Matthias Binder, Michael Kraussler, Matthias Kuba et al., 2018).

Nesse processo, biomassa e vapor alimentam um gaseificador de leito fluidizado duplo (DFB), que produz o gás bruto, com a sua composição posteriormente ajustada no reator de mudança de gás-água (WGS). A absorção de alcatrão ocorre no lavador com RME, e a remoção de CO₂ é realizada no lavador com amina. Finalmente, o processo de adsorção por variação de pressão (PSA) é realizado, separando o hidrogênio dos gases remanescentes, que são então reutilizados em um processo de reforma a vapor. Conclui-se que a absorção de alcatrão por óleos é uma etapa importante para processos de produção de hidrogênio a partir de biomassa por meio da gaseificação.

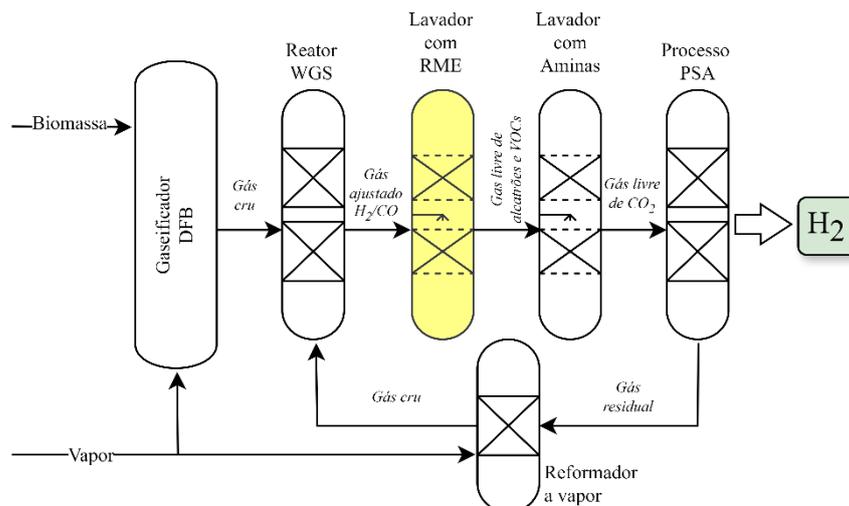


Figura 13 –Exemplo de produção de H₂ através da gaseificação de biomassa (lavador a óleo destacado), adaptado de Binder et al. (Matthias Binder, Michael Kraussler, Matthias Kuba et al., 2018).

2.5.2.3 Experimentos de absorção de alcatrões em óleos

Phuphuakrat; Namioka e Yoshikawa, 2011 estudaram a eficácia de diferentes fluidos de lavagem na remoção de alcatrão de biomassa e em comparação com a água. Os resultados mostraram que a maior remoção de alcatrão gravimétrico foi obtida através da lavagem de gases com óleo vegetal (composto por 60% soja e 40% canola) com eficiência de remoção de alcatrões de 60,4%. O óleo diesel foi considerado o fluido mais eficaz para a remoção de alcatrões leves e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH). Entretanto ao mesmo tempo, os experimentos que utilizaram algum tipo de diesel causaram um aumento no alcatrão gravimétrico devido à fácil evaporação. Portanto, o estudo recomenda o óleo vegetal como melhor absorvente para sistemas de gaseificação.

Experimentos atuais de remoção de alcatrão utilizando óleos podem ser realizados usando compostos padrão simulando o alcatrão (como benzeno, tolueno, etilbenzeno e outros) que são diluídos em um gás de arraste (como ar ou nitrogênio). Por exemplo, investigações recentes de Li et al., 2020 exploraram ainda mais o processo de absorção do alcatrão utilizando diferentes óleos vegetais. Os testes foram realizados utilizando óleo de canola, óleo de palma e compostos presentes em óleos vegetais em sua forma pura (e.g. ácidos oleico e linoleico) como fluidos de lavagem. Uma taxa de fluxo de 200 mL/min de N₂ foi empregado como transportador de alcatrão e gás de purga. Benzeno, tolueno e fenol foram pré-misturados numa proporção em peso de 50:30:20. Alternativamente, outros experimentos podem utilizar gases produzidos durante a conversão termoquímica de materiais como biomassa (Paethanom et al., 2012). Ao

avaliar a eficiência da remoção de alcatrão utilizando diferentes tipos de fluidos de lavagem, é importante considerar as diferenças entre as características de cada abordagem.

Os dados apresentados na Tabela 9 fornecem uma visão abrangente de várias configurações projetadas para mitigar alcatrões e compostos orgânicos voláteis (VOCs) através de processos de lavagem com óleo, incluindo os trabalhos mencionados acima. Diferentes fluidos de lavagem, como óleos vegetais e lubrificantes, óleo de canola e bio-óleo derivado de resíduos de alcatrão, são empregados para a lavagem de gases. Moléculas de alcatrão/VOC, diluídas em gases transportadores (N_2), e gases de pirólise/gaseificação são utilizados com diferentes configurações de aparatos, incluindo colunas de bolhas de borossilicato, frascos de Woulff, torres de absorção, vasos borbulhadores de óleo e grandes tanques com recirculação de óleo. Como resultado, a eficácia da remoção de alcatrões e VOCs varia significativamente, com valores de remoção que vão de 60,7% a quase 99,8%.

Tabela 9 – Trabalhos experimentais sobre absorção de alcatrões e/ou VOCs em diferentes condições.

Arranjo	Líquidos de lavagem	Alcatrão/VOC	Gás de arraste	Eficiência	Ref.
Coluna de Bolhas de Borossilicato	Óleos vegetais e lubrificantes, óleos residuais, água	Benzeno, tetracloreto de carbono, metanol e tolueno	N ₂	70-90%	(Ozturk and Yilmaz, 2006)
Frasco de <i>Woulff</i> de 500 ml	Água, diesel, biodiesel, óleo vegetal, óleo de motor	Gás (pirólise de cedro)	N ₂	77.6-99.7%	(Phuphuakrat et al., 2011b)
Frasco de <i>Woulff</i> de 500 ml	Mistura de óleo de canola (60%) e soja (40%), óleo de cozinha usado (WCO)	Gás (pirólise de casca de arroz)	N ₂	81.4-89.8%	(Paethanom et al., 2012)
Torre de Absorção (escala de bancada)	Óleos de soja e canola	Benzeno, tolueno, etilbenzeno	N ₂	90.4-98.4 soja 84.1-98.4 canola	(Bhoi, 2014; Bhoi et al., 2015b)
Lavador tipo spray (tanque de 100 l com recirculação de óleo)	Bio-óleo obtido a partir de alcatrões	Gás (gaseificação de cedro)	-	>60%	(Nakamura et al., 2016)
Frasco de <i>Woulff</i> de 500 ml	Óleo de canola e emulsões com água	Gás (pirólise de cedro)	N ₂	60.7-93.9% (alcatrões polares) 81.1-85.4 (alcatrões não polares)	(Unyaphan et al., 2016)
Frasco de <i>Woulff</i> de 500 ml	Óleo de canola	Gás (pirólise de cedro)	N ₂	78-90%	(Tarnpradab et al., 2017)
Vaso Borbulhador de Óleo	Óleo de canola	Gás (gaseificação de switchgrass)	-	94.2-96.2%	(Thapa et al., 2019)
Torre de Absorção (escala de bancada)	Óleo de soja, N-formilmorfolina	Benzeno, tolueno, fenol e naftaleno	N ₂	99.37 ^a	(Zhang et al., 2019)
Frasco de <i>Woulff</i> de 500 ml	Óleos de canola e palma, ácidos oleico e linoleico	Benzeno, tolueno e fenol	N ₂	88.17-97.39%	(J. Li et al., 2020)
Frascos Impinger 2x170 ml	Óleo de pirólise e óleo de soja	Gás (pirólise de RSU)	N ₂	97.13-98.08%	(J. Zhang et al., 2020)
Lavador RME em escala piloto	RME (éster metílico de canola)	Gás (gaseificação de madeira a vapor)	-	99.75% ^b	(Fail et al., 2014)
2x Impingers	WCO, WCB, PO, PB	Gás (gaseificação de pinho com ar)	-	98.8-99.8%	(Meng et al., 2022)

a: Valor médio estimado da referência.

b: Eficiência estimada para o naftaleno.

WCO: Óleo de cozinha usado

WCB: Biodiesel de óleo de cozinha usado

PO: Óleo de palma

PB: Biodiesel de óleo de palma

O óleo de canola (incluindo RME) assume destaque como um fluido de lavagem prevalente em diversas configurações. A utilização de óleo de canola no trabalho relatado por Unyaphan *et al.*, 2016, demonstra uma eficácia que varia de 60,7% a 93,9% para moléculas polares e de 81,1% a 85,4% para moléculas apolares presentes nos gases da pirólise de cedro. Um experimento com condições semelhantes mostrou que um óleo não regenerado é capaz de remover apenas 48% dos alcatrões gravimétricos da pirólise de cedro. Entretanto, essa eficiência aumenta para 78-83% (valor médio para 10 horas de operação) ou até mais de 90% (teste de 15 minutos) após a implementação de filtração e centrifugação do óleo (Tarnpradab *et al.*, 2017). No contexto da gaseificação de switchgrass, eficiências de 94,2-96,2% foram obtidas através de um dispositivo borbulhador de óleo (Thapa *et al.*, 2019). Uma eficiência média de remoção de alcatrão de 96,80% foi reportada para o óleo de canola em um outro estudo (J. Li *et al.*, 2020). Uma torre de absorção em escala de bancada foi utilizada para testes onde a eficiência de absorção de alcatrão, utilizando óleo de canola, demonstrou variabilidade dentro da faixa de 84,1% a 98,4% (Bhoi, 2014; Bhoi *et al.*, 2015b).

O exemplo principal da aplicação do processo de absorção de alcatrão em óleo RME (*rapeseed methyl ester*) é a planta piloto para a produção de BioH₂ descrita por Fail *et al.* Nessa planta, a concentração de todas as espécies de alcatrão medidas permaneceu abaixo do limite de detecção de 1 mg/Nm³ durante o processo de medição. A única espécie que excedeu o limite de detecção, o naftaleno, foi removida em 99,75% (Fail *et al.*, 2014).

Outras configurações inovadoras têm empregado bio-óleos como fluido de lavagem, sugerindo novos caminhos a serem explorados. Esses compostos muitas vezes constituem subprodutos de outros processos. Em um caso, um sistema de limpeza tipo spray utilizando um tanque de bio-óleo de 100 litros foi integrado a uma planta piloto de gaseificação. Os autores observam que a eficiência de remoção de alcatrão variou entre 60% e 70% durante toda a operação de 22,5 horas, e a razão para isso foi a necessidade de eliminar água, alcatrão significativamente pesado e cinzas—fatores que poderiam potencialmente prejudicar o desempenho da remoção de alcatrão—usando um resfriador e uma centrífuga antes do lavador de bio-óleo (Nakamura *et al.*, 2016).

2.5.2.4 Modelagem de processos

A modelagem dos processos de absorção de alcatrões em óleos é crucial para entender e otimizar sistemas de limpeza de gases. Utilizando modelos matemáticos e simulações, os pesquisadores podem desenvolver ideias sobre a eficiência de absorção sob diferentes

condições operacionais como temperatura, pressão, fluxos de líquido e gás, composição, altura do leito absorvente, entre outros parâmetros. Muitos exemplos de trabalhos envolvendo a modelagem do processo de absorção podem ser encontrados na literatura. Trabalhos que abordam a absorção de CO₂ em aminas (Afkhamipour and Mofarahi, 2013; Balvalli, 2017), dissulfeto de carbono em parafina (Roman et al., 2020), e alcatrões em óleos estão entre eles (Almoslh et al., 2020).

Esses trabalhos compartilham uma característica comum, que é a utilização de dois principais enfoques de simulação: modelos de estágio básico baseados em equilíbrio (*equilibrium*) e baseados em taxa (*rate-based*). Para uma coluna de absorção com um número específico de estágios, o modelo de equilíbrio assume que os fluxos que deixam cada um desses estágios estão em equilíbrio. Assim, combinando as equações de balanço de massa e energia, é possível determinar as concentrações de fluidos e as temperaturas dentro da coluna. Por outro lado, o modelo baseado em taxa não assume equilíbrio; em vez disso, incorpora nas equações de balanço a cinética do processo, considerando fatores como transporte de massa, reações e outros aspectos (Fluidverfahrenstechnik Paderborn University, n.d.). Quando ambos os métodos são comparados, o modelo baseado em taxa fornece previsões mais precisas dos dados experimentais do que o modelo de equilíbrio (Almoslh et al., 2020; Balvalli, 2017). A abordagem de equilíbrio é particularmente útil para estudar sistemas onde as reações químicas não são significativas e onde o equilíbrio vapor-líquido é a força motriz principal (Almoslh et al., 2020).

Ambas as abordagens, *equilibrium* e *rate-based*, são empregadas para investigar a absorção de alcatrões em óleos, como exemplificado nos casos descritos na Tabela 10. No estudo realizado por Bhoi et al., o modelo de equilíbrio com óleo de soja como líquido de lavagem apresentou eficiências variando de 85,7% a 99,00%. A principal contribuição dos autores foi o desenvolvimento de um modelo de absorção baseado em estágios de equilíbrio com base em um aparato de escala de bancada e sua validação por meio de dados experimentais para diferentes alturas de leito, fluxos de líquido e temperaturas (Bhoi et al., 2015b). Alguns trabalhos apresentam características adicionais para seleção de solventes, como o Modelo de Triagem Conduzida para Solventes Reais (COSMO-RS), como exemplificado pelo estudo conduzido por Zhang et al. Duas análises foram realizadas antes de simular o processo de absorção de alcatrão em uma torre de absorção. Primeiramente, foi realizada uma seleção de diferentes solventes utilizando a metodologia COSMO-RS e a construção de um modelo para a absorção e dessorção desses solventes. Simultaneamente, foi realizada uma análise econômica

e ambiental para diversos óleos vegetais. A N-formilmorfolina e o óleo de soja foram escolhidos e posteriormente empregados como uma mistura tanto no aparato experimental quanto em um modelo do Aspen Plus. A comparação dos resultados analisados indicou os fluidos de lavagem e os parâmetros de processo ideais que podem alcançar eficiência de remoção de alcatrão de 99,58% (Zhang et al., 2019).

No estudo de Almoslh et al., comparando os modelos baseados em taxa e de equilíbrio com óleo de soja como líquido de lavagem, obteve-se uma faixa de eficiência entre 85,06% e 99,90%. Foi determinado que a abordagem baseada em taxa forneceu resultados que correspondiam de perto aos obtidos experimentalmente por Bhoi et al. (Almoslh et al., 2020; Bhoi et al., 2015b). De todos os trabalhos apresentados na Tabela 10, o trabalho de Jiang et al. proporciona uma abordagem abrangente e intrincada. Os autores construíram uma malha no *Ansys Fluent* para replicar uma coluna de absorção de bancada utilizando óleo de silicone para absorver fenol. Além disso, os autores empregaram COSMO-RS para obter parâmetros físicos, melhorando a precisão dos resultados por meio de verificação mútua com um modelo criado no Aspen Plus. Foram observadas eficiências de 96,5% a 99,9% (Jiang et al., 2022).

Tabela 10 – Trabalhos de simulação sobre absorção de alcatrões e/ou VOCs em diferentes condições.

Ferramenta de Simulação	Propósito	Abordagem	Líquidos de Lavagem	Alcatrões/VOCs	Eficiência	Ano	Referência
Aspen Plus	Desenvolver modelo de absorção de alcatrão	Equilíbrio	Óleo de soja	Benzeno, tolueno e etilbenzeno	85,7-99,00%	2015	(Bhoi et al., 2015b)
Aspen Plus	Seleção de solventes	Equilíbrio	Óleo de soja, N-formilmorfolina (NFM)	Benzeno, tolueno, fenol e naftaleno	99,58%*	2019	(Zhang et al., 2019)
Aspen Plus	Comparação entre modelos baseados em taxa e equilíbrio	Baseado em taxa/ Equilíbrio	Óleo de soja	Benzeno, tolueno e etilbenzeno	85,06-99,90%	2020	(Almoslh et al., 2020)
Ansys Fluent e Aspen Plus	Investigar comportamento de transferência de massa	Equilíbrio	Óleo de silicone	Fenol	96,5-99,9%	2022	(Jiang et al., 2022)

*Valor médio estimado a partir da referência.

2.5.3 Uso de óxidos metálicos para a remoção de H₂S, HCl e outras espécies

A remoção de sulfeto de hidrogênio (H₂S) é uma operação crítica em diversas indústrias, principalmente as de petróleo e gás, devido ao caráter corrosivo, tóxico e outros aspectos intrínsecos ao composto e já mencionados neste trabalho. Este tópico tem como objetivo detalhar uma abordagem frequentemente utilizada para a remoção de H₂S. Trata-se do uso de óxidos metálicos, que reagem diretamente com o H₂S, onde o metal acaba ligando-se ao

enxofre, enquanto o oxigênio do óxido metálico se une ao hidrogênio remanescente do H₂S, formando água (Equação 11). Este método resulta na conversão do H₂S em sulfetos metálicos, e pode ser revertido em uma reação com o uso de vapor. A Tabela 11 apresenta alguns exemplos de reações deste tipo, envolvendo diferentes tipos óxidos metálicos.



Tabela 11 – Exemplos de reações de H₂S com óxidos metálicos.

Reações	Entalpia de reação
$\text{ZnO}_{(s)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)} \leftrightarrow \text{ZnS}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(s)}$	$\Delta H_{298K} = -119,92 \text{ kJ/mol}$
$\text{MnO}_{(s)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)} \leftrightarrow \text{MnS}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\Delta H_{298K} = -95,02 \text{ kJ/mol}$
$\text{BaO}_{(s)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)} \leftrightarrow \text{BaS}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\Delta H_{298K} = -147,41 \text{ kJ/mol}$
$\text{FeO}_{(s)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)} \leftrightarrow \text{FeS}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\Delta H_{298K} = -93,78 \text{ kJ/mol}$
$\text{CaO}_{(s)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)} \leftrightarrow \text{CaS}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\Delta H_{298K} = -104 \text{ kJ/mol}$

A efetividade da remoção de H₂S utilizando óxidos metálicos aumenta com a temperatura, seguindo a ordem Sn < Ni < Fe < Mn < Mo < Co < Zn < Cu < Ce (Elseviers and Verelst, 1999; Sharma et al., 2010). Apesar do óxido de ferro ser um dos mais baratos e bastante eficiente na remoção de H₂S, ele não é tão amplamente utilizado quanto o óxido de zinco devido a vários fatores. O óxido de zinco oferece uma performance superior em termos de reatividade e estabilidade operacional, especialmente em condições de alta temperatura. Além disso, o óxido de zinco possui uma maior capacidade de regeneração e uma vida útil mais longa, o que pode compensar seu custo inicial mais alto. Estes atributos tornam o óxido de zinco uma escolha preferida em aplicações industriais onde a eficiência e a durabilidade do material são cruciais, resultando em uma operação mais confiável e econômica a longo prazo. Os gráficos apresentados na Figura 14 demonstram a estabilidade dos óxidos metálicos mencionados durante a remoção de H₂S e COS, sendo possível observar que o óxido de zinco atinge 100% de remoção na temperatura de 400°C.

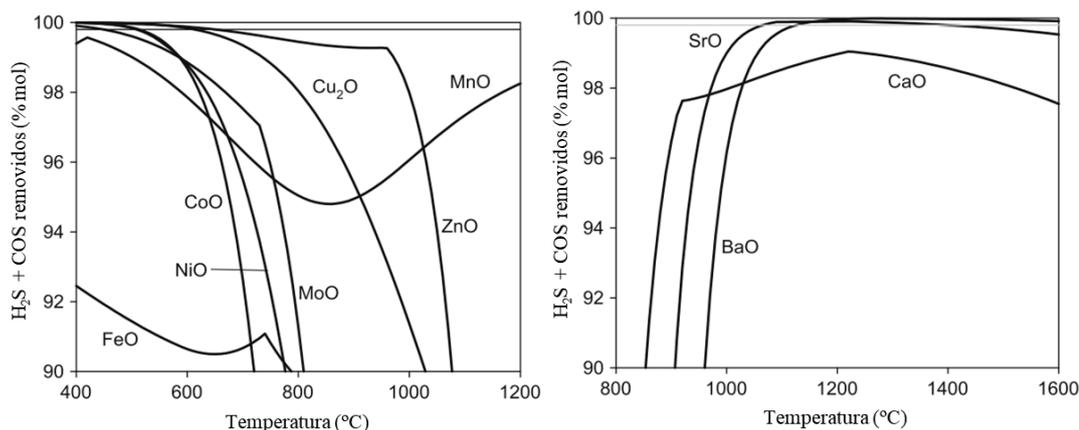


Figura 14 – Estabilidade de óxidos metálicos durante a remoção de compostos de enxofre, adaptado de (Sharma et al., 2010).

O óxido de zinco e outros compostos também podem ser utilizados na remoção concomitante de contaminantes como CO_2 e HCl , como apresentado na Tabela 12. A remoção de HCl com bicarbonato de sódio pode chegar a níveis de concentração menores que 1ppm na faixa de temperatura de 526 a 650 °C (MARCANTONIO et al., 2022).

Tabela 12 – Exemplos de reações de óxidos metálicos e outros compostos com CO_2 e HCl .

Reações	Entalpia de reação
Óxidos metálicos	
$\text{ZnO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{ZnCO}_{3(s)}$	$\Delta H_{298K} = -73 \text{ kJ/mol}$
$\text{MnO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{MnCO}_{3(s)}$	$\Delta H_{298K} = -32,9 \text{ kJ/mol}$
$\text{BaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{BaCO}_{3(s)}$	$\Delta H_{298K} = -238 \text{ kJ/mol}$
$\text{FeO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{FeCO}_{3(s)}$	$\Delta H_{298K} = -11,64 \text{ kJ/mol}$
$\text{CaO}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CaCO}_{3(s)}$	$\Delta H_{298K} = -178,5 \text{ kJ/mol}$
$\text{ZnO} + 2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_{298K} = -81,3 \text{ kJ/mol}$
$\text{CuO} + 2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_{298K} = -142,6 \text{ kJ/mol}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightleftharpoons 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_{298K} = -253,6 \text{ kJ/mol}$
$\text{NiO} + 2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{NiCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_{298K} = -62,3 \text{ kJ/mol}$
$\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \rightleftharpoons \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\Delta H_{298K} = -122,4 \text{ kJ/mol}$
Outros	
$\text{NaHCO}_{3(s)} + \text{HCl}_{(g)} \rightleftharpoons \text{NaCl}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{CO}_{2(g)}$	$\Delta H_{298K} = -47,43 \text{ kJ/mol}$
$2\text{NaHCO}_{3(s)} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	$\Delta H_{298K} = 91,57 \text{ kJ/mol}$
$\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)} + 2\text{HCl}_{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NaCl}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{CO}_{2(g)}$	$\Delta H_{298K} = -186,4 \text{ kJ/mol}$

A composição de produtos comerciais à base de óxido de zinco e outros materiais pode variar de acordo com a aplicação desejada. A Tabela 13 apresenta dados da composição de

produtos oferecidos pelo fabricante *Clariant*, frequentemente mencionado em trabalhos experimentais.

Tabela 13 – Características de produtos comerciais à base de óxidos metálicos (Clariant).

Aplicação	Nome comercial	Características			Mencionado em
		Geometria		Composição	
Remoção de H ₂ S	ActiSorb G1	Cilindros extrudados de 4,5mm de diâmetro	de	CuO (1 a 2%) MoO ₃ (3 a 4%) e ZnO + Binder (balanço)	(Pan and Bukur, 2011)
	ActiSorb® S2	Cilindros extrudados de 4,5mm de diâmetro	de	90% ZnO, 10% Al ₂ O ₃	(Broer et al., 2015; Fischer et al., 2019)
	ActiSorb® S3	Cilindros extrudados de 4,5mm de diâmetro	de	90% ZnO, 10% Al ₂ O ₃	-
	ActiSorb® S6	Tabletes de 5x3 mm		CuO, ZnO (Proporções não informadas) + Al ₂ O ₃	(Broer et al., 2015)
	HyProGen 100	-		-	-
	ActiSorb® Cl 2	Esferas de 2 a 5mm		À base de alumina (proporções não informadas)	(Fischer et al., 2019)
Remoção de HCl	ActiSorb® Cl 5	Pellets extrudados de 2,5 por 4,8 mm		À base de ZnO (proporções não informadas)	-
	ActiSorb® Cl 6	Cilindros de 1,6 mm		À base de ZnO (proporções não informadas)	-

Os adsorventes *ActiSorb® S2 e S3*, feitos de óxido de zinco, são eficazes na remoção de contaminantes de enxofre (e.g. H₂S, COS) e mercaptanos presentes em misturas de gases de hidrocarbonetos. O primeiro é recomendado para operações com requerimento de altas velocidades espaciais e temperaturas elevadas, enquanto o segundo é indicado para aplicações com velocidades espaciais padrão e concentrações de enxofre de entrada relativamente altas.

Outro produto do mesmo fabricante, o *ActiSorb® S6*, por sua vez, é um adsorvente à base de óxido de zinco promovido com cobre, destinado à dessulfurização profunda de mistura de gases de hidrocarbonetos, sendo utilizado em geral antes de pré-reformadores. Este adsorvente pode ser posicionado ao fundo de reatores padrão de óxido de zinco para remover o sulfeto de hidrogênio restante, alcançando concentrações inferiores a 10 ppb. O *ActiSorb G1*, também é promovido com cobre, porém é utilizado para a purificação de gás natural com baixas concentrações de enxofre total, sendo único em sua capacidade de hidrosulfuração simultânea e absorção de H₂S.

Para a remoção de HCl, aplica-se o *ActiSorb® Cl 2*, que devido à sua alta capacidade de adsorção, previne a contaminação de catalisadores a jusante em unidades de reforma a vapor, tais como catalisadores de reforma a vapor e síntese de metanol. Além disso, protege unidades

e equipamentos a jusante contra incrustações, depósitos e corrosão, evitando assim desligamentos inesperados e substituições custosas na planta de hidrogênio. Além de sua eficiente remoção de HCl a longo prazo, o protetor de cloreto também contribui para a redução de emissões prejudiciais. Para unidades de reforma catalítica contínua (CCR) a jusante, o ActiSorb CI 2 é utilizado para remover HCl de correntes de gás rico em hidrogênio. Os adsorventes tipo ActiSorb® CI são indicados para a remoção de cloreto de hidrogênio e cloreto orgânico com alto desempenho, possuem força e estabilidade em aplicações como a remoção de HCl de correntes de hidrogênio ou a remoção de cloreto orgânico de correntes BTX em unidades de CCR; tratamento de efluentes de unidades de processo de desidrogenação; bem como purificação de alimentação para unidades de produção de hidrogênio (HPU) e unidades de purificação de hidrogênio (PSA). Exemplos e características dos consumíveis acima mencionados são apresentados na Figura 15.



Figura 15 – Exemplos de adsorventes Actisorb S2 (esquerda) Actisorb S6 (direita).

2.5.3.1 Modelagem do processo

A simulação da remoção de H₂S utilizando óxidos metálicos envolve o uso de um reator de equilíbrio, onde ocorre a reação entre os fluxos de gases carregados com H₂S e o óxido metálico. Neste processo, o gás contendo H₂S é introduzido no reator, onde reage com o óxido metálico, formando sulfeto metálico e água. Após a reação, os sólidos resultantes são separados, permitindo a avaliação da eficiência de remoção através da comparação das concentrações de H₂S nos gases de entrada e de saída.

Em algumas simulações, uma etapa adicional de recuperação do óxido metálico pode ser incluída (Figura 16). Esta recuperação é realizada mediante a exposição dos sulfetos metálicos formados a um fluxo de ar ou vapor, regenerando o óxido metálico original e liberando enxofre na forma de SO₂ ou H₂O. Este passo adicional não só aumenta a eficiência

do processo ao permitir o reuso do óxido metálico, mas também contribui para a sustentabilidade do método ao minimizar o desperdício de materiais e reduzir os custos operacionais.

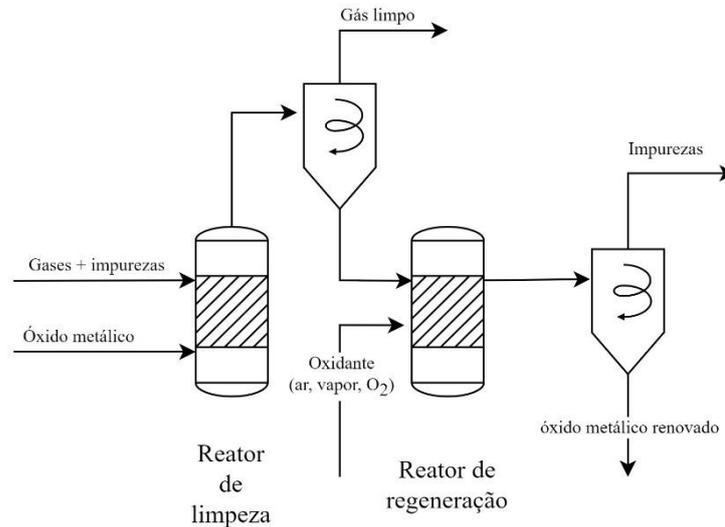


Figura 16 – Exemplo de processo de remoção de H₂S com óxidos metálicos, incluindo a etapa de recuperação.

As simulações de remoção de H₂S utilizando óxidos metálicos frequentemente são realizadas com fluxos contínuos, um cenário que difere consideravelmente das operações em batelada encontradas na vida real. Em um sistema de fluxo contínuo, a entrada e saída de reagentes e produtos ocorrem de maneira constante e uniforme, facilitando o controle e a manutenção das condições de reação, como temperatura e pressão. Este tipo de simulação é menos complexa de ser modelada em *Aspen Plus*, já que os parâmetros podem ser ajustados de maneira estável e contínua, permitindo uma análise mais direta da eficiência do processo, como observado em MUTABAZI; CHIDAMOIO, (2022).

2.5.4 Uso de lavadores à água para remoção de contaminantes

No experimento conduzido por BAL et al., (2019) , foi realizado um estudo experimental sobre a remoção simultânea do gás HCl e das cinzas em suspensão nos gases de combustão, usando um lavador Venturi autoaspirante (Figura 17). O efeito de parâmetros, como a velocidade do gás na garganta, a concentração de cinzas e HCl na entrada e a altura de coluna d'água, sobre a eficiência de remoção do gás HCl e das partículas de cinzas foi estudado.

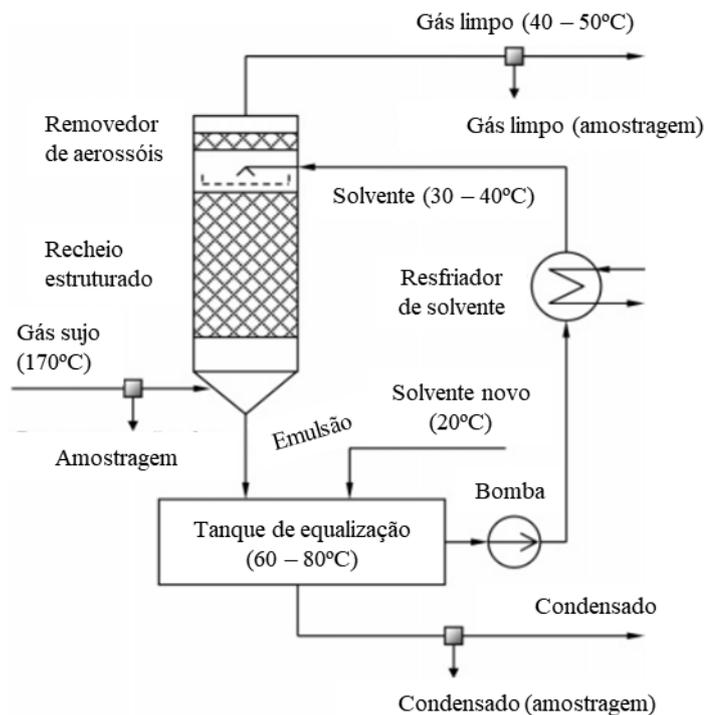


Figura 18 – Sistema de limpeza (Proll et al., 2005)

O objetivo geral foi de diminuir a concentração de NH_3 no gás limpo ajustando apropriadamente os parâmetros operacionais, sem etapas adicionais de limpeza de gás. Um modelo matemático de uma coluna contracorrente, que utiliza balanços de massa e energia, equilíbrio gás-líquido e dissociação de eletrólitos, foi apresentado. Um código de computador foi desenvolvido para estudar a sensibilidade da remoção de NH_3 em relação a certos parâmetros do processo. Os resultados estão de acordo com os dados medidos no lavador com carga de gás de $2000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ na planta de gaseificação de biomassa.

A utilização da água na remoção de impurezas dos gases, conforme descrito acima, revela-se potencialmente eficaz, porém é multifacetada. No caso do lavador Venturi, a remoção simultânea de HCl e partículas de cinzas dos gases de combustão, demonstra uma elevada eficiência com remoções máximas de 98,3% e 99,91%, respectivamente. No segundo caso, a condensação de água no processo de gaseificação de biomassa permite a absorção simultânea de NH_3 e CO_2 , além de facilitar a remoção de H_2S , reduzindo a necessidade de etapas adicionais de limpeza de gás. Em ambos os casos, a água não apenas serve como um meio de remoção de poluentes gasosos, mas também melhora a eficiência do processo ao ajustar adequadamente os parâmetros operacionais, destacando sua importância na purificação de gases industriais.

2.5.4.1 Modelagem do processo

A modelagem deste tipo de processo pode ser feita com blocos como Venturi Scrubber e RadFrac. Pacotes de propriedades como ELECNRTL podem ser mais adequados para sistemas com eletrólitos, como os que envolvem a absorção de NH_3 , H_2S e CO_2 na água, permitindo uma modelagem precisa das interações químicas e dos equilíbrios de fase envolvidos. O bloco Venturi Scrubber pode ser usado para simular a remoção eficiente de HCl e partículas de cinzas volantes dos gases de combustão, aproveitando as capacidades do software para ajustar parâmetros operacionais e prever a eficiência de remoção sob diferentes condições. Além disso, o bloco RadFrac no Aspen Plus é utilizado para modelar colunas de absorção contracorrente, como as utilizadas para a absorção simultânea de NH_3 e CO_2 na água condensada, como visto em ZHANG, Zhihai et al., (2024) (Figura 19).

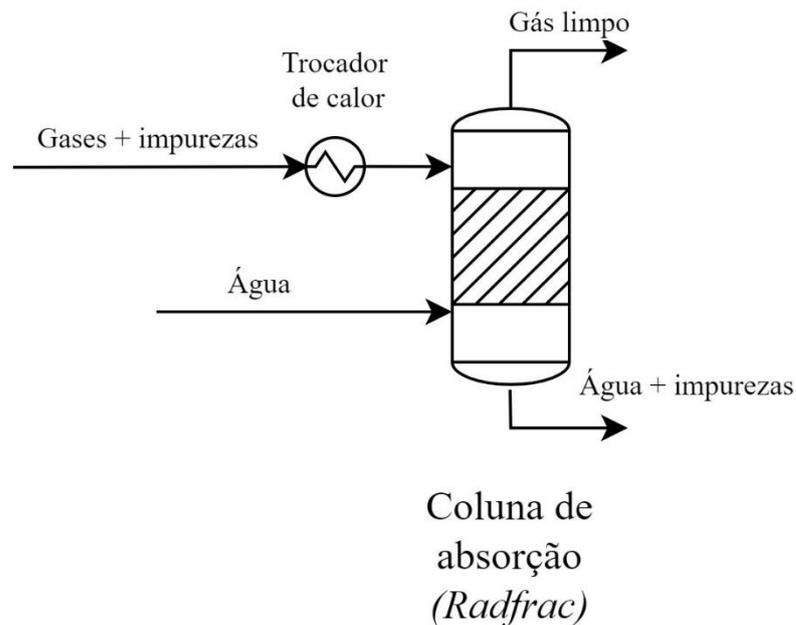


Figura 19 – Sistema de limpeza de gases com o uso de água adaptado de (Zhang et al., 2024).

3 METODOLOGIA

3.1 Resumo metodológico e primeiros passos

Os métodos aqui apresentados descrevem as etapas do trabalho realizado e o fluxograma da metodologia é apresentado na Figura 20. A determinação das principais impurezas encontradas nos gases oriundos da gaseificação da biomassa é o primeiro passo para a definição dos processos de limpeza. Uma vez que são conhecidas as concentrações de impurezas esperadas, definem-se os processos mais indicados para a remoção de cada uma delas, com base nas informações levantadas durante o processo de revisão bibliográfica, a fim de cumprir com os requisitos de qualidade do gás para a SFT. De modo a complementar tudo isso, realiza-se uma avaliação dos sistemas de limpeza empregados em processos G-FT integrados. A partir disso, propõe-se o *retrofitting* e adequação de equipamentos de limpeza existentes e o *design* de equipamentos novos para atender às necessidades deste trabalho. Por fim apresenta-se quais técnicas serão utilizadas para caracterização dos gases gerados, bem como das impurezas contidas nestes.

Durante a revisão bibliográfica apresentada neste trabalho houve a coleta de informações específicas sobre as impurezas da gaseificação de biomassa. Ao se considerar as impurezas com maior impacto no processo G-FT, é possível inferir que os particulados, alcatrões, NH_3 , H_2S , HCl , K e Na devem ser removidos dos gases brutos. Outras impurezas existirão, em concentrações baixas ou mesmo como resíduos que podem ter seu processo de remoção realizado por filtros de segurança (*safebeds*) afim de se atingir a qualidade de gás desejada para a SFT (Herald Boerrigter et al., 2004).

Dados sobre a composição dos gases brutos relacionados às impurezas de maior relevância foram coletados e seus valores de concentração foram convertidos para mg/Nm^3 . Ao mesmo tempo em que os gaseificadores de leito fluidizado são considerados mais viáveis para instalações de grande porte (aplicações comerciais), estes produzem uma concentração maior da maioria das impurezas aqui estudadas (Asadullah, 2014; Claude et al., 2016; E4Tech, 2009). Por esta razão e para atender as necessidades do presente trabalho, os dados coletados são em sua maioria provenientes de experimentos sobre gaseificação de biomassa em gaseificadores de leito fluidizado. Além disso, conforme comentado durante a revisão bibliográfica, a concentração de uma determinada impureza nos gases brutos é uma questão multifatorial. Para observar minimamente este comportamento da influência de alguns parâmetros e obter valores representativos de concentração de impurezas, os dados coletados foram organizados em

processos de gaseificação que utilizassem ar e vapor como agentes gaseificantes, bem como reatores com leitos inertes ou ativos. Os dados coletados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e são apresentados na seção de resultados deste trabalho.

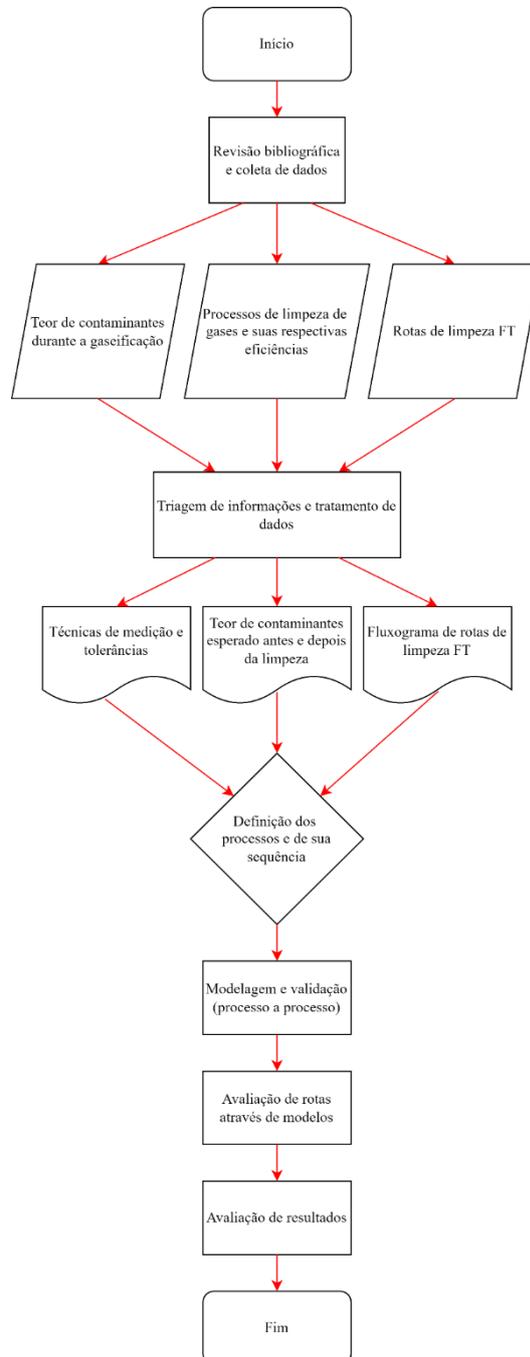


Figura 20 – Fluxograma da metodologia adotada para este trabalho.

3.1.1 Projeto dos equipamentos para a limpeza de gases

O sistema de limpeza a ser desenvolvido neste trabalho será constituído por equipamentos pré-existentes que serão adaptados para a sua nova função: o estudo da remoção de impurezas visando a SFT. O mesmo deve ser integrado a um gaseificador de leito fluidizado borbulhante (GLFB) que possui suas principais características reportadas na Tabela 14, a seguir.

Tabela 14 - Tabela resumo da condição nominal de operação e dimensões do GLFB.

Condição de operação	Valores nominais de operação (Nascimento, 2020)
Vazão de biomassa	10 kg/h b.s.
Potência térmica estimada	31,61 kW _t
Razão de equivalência	0,30
Pressão de operação	1 atm
Temperatura	825,46
Vazão de ar	11,48 Nm ³ /h
Vazão de vapor	7,46 Nm ³ /h
Relação vapor/biomassa	0,6
Vazão de gás produzido	37,43 Nm ³ /h

As informações do gaseificador somadas às informações da revisão bibliográfica realizada neste trabalho e das características de cada equipamento auxiliam na estimativa de eficiências de remoção de impurezas esperadas em cada um destes. Algumas considerações a respeito de cada equipamento são apresentadas nos tópicos seguintes.

3.2 Modelagem do ciclone

O ciclone utilizado neste sistema de limpeza encontra-se atualmente construído (Figura 21). Suas medidas estão descritas na Tabela 15. Uma avaliação preliminar do funcionamento deste ciclone foi feita utilizando-se a metodologia *Leith e Licht* (Lora, 2002).



Figura 21 – Ciclone atualmente integrado ao gaseificador de leito fluidizado.

Tabela 15 – Características do ciclone a ser utilizado. Dimensões coletadas de NEVES, (2019).

Medida	Valor (cm)	Medida	Valor (cm)
Diâmetro do ciclone	12,29	Altura do ciclone (cilindro)	17,21
Diâmetro do duto de saída	4,92	Diâmetro da saída de pó	4,92
Altura bocal	5,41	Comprimento saída	6,14
Largura bocal	2,58	Diâmetro tubulação	4,22
Altura total do ciclone	47,93	-	-

A rotina de cálculo em *MS Excel* é apresentada em forma de tabela no **Apêndice I**. A metodologia para o cálculo é apresentada a seguir. A eficiência do ciclone é obtida através da Equação 12 (eficiência por frações), onde o termo M (Equação 13) reúne parâmetros de inércia e de configuração do ciclone, sendo K (Equação 14) obtido através de dados presentes no **Apêndice II**, ρ_p é a densidade das partículas e μ_g é a viscosidade cinemática dos gases que entram no ciclone. N é definido pela Equação 15, sendo n (Equação 16) o parâmetro de definição da velocidade tangencial do gás no interior do ciclone em relação à posição radial definindo, portanto, a força centrífuga e a eficiência de separação. Considerou um ciclone de alta eficiência tipo *Swift*. Uma faixa de velocidade de entrada foi estimada através da vazão de ar que entra no gaseificador (12 e 20 m/s).

$$E_{fi} = 1 - e^{(-Md_p^N)} \quad (12)$$

$$M = 2 \left[\frac{KQ \rho_p (n+1)}{D^3 18\mu_g} \right]^{\frac{N}{2}} \quad (13)$$

$$K = \frac{8K_c}{K_a^2 K_b^2} \text{ parâmetro de configuração do ciclone} \quad (14)$$

$$N = \frac{1}{n+1} \quad (15)$$

$$n = 1 - [1 - 0,67(D)^{0,14}] \left(\frac{T}{283} \right)^{0,3} \quad (16)$$

Algumas informações complementares são necessárias para que se possa estimar uma faixa de eficiência para este ciclone, durante processos de gaseificação. Para isso, foi necessário realizar a coleta de dados da literatura e do próprio ciclone. YAO, Zhiyi et al. (2018), estudaram as emissões de partículas durante a gaseificação e pirólise de biomassa, a partir desta informação elaborou-se distribuição de partículas em termos de contagem (*PNC*) de acordo

com o diâmetro de corte de cada grupo, conforme descrito na Tabela 16. É possível notar que partículas de 0,5 a 1,0 μm compõem 50% da distribuição.

Tabela 16 – Distribuição de partículas durante a gaseificação de biomassa^{††} (Yao et al., 2018).

Diâmetro de partícula (μm)	Fração PNC (%)
0.25 a 0.5	30,55
0.5 a 1.0	50
1.0 a 2.5	17,59
2.5 a 32	1,85
<i>Total</i>	<i>100</i>

Outro parâmetro muito importante é a massa específica das partículas. FENG; LI, 2021, investigou a emissão de cinzas volantes de processos de combustão de carvão, classificando-as de acordo com sua massa específica, chegando à conclusão que para mais de 70% das partículas a variação da massa específica ocorre na faixa de 1 a 2,5 g/cm^3 (1000 a 2500 kg/m^3).

Os mesmos parâmetros aqui apresentados (geometria do ciclone, massa específica e distribuição de partículas, etc.) foram posteriormente inseridos no software *Aspen Plus* para a modelagem de um ciclone tipo *Swift* de alta eficiência, conforme a metodologia *Leith e Licht*.

3.3 Modelagem do lavador à óleo (*Aspen Plus*)

3.3.1 Simulação e validação

A abordagem preliminar de remoção de alcatrão é feita em duas etapas (Figura 22). A primeira consiste em modelar o processo conforme descrito por Bhoi et al., (2015a), validado inicialmente utilizando óleo de soja como fluido de lavagem (mais detalhes da coluna podem ser obtidos neste trabalho). Uma vez identificada a condição que fornece o menor desvio dos dados experimentais e estabelecida como padrão, fluidos de lavagem em potencial são testados computacionalmente para comparar suas eficiências na remoção de alcatrão. Além disso, a influência dos compostos que constituem esses óleos, sendo estes o ácido oleico, ácido linoleico, ácido esteárico e ácido palmítico, também são investigados para complementar a discussão neste trabalho. Na segunda etapa, o mesmo modelo e os fluidos de lavagem selecionados são usados alterando-se a mistura de ar e alcatrão para uma mistura de gases de um processo de gaseificação. Uma avaliação preliminar da recuperação de óleo (Figura 23) foi conduzida utilizando uma única condição operacional e é discutida brevemente na seção final

^{††} Dados extraídos de resultados gráficos reportados para a gaseificação com ar a 700°C.

dos resultados. Informações mais detalhadas sobre a configuração e execução das simulações são apresentadas na Tabela 17 e Tabela 18.

Tabela 17 –Detalhes dos arranjos de simulação.

Nome do bloco/fluxo	Descrição	Observações
Configuração do primeiro passo		
Heater	Trocador de calor	350 °C; 1.0016 atm
Mixer	Misturador	1.0016 atm
H ₂ OBath	Trocador de calor	Temperatura do óleo;1.0016 atm
Oilscrub	Coluna Radfrac	Rate-based; 10 estágios; sem condensador e refeedor. Recheado com anéis Raschig de 6-mm.
Air	Entrada de material	21% O ₂ ; 79%N ₂
Hotair	Saída do heater	-
Oil	Entrada de material	Composição de ácido graxo de acordo com a fonte de óleo
Tar	Entrada de material	50% benzeno 30% tolueno, 20% etilbenzeno
Mixgas	Saída do misturador	Ar+Alcatrões
Rawgas	Saída do H ₂ OBath	-
Cleangas	Saída do Oilscrub	-
Taroil	Saída do Oilscrub	-
Configuração do segundo passo		
H ₂ OBath	Trocador de calor	Temperatura do óleo;1.0016 atm
Oilscrub	Coluna Radfrac	Rate-based; 10 estágios; sem condensador e refeedor. Recheado com anéis Raschig de 6-mm.
Mixgas	Mistura de gases	H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , H ₂ O, N ₂ , benzeno, tolueno, xileno, estireno, naftaleno, 2-metilnaftaleno, 1-metilnaftaleno, difenantreno, fluoreno, fenantreno e antraceno.
Oil	Entrada de material	Composição de ácido graxo de acordo com a fonte de óleo
Rawgas	Saída do H ₂ OBath	-
Cleangas	Saída do Oilscrub	-
Taroil	Saída do Oilscrub	-
Configuração do segundo passo com recuperação do óleo*		
Stripper	Coluna Radfrac	2 estágios, 1 atm.
Air	Entrada de material	25°C, 1 atm, 115 l/min

*Caso especial para a avaliação da recuperação do óleo.

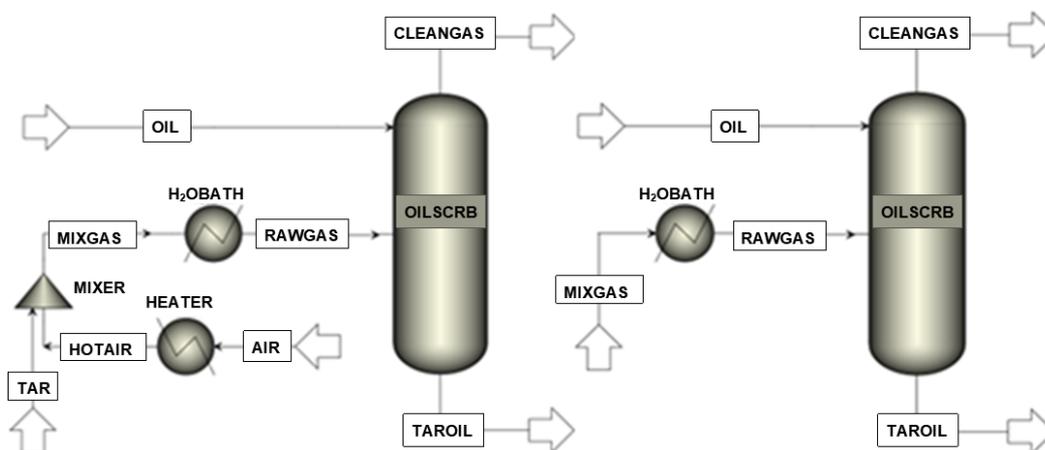


Figura 22 – Modelo ar+alcatrão (esquerda), modelo mistura de gases (direita).

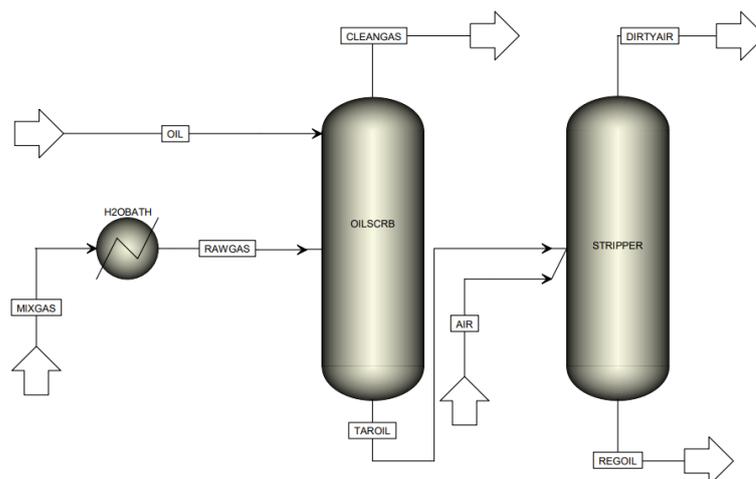


Figura 23 – Modelo do lavador com *air stripper*.

Tabela 18 – Informações sobre as simulações realizadas neste trabalho.

Sequências	Altura do leito	Fluxo de óleo	Temperatura do óleo	Composição do gás
1° - Rodada de validação de óleo de soja	0,5, 0,8 e 1,1m	53, 63 e 73ml/min	30, 40 e 50°C	Ar + benzeno (50%), tolueno (30%) e etilbenzeno (20%)
2° - Rodada de comparação de fluidos de lavagem	0,8m	73ml/min	20, 30, 50, 80, 120, 170 e 230°C	Ar, + benzeno (50%), tolueno (30%) e etilbenzeno (20%)
3° - Rodada de comparação de fluidos de lavagem	0,8m	73ml/min	20, 30, 50, 80, 120, 170 e 230°C	H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , H ₂ O e N ₂ , benzeno, tolueno, xileno, estireno, naftaleno, 2-metilnaftaleno, 1-metilnaftaleno, difenantreno, fluoreno, fenantreno e antraceno.

A composição dos fluidos de lavagem foi idêntica àquela referenciada na Figura 12, porém foi normalizada, considerando apenas os principais ácidos graxos (ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico e ácido linolênico). Esses componentes principais também foram testados individualmente, como mencionado anteriormente. A simulação utilizou a equação de estado de Peng-Robinson (EOS) e o modelo de coeficiente de atividade não aleatório de dois líquidos (NRTL), seguindo a abordagem adotada em trabalhos semelhantes, para estimar os coeficientes de fugacidade na fase vapor e os coeficientes de atividade no líquido. fase (Almoslh et al., 2020; Bhoi et al., 2015b). O Peng-Robinson EOS, um modelo amplamente aceito para cálculos termodinâmicos e volumétricos (Lopez-Echeverry et al., 2017). Enquanto isso, o modelo de coeficiente de atividade NRTL considerou as

interações dos componentes em misturas líquidas, incorporando parâmetros dependentes da temperatura para prever desvios do comportamento ideal (AL-MALAH, 2017). Ao empregar esses modelos, o artigo alcançou previsões abrangentes de equilíbrio de fases e propriedades termodinâmicas, oferecendo informações valiosas sobre o sistema estudado.

3.3.2 Características da mistura de gases

Durante as duas rodadas iniciais de simulações, a proporção entre alcatrão e ar foi tomada dos resultados da investigação experimental conduzida por Bhoi, Prakash, (2014), e posteriormente implementado no presente estudo, conforme representado na Tabela 17. A mistura de gases projetada para a abordagem da terceira rodada teve como objetivo representar uma composição típica de gases em um gaseificador de biomassa.

A definição da mistura foi realizada em duas etapas. O primeiro passo envolveu a previsão dos produtos de gaseificação resultantes da gaseificação do eucalipto (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , H_2O e N_2) por uma rotina de gaseificação baseada em equilíbrio, otimizada para maximizar a geração de H_2 . O modelo de equilíbrio químico estequiométrico utilizado baseia-se na inclusão prévia das espécies participantes da reação. No entanto, apenas equilibrar a estequiometria dos elementos participantes não é suficiente para resolver as incógnitas no equilíbrio químico. Portanto, são somadas as constantes de equilíbrio químico resultantes da minimização da energia livre de Gibbs no estado termodinâmico especificado. Essas equações são resolvidas usando métodos numéricos. E por fim, foi utilizado um algoritmo para otimizar o ponto de operação que maximiza a produção de hidrogênio

A segunda etapa envolveu adicionar a esta mistura de gases uma composição diversificada de espécies de alcatrão extraídas de Evans e Milne, 1998. A composição foi ajustada para ter sua concentração baseada em um valor máximo relatado na literatura (de Oliveira et al., 2023). Detalhes da caracterização da biomassa e mistura de gases são apresentados na Tabela 19.

Tabela 19– Caracterização do eucalipto e da mistura de gases utilizada como dados de entrada.

Eucalipto Caracterização		Mistura de Gás	
Análise final			
Composto	Fração de massa (%)	Composto	Fração de massa (%)
C	47,14±0,11	H ₂	1,606352 ^a
H	6,12±0,29	CO	21,77794 ^a
N	0,180±0,03	CO ₂	19,67858 ^a
S	2,97±0,23	CH ₄	0,742976 ^a
O	43,06±0,55	H ₂ O	5,721548 ^a
Análise aproximada			
Composto	Fração de massa	Composto	Fração de massa (%)
Umidade	11,08±0,26	Benzeno	0,026009 ^b
Voláteis	73,43±0,19	Tolueno	0,007194 ^b
Carbono fixo	15,01±0,29	Xileno	0,000531 ^b
Cinzas	0,47±0,18	Estireno	0,00332 ^b
-	-	Fenol	0,003044 ^b
-	-	Naftaleno	0,009961 ^b
-	-	2-metilnaftaleno	0,000885 ^b
-	-	1-metilnaftaleno	0,001107 ^b
-	-	Bifenil	0,000277 ^b
-	-	Fluoreno	0,001273 ^b
-	-	Fenantreno	0,001771 ^b
-	-	Antraceno	0,000996 ^b
-	-	TOTAL	100

^aEstimado a partir do modelo baseado em equilíbrio.^bExtraído de (Evans and Milne, 1998) e ajustado.

3.3.3 Adequações para a escala piloto

Tabela 20 – Casos adicionais da torre de absorção de alcatrões

[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]

No **Apêndice III** e **Apêndice IV** são apresentados os projetos conceituais dos dois casos mencionados na Tabela 20. Ressalta-se que o comportamento geral é o mesmo em ambos os casos, por isso os resultados a serem apresentados serão discutidos levando-se em consideração o caso base, onde a variação de diversos parâmetros foi investigada.

**INDISPONÍVEL
NESTA VERSÃO**

Figura 24 – Projeto preliminar (esquerda) e definitivo (direita) do lavador de óleo.

3.4 Modelagem do reator de leito fixo

O reator proposto para a remoção de H_2S , encontra-se construído, entretanto necessita de reforma para que possa operar com óxido de zinco (Figura 25). Além disso, suas características (Tabela 21) devem ser testadas para que modificações sejam feitas caso seja necessário.

Tabela 21 – Características do reator de leito fixo

Características do reator	
Diâmetro	214 mm
Altura	500 mm
Volume útil	0.014 m ³
Potência aquecimento	9kW

Durante a revisão bibliográfica foi apresentado o princípio da remoção de H_2S e HCl através de óxidos, bem como a sua recuperação, portanto neste tópico de metodologia trata-se de forma objetiva a escolha do recheio. Como recheio do leito, foi escolhido o óxido de zinco. Uma vez que o reator pode ser configurado de modo a comportar mais de um material de enchimento, isso o torna capaz de remover outras impurezas (e.g. HCl). Além disso um reator idêntico pode ser vir a ser confeccionado para ser usado como leito catalítico.

$$\bar{P} = \frac{P_1 + P_2}{2} \quad (17)$$

$$\bar{\rho}_f = \frac{MM_{ar}\bar{P}}{RT} \quad (18)$$

Onde:

MM_{ar} = massa molecular do ar

R = constante universal dos gases perfeitos

T = temperatura

O fluxo de ar G e o número de Reynolds superficial Re_{sup} são calculados a partir das Equações 19 e 20.

$$G = \bar{\rho}_f \bar{v} = \frac{\dot{m}}{A} \quad (19)$$

Onde:

\dot{m} = vazão mássica de ar

A = área

$$Re_{sup} = \frac{D_p G}{(1-\varepsilon)\mu} \quad (20)$$

Onde:

D_p = diâmetro da partícula

G = fluxo de ar

ε = porosidade do leito

μ = viscosidade dinâmica

Por fim, o cálculo da perda de carga é de carácter iterativo, feito utilizando-se a equação de *Ergun* (Equação 21). O cálculo inicia-se com a estimativa de uma queda de pressão (ΔP), com a qual se calcula a pressão na saída do leito, que é desconhecida (P_2), a pressão média (\bar{P}), a massa específica média ($\bar{\rho}_f$) e por fim o de ΔP *Ergun* até que os respectivos valores estimado e calculado sejam iguais. Detalhes dos valores, unidades e informações adicionais do cálculo realizado encontram-se no **Apêndice V**.

$$\frac{\Delta P \bar{\rho}_f D_p}{(G)^2 L} \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)} = \frac{150}{Re_{sup}} + 1,75 \quad (21)$$

Onde:

ΔP = perda de carga

$\bar{\rho}_f$ =massa específica média (Equação 18)

G =vazão de ar (Equação 19)

D_p =diâmetro da partícula

ε =porosidade do leito

L =comprimento do leito

Re_{sup} =número de Reynolds superficial (Equação 20)

Outra análise realizada para o reator em questão levou em consideração o aquecimento e manutenção de temperatura do mesmo. A seguir é apresentado um exemplo da rotina de cálculos elaborada para este fim. Mais detalhes podem ser consultados no **Apêndice VI**.

```
Conductividade térmica do ar W/m°C) {0,02662@450°C: 0,05298; @ 500°C: 0,05572}
k_1=0,02953
{Viscosidade cinemática m²/s²} { @ 500°C:7,806*10^-5}
v=2,097*10^-5
{Número de Prandl} {0,7255, 0,6965, 0,6986}
Pr=0,7154
{Temperatura do ambiente K}
Tinf=25+273,15
{Temperatura do filme K}
Tf=(Tse+Tinf)/2
{Beta}
B=1/Tf
{Diâmetro m}
D=0,214
{Raileigh}
Ra=((9,81*B*(Tse-Tinf)*(D+2*t)^3)/(v^2))*Pr
{Nusselt}
Nu=(0,6+((0,387*Ra^(1/6))/(1+(0,559/Pr)^(9/16)))^(8/27))^2
{h de convecção}
h=(k_1/D+2*t)*Nu
{Calor gerado W}
Q=11678,9
Qp=(1-0,8)*Q
{Temperatura do céu K}
Tc=40+273,15
{Temperatura interna K}
Tint=1000+273,15
{Conductividade MANTA DE FIBRA CERÂMICA BL1200 @1000°C}
k_2=0,179
{Comprimento do reator}
L=0,5
{emissividade do material: INOX}
e=0,15
{Área superficial m²}
As=pi*(D+2*t)*L
{Calor W}
Qp=h*As*(Tse-Tinf)+((e*As*sigma#)*((Tse^4)-(Tc^4)))
{Calor W}
Qp=(2*pi*k_2*L*((Tint)-(Tse)))/((ln((D+2*t)/D)))
{
```

Onde:

$$\beta = \frac{1}{T_f} \quad (22)$$

$$Ra = \frac{g\beta(T_s - T_\infty)L_c^3}{\nu^2} Pr \quad (23)$$

$$Nu = \left\{ 0,6 + \frac{0,387Ra^{\frac{1}{4}}}{\left[1 + \left(\frac{0,559}{Pr}\right)^{\frac{9}{16}}\right]^{\frac{8}{27}}}\right\}^2 \quad (24)$$

A modelagem do processo em *Aspen Plus* começou pelo levantamento de dados de composição de gases apresentada na Tabela 23, onde a carga de H₂S no gás pobre variou de 9,5 a 17 ppmv.

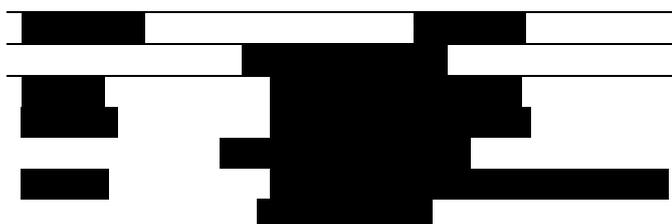
Tabela 23– Composição dos gases utilizados para a simulação e validação (Zuber et al., 2015).

Fração Volumétrica	Gaseificador		Dessulfurizador	
	Base seca	Base úmida	Base seca	Base úmida
N ₂	24,1	13,7	24,6	13,7
CO ₂	17,5	10,0	16,8	9,4
CO	15,3	8,7	16,0	9,0
CH ₄	6,9	3,9	6,7	3,8
H ₂	36,2	20,6	35,9	20,1
H ₂ O	-	43,1	-	44,0

**INDISPONÍVEL
NESTA VERSÃO**

Figura 26 – Modelo do reator de leito fixo sem a recuperação do óxido de zinco.

Tabela 24– Descrição dos blocos e fluxos utilizados na modelagem do reator de leito fixo.



FE

3.5 Modelagem do lavador à água e leito de segurança



Figura 27 – Lavadores à água: Venturi (à esquerda) + torre de nebulização (à direita).

Tabela 25– Composição dos gases e suas impurezas (Restrepo, 2013).

Composição do gás		
Parâmetro	Unidade	Valor
CO		18,99
H ₂		16,10
CH ₄	% vol	1,57
CO ₂		12,25
N ₂		35,09
H ₂ O		16,07
PCI	MJ/Nm ³ o	4,71
Impurezas		
Parâmetro	Unidade	Valor
Alcatrão		321,48
Partículas	mg/Nm ³	178,46
H ₂ S		37,79
HCl		318,92

Tabela 26– Condições experimentais reportadas por RESTREPO, 2013, e reproduzidas na simulação.

Condição	Fluxo total (l/min)	Fluxo Venturi (l/min)	Fluxo torre (l/min)	Temp. Reator carvão (°C)	Temp. Filtro de vela (°C)
A1	8	4,0	4,0	25	300
A2	7,5	4,5	3,0	25	300
A3	7	4,0	3,0	25	300
A4	7,5	4,5	3,0	100	300
A5	7	4,0	3,0	25	350
A6	7,5	4,5	3,0	100	350
A7	8	4,0	4,0	100	350
A8	8,5	4,5	4,0	100	350
A9	8,5	4,5	4,0	25	300
A10	8,5	4,5	4,0	100	300
A11	8,5	4,5	4,0	25	350
A12	8	4,0	4,0	25	350
A13	7,5	4,5	3,0	25	350
A14	8	4,0	4,0	100	300
A15	7	4,0	3,0	100	300
A16	7	4,0	3,0	100	350

**INDISPONÍVEL
NESTA VERSÃO**

Figura 28 – Modelo do sistema de limpeza de gases baseado em (Restrepo et al., 2021).

Tabela 27– Descrição de blocos e fluxos utilizados na modelagem do conjunto de limpeza de gases de (Restrepo, 2013).

--	--	--



Figura 29 – Reator a ser utilizado como filtro de segurança.

Tabela 28 – Características do filtro de segurança.

Características do reator	
Diâmetro	214 mm
Altura	500 mm
Volume útil	0.014 m ³
Estágios	Até 4

B

Figura 30 – Rota 1A (acima) e rota1B (abaixo).

A

**INDISPONÍVEL
NESTA VERSÃO**

B

Figura 31 – Rota 2 A (acima) e rota2B (abaixo).

A

**INDISPONÍVEL
NESTA VERSÃO**

Figura 32 – Rota 3 A (acima) e rota3B (abaixo).

As características das três rotas são apresentadas em detalhes na Tabela 30.

Tabela 30– Descrição de blocos e fluxos utilizados na modelagem das rotas de limpeza de gases.

[REDACTED]

[REDACTED]

4 RESULTADOS

4.1 CARACTERÍSTICAS DOS GASES, IMPUREZAS E LIMITES PARA A SFT

4.1.1 Gases de diluição e limite de impurezas

Os resultados apresentados neste tópico são oriundos de dados que se encontravam dispersos em diferentes publicações e que foram reunidos de modo a complementar a discussão do presente trabalho. A Tabela 31 reúne exemplos de concentração de CO₂, N₂, CH₄ e H₂O em diferentes tipos de gaseificadores e agentes gaseificantes, bem como as restrições da STF relacionadas a eles. Para cada uma destas espécies há uma recomendação diferente.

Tabela 31 – Gases de diluição da gaseificação de biomassa e seus impactos durante a SFT.

Comp.	Tipo de gaseificador	Matéria-prima	Agente gaseificante	Concentração (%v)	Restrições para SFT
CO ₂	GLFC	madeira	ar	16 ^a	<10% (Leibold et al., 2008) <5% (E4Tech, 2009) se CO ₂ /(CO+CO ₂) >50%, o CO ₂ pode afetar a seletividade de produtos da SFT (Yao et al., 2010)
	GLFB	casca de amêndoas	ar+O ₂	17-25 ^b	
	GLFB	casca de amêndoas	vapor+O ₂	22-27 ^b	
	<i>Downdraft</i>	eucalipto	ar+CO ₂ +O ₂	18.6 ^c	
	<i>Downdraft</i>	casca de coco	CO ₂ +O ₂	15.8-30.7 ^d	
N ₂	GLFC	madeira	ar	42% (Boerrigter et al., 2002; Horal Boerrigter et al., 2004) ^a	Inerte para SFT. (E4Tech, 2009) Maiores concentrações implicam em adequação no projeto de equipamentos e aumento de custos operacionais.
	GLFB	casca de amêndoas	ar+O ₂	30-45 ^b	
	GLFB	casca de amêndoas	vapor+O ₂	2-5 (Barisano et al., 2016) ^b	
	<i>Downdraft</i>	eucalipto	ar+CO ₂ +O ₂	1.8 ^c	
CH ₄	GLFC	madeira	ar	5.5 ^a	<2% inerte (E4Tech, 2009)
	GLFB	casca de amêndoas	ar+O ₂	6-9 ^b	
	GLFB	casca de amêndoas	vapor+O ₂	9-11 ^b	
	<i>Downdraft</i>	eucalipto	ar	1.2-1.8 ^e	
	<i>Downdraft</i>	eucalipto	ar+vapor	1.3-1.8 ^e	
	<i>Downdraft</i>	eucalipto	O ₂ +vapor	3.2-5.4 ^e	
H ₂ O	<i>Downdraft</i>	eucalipto	ar+CO ₂ +O ₂	18.6 ^c	Baixos impactos (oxidação e inibição de catalisadores de ferro) (E4Tech, 2009)
	<i>Downdraft</i>	casca de coco	CO ₂ -O ₂	1.4-2.0 ^d	
	CFB	madeira	ar	13 ^a	
	BFB	casca de amêndoas	vapor+O ₂	40-50 ^b	

^a (Boerrigter et al., 2002; Horal Boerrigter et al., 2004); ^b (Barisano et al., 2016); ^c (Hanaoka et al., 2012); ^d (Prabowo et al., 2015); ^e (de Sales et al., 2017);

Todos os valores reportados estão em base seca, exceto H₂O.

Grandes quantidades de CO₂ por exemplo, podem afetar a seletividade de produtos da SFT. Já para o N₂, por mais que não existam restrições desta espécie na SFT, uma grande concentração da mesma pode levar a um aumento nos custos operacionais pois se aumenta o volume de gás inerte. A escolha da biomassa, tecnologia de gaseificação, agente gaseificante pode influenciar significativamente no aumento ou redução dos gases de diluição. Por exemplo, é possível observar que a gaseificação com vapor + O₂ ao mesmo tempo que reduz a concentração de N₂, aumenta a concentração de CO₂, CH₄ e H₂O. A presença de água pode inibir a ação de catalisadores da SFT e o metano é o composto que deve ser mantido a concentrações menores que os demais (<2%).

A Tabela 32 resume dados relevantes sobre as impurezas, os limites de concentração das mesmas tolerados durante a síntese Fischer-Tropsch, bem como técnicas de medição e remoção aplicadas para cada uma destas. As tolerâncias de impurezas na SFT estabelecem os requerimentos do processo e servem como metas para as rotas de limpeza propostas neste trabalho. Como visto durante a revisão bibliográfica, os limites são estabelecidos para evitar a degradação de equipamentos, catalisadores e de rendimento do processo. São essas especificações que orientam o desenvolvimento de etapas de limpeza de gases que asseguram a remoção adequada de contaminantes críticos, sendo metas cruciais para garantir a viabilidade do processo e o cumprimento dos padrões de qualidade. Este trabalho busca, portanto, alcançar essas tolerâncias por meio das rotas de limpeza propostas.

Por outro lado, o domínio das técnicas de medição de contaminantes é igualmente crucial para validar modelos de processos de limpeza de gases em softwares como o *Aspen Plus*, pois permite comparar resultados experimentais com dados simulados e ajustar os parâmetros do modelo para que representem as condições de operação mais próximas da realidade. As medições das impurezas dos gases possibilitam avaliar a eficiência dos processos de limpeza isoladamente, auxiliando posteriormente na previsão do desempenho destes de forma conjunta.

Tabela 32 - Impurezas, requerimentos de síntese e técnicas de medição e remoção (Asadullah, 2014; Hofbauer and Ripfel-nitsche, 2007; Hu et al., 2012; IEA, 2018; Turn et al., 2001; Waandich and Müller, 2014).

Impureza	Requerimentos Fischer-Tropsch	Técnicas de medição/normas	Técnicas de remoção
Particulados	Preferencialmente 100% de remoção	Contagem de partículas Classificação de partículas Ambos os métodos combinados	Filtros ciclônicos Filtros de areia Filtros de manga/vela Lavadores Precipitadores eletrostáticos
Alcatrões e outros compostos orgânicos	<1ppmV	Métodos offline • CEN/TS 15439 Métodos online • FID; FTIR • GC-FID; GC/MS • IMR-MS • Fluorescência a Laser / LED • Espectroscopia de massa • MBMS • PID • TOF-MS • Absorção UV	Craqueamento térmico • Injeção de oxigênio • Leito de dolomita Craqueamento catalítico • Catalisadores a base de níquel (400°C-900°C) Remoção física • OLGA
Compostos Nitrogenados	<1ppmV (NH ₃ + HCN)	FTIR OF-CEAS UV Análise química a úmido GC-NCD; GC-MS HPLC SPA Coluna de Petersen	Lavadores Carvão ativado Catalisadores
Compostos de Enxofre	<1ppmV (H ₂ S + COS+ CS ₂ + S orgânico)	Cromatografia gasosa • GC-TCD • GC-SCD • GC-FPD Espectroscopia UV Iodometria • Método EPA 11 DIN 51855-4	Processos úmidos/ de absorção • MEA/DEA; MDEA • Hidróxidos/Carbonatos alcalinos • <i>Rectisol</i> ; <i>Amisol</i> ; <i>Sulfinol</i> • Processos oxidativos/ seletividade Processos a seco/ de adsorção • Óxidos metálicos (ZnO, MnO, Cu ₂ O, Cu, Fe ₃ O ₄ , etc.) Zeólitas / Carvões ativados
HCl + HBr+ HF	<10ppbV	Análise química a úmido Espectroscopia laser de absorção TDLAS	Processos de absorção • Sorbentes baseados em cálcio (Ca(OH) ₂ , CaCO ₃ , CaO) Sorbentes baseados em sódio (Na ₂ CO ₃ *10H ₂ O, Na ₂ CO ₃ , NaHCO ₃)

4.1.2 Levantamento da concentração de impurezas nos gases

Neste tópico são apresentados os resultados da coleta de dados realizada durante a revisão bibliográfica, apresentados na Tabela 33 até a Tabela 38, com suas respectivas referências. Conforme mencionado na metodologia, estes dados foram utilizados para conduzir uma análise estatística que tem seus resultados apresentados da Figura 33 à Figura 38. Informações adicionais são apresentadas do **Apêndice VII** ao **Apêndice XII**.

A Figura 33 apresenta as concentrações observadas para partículas e alcatrões. Para as partículas as concentrações mais elevadas foram observadas quando o vapor é usado como agente gaseificante, enquanto o comportamento é quase o mesmo quando a atividade do leito é considerada. Para alcatrões, uma variável em particular não foi definida como parâmetro de influência, mas a gaseificação com vapor em leitos inertes apresentou maiores concentrações de alcatrão. Informações mais específicas sobre os dados são apresentadas na Tabela 33 e Tabela 34.

Tabela 33 – Concentração de impurezas nos gases oriundos da gaseificação de biomassa: material particulado.

Biomassa	Material Particulado		Temp (°C)	Conc. (mg/Nm ³)
	Material do leito	A.G.		
Pinus, resíduos de azeitona (Corella et al., 2004)	Ativo (sílica/olivina)	Ar	850	300
			847	800
			820	4.000
			855	4.500
Palha (Drift et al., 2001)	Inerte (não especificado)	Ar	827	1.700
Gramíneas de canteiros (Drift et al., 2001)		Ar	803	6.100
Compensado (Drift et al., 2001)		Ar	843	6.400
Madeira de podas (Drift et al., 2001)		Ar	861	6.600
Dormentes de madeira (Drift et al., 2001)		Ar	855	8.200
Cascas de cacau (Drift et al., 2001)		Ar	822	13.100
Lascas de madeira (Wilk et al., 2011)		Vapor	850	8.000
Coníferas silvestres (Wilk et al., 2011)		Vapor	847	43.000
Resíduo de madeira (Wilk et al., 2011)		Vapor	847	53.000
Pellets de casca de árvore (Wilk et al., 2011)		Vapor	846	71.000
Cascas de amêndoas (Barisano et al., 2016)	Ativo (olivina)	Vapor	820-830	10.000
Cascas de amêndoas (Barisano et al., 2016)	Ativo (olivina)		820-830	6.000
	Inerte (quartzo)		780	10.640
Conífera (Mauerhofer et al., 2019)	Ativo (olivina/calcário)	Vapor	780	12.590
	Ativo (feldspato/calcário)		780	13.720
Pinus (Gil et al., 1999)	Ativo (dolomita)	Ar	800	14.102
Madeira folhosa (Schmid et al., 2012)	Ativo (olivina)	Vapor	807	43.100
Conífera (Schmid et al., 2012)		Vapor	802	53.900
Gramínea (Brown, 2012)	Inerte (areia)	Ar	800	46.000
Gramínea (Broer et al., 2015)	Ativo (dolomita)	Ar	810	100.000

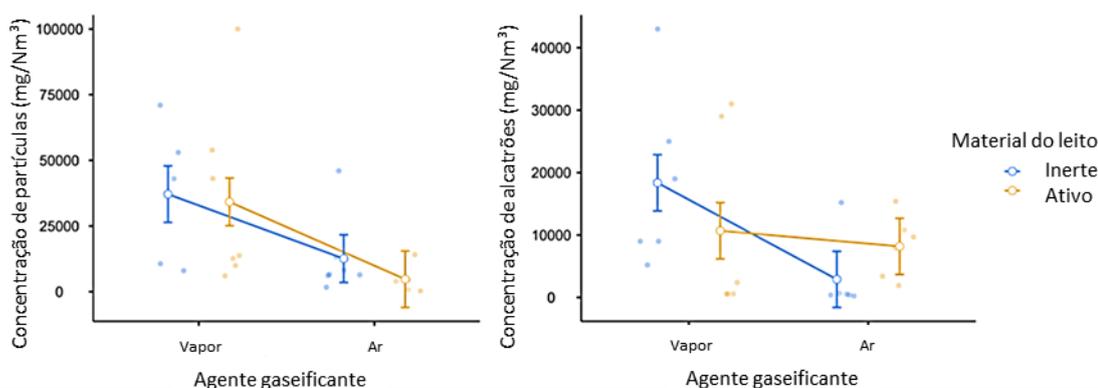


Figura 33 – Concentrações observadas para partículas e alcatrões.

Tabela 34 – Concentração de impurezas nos gases oriundos da gaseificação de biomassa: alcatrões

Biomassa	Alcatrões			Conc. (mg/Nm ³)
	Material do leito	A.G.	Temp (°C)	
Madeira de podas (Drift et al., 2001)	Inerte (não especificado)	Ar	861	245
Madeira de demolição (Drift et al., 2001)		Ar	847	383
Palha (Drift et al., 2001)		Ar	827	510
Compensado (Drift et al., 2001)		Ar	843	658
Serragem (Li et al., 2004)	Inerte (sílica)	Ar	815	400
Serragem (Li et al., 2004)		Ar	700	15.200
Conífera (Mauerhofer et al., 2019)	Ativo (olivina/calcário)	Vapor	780	530
	Ativo (feldspato/calcário)			580
	Inerte (quartzo)			5.210
Lascas de madeira (Wilk et al., 2011)	Inerte (não especificado)	Vapor	850	19.000
Coníferas silvestres (Wilk et al., 2011)			847	9.000
Resíduo de madeira (Wilk et al., 2011)			847	25.000
Pellets de casca de árvore (Wilk et al., 2011)			846	9.000
Casca de amêndoas (Rapagnà et al., 2000)	Ativo (Olivina)	Vapor	770	600
	Ativo (Dolomita)			2.400
	Inerte (Areia)			43.000
Lascas de pinus (Caballero and Gil, 2000)	Ativo (dolomita)	Ar	820	1.900
			820	3.400
			800	7.900
Serragem (conífera) (Padban et al., 2000)	Ativo (magnesita)	Ar	804	9.700
			848	10.800
Casca de árvore (Padban et al., 2000)	Ativo (calcário)	Vapor	847	15.400
Pellets de madeira (Hawthorne et al., 2012)			655	29.000
			651	31.000

Os valores de concentração de amônia divergem quando a gaseificação com vapor é realizada, sendo maiores para os leitos inertes (Figura 34). Para o H₂S, observa-se um comportamento particular, pois o leito ativo produz tal impureza em maior quantidade durante a gaseificação com vapor, enquanto os leitos inertes produzem valores mais elevados durante gaseificação com ar (Figura 34). Informações complementares sobre as concentrações relatadas de NH₃ e H₂S são apresentadas na Tabela 35 e Tabela 36.

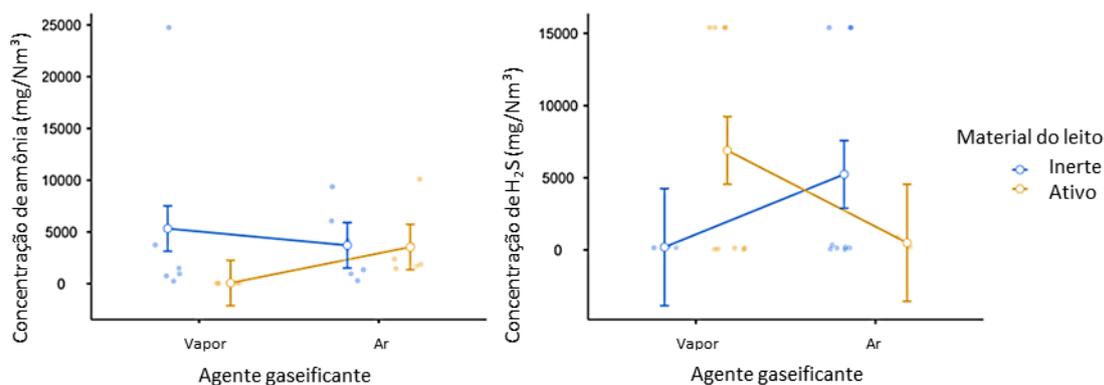


Figura 34 – Concentrações observadas para amônia e H₂S.

Tabela 35 – Concentração de impurezas nos gases oriundos da gaseificação de biomassa: amônia.

Biomassa	Amônia			
	Material do leito	A.G.	Temp (°C)	Conc. (mg/Nm ³)
Pinus (Nam et al., 2020)	Ativo (CaO)		780	25,5
				46,5
				53,2
Casca de arroz (André et al., 2014)	Inerte (areia)		Vapor	208
			850	30
Cascas de amêndoas (Barisano et al., 2016)	Ativo (olivina)		820-830	52,5
	Ativo (olivina)		820-830	60
Dormentes de madeira (Drift et al., 2001)		Ar	855	300
Madeira de podas (Drift et al., 2001)		Ar	861	974,8
Palha (Drift et al., 2001)		Ar	827	1.350
Compensado (Drift et al., 2001)		Ar	843	4.199
Cascas de cacau (Drift et al., 2001)		Ar	822	6.074
Gramíneas de canteiros (Drift et al., 2001)	Inerte (não especificado)	Ar	803	9.373
Coníferas silvestres (Wilk et al., 2011)		Vapor	847	749,9
Lascas de madeira (Wilk et al., 2011)		Vapor	850	1.500
Pellets de casca de árvore (Wilk et al., 2011)		Vapor	846	3.749
Resíduo de madeira (Wilk et al., 2011)		Vapor	847	24.750
Madeira (Jeremiáš et al., 2014)	Inerte (areia)		Vapor	850
				850
				1.462
Pinus, resíduos de azeitonas (Corella et al., 2004)	Ativo (dolomita)		851	1.706
			820	1.867
			Ar	855
Resíduos de MDF (Ruiz et al., 2021)	Ativo (olivina)		852	3.749
	Ativo (olivina)		800	10.100

Tabela 36 – Concentração de impurezas nos gases oriundos da gaseificação de biomassa: H₂S.

Biomassa	H ₂ S			
	Material do leito	A.G.	Temp (°C)	Conc. (mg/Nm ³)
Pinus (Abdoulmoumine et al., 2014)	Inerte (areia)	Ar	790	32,56
		Ar	934	37,54
		Ar	1078	40,79
Alcachofra/eucalipto (Franco et al., 2009)	Ativo (olivina/dolomita)		850	18,8
				73,4
Pinus (Hongrapipat et al., 2016)	Ativo (ilmenita)		800-850	40,5
	Ativo (olivina)	Vapor	800-860	52,5
	Inerte (areia)		800-840	156
Casca de amêndoas (Barisano et al., 2016)	Ativo (olivina)		850-890	183
				60
Madeira (Boerrigter et al., 2002)	Inerte (Areia)		820-830	75
		Ar	850	150
Casca de árvore (Kurkela et al., 2016)	Ativo (dolomita)	Vapor	923	150
RDF (Almeida et al., 2021)	Ativo (dolomita)	Ar	859	195
Pinus (Nam et al., 2020)	Ativo (CaO)		Vapor	780
				36
Casca de arroz (André et al., 2014)	Inerte (areia)		Ar	143
			Vapor	850
Casca de cacau (Drift et al., 2001)				255
				822
Palha (Drift et al., 2001)			827	30
Dormentes de madeira (Drift et al., 2001)	Inerte (não especificado)		855	75
Madeira de podas (Drift et al., 2001)		Ar	861	210
SRF (Hervy et al., 2021)	Ativo (olivina)		800	345
			800	409
			800	891

Os dados sobre as concentrações observadas para HCl e álcalis (K+Na) e apresentadas na Figura 35 são limitados devido à disponibilidade escassa de dados na literatura. Os dados de HCl obtidos sob gaseificação a vapor são todos obtidos em leitos ativos e superiores aos obtidos sob gaseificação a ar e leitos inertes. Para concentrações alcalinas (K+Na), a gaseificação com vapor e com ar em leitos inertes apresentam valores médios semelhantes. Além disso, os leitos ativos reduzem a concentração de álcalis na gaseificação do vapor. As informações completas para HCl e álcalis são apresentadas na Tabela 37 e Tabela 38.

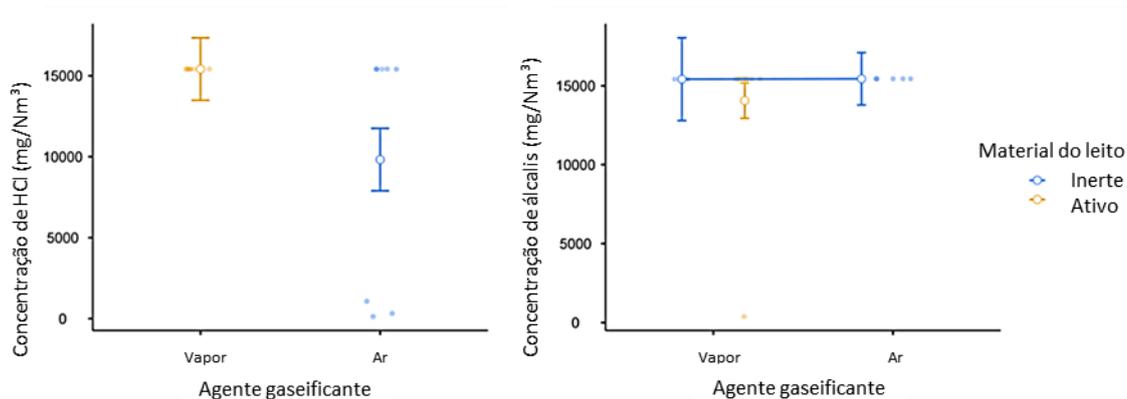


Figura 35 – Concentrações observadas para HCl e álcalis.

Tabela 37 – Concentração de impurezas nos gases oriundos da gaseificação de biomassa: HCl.

Biomassa	HCl			
	Material do leito	A.G.	Temp (°C)	Conc. (mg/Nm ³)
Alcachofra/eucalipto (Franco et al., 2009)	Ativo (olivina/dolomita)	Vapor	850	2,25
				6,11
Casca de amêndoas (Barisano et al., 2016)	Ativo (olivina)	Vapor	820-830	64,3
				80,4
Madeira (Boerrigter et al., 2002)	Inert (Areia)	Ar	850	130
Casca de árvore (Kurkela et al., 2016)	Ativo (dolomite)	Vapor	923	4,34
	Ativo (CaO+Al ₂ O ₅)	Vapor		4,82
Pinus (Nam et al., 2020)	Ativo (CaO+Al ₂ O ₄)	Vapor		8,04
	Ativo (CaO+Al ₂ O ₃)	Vapor	780	17,7
SG (Nam et al., 2020)	Inerte (Areia)			13,5
Pinus (Nam et al., 2020)				18,6
Casca de cacau (Drift et al., 2001)	Inerte (não especificado)	Ar	822	1,61
Madeira de podas (Drift et al., 2001)			861	3,21
Dormentes de madeira (Drift et al., 2001)			855	4,82
Madeira de demolição (Drift et al., 2001)			847	321
SRF (Recari et al., 2016)	Inerte (Areia)		850	1.075

Tabela 38 – Concentração de impurezas nos gases oriundos da gaseificação de biomassa: álcalis.

Biomassa	Alkali (K+Na)			Conc. (mg/Nm ³)
	Material do leito	A.G.	Temp (°C)	
Palha (Erbel et al., 2013)				0,2632
Palha de abeto (Erbel et al., 2013)	Ativo (olivina)		750-840	0,2765
Grãos de destilaria (Erbel et al., 2013)		Vapor		0,6807
Leucena (Cui et al., 2013)	Ativo (alumina)		800	0,9556
Bagaço (Cui et al., 2013)				1,57
Bagaço (Turn et al., 1998)		Ar		6,46 ^a
		Ar		1,34 ^a
<i>Banagrass</i> (Turn et al., 1998)	Inerte (areia)	Ar	800	5,08 ^a
(Different pretreatments)		Ar		9,46 ^a
		Ar		34,45 ^a
				78,6 ^b
Capim miscanto (Defoort et al., 2015)				144,5 ^b
Conífera (Defoort et al., 2015)				255,7 ^b
Triticale (Defoort et al., 2015)				360,3 ^b
Eucalipto (Defoort et al., 2015)	Ativo (olivina/SiC)	Vapor	850	379 ^b
Populus (Defoort et al., 2015)				
Palha de trigo (Defoort et al., 2015)				1.030,1 ^b
Resíduos agrícolas (Defoort et al., 2015)				1.133,8 ^b
Festuca arundinacea (Defoort et al., 2015)				

^a estimado a partir do rendimento total de gás e concentração dos elementos no gás seco.

^b estimado a partir de gráficos.

4.2 DEFINIÇÃO DAS ROTAS DE LIMPEZA

Nesta seção, as informações resultantes da revisão bibliográfica e do levantamento da concentração de impurezas nos gases são utilizadas para definir as sequências de limpeza para um sistema integrado de G-FT. Portanto, as informações apresentadas na Tabela 39 e Tabela 40 são baseadas em trabalhos relevantes que avaliaram o desempenho dos equipamentos de limpeza de gás, alcançando alta eficiência em seus processos de remoção de impurezas. Para os alcatrões, somente a remoção física foi considerada.

Tabela 39 – Processos secundários para a limpeza de gases: eficiências, temperatura de operação, vantagens e desvantagens (partículas, alcatrões e amônia).

Impureza	Sistemas de limpeza disponíveis	Eficiência de remoção reportada	Temp. (°C)	Vantagens	Desvantagens
Particulados	Lavador Venturi ^a	99.91% (Bal et al., 2019)	~30	Design relativamente simples	Eficiência restrita para uma faixa de diâmetro de partícula e condições operacionais
	Ciclones combinados em série ^b	97% (Broer et al., 2015)	450	Design, construção e operação simples. Tecnologia consolidada	Eficiência de remoção restrita para partículas maiores
	Ciclone+Lavador à óleo ^c	99.9% (Brown, 2012)	300-400 75-95	Esta combinação permite remover tanto as partículas menores quanto as maiores	Requer cuidados especiais durante a operação além de correta destinação de resíduos
	OLGA	99% (Boerrigter et al., 2002)	60-450	Tecnologia consolidada, capaz de remover BTX e reciclar alcatrões	Sistema complexo que requer a integração com o gaseificador
	Borbulhador com óleo+trocador de calor	98.5% (Thapa et al., 2019)	162-31	Construção simples. Trabalha com óleo vegetal	Dispositivo experimental, requer destinação de resíduos
Alcatrões	Lavador à óleo	99.9% (Brown, 2012)	75-95	Sistema de média complexidade. Pode agregar valor ao fluido de trabalho (óleo de baixo poder calorífico)	Requer tratamento periódico de resíduo
	Lavador à água	99.99% (Boerrigter et al., 2002)	60-temp. ambiente.	Sistema capaz de remover fuligem	Necessita de renovação da água
	Lavador à água	99.99% (Brown, 2012)	Não reportado	A água pode ser renovada por osmose reversa	Processo pressurizado
NH ₃	Leito catalítico com limonita ^d	>99% (Tsubouchi et al., 2008)	500-750	Material barato	Tempo de vida limitado

^a Lavador Venturi (NaOH como fluido de trabalho); remoção simultânea de HCl e MP. ^b Máximo valor de eficiência reportado pelo autor. ^c Sistema combinado para a remoção de partículas e alcatrões. ^d Minério de ferro de baixo valor agregado.

Tabela 40 – Processos secundários para a limpeza de gases: eficiências, temperatura de operação, vantagens e desvantagens (H₂S, HCl e álcalis).

Impureza	Sistemas de limpeza disponíveis	Eficiência de remoção reportada	Temp. (°C)	Vantagens	Desvantagens
	Lavador Venturi ^a	98.3% (Bal et al., 2019)	~30	O uso de diferentes fluidos de trabalho e partículas em suspensão aumentam a eficiência de remoção do HCl.	Dispositivo experimental, testado sob condições controladas
HCl	Zeólita+ dolomita+ carvão ativado	95% (Ngoc Lan Thao and Chiang, 2020)	250	Material de baixo custo.	Resíduos de metais nos gases podem reduzir a eficiência de remoção
	Lavador à água	99.95% (Horald Boerrigter et al., 2004)	60-temp. ambiente	Capaz de remover amônia e outras impurezas.	Necessita de renovação do fluido de trabalho
	Carvão ativado + Filtro de ZnO	99.96% (Boerrigter et al., 2002)	~20	Pode ser aplicado para a remoção de impurezas residuais.	Necessita de renovação, dependendo de quanto alcatrão é absorvido simultaneamente
H ₂ S	Filtro de ZnO ^e	99.9% (Brown, 2012)	400-450	Produto comercial.	Causa queda de pressão na linha de gases e eventualmente requer pressão extra
	Lavador à água	99.8% (Brown, 2012)	Não mencionado	Pode usar água renovada em processo de osmose reversa	Dispositivo pressurizado
Álcalis	Leito de sorção ^f	92 – 99% (Turn et al., 2001)	645-724	O material pode ser parcialmente recuperado após o uso	Sorção química pode inativar ou reduzir a performance do material

^a Lavador Venturi (NaOH como fluido de trabalho), remoção simultânea de HCl e MP. ^e Filtros de ZnO *Actisorb* S2 e S6. ^f Bauxita ativada e hematita.

As principais desvantagens relacionadas às técnicas de limpeza de gás nas tabelas anteriores são os resíduos gerados, o tempo limitado de operação, a necessidade de regeneração dos fluidos de trabalho (ou materiais de leito ativo), a maturidade tecnológica e a complexidade do sistema. A definição de uma sequência de limpeza de gás para aplicação em escala piloto requer uma avaliação das vantagens e desvantagens de cada processo considerado. Para complementar este processo de tomada de decisão, as informações de concentração de impurezas apresentadas anteriormente (Tabela 33 até a Tabela 38) e as eficiências relatadas das técnicas de remoção de impurezas (Tabela 39 e Tabela 40), foram combinadas para ilustrar como poderia ser o desempenho hipotético desses processos de remoção de impurezas e as concentrações resultantes. Portanto, os gráficos apresentados na Figura 36, Figura 37 e Figura

38, foram criados. Eles apresentam a concentração máxima, mínima e média de impurezas após cada processo de limpeza, assim como a exigência de FT.

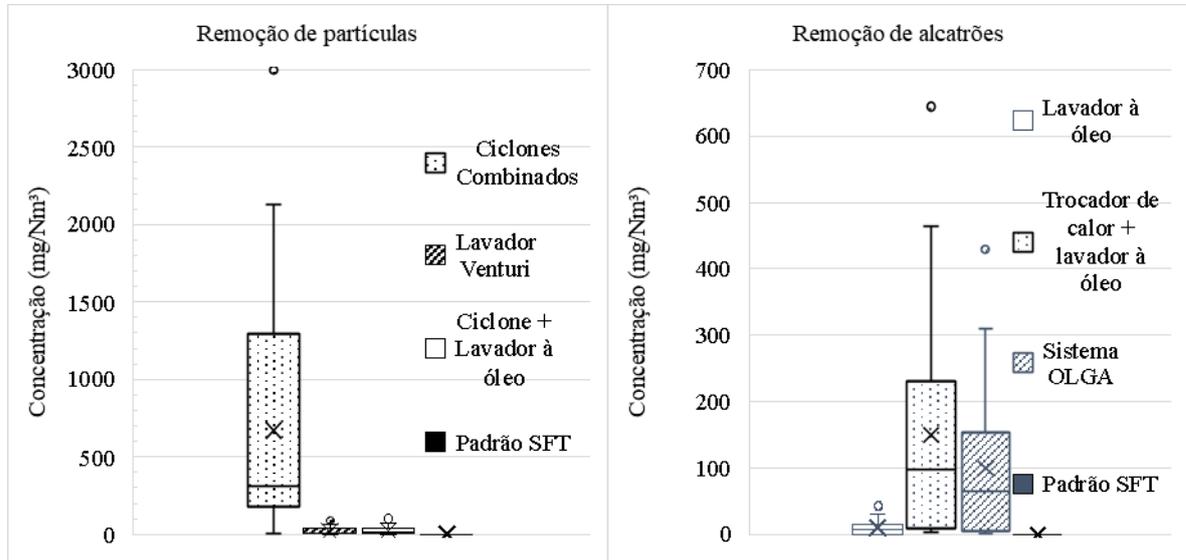


Figura 36 - Concentração teórica de partículas e alcatrões após processos de limpeza de gases.

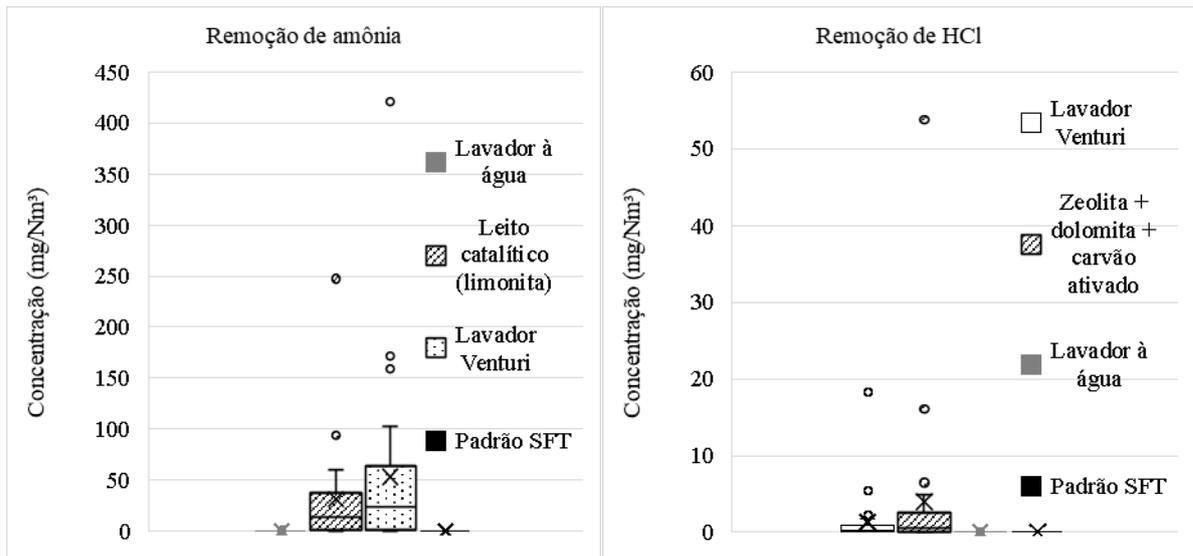


Figura 37 - Concentração teórica de amônia e H₂S após processos de limpeza de gases.

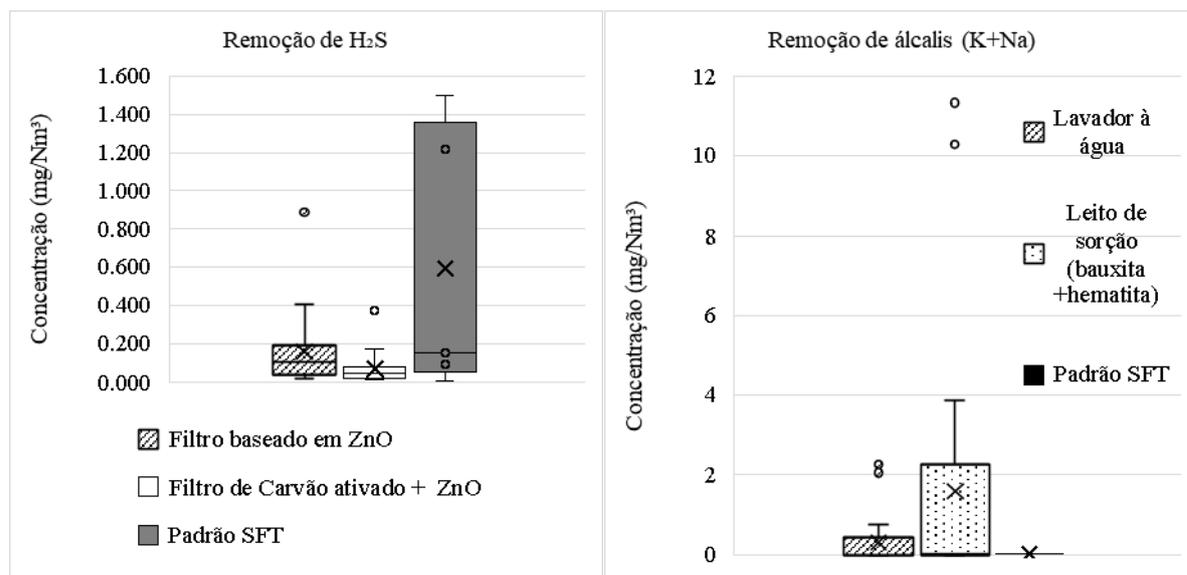


Figura 38 – Concentração teórica de HCl e álcalis após processos de limpeza de gases.

Os ciclones são frequentemente usados para remover partículas dos fluxos de gás. Melhorias recentes nestes tipos de equipamento provaram que eles podem remover até as partículas mais finas na faixa de PM_{2.5} (Fu et al., 2017; Yao et al., 2018). Como mostrado na Figura 36, os ciclones combinados em série podem reduzir a concentração de partículas a um valor médio de 700mg/Nm³. Os valores mais próximos das exigências da SFT são obtidos apenas através de um lavador *Venturi* (Bal et al., 2019) ou da combinação de um ciclone e um lavador de óleo (Brown, 2012), que podem atingir valores baixos de concentração de partículas (essencialmente a remoção de todas as partículas). A coluna de lavagem à óleo (Brown, 2012) na Figura 36 atingiu valores baixos de alcatrão, sendo um sistema de complexidade média. Embora, é importante considerar que o sistema *OLGA* é uma tecnologia comprovada, capaz de reciclar alcatrão, evitar fluxos de resíduos e obter espécies remanescentes de alcatrão com baixos pontos de orvalho (-17°C). (Boerrigter et al., 2002; Horal Boerrigter et al., 2004) Também é possível observar que a técnica de lavagem com óleo pode remover mais de uma impureza (partículas e alcatrão). A lavagem com água demonstrou ser capaz de remover NH₃, HCl e alcalinos (Figura 37 e Figura 38). Como apresentado nesta revisão, o H₂S também pode ser removido pela água, mas provavelmente será necessário um processo adicional para atingir altos valores de eficiência de remoção. Portanto, para a remoção do H₂S (Figura 37) ambos os filtros baseados em ZnO são suficientes para atingir os requisitos de FT.

Após observar como cada equipamento em si funciona separadamente, alguns dados referentes a sistemas integrados foram coletados de trabalhos experimentais que de alguma forma obtiveram produtos FT da gaseificação da biomassa. Esta etapa é crucial para identificar

diferenças entre as rotas de limpeza, ajudando também na sequência de limpeza que seria adotada para G-FT. Portanto, foi criado um fluxograma, reunindo algumas das informações obtidas através desta revisão bibliográfica (Figura 39). Características como tipo de reator, agentes gaseificantes, vias de limpeza de gás e temperatura de trabalho do equipamento foram coletadas. Apenas os principais equipamentos envolvidos foram ilustrados, mas é importante observar que equipamentos auxiliares ainda são necessários para as rotas de limpeza e condicionamento de gás apresentadas (compressores, bombas, aquecedores, recipientes de armazenamento, material isolante, etc.).

A partir das sequências de processos limpeza apresentadas é possível afirmar que, em geral, os gaseificadores de leito fluidizado requerem mais etapas para a limpeza do gás (quatro a cinco). Para estes gaseificadores, os processos a quente são realizados a 350-450°C, compreendendo filtragem a quente, lavagem de óleo e processos de adsorção. Mais atenção é dedicada à remoção de partículas. OLGA e outras técnicas de lavagem de óleo são usadas por duas delas e a lavagem de água é usada por ambas as gaseificadoras de leito fluidizado. A absorção de metanol foi usada para remover o H₂S em uma dessas rotas de limpeza.

O gaseificador de fluxo arrastado apresentou apenas processos quentes (300-850°C) para realizar a limpeza e condicionamento do gás e, em uma configuração alternativa, as etapas foram reduzidas de cinco para apenas duas, devido ao uso de filtração catalítica. O conceito desta rota era evitar que o fluxo de gás fosse resfriado e reaquecido, para obter uma melhor eficiência energética do processo de limpeza do gás (Leibold et al., 2008). O gaseificador *downdraft* segue três etapas de limpeza: um ciclone, um lavador de água e um leito de carbono ativado. Finalmente, a gaseificação de plasma continua sendo a única rota que requer etapas mínimas de limpeza, mas é importante lembrar que este é um processo muito complexo e caro. O fluxograma da Figura 39 demonstra que as rotas de limpeza dependem do tipo de gaseificador, permanecendo os gaseificadores de leito fluidizado aqueles que requerem mais etapas de limpeza. Além disso, a operação contínua requerida nas plantas experimentais G-FT deve considerar sistemas de limpeza flexíveis que permitam pequenas mudanças no processo de limpeza, quando necessário, bem como a redundância do equipamento.

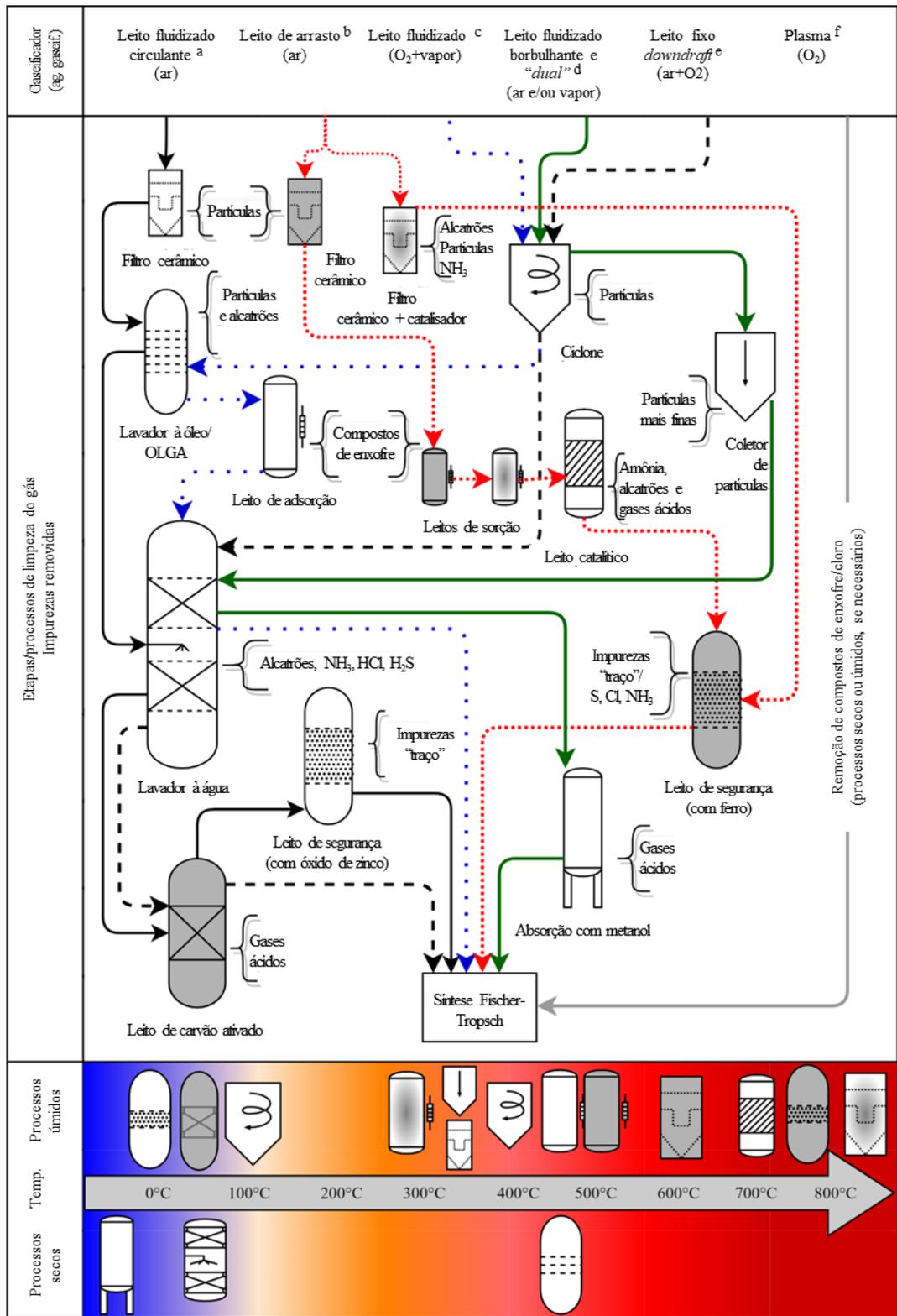


Figura 39 - Rotas de limpeza para a SFT.

^a(Boerrigter et al., 2002; Horald Boerrigter et al., 2004) , ^b(Leibold et al., 2008), ^c(Brown, 2012), ^d(Kim et al., 2013a; Youngdo Kim, Changwon Yang, Jihong Moon, Beomjong Kim, Jaeyong Jung, Kwangsu Kim, Jeongwoo Lee and , Seehoon Lee, Jaeho Kim, Myungwon Seo, 2013), ^e(Hanaoka et al., 2010), ^f(IEA Bioenergy, 2020).

Como os alcatrões são de longe uma das impurezas mais prejudiciais e sua conversão contribui para aumentar a eficiência geral da gaseificação, duas sequências de limpeza são propostas com processos que consideram a remoção física do alcatrão ou a reforma do alcatrão. Na Tabela 41, cada impureza é listada seguida de sua prioridade de remoção, sugerida para o processo de limpeza. Também estão listadas as técnicas de limpeza mais indicadas, disponíveis para cada impureza, com base nas informações coletadas nesta revisão. Os processos são classificados de acordo com sua capacidade de remoção da impureza e do atendimento dos requisitos da SFT. Algumas técnicas são organizadas em conjunto devido à sua semelhança, para simplificar o processo de seleção, como exemplo de processos de absorção e adsorção que podem ser aplicados separadamente ou em conjunto (processos de sorção).

Tabela 41 – Definição da sequência de limpeza de gases.

Impureza	Sequência de limpeza		Técnica				
	Com reforma	Sem reforma	Ciclone	Lavagem com óleo	Lavagem com água	Reforma/filtragem catalítica	Absorção e/ou adsorção
Partículas	1°	1°	●●	●●	●● _a	●●	n.a.
Alcatrões	2°	4°	n.a.	●●●	●	●●	●●
H ₂ S	3°	3°	n.a.	n.a.	●●	n.a.	●●●
NH ₃	4°	5°	n.a.	n.a.	●●●	●●	●●
HCl	4°	5°	n.a.	n.a.	●●●	●●	●●
álcalis	4°	2°	●	n.a.	●●●	●●●	●●●
Resíduos	5°	6°	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	●●●

●●● – aptos a atender requisitos da SFT; ●● – necessita de processo complementar; ● – capaz de remover pequenas quantidades, n.a. – não se aplica.

a: considerando um lavador venturi (Bal et al., 2019)

Portanto, as rotas de limpeza do gás da Tabela 41 estão ilustradas na Figura 40 que resume todas as informações apresentadas até aqui neste trabalho, desde a matéria-prima até a síntese *Fischer-Tropsch*, enfatizando a etapa de limpeza do gás de síntese. Todos os equipamentos são dispostos partindo-se dos processos de alta temperatura até os de baixa temperatura para evitar o resfriamento e o reaquecimento excessivo do gás. A rota marcada na linha contínua (verde) começa com um ciclone operando a aproximadamente 400°C e continua até uma coluna de lavagem de óleo (75-95°C) (Brown, 2012). Como demonstrado neste trabalho, eles podem atingir os requisitos da SFT para partículas e alcatrão com 99,9% de eficiência na remoção de impurezas. Em seguida, um filtro com carvão ativado e ZnO operando a ~20°C é usado para remoção de H₂S. (Boerrigter et al., 2002) As impurezas restantes são removidas através da lavagem com água (NH₃, HCl e álcalis). (Boerrigter et al., 2002; Horald Boerrigter et al., 2004; Brown, 2012) Finalmente, um filtro ZnO é considerado para a remoção de impurezas.

A segunda rota de limpeza é marcada em uma linha pontilhada (amarela). Quando a reforma catalítica do alcatrão é considerada, recomenda-se que a remoção de cloro e enxofre ocorra logo após o ciclone, pois conforme foi abordado durante a revisão bibliográfica deste trabalho, os compostos de cloro podem reduzir a atividade dos processos de remoção de enxofre e o enxofre pode envenenar os reformadores catalíticos de alcatrão. Portanto, o processo difere apenas em como o HCl e H₂S, e o alcatrão são removidos do gás bruto. Filtros de carvão ativado e ZnO podem ser usados nestes processos, ocorrendo a 250 e 450°C, respectivamente. (Horald Boerrigter et al., 2004; Brown, 2012) A reforma catalítica do alcatrão pode ser realizada através de muitas opções descritas na Tabela 4, geralmente a aproximadamente 800°C. Uma terceira rota (linha tracejada) é considerada após a reforma do alcatrão, onde o alcatrão remanescente pode ser removido por lavagem de óleo para garantir que os requisitos do FTS sejam alcançados. A seção fria ainda é a mesma descrita para a primeira rota.

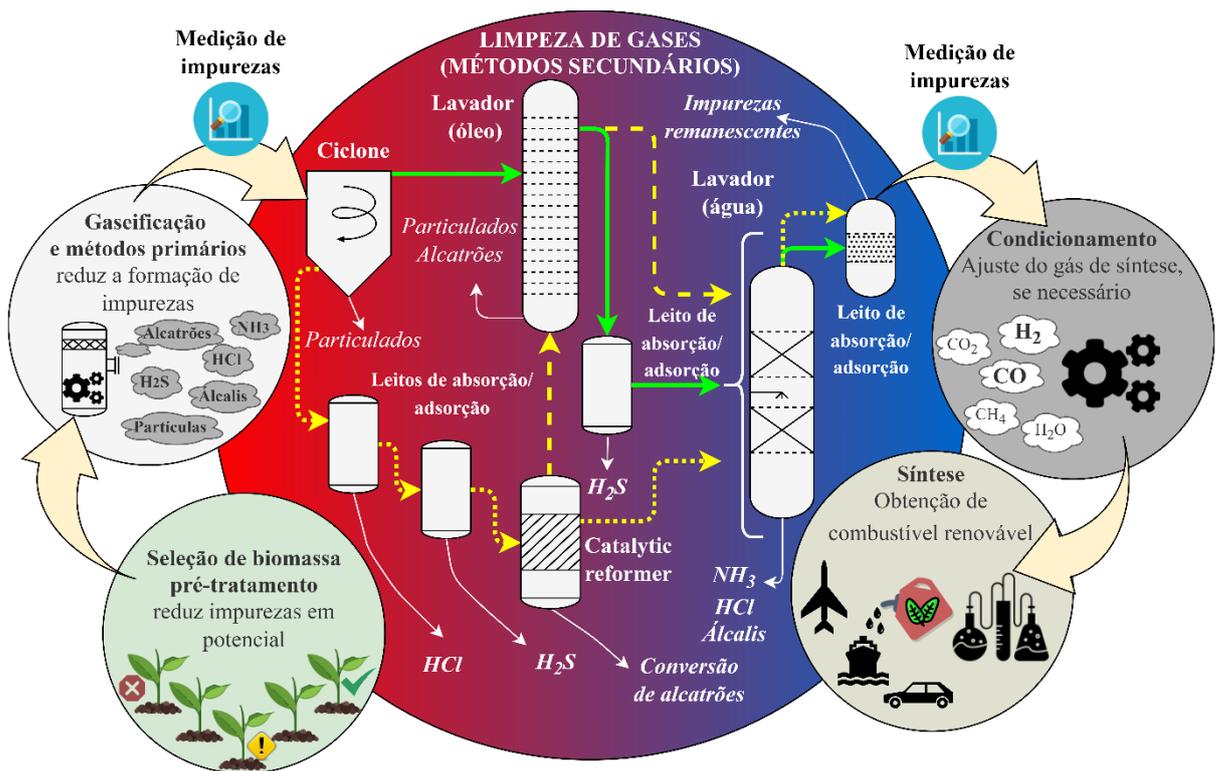


Figura 40 – Representação da rota BtL, com ênfase na sequência de limpeza de gases. A seta verde contínua representa a rota mais simples (rota 1). As rotas com reforma de alcatrão estão marcadas com linhas pontilhadas amarelas. A rota 2 prevê a lavagem com óleo e a rota 3 não.

4.3 RESULTADOS DA MODELAGEM INDIVIDUAL DE PROCESSOS

4.3.1 Ciclone

A Figura 41 apresenta os resultados de eficiência de remoção de partículas obtidos através dos cálculos realizados. Eficiências ligeiramente maiores são esperadas para uma velocidade de gás mais alta (20m/s), porém o impacto da massa específica das partículas é maior. Para a velocidade de 20 m/s e partículas de 2500 kg/m³ é possível obter uma eficiência de remoção de partículas de aproximadamente 50%.

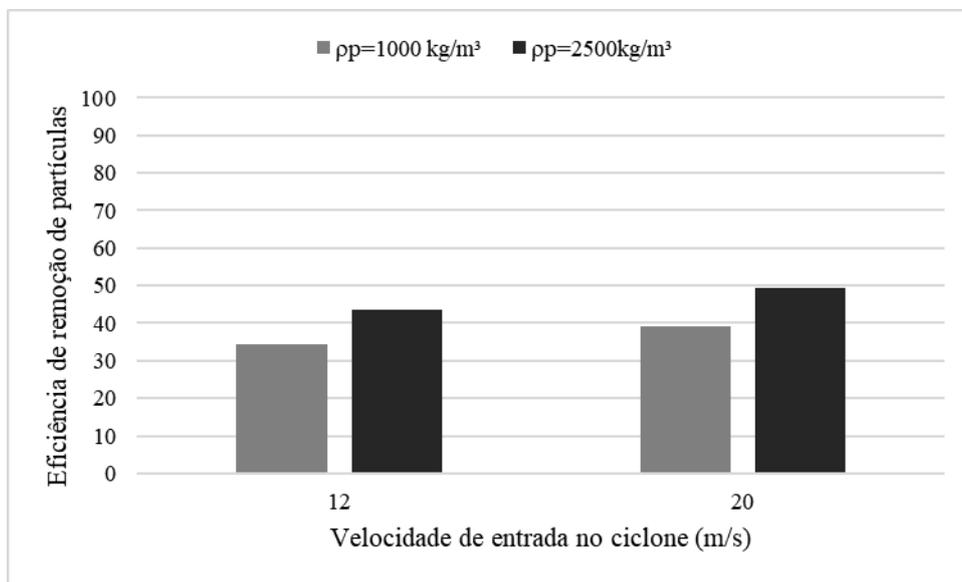


Figura 41 – Eficiência de remoção de partículas estimadas para o ciclone atual.

De modo a observar melhor como se dá a remoção das partículas de acordo com as suas distribuições, foram plotados os quatro gráficos da Figura 42. Ao se comparar com a distribuição de partículas inicial apresentada na seção de metodologia, é possível observar que as partículas mais grossas entre 2,5 e 32 μm são totalmente removidas. A faixa de 0,5 a 1,0 μm é a segunda mais expressiva, seguida pelas demais, com a menor eficiência de remoção sendo para as partículas de 0,25 a 0,5 μm . Este comportamento reforça o fato já observado durante a revisão bibliográfica, reforçando a necessidade de se ter o ciclone como o primeiro equipamento de limpeza e da adição de um processo complementar para a remoção de partículas mais finas.

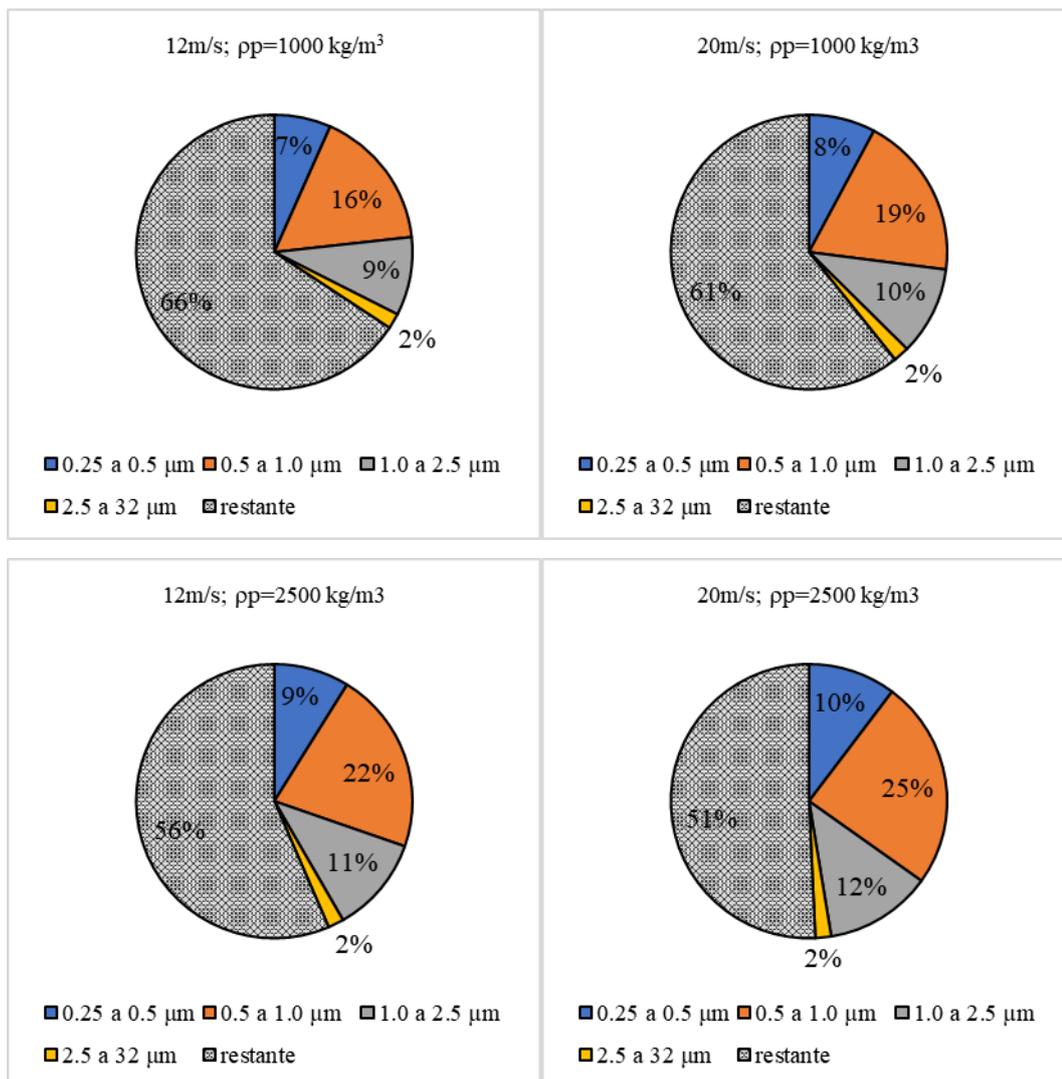


Figura 42 – Remoção de partículas: eficiência de remoção de frações de partículas, de acordo com velocidade do gás e a massa específica das partículas.

4.3.2 Lavador à óleo

4.3.2.1 Validação do modelo e comparação com demais estudos

No estudo conduzido por BHOI, Prakash, 2014, BHOI, Prakashbhai R., HUHNE, KUMAR, *et al.*, 2015, foram investigadas variações na altura do leito de absorção (0,5 m, 0,8 m e 1,1 m), taxas de fluxo de óleo (53 ml/min, 63 ml/min e 73 ml/min) e variações de temperatura do óleo (30°C, 40°C e 50°C). Embora o autor tenha utilizado óleo de canola e soja em seus experimentos, apenas o último cobriu todas as condições experimentais descritas anteriormente. Portanto, neste estudo, óleo de soja foi utilizado para a validação e ajustes do modelo atual. O trocador de calor que representa o banho térmico aquecido do aparato experimental foi crucial para a validação do modelo proposto, apresentado na Figura 22. O método baseado em taxas foi escolhido em vez do método de equilíbrio devido à sua melhor precisão de previsão, verificada em trabalhos semelhantes (Afkhamipour and Mofarahi, 2013; Almoslh et al., 2020; Balvalli, 2017). Os erros relativos são apresentados na Tabela 42. Em termos de eficiência de remoção de alcatrão, o benzeno se destaca como o composto mais desafiador entre os três considerados. Sua dificuldade inerente de remoção impacta significativamente a taxa média global de remoção, levando-a a valores mais baixos. Portanto, os erros relativos para o benzeno foram analisados, e os dois menores foram encontrados para uma altura de leito de 0,8 m. Posteriormente, o menor erro de todos foi obtido para a configuração de 0,8 m, 73 ml/min e 30°C.

Tabela 42 – Dados de validação do modelo: erros relativos entre os resultados da modelagem deste trabalho e (Bhoi, 2014).

Dados de vazão e temperatura do óleo e altura do recheio									
Benzeno									
	0,5m			0,8m			1,1m		
	53ml/min	63ml/m in	73ml/m in	53ml/m in	63ml/m in	73ml/m in	53ml/m in	63ml/m in	73ml/m in
30°C	-3,21	-1,08	-0,39	-0,42	0,36	-0,25	-0,38	-0,43	-0,89
40°C	-3,49	-1,30	-2,35	-2,10	-2,17	-3,21	-0,71	-2,20	-1,90
50°C	-1,95	-7,03	-2,18	-1,65	-3,81	-2,50	-1,72	-2,34	-0,44
Tolueno									
30°C	-3,91	-2,72	-3,14	-3,78	-2,92	-3,78	-3,18	-3,50	-4,04
40°C	-5,02	-3,57	-3,76	-4,93	-4,93	-5,47	-3,70	-4,90	-5,00
50°C	-5,40	-7,41	-5,08	-5,96	-5,38	-5,37	-5,98	-6,32	-3,99
Etilbenzeno									
30°C	-1,89	-1,27	-1,27	-2,03	-1,31	-2,03	-1,41	-2,14	-2,14
40°C	-2,90	-1,95	-1,74	-3,07	-2,86	-3,07	-1,72	-2,87	-3,30
50°C	-3,68	-4,43	-3,35	-4,24	-3,81	-3,81	-4,59	-4,81	-2,34

Na Figura 43 é possível observar as eficiências de remoção de benzeno para uma altura de leito de 0,8 m e uma vazão de óleo de 73 ml/min nas temperaturas de 30, 40 e 50°C. Todos os dados apresentados consideram a absorção em óleo de soja. Na temperatura de 30°C, o valor obtido através do modelo desenvolvido neste estudo apresentou maior proximidade com o resultado experimental em comparação com o modelo baseado em taxas desenvolvido por Almoslh et al., 2020. Porém, para as temperaturas de 40°C e 50°C, ambos os valores estimados na literatura e nas simulações deste trabalho se desviaram ainda mais dos dados experimentais, mostrando discrepâncias de 3,32% e 3,04% para 40°C e 1,19% e 2,35% para 50°C, respectivamente.

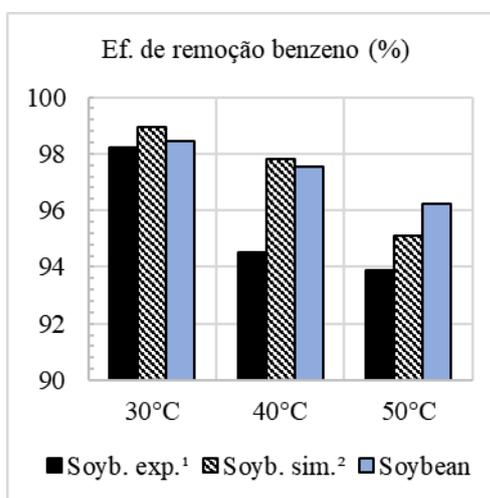


Figura 43 – Valores de eficiência de remoção de benzeno:¹Dados experimentais (Bhoi, 2014) ²Dados de simulação (Almoslh et al., 2020).

A Figura 44 apresenta os valores de eficiência de remoção de tolueno e etilbenzeno, respectivamente. Pode-se observar que os valores previstos nas simulações realizadas neste estudo e na literatura ultrapassam 99%. Em todas as temperaturas analisadas, a diferença média entre os dados de simulação e os dados experimentais é de aproximadamente 3,7% para o tolueno e 2% para o etilbenzeno.

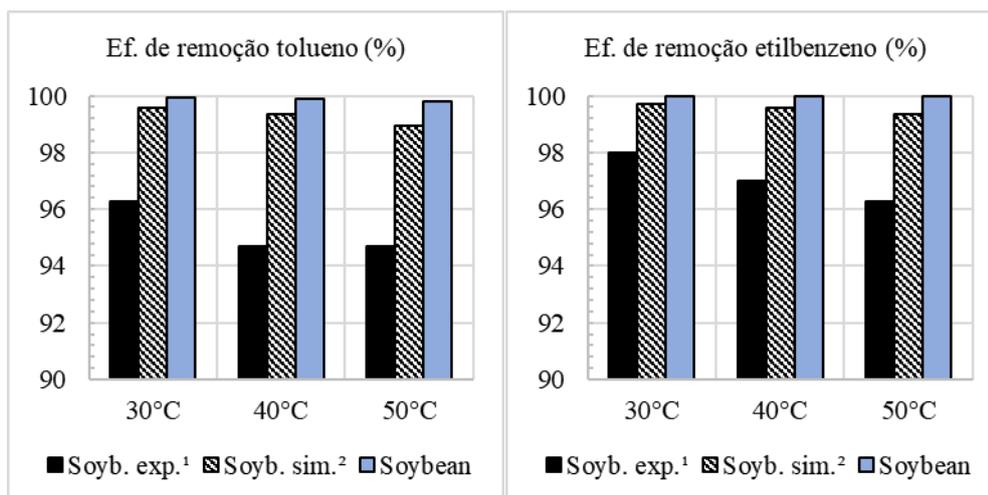


Figura 44 – Valores de eficiência de remoção de tolueno e etilbenzeno:¹Dados experimentais (Bhoi, 2014) ²Dados de simulação (Almoslh et al., 2020).

Os resultados obtidos através da simulação deste trabalho também são comparados com seus respectivos contrapontos de experimentos, apresentados durante a revisão da literatura (Figura 45). O óleo de canola e o óleo de soja recebem atenção especial devido à abundância de trabalhos que os utilizam. A eficiência de remoção de alcatrão obtida neste trabalho (99,97%) supera outras, como (a), (b) e (c), que exibem eficiências variando de 91,25% a 98%. A característica do gás utilizada neste trabalho, (b) e (c) foi “gás pobre”, enquanto benzeno, tolueno e etilbenzeno foram usados em canola (a), a menor eficiência.

Considerando o óleo de soja, a eficiência de remoção de alcatrão obtida neste trabalho (98,93%) é ligeiramente inferior em comparação com outras, como (d) e (e), com eficiências superiores a 99%. Apesar dessa diferença marginal, a característica do gás utilizada neste trabalho permanece consistente com os dados de gás pobre. Em contraste, óleo de soja (f) e óleo de soja (g) exibem eficiências mais baixas em 95,94% e 97,36%, respectivamente, com características de gás distintas (benzeno, tolueno e etilbenzeno).

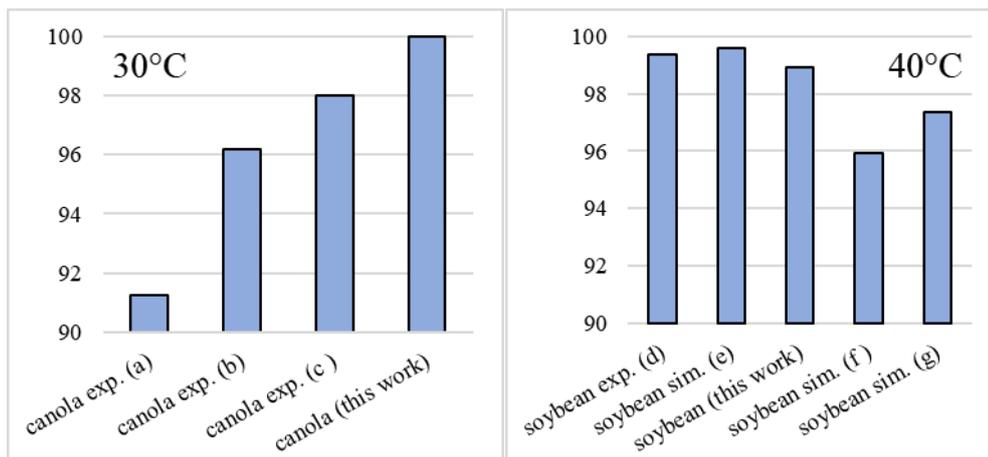


Figura 45 – Comparação de eficiências **a**(Bhoi et al., 2015a) **b**(Thapa et al., 2019) **c**(Tarnpradab et al., 2017) **d**(Zhang et al., 2019) **e**(Zhang et al., 2019) **f**(Bhoi et al., 2015b) **g**(Almoslh et al., 2020).

4.3.2.2 Influência do tipo de óleo e das características dos gases

Neste estudo, dados experimentais sobre a eficiência de remoção de alcatrão usando óleo foram coletados e categorizados com base nas características dos fluidos de lavagem e dos gases a serem limpos. Para uma análise do comportamento da eficiência de remoção para óleos, apenas os resultados para óleos vegetais e biodiesel foram mantidos. Uma abordagem qualitativa foi empregada para a classificação dos gases, categorizando uma mistura específica como polar, apolar ou simplesmente "mistura", dependendo das espécies de alcatrão presentes no gás de síntese (**Apêndice XIII**).

A Figura 46 ilustra a distribuição desses resultados de acordo com a classificação descrita. Gases apolares exibem uma eficiência média de 93,5%, com um desvio padrão de 5,33%, variando de 77,6% a 100%. Gases polares demonstram uma eficiência média mais alta, de 98,9%, com um desvio padrão menor de 1,36% e uma faixa de 97,2% a 100%. Misturas de gases mostram uma eficiência média de 90,8%, com um desvio padrão maior de 12,0%, variando de 60,7% a 99,8%.

INDISPONÍVEL NESTA VERSÃO

Figura 46 – Distribuição dos valores de eficiência de remoção de alcatrão de acordo com as características do gás (à esquerda) e o fluido de lavagem (à direita).

O uso de óleo vegetal resulta numa eficiência média de 92,9%, com um desvio padrão de 8,61% e uma faixa de 60,7% a 100%. O uso de biodiesel demonstra uma eficiência média ligeiramente superior de 95,3%, com um desvio padrão menor de 4,64% e uma faixa de 86,1% a 99,9%. Os intervalos de confiança de 95% para a eficiência média do óleo vegetal variam de 89,4% a 96,3%, enquanto para o biodiesel, a faixa é de 91,7% a 98,8%.

A temperatura é um parâmetro crucial para o processo de absorção, e os dados da literatura estão confinados a uma faixa muito estreita de sua variação. Para investigar melhor o fenômeno do ponto de vista da simulação, levando em consideração suas limitações, decidiu-se empregar o modelo validado para investigar uma faixa de temperatura mais ampla, visando avaliar o impacto dessa variação na eficiência geral da remoção de alcatrão.

4.3.2.3 Eficiência na remoção de alcatrão para diferentes fluidos de lavagem

Uma faixa de temperatura de 20 a 230°C, variando progressivamente, foi definida para este estudo com o objetivo de observar o impacto dessa variável na eficiência de remoção de alcatrão. A Figura 47 apresenta os resultados da segunda abordagem de simulação, que utilizou uma mistura padrão de ar e alcatrões. A mistura de alcatrão empregada é predominantemente apolar. Neste caso, observou-se que a eficiência de remoção de alcatrão diminuiu para todos os fluidos de lavagem à medida que a temperatura aumentou.

Por outro lado, quando uma mistura de gases foi empregada (Figura 48), a eficiência mostrou uma tendência de aumento. Para os resultados apresentados na Figura 48, na faixa de temperatura em torno de 150°C, todos os fluidos de lavagem atingiram sua máxima eficiência, com óleo de soja, óleo de canola e óleo de cozinha usado predominantemente à base de canola

(WCO) exibindo a maior estabilidade. Em contrapartida, o óleo de palma e a mistura de WCO com maior proporção de óleo de palma demonstraram menor eficiência.

Em relação aos ácidos graxos isolados, a eficiência de remoção foi semelhante para ambos os casos, com a seguinte ordem de efetividade: ácido linoleico > ácido palmítico > ácido oleico > ácido esteárico.

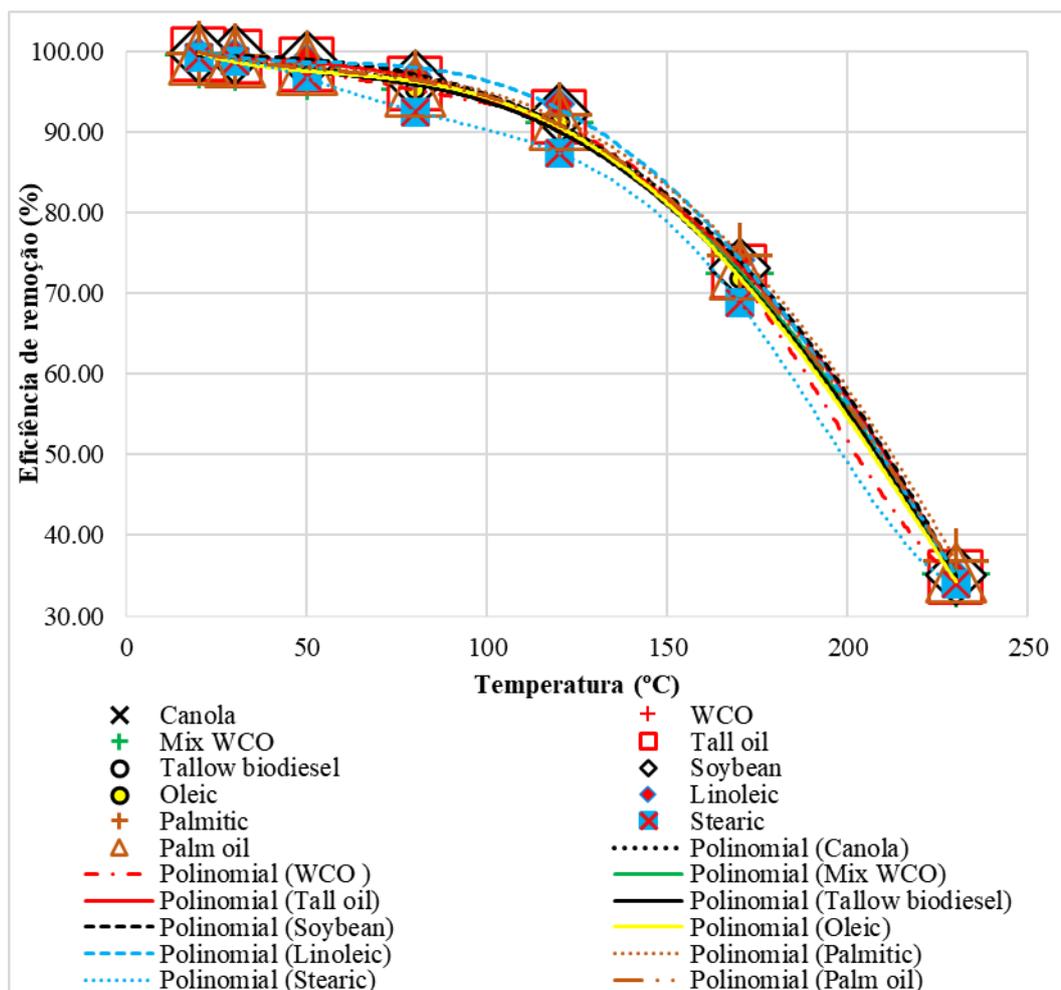


Figura 47 – Eficiência de remoção de alcatrão para diferentes fluidos de lavagem (caso padrão Ar + Alcatrões)

Na literatura, é possível encontrar alguns exemplos de tendências semelhantes para ambos os casos. No entanto, muitos fatores devem ser considerados. Li et al. (J. Li et al., 2020) investigaram a eficiência de remoção de alcatrão utilizando vários fluidos de lavagem (água deionizada, óleo de canola, óleo de palma, ácidos oleico e linoleico) com uma mistura de alcatrões padrão e N₂ como transportador. Os experimentos variaram de 20°C (produzindo maior eficiência de remoção de alcatrão) a 40°C (resultando em menor eficiência). Apesar das

semelhanças entre as eficiências relatadas por eles e as tendências na Figura 47, devem-se notar diferenças e limitações. O método de Li et al. não incluía uma torre de absorção, e a mistura de gás e alcatrão era borbulhada no fluido de lavagem. Notavelmente, as eficiências relatadas para o ácido oleico foram maiores do que para o ácido linoleico, contrariamente aos achados da Figura 47. Meng et al. (Meng et al., 2022) observaram que o aumento da temperatura do óleo aumentava a eficiência de remoção de alcatrão, utilizando gases e alcatrões da pirólise/gaseificação de pinho e sabugo de milho. Seus resultados mostraram melhores eficiências para óleo de palma (86,58%) e biodiesel de óleo de palma (92,69%), com valores mais baixos para WCO (48,41%) e biodiesel à base de WCO (60,93%). É crucial destacar que seu estudo não envolveu uma torre de absorção.

A disparidade nas eficiências de remoção de alcatrão entre os dois casos pode ser explicada pelas interações entre os componentes e pelas propriedades termodinâmicas dos sistemas. No caso 'Ar + Alcatrões', as interações intermoleculares de oxigênio e nitrogênio e a solubilidade do alcatrão na fase líquida diferem das que envolvem gases de gaseificação. A mistura complexa e as diversas interações moleculares, especialmente com gases como H_2 e CO , podem aumentar a absorção de alcatrão pelo óleo de lavagem. A inclusão de água pode influenciar as propriedades termodinâmicas, afetando a solubilidade do alcatrão e potencialmente formando azeótropos (Roman and García-Morales, 2019). Por exemplo, a presença de água pode impactar a absorção de alcatrão de maneira menos sensível à temperatura. O declínio mais gradual após $150^\circ C$ sugere que mudanças nas propriedades termodinâmicas, como a solubilidade do alcatrão no óleo, são menos sensíveis às variações de temperatura nessa faixa. Efeitos compensatórios entre alterações na solubilidade e pressões de vapor do alcatrão podem estar em jogo. Em resumo, as diferenças nas eficiências de remoção de alcatrão resultam das interações complexas entre os componentes e das propriedades termodinâmicas específicas de cada sistema, considerando as limitações do modelo e a necessidade de validação experimental.

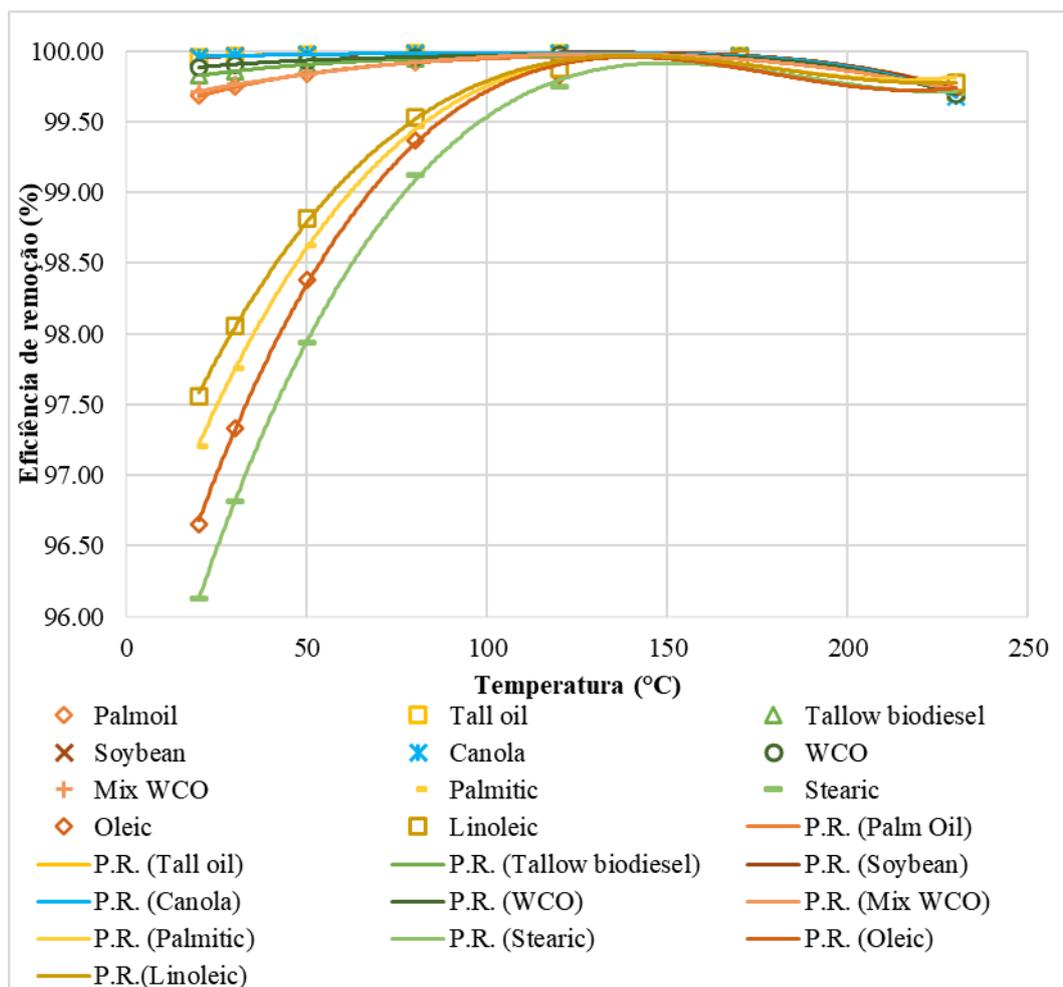


Figura 48 – Eficiência de remoção de alcatrão para diferentes fluidos de lavagem (caso de gás de síntese de biomassa)

4.3.2.4 Seleção de fluido de lavagem

A seleção do fluido de lavagem mais adequado para remoção de alcatrão deve considerar sua disponibilidade, estabilidade durante o processo, eficiência de remoção de alcatrão e custo. Esses fatores-chave são apresentados na Tabela 43. A disponibilidade de matéria-prima foi levada em consideração no contexto brasileiro. O óleo de soja se destaca como o insumo mais abundante entre outros. Dados prospectivos indicam que uma média de aproximadamente 1,4 milhão de toneladas de óleo de soja é exportada anualmente. Em contrapartida, para o óleo de palma esse valor é de 58 mil toneladas, e para o óleo de canola a quantidade exportada é insignificante, tornando o Brasil dependente de sua importação (Santos et al., 2022).

De um ponto de vista lógico, a disponibilidade dos WCOs está alinhada com a disponibilidade dos óleos que os compõem. Portanto, os WCO disponíveis no Brasil podem conter predominantemente óleo de soja e de palma em sua composição. Neste estudo, o biodiesel de sebo bovino e o *Tall oil* foram empregados para fins comparativos. Para complementar a discussão, é importante ressaltar que a utilização do sebo bovino compete diretamente com a produção de sabão no Brasil, e este aspecto deve ser levado em consideração (Morés, 2023). Quanto ao *Tall oil*, representa um produto potencial que poderia ser potencialmente derivado do licor negro, um subproduto da fabricação de papel e celulose (João and Piola, 2020). Portanto, uma análise mais abrangente é necessária para estimar seu custo de produção.

Tabela 43 - Fatores-chave para a seleção de fluidos de lavagem.

Tipo de óleo	Disponibilidade	Estabilidade	Eficiência @20°C	Custo USD/kg
Soja	●●●	●●●	99,96%	1,15 ^a
canola	●	●●●	99,96%	3,55 ^a
Azeite de dendê	●●●	●	99,68%	0,94 ^a
WCO	●●	●●	99,88%	0,23 – 0,58 ^b
WCOmix	●●●	●	99,71%	0,19 – 0,47 ^b
Sebo BD	●●	●●	99,82%	1.31 ^c
<i>Tall oil</i>	n.a.	●●●	99,96%	-

a valores ajustados para 2023 (Santos et al., 2022); b estimado (de 20 a 50% do valor do óleo fresco); c estimado e ajustado para 2023 (Augusto Fiorese and Fernando Souza Gomes, 2009); n.a.: não disponível

O critério de estabilidade considerou a variação da eficiência de remoção de alcatrão em toda a faixa de temperatura abrangida pelo gráfico da Figura 48. Para eficiência foram levados em consideração os valores de 20°C do mesmo gráfico, temperatura que mais se aproxima da temperatura ambiente dos experimentos.

Maior estabilidade e eficiência foram observadas em óleos com maiores quantidades de ácidos linoleico e oleico em sua composição (óleo de soja, óleo de canola e tall-oil). O ácido linoleico exibiu a maior eficiência individual. No entanto, quando o ácido oleico é combinado com ácido palmítico ou esteárico, pode ser observada uma redução na estabilidade, como observado no óleo de palma e nos outros óleos.

4.3.2.5 Considerações complementares

Apesar de não ser o foco deste trabalho, algumas considerações adicionais devem ser discutidas para complementar o estudo do processo de absorção de alcatrão em óleos. Portanto, duas considerações importantes são discutidas: a ampliação do processo e o destino do óleo usado. Para fomentar a discussão sobre o descarte do óleo usado, uma análise preliminar e limitada em uma única condição operacional foi conduzida, adicionando um "stripper" imediatamente após a coluna de absorção utilizada no caso da mistura gasosa. A taxa de fluxo de ar empregada foi ligeiramente acima do mínimo necessário para a convergência dos resultados.

Pressão, temperatura, razão líquido-gás e solubilidade dos compostos envolvidos são alguns parâmetros básicos a serem considerados em qualquer escala do processo. A razão líquido-gás deve ser seguida para otimizar a eficiência final de absorção. A geometria do reator (diâmetro e altura), bem como sua configuração interna, também impactam a eficiência final, como exemplo, o ângulo de injeção do óleo no aspensor (Jiang et al., 2022). Assim, testar esses parâmetros em ambientes de simulação e em configurações experimentais é um passo preliminar para a ampliação do processo.

Exemplos de uso desse tipo de equipamento em escala industrial são reportados na literatura, juntamente com o destino dos óleos, emulsões e condensados do processo. Conforme observado no exemplo preliminar na Figura 49, o ar é capaz de remover apenas uma parte dos alcatrões. Por exemplo, aproximadamente metade do estireno permaneceu retido no óleo "renovado". Portanto, é necessário eliminar os alcatrões retidos no óleo carregado e adicionar óleo fresco juntamente com o óleo regenerado.

Por exemplo, no caso do OLGA, um stripper é adicionado para renovar o óleo que retorna à torre de absorção, suplementado com óleo fresco. Os alcatrões pesados condensados na torre de absorção e o ar carregado de alcatrão do stripper são então direcionados para combustão no gaseificador (Bergman et al., 2002). Diferentemente do OLGA, o lavador de RME na planta de Oberwart utiliza um tanque de separação de óleo e emulsão (Fail et al., 2014). Por gravidade, o óleo é separado e recirculado com óleo fresco na torre de absorção. Em termos gerais, os condensados são classificados e enviados para diferentes zonas de um gaseificador de leito circulante e para uma câmara de pós-combustão (Aschauer, 2017; Bardolf, 2017).

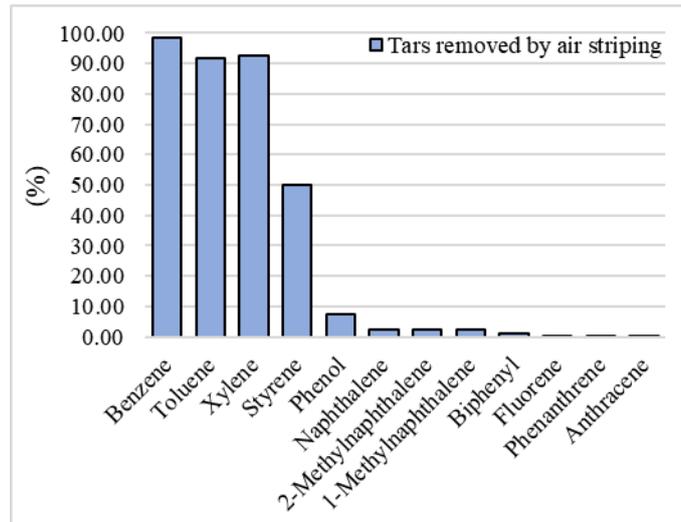


Figura 49 –Avaliação preliminar da remoção de alcatrões do fluxo “TAROIL”.

4.3.3 Reatores

**INDISPONÍVEL
NESTA VERSÃO**

Figura 50 –Variação da potência necessária para a manutenção da temperatura do reator nas condições estabelecidas.

**INDISPONÍVEL
NESTA VERSÃO**

Figura 51 –Variação de pressão em leito fixo considerando dois recheios comerciais.

Figura 52 – Comparação com resultados experimentais de (Zuber et al., 2015).

**INDISPONÍVEL
NESTA VERSÃO**

Figura 53 – Comparação com dados de simulação de (Rahmawan et al., 2023).

**INDISPONÍVEL
NESTA VERSÃO**

Figura 54 – Comportamento dos resultados reportados por (Rahmawan et al., 2023) (acima); Comportamento do óxido de zinco puro e de composições comerciais (Abaixo).

4.3.4 Lavador à água

4.3.4.1 Validação do modelo

**INDISPONÍVEL
NESTA VERSÃO**

Figura 55 – Comparação dos resultados experimentais vs simulação.

Uma vez que este foi o melhor ajuste possível, os resultados sugerem que o modelo Aspen Plus é bastante preciso para H_2S , mas apresenta limitações na previsão das eficiências de remoção de HCl e NH_3 . Esses desvios podem ser atribuídos a simplificações ou limitações inerentes ao modelo, bem como a possíveis variabilidades nas condições experimentais que não foram completamente capturadas. Portanto, ao utilizar este modelo para aplicações práticas, deve-se considerar esses desvios.

**INDISPONÍVEL
NESTA VERSÃO**

Figura 56 – Resultados das condições A1 até A16, obtidos através de simulação.

4.4 Resultados da modelagem das rotas

Os resultados gerais das três rotas utilizando o leito de carvão ativado são apresentados na Figura 57. Os resultados gerais das três rotas utilizando o leito de segurança com ZnO são apresentados na Figura 58.

**INDISPONÍVEL
NESTA VERSÃO**

Figura 57 – Comparação de eficiências gerais de remoção de impurezas para as Rotas “A” (leito de carvão ativado).

**INDISPONÍVEL
NESTA VERSÃO**

Figura 58 – Comparação de eficiências gerais de remoção de impurezas para as Rotas “B” (leito de ZnO).



Figura 62 – Exemplo de resistência para aquecimento de óleo.

**INDISPONÍVEL
NESTA VERSÃO**

Figura 63 - Detalhamento das medidas do reator (Restrepo, 2013).

•

**INDISPONÍVEL
NESTA VERSÃO**

Figura 64 - Detalhe do posicionamento da conexão para o sistema de limpeza (atualmente flare).



Figura 65 – Conexões flexíveis para a conexão dos processos de limpeza de gás.

**INDISPONÍVEL
NESTA VERSÃO**

Figura 66 – Representação de uma das sequências de limpeza com os equipamentos a serem empregados.

4.6 Comentários finais

Os resultados obtidos na primeira etapa deste trabalho compõem as decisões tecnológicas, concentrando-se na escolha da rota química mais adequada para a purificação de gases de síntese. Essa fase envolveu a identificação dos principais contaminantes presentes nos gases de gaseificação, a análise de suas concentrações e a avaliação das tecnologias disponíveis para a remoção de impurezas. Após esse levantamento, foram definidas três rotas principais para a limpeza dos gases, cada uma com uma sequência específica de processos que otimizasse a eficiência de remoção dos contaminantes, considerando também a compatibilidade com o processo Fischer-Tropsch.

Em seguida, as decisões estruturais foram abordadas por meio da modelagem e validação de cada processo de purificação de forma isolada, utilizando o software Aspen Plus. A disposição e o arranjo dos equipamentos foram determinados para cada rota, construindo fluxogramas que representassem a sequência lógica e eficiente das operações unitárias envolvidas. Essa modelagem individual de cada etapa garantiu uma compreensão detalhada de cada equipamento e de sua performance no processo de limpeza, permitindo uma estruturação sólida para a integração subsequente dos processos.

Por fim, a etapa de decisões paramétricas focou na avaliação do desempenho das rotas de purificação integradas. Os processos modelados e validados isoladamente foram combinados

em sequências de acordo com as rotas previamente definidas, para a avaliação do desempenho em conjunto. Essa avaliação paramétrica permitiu a análise da interdependência entre os equipamentos, identificando possíveis ajustes e alternativas para otimizar o desempenho do sistema integrado. Dessa forma, o trabalho utilizou uma abordagem sistemática, avaliando tanto as características individuais dos processos quanto sua funcionalidade em um contexto de operação integrada para a limpeza de gases de síntese.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo principal desenvolver e avaliar um sistema de limpeza de gases “flexível” para integrar um gaseificador de leito fluidizado borbulhante aos processos da síntese Fischer-Tropsch. Para cumprir esta tarefa, recorreu-se aos princípios da engenharia de processos, onde decisões de caráter tecnológico, estrutural e paramétrico são tomadas para a realização da síntese de processos, etapa que consiste na escolha dos equipamentos e na estruturação do fluxograma do mesmo.

Primeiramente realizou-se de um levantamento de informações preliminares que revelou a escassez de trabalhos direcionados ao tema de forma específica. A partir desta constatação, a busca por informações foi focada na obtenção de dados sobre as principais impurezas geradas durante a gaseificação de biomassa, como medi-las e mitigá-las. Em paralelo foram identificados os processos utilizados na remoção dessas impurezas e as rotas integradas existentes. O primeiro resultado deste trabalho consistiu na condução de análises a partir dos dados levantados, resultando em impurezas-alvo, concentrações esperadas e principalmente na predefinição de rotas de limpeza de gases.

Caminhos secundários foram trilhados a partir desta primeira análise, sendo o exemplo mais robusto disso o aprofundamento no tema da absorção de alcatrões em óleos. Ao longo do levantamento bibliográfico inicial o processo foi identificado como promissor e muito pouco reportado na literatura, com potenciais lacunas de pesquisa a serem explorados. Um exemplo disso é a avaliação da influência de ácidos graxos na remoção de alcatrões e a ordem de eficiências identificadas neste trabalho (ácido linoleico > ácido palmítico > ácido oleico > ácido esteárico).

As rotas de limpeza de gases simuladas neste trabalho forneceram uma visão global sobre a eficiência de remoção de várias impurezas, ajudando a identificar quais sequências de processos podem oferecer o melhor desempenho. É importante reconhecer que as simulações das rotas de limpeza apresentadas neste trabalho são limitadas e podem não refletir completamente a realidade em certas condições, uma vez que desvios foram observados durante a validação dos processos isolados, como a remoção de H₂S a temperaturas elevadas e a remoção de amônia com o uso de água. No entanto, o uso dessas simulações foi crucial para entender como os diferentes processos de remoção de impurezas funcionam de maneira integrada, auxiliando a concepção do sistema de limpeza de gases.

Uma vez que o sistema de limpeza de gases esteja construído, será essencial testar as sequências de reatores (rotas) em condições reais para confirmar os resultados simulados.

Testes práticos permitirão ajustar os processos e verificar as eficiências de remoção em situações operacionais diversas. Esses testes também ajudarão a identificar possíveis ajustes necessários para otimizar o desempenho do sistema, garantindo que ele atenda aos requisitos de purificação de gases e à sustentabilidade operacional. Em última análise, a combinação de simulações detalhadas e validação prática resultará em um sistema de limpeza de gases bem projetado, eficiente e confiável.

Por fim, o estudo dos processos de limpeza de gases realizado ao longo deste trabalho permitiu vislumbrar caminhos que podem ser seguidos em trabalhos futuros ■

REFERÊNCIAS

- Ã RM, Winkel H. The emissions of heavy metals and persistent organic pollutants from modern coal-fired power stations 2008;41:9262–72.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.04.042>.
- Abdalazeez A, Li T, Wang W, Abuelgasim S. A brief review of CO₂ utilization for alkali carbonate gasification and biomass / coal co-gasification : Reactivity , products and process. *J CO₂ Util* 2021;43:101370. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101370>.
- Abdoulmoumine N, Kulkarni A, Adhikari S. Effects of Temperature and Equivalence Ratio on Pine Syngas Primary Gases and Contaminants in a Bench-Scale Fluidized Bed Gasifier 2014.
- Afkhamipour M, Mofarahi M. Comparison of rate-based and equilibrium-stage models of a packed column for post-combustion CO₂ capture using 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) solution. *Int J Greenh Gas Control* 2013;15:186–99.
<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.02.022>.
- Ahmad NA, Zainal ZA. Performance and chemical composition of waste palm cooking oil as scrubbing medium for tar removal from biomass producer gas. *J Nat Gas Sci Eng* 2016;32:256–61. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.03.015>.
- Ail SS, Dasappa S. Biomass to liquid transportation fuel via Fischer Tropsch synthesis – Technology review and current scenario. *Renew Sustain Energy Rev* 2016;58:267–86.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.143>.
- AL-MALAH KIM. Aspen Plus Chemical Engineering Textbook. 2017.
- Almeida VF De, Alberto G, Nilsson S, Tuomi S. Distribution of Inorganics and Trace Elements during Waste Gasification in a Bench-Scale Fluidized Bed 2021.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02143>.
- Almoslh A, Alobaid F, Heinze C, Epple B. Comparison of equilibrium-stage and rate-based models of a packed column for tar absorption using vegetable oil. *Appl Sci* 2020;10:8–10.
<https://doi.org/10.3390/app10072362>.
- Andersson J, Lundgren J. Techno-economic analysis of ammonia production via integrated biomass gasification. *Appl Energy* 2014;130:484–90.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.02.029>.
- André RN, Pinto F, Miranda M, Carolino C, Costa P. Co-Gasification of Rice Production Wastes 2014;39:1633–8. <https://doi.org/10.3303/CET1439273>.
- ANP. Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2022. Rio de Janeiro: 2022.
- Appel PW, Weir TD, Culley JM. Apparatuses, systems, tar crackers and methods for gasifying having at least two modes of operation. US2016068772A1, 2016.
- Arena U, Zaccariello L, Mastellone ML. Tar removal during the fluidized bed gasification of plastic waste. *Waste Manag* 2009;29:783–91. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.05.010>.
- Aria M, Cuccurullo C. bibliometrix : An R-tool for comprehensive science mapping analysis. *J Informetr* 2017;11:959–75. <https://doi.org/10.1016/j.joi.2017.08.007>.
- Asadullah M. Biomass gasification gas cleaning for downstream applications: A comparative critical review. *Renew Sustain Energy Rev* 2014;40:118–32.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.132>.
- Aschauer D. Untersuchung des Abscheideverhaltens ausgewählter Teerbestandteile aus der Biomasse-Dampfvergasung im Produktgaswäscher. Technische Universität Wien, 2017.
- Augusto Fiorese D, Fernando Souza Gomes L. Economic evaluation of the production and use of biodiesel from vegetal and animal sources 2009:117–29.
- Awais M, Li W, Munir A, Omar MM, Ajmal M. Experimental investigation of downdraft biomass gasifier fed by sugarcane bagasse and coconut shells 2021:429–44.

Bal M, Siddiqi H, Mukherjee S, Meikap BC. Chemical Engineering Research and Design Design of self priming venturi scrubber for the simultaneous abatement of HCl gas and particulate matter from the flue gas. *Chem Eng Res Des* 2019;150:311–9. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.08.005>.

Balas M, Lisy M, Kubicek J, Pospisil J. Syngas cleaning by wet scrubber. *WSEAS Trans Heat Mass Transf* 2014;9:195–204.

Balvalli P. Comparison of Equilibrium Stage and Rate Based Model of an Absorption Column for a CO₂ MEA system. Technical University of Delft, 2017.

Bardolf R. Optimierung eines Produktgaswäschers bei der Biomassedampfvergasung im Zweibettwirbelschichtverfahren ausgeführt. Technische Universität Wien, 2017.

Barisano D, Canneto G, Nanna F, Alvino E, Pinto G, Villone A, et al. Steam/oxygen biomass gasification at pilot scale in an internally circulating bubbling fluidized bed reactor. *Fuel Process Technol* 2016;141:74–81. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.06.008>.

Beaumont AM, Geers HA. Two stage process for producing purified gas. AU2009272889B2, 2009.

Bell PS, KO C-W, Golab J, Descales B, Eyraud J. Apparatus and methods for tar removal from syngas. WO2012138751A1, n.d.

Bergman PC, van Paasen SV, Boerrigter H. The Novel “olga” Technology for Complete Tar Removal from Biomass Producer Gas 2002;30.

Bergwerf H. MolView Open-Source web-application 2015. <https://molview.org/> (accessed May 29, 2021).

Bhave AG, Vyas DK, Patel JB. A wet packed bed scrubber-based producer gas cooling – cleaning system 2008;33:1716–20. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2007.08.014>.

Bhoi P. WET SCRUBBING OF BIOMASS PRODUCER GAS TARS USING VEGETABLE OIL. Oklahoma State University, 2014.

Bhoi PR, Huhnke RL, Kumar A, Patil KN, Whiteley JR. Design and development of a bench scale vegetable oil based wet packed bed scrubbing system for removing producer gas tar compounds. *Fuel Process Technol* 2015a;134:243–50. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.01.042>.

Bhoi PR, Huhnke RL, Whiteley JR, Gebreyohannes S, Kumar A. Equilibrium stage based model of a vegetable oil based wet packed bed scrubbing system for removing producer gas tar compounds. *Sep Purif Technol* 2015b;142:196–202. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.12.044>.

Boerrigter H, Bergman PCA. METHOD AND SYSTEM FOR GASIFYING BIOMASS. US 7.803,845 B2, 2010.

Boerrigter H, Calis HP, Slor DJ, Bodenstaff H. Gas Cleaning for Integrated Biomass Gasification (Bg) and Fischer-Tropsch (Ft) Systems ; Experimental Demonstration of Two Bg-Ft Systems. 2nd World Conf Technol Exhib Biomass Energy, Ind Clim Prot 2004:10–4. <https://doi.org/ECN-RX--04-041>.

Boerrigter H, Calis HP, Slort DJ, Bodenstaff H, Veringa HJ. Gas Cleaning for Integrated Biomass Gasification (BG) and Fischer-Tropsch (FT) Systems Experimental demonstration of two BG-FT systems (“Proof-of-Principle”). 2004.

Boerrigter H, den Uil H, Calis H-P. Green Diesel from Biomass via Fischer-Tropsch synthesis: New Insights in Gas Cleaning and Process Design. Presented at: Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste, Expert Meeting, September 30 - October 1, 2002, Strasbourg, France 2002:1–13.

Boerrigter H, Veringa HJ, Ree R Van. Status Update of Olga Technology Development 2003.

Brand JF, Dyk JC Van, Waanders FB. Conceptual use of vortex technologies for syngas purification and separation in UCG applications 2018;118:1029–39.

Broer KM, Woolcock PJ, Johnston PA, Brown RC. Steam/oxygen gasification system for the

production of clean syngas from switchgrass. *Fuel* 2015;140:282–92.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.09.078>.

Brown RC. Syngas to Synfuels Process Development Unit - Final Scientific and Technical Report Iowa State University. Ames, Iowa: 2012.

Caballero MA, Gil J. Biomass Gasification with Air in Fluidized Bed . Hot Gas Cleanup with Selected Commercial and Full-Size Nickel-Based Catalysts 2000:1143–54.

Calì G, Deiana P, Maggio E, Marotto D, Mascia M. Management and Treatment of the Clean-Up Water From The Scrubber of a Coal And Biomass Gasification Plant : an Industrial Case Study 2019;74:337–42. <https://doi.org/10.3303/CET1974057>.

Cao J, Huang X, Zhao X, Wei X, Takarada T. Nitrogen transformation during gasification of livestock compost over transition metal and Ca-based catalysts. *Fuel* 2015;140:477–83.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.008>.

CEN. CEN/TS 15439 - Biomass gasification - Tar and particles in product gases - Sampling and analysis 2006:13.

Chatterjee A, Mesters CMAM, Schoonebeek RJ, Ito E. PROCESS FOR PRODUCING PURIFIED NATURAL GAS. US 8,926,737 B2, 2015.

Chen H, Namioka T, Yoshikawa K. Characteristics of tar, NO_x precursors and their absorption performance with different scrubbing solvents during the pyrolysis of sewage sludge. *Appl Energy* 2011;88:5032–41. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.07.007>.

Chiang K, Lin M, Lu C, Chien K, Lin Y, Lin M, et al. Improving the Synthesis Gas Quality in Catalytic Gasification of Rice Straw by an Integrated Hot- Gas Cleaning System Improving the Synthesis Gas Quality in Catalytic Gasification of Rice Straw by an Integrated Hot-Gas Cleaning System. *Int J Green Energy* 2015;12:1005–11.
<https://doi.org/10.1080/15435075.2013.871635>.

Chiang K, Lu C, Lin M, Chien K. Reducing tar yield in gasification of paper-reject sludge by using a hot-gas cleaning system. *Energy* 2013;50:47–53.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.12.010>.

Chiodini A, Bua L, Carnelli L, Zwart R, Vreugdenhil B, Vocciantè M. Biomass and Bioenergy Enhancements in Biomass-to-Liquid processes : Gasification aiming at high hydrogen / carbon monoxide ratios for direct Fischer-Tropsch synthesis applications. *Biomass and Bioenergy* 2017;106:104–14. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.08.022>.

Chorowski M, Gizicki W. Technical and economic aspects of oxygen separation for oxy-fuel purposes 2015;36:157–70. <https://doi.org/10.1515/aoter-2015-0011>.

Claude V, Courson C, Ko M, Lambert D. Overview and Essentials of Biomass Gasification Technologies and Their Catalytic Cleaning Methods 2016.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01642>.

CONAB-Companhia Nacional de Abastecimento. Acompanhamento da safra brasileira de grãos (safra 2022/23, n. 11 décimo primeiro levantamento). vol. 10. Brasília, DF: 2023.

Corella J, Toledo JM, Padilla R. Olivine or Dolomite as In-Bed Additive in Biomass Gasification with Air in a Fluidized Bed : Which Is Better ? 2004;2000:713–20.

Cui H, Turn SQ, Keffer V, Evans D, Tran T, Foley M. Study on the fate of metal elements from biomass in a bench-scale fluidized bed gasifier. *Fuel* 2013;108:1–12.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.07.029>.

Cui H, Turn SQ, Keffer V, Evans D, Tran T, Foley M. Contaminant Estimates and Removal in Product Gas from Biomass Steam Gasification 2010;30:1222–33.
<https://doi.org/10.1021/ef9010109>.

Cullinane JT, Northrop PS. CRYOGENIC SYSTEM FOR REMOVING STREAM ACID GASES FROM A HYDROCARBON GAS. US 10,222,121 B2, 2019.

Dandy DS. Transport Property Evaluation Spreadsheet 2024.
<https://navier.engr.colostate.edu/code/code-2/index.html> (accessed June 18, 2024).

Defoort F, Dupont C, Durruty J, Guillaudeau J, Bedel L, Ravel S, et al. Thermodynamic Study of the Alkali Release Behavior during Steam Gasification of Several Biomasses. *Energy and Fuels* 2015;29:7242–53. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01755>.

Demirbas MF. Nitrogenous Chemicals from Carbon Based Materials 2005;23:215–24.

de Diego LF, García-Labiano F, Gayán P, Abad A, Mendiara T, Adánez J, et al. Tar abatement for clean syngas production during biomass gasification in a dual fluidized bed. *Fuel Process Technol* 2016;152:116–23. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.05.042>.

Dimitriou I, Goldingay H, Bridgwater A V. Techno-economic and uncertainty analysis of Biomass to Liquid (BTL) systems for transport fuel production. *Renew Sustain Energy Rev* 2018;88:160–75. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.023>.

Dolan MD, Ilyushechkin AY, McLennan KG, Sharma SD. Halide removal from coal-derived syngas : review and thermodynamic considerations 2012:171–81. <https://doi.org/10.1002/apj>.

Dong L, Asadullah M, Zhang S, Wang X, Wu H, Li C. An advanced biomass gasification technology with integrated catalytic hot gas cleaning Part I . Technology and initial experimental results in a lab-scale facility. *Fuel* 2013;108:409–16. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.11.043>.

Doong S-J, Gorawara JK, Zhou L. Removal of sulfur compounds from natural gas streams. CA2910920C2021/11/09, 2014.

Drift A Van Der, Doorn J Van, Vermeulen JW. Ten residual biomass fuels for circulating fluidized-bed gasification 2001;20:45–56.

Dry ME. The Fischer – Tropsch process : 1950 – 2000 2002;71:227–41.

E4Tech. Review of Technologies for Gasification of Biomass and Wastes - Final report. 2009.

Elseviers WF, Verelst H. Transition metal oxides for hot gas desulphurisation. *Fuel* 1999;78:601–12. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(98\)00185-9](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00185-9).

Epikhin AN, Krylov IO, Timashkov K V, Stokov AA. Catalytic Action of Natural Iron – Manganese Ores 2015;49:226–30. <https://doi.org/10.3103/S0361521915040023>.

Erbel C, Mayerhofer M, Monkhouse P, Gaderer M, Spliethoff H. Continuous in situ measurements of alkali species in the gasification of biomass. *Proc Combust Inst* 2013;34:2331–8. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2012.06.037>.

Evans RJ, Milne TA. Biomass Gasifier “Tars”: Their Nature, Formation, and Conversion. Golden, Colorado: 1998.

Fail S, Diaz N, Benedikt F, Kraussler M, Hinteregger J, Bosch K, et al. Wood gas processing to generate pure hydrogen suitable for PEM fuel cells. *ACS Sustain Chem Eng* 2014;2:2690–8. <https://doi.org/10.1021/sc500436m>.

Feng S, Li Y. Study on coal fly ash classified by bulk density. *J Phys Conf Ser* 2021;1732. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1732/1/012127>.

FILHO; SGDS, MOREIRA; LHH, MOREIRA RG. SISTEMA E MÉTODO DE DECOMPOSIÇÃO DE ALCATRÕES. BR 102017004550-1 B1, 2022.

FILHO; SGDS, MOREIRA; LHH, MOREIRA RG. SISTEMA E MÉTODO DE DECOMPOSIÇÃO DE ALCATRÕES. BR 102017004550-1 A2, 2018.

Fischer F, Fendt S, Hauck M, Lenser C, Menzler NH. Effect of internal hydrocarbon reforming during coupled operation of a biomass gasifier with hot gas cleaning and SOFC stacks 2019:1140–53. <https://doi.org/10.1002/ese3.334>.

Fluidverfahrenstechnik Paderborn University. Rate-based approach n.d. <https://mb.uni-paderborn.de/en/fluid-process-engineering/research/methods/rate-based-approach> (accessed November 19, 2023).

Franco C, Lopes H, Pinto F, André R, Gulyurtlu I, Cabrita I. GASIFICATION STUDY OF CYNARA CARDUNCULUS TO PRODUCE HYDROGEN RICH GAS 2009:629–34.

Franken R, Maggos T, Stamatelopoulou A, Loh M, Bartzis J, Steinle S, et al. Comparison of

Methods for Converting Dylol Particle Number Concentrations to PM2.5 Mass Concentrations n.d.:0–1. <https://doi.org/10.1111/ina.12546>.

Frilund C, Tuomi S, Kurkela E, Simell P. Small- to medium-scale deep syngas purification: Biomass-to-liquids multi-contaminant removal demonstration. *Biomass and Bioenergy* 2021;148:106031. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106031>.

Fu PB, Wang F, Yang XJ, Ma L, Cui X, Wang HL. Inlet Particle-Sorting Cyclone for the Enhancement of PM2.5 Separation. *Environ Sci Technol* 2017;51:1587–94. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04418>.

FUNARBE. BioValue, da cana de açúcar ao querosene n.d. <https://funarbe.org.br/projects/biovalue/>.

Gil J, Caballero MA, Martí JA. Biomass Gasification with Air in a Fluidized Bed : Effect of the In-Bed Use of Dolomite under Different Operation Conditions 1999:4226–35.

Gilbert P, Alexander S, Thornley P, Brammer J. Assessing economically viable carbon reductions for the production of ammonia from biomass gasification. *J Clean Prod* 2014;64:581–9. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.09.011>.

Gonzalez MI, Kraushaar-czarnetzki B, Schaub G. Process comparison of biomass-to-liquid (BtL) routes Fischer – Tropsch synthesis and methanol to gasoline 2011:229–43. <https://doi.org/10.1007/s13399-011-0022-2>.

Goransson K, Soderlind U, He J, Zhang W. Review of syngas production via biomass DFBGs 2011;15:482–92. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.09.032>.

Gupta RP, Brien WSO. Desulfurization of Hot Syngas Containing Hydrogen Chloride Vapors Using Zinc Titanate Sorbents. *Ind Eng Chem Res* 2000;39:610–9. <https://doi.org/10.1021/ie990533k>.

Hagarová M, Vaško M, Pástor M, Baranová G, Matviija M. Effect of Flue Gases ' Corrosive Components on the Degradation Process of Evaporator Tubes 2021.

Hanaoka T, Liu Y, Matsunaga K, Miyazawa T, Hirata S, Sakanishi K. Bench-scale production of liquid fuel from woody biomass via gasification. *Fuel Process Technol* 2010;91:859–65. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.09.012>.

Hanaoka T, Matsunaga K, Miyazawa T, Hirata S, Sakanishi K. Hot and Dry Cleaning of Biomass-Gasified Gas Using Activated Carbons with Simultaneous Removal of Tar, Particles, and Sulfur Compounds 2012:281–98. <https://doi.org/10.3390/catal2020281>.

Hannula I, Kurkela E. Liquid transportation fuels via large-scale fluidised-bed gasification of lignocellulosic biomass. 2013. <https://doi.org/VTT Technology 91>.

Hawthorne C, Poboss N, Dieter H, Gredinger A, Zieba M, Scheffknecht G. Operation and results of a 200-kWth dual fluidized bed pilot plant gasifier with adsorption-enhanced reforming. *Biomass Convers Biorefinery* 2012;2:217–27. <https://doi.org/10.1007/s13399-012-0053-3>.

Heidari M, Talebpour Z, Abdollahpour Z, Adib N, Ghanavi Z, Aboul-Enein HY. Discrimination between vegetable oil and animal fat by a metabolomics approach using gas chromatography–mass spectrometry combined with chemometrics. *J Food Sci Technol* 2020;57:3415–25. <https://doi.org/10.1007/s13197-020-04375-9>.

Heidenreich S. Hot gas filtration – A review. *Fuel* 2013;104:83–94. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.059>.

HERNÁNDEZ CHLR, FREITAS LH DE, FONSECA GB DA. Scavenger composition for use in eliminating and/or reducing hydrogen sulphide and/or mercaptans in a fluid. WO2017079817A1, 2017.

Herold RHM, Last T, Smith CJ. Process for removal of hydrogen cyanide and ammonia from synthesis gas. US2010204533A1, 2010.

Herrmann A, Matthias G, Sascha T. Process and reactor plant for the purification of a fuel gas. DE102009031911B4, 2009.

Hervy M, Remy D, Dufour A, Mauviel G. Gasification of Low - Grade SRF in Air - Blown Fluidized Bed : Permanent and Inorganic Gases Characterization. *Waste and Biomass Valorization* 2021;12:6231–44. <https://doi.org/10.1007/s12649-021-01434-w>.

Hilditch TP. The Chemical Constitution of Natural Fats. *Proc. Nutr. Soc., BIRMINGHAM: FIFTY-FIFTH SCIENTIFIC MEETING HOSPITALS CENTRE, BIRMINGHAM 15 OCTOBER 1949*; 1949, p. 347–54. <https://doi.org/10.1021/ja01564a081>.

Hoekman SK, Broch A, Robbins C, Cenicerros E, Natarajan M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renew Sustain Energy Rev* 2012;16:143–69. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.143>.

Hofbauer H, Ripfel-nitsche K. Report on Gas Cleaning for Synthesis Applications Work Package 2E : “ Gas treatment ” prepared by 2007.

Hongrapipat J, Pang S, Saw WL. Removal of NH₃ and H₂S from producer gas in a dual fluidised bed steam gasifier by optimisation of operation conditions and application of bed materials 2016:105–13. <https://doi.org/10.1007/s13399-015-0167-5>.

Hongrapipat J, Saw WL, Pang S. Removal of ammonia from producer gas in biomass gasification: Integration of gasification optimisation and hot catalytic gas cleaning. *Biomass Convers Biorefinery* 2012;2:327–48. <https://doi.org/10.1007/s13399-012-0047-1>.

Hornung A, Herrmann SV, Vogel H, Drochner A, Seifert H. Use of transition metal oxide as a catalyst for the elimination of tar substances from syngas. WO2008145248A1, 2008.

Hu J, Yu F, Lu Y. Application of Fischer–Tropsch Synthesis in Biomass to Liquid Conversion 2012:303–26. <https://doi.org/10.3390/catal2020303>.

IEA. Gas analysis in gasification of biomass and waste Guideline Report - Document 2 - Factsheets on gas analysis techniques. 2018.

IEA Bioenergy. Emerging Gasification Technologies for Waste & Biomass. 2020.

IEA Bioenergy. Gas analysis in gasification of biomass and waste - Guideline Report - Document 1. International Energy Agency; 2018.

IEA Bioenergy. Task 33 - Biomass as gasification feedstock n.d.:2.

Jacquin M, Grandjean J, Huard T. ABSORBENT SOLUTION BASED ON N, N,N', N'-TETRAMETHYLEHEXANE-1,6-DIAMINE AND ON A PARTICULAR AMINE COMPRISING PRIMARY OR SECONDARY AMINE FUNCTIONS AND METHOD FOR REMOVING ACID COMPOUNDS FROM A GASEOUS EFFLUENT. US 8,845,787 B2, 2014.

Jalalabadi T, Moghtaderi B, Allen J. Thermochemical Conversion of Biomass in the Presence of Molten Alkali-Metal Carbonates under Reducing Environments of N₂ and CO₂ 2020.

Jeremiáš M, Pohorely M, Bode P, Skoblia S, Beno Z, Svoboda K. Ammonia yield from gasification of biomass and coal in fluidized bed reactor 2014;117:917–25. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.009>.

Jiang Y, Ameh A, Lei M, Duan L, Longhurst P. Solid–gaseous phase transformation of elemental contaminants during the gasification of biomass. *Sci Total Environ* 2016;563–564:724–30. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.017>.

Jiang Yanlong, Pan J, Li D, Zhang N, Zhu B, Jiang Yichen, et al. CFD simulations of the mass transfer behavior of tar simulant on silicon oil in an absorber. *Case Stud Therm Eng* 2022;34:102059. <https://doi.org/10.1016/j.csite.2022.102059>.

João JJ, Piola L V. Development of methodology for extracting tall oil from the effluent black liquor generated in the production of cellulose. *Rev Virtual Quim* 2020;12:405–13. <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200032>.

Van De Kamp WL, De Wild PJ, Knoef HAM, Neeft JPA, Kiel JHA. Tar measurement in biomass gasification , standardisation and supporting R & D. 2006.

Kang SC, Jun K, Lee Y. Effects of the CO/CO₂ Ratio in Synthesis Gas on the Catalytic Behavior in Fischer–Tropsch Synthesis Using K/Fe–Cu–Al Catalysts 2013.

Keeling SM, Stewart RB, Anderson CWN, Robinson BH, Stewart RB, Anderson CWN, et al. Nickel and Cobalt Phytoextraction by the Hyperaccumulator *Berkheya coddii* : Implications for Polymetallic Phytomining and Phytoremediation 2010;65:14. <https://doi.org/10.1080/713779223>.

KENJI N, KENJI T, SUZUKI K. Catalyst for modifying tar-containing gas, manufacturing method of catalyst for modifying tar-containing gas, and modification method of tar-containing gas using the catalyst for modifying tar-containing gas. JP2019162619A, 2019.

Kiel J, Paasen S Van, Neeft J. Primary measures to reduce tar formation in fluidised-bed biomass gasifiers. Ecn, Ecn-C-04-014 2004.

Kim K, Kim Y, Yang C, Moon J, Kim B, Lee J, et al. Long-term operation of biomass-to-liquid systems coupled to gasification and Fischer-Tropsch processes for biofuel production. *Bioresour Technol* 2013a;127:391–9. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.09.126>.

Kim K, Kim Y, Yang C, Moon J, Kim B, Lee J, et al. Bioresource Technology Long-term operation of biomass-to-liquid systems coupled to gasification and Fischer – Tropsch processes for biofuel production. *Bioresour Technol* 2013b;127:391–9. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.09.126>.

Kirtania K, Axelsson J, Matsakas L, Christakopoulos P, Umeki K, Furusj E. Kinetic study of catalytic gasification of wood char impregnated with different alkali salts 2017;118. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.10.134>.

Korkut E, Fowler LB. Regulatory and Policy Analysis of Production , Development and Use of Sustainable Aviation Fuels in the United States. *Policy Prat Rev* 2021;9:1–18. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2021.750514>.

Koveal RJ, Alexion DG. Removal of ammonia and cyanide from synthesis gas with water production. US005948378A, 1999.

Koveal RJ, Leviness SC. Cyanide And Ammonia Removal From Synthesis Gas. US 6107353 A, 2000.

Kröcher O, Elsener M. Hydrolysis and oxidation of gaseous HCN over heterogeneous catalysts. *Appl Catal B Environ* 2009;92:75–89. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.07.021>.

Kuramochi H, Wu W, Kawamoto K. Prediction of the behaviors of H₂S and HCl during gasification of selected residual biomass fuels by equilibrium calculation. *Fuel* 2005;84:377–87. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.09.009>.

Kurkela E, Kurkela M, Hiltunen I. Steam – oxygen gasification of forest residues and bark followed by hot gas filtration and catalytic reforming of tars : Results of an extended time test. *Fuel Process Technol* 2016;141:148–58. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.06.005>.

Lang L, Zhu H, Ding Y, Yin X, Wu C, Yu X, et al. Mini-Review on Hot Gas Filtration in Biomass Gasification : Focusing on Ceramic Filter Candles 2021. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01458>.

Lee RA, Lavoie JM. From first- to third-generation biofuels: Challenges of producing a commodity from a biomass of increasing complexity. *Anim Front* 2013;3:6–11. <https://doi.org/10.2527/af.2013-0010>.

Leibold H, Hornung A, Seifert H. HTHP syngas cleaning concept of two stage biomass gasification for FT synthesis 2008;180:265–70. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2007.05.012>.

Leppälähti J, Koljonen T. Nitrogen evolution from coal, peat and wood during gasification: Literature review. *Fuel Process Technol* 1995;43:1–45. [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(94\)00123-B](https://doi.org/10.1016/0378-3820(94)00123-B).

Li J, Wang Q, Tao J, Yan B, Chen G. Experimental and comprehensive evaluation of vegetable oils for biomass tar absorption. *ACS Omega* 2020;5:19579–88. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02050>.

Li XT, Grace JR, Lim CJ, Watkinson AP, Chen HP, Kim JR. Biomass gasification in a circulating fluidized bed 2004;26:171–93. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(03\)00084-9](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(03)00084-9).

Li Y, Xia W, Peng Y, Xie G. A novel coal tar-based collector for effective flotation cleaning of low rank coal. *J Clean Prod* 2020;273:123172. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123172>.

Logue II BA, Golczynski S. METHODS , SYSTEMS , AND APPARATUSES FOR UTILIZING A FISCHER - TROPSCH PURGE STREAM. US 10 , 400 , 178 B2, 2019.

Long RQ, Monfort SM, Arkenberg GB, Matter PH, Swartz SL. Sulfur Tolerant Magnesium Nickel Silicate Catalyst for Reforming of Biomass Gasification Products to Syngas 2012:264–80. <https://doi.org/10.3390/catal2020264>.

Lopes HA, Saviano JFF. Conjunto de gaseificação de madeira para a obtenção de gás de síntese ou de gás pobre, isento de alcatrão. PI8305107, 1983.

Lopez-Echeverry JS, Reif-Acherman S, Araujo-Lopez E. Peng-Robinson equation of state: 40 years through cubics. *Fluid Phase Equilib* 2017;447:39–71. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.05.007>.

Lora EES. Prevenção e controle da poluição nos setores energético, industrial e de transporte. 2ª. Rio de Janeiro: Editora Interciência; 2002.

Ma RP, Felder RM, Ferrell JK. Evolution of Hydrogen Sulfide in a Fluidized Bed Coal Gasification Reactor. *Ind Eng Chem Res* 1989;28:27–33. <https://doi.org/10.1021/ie00085a006>.

Malik M, Chaney RL, Brewer EP, Li Y, Angle JS, Malik M, et al. Phytoextraction of Soil Cobalt Using Hyperaccumulator Plants Phytoextraction of Soil Cobalt Using Hyperaccumulator Plants 2006;6514. <https://doi.org/10.1080/15226510008500041>.

Mandwe DS, Gadge SR, Dubey AK, Khambalkar VP. Design and development of a 20 kW cleaning and cooling system for a wood-chip gasifier 2006;17:65–9.

Martinelli M, Gnanamani MK, LeViness S, Jacobs G, Shafer WD. An overview of Fischer-Tropsch Synthesis: XiL processes, catalysts and reactors. *Appl Catal A Gen* 2020;608:117740. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117740>.

Matthias Binder, Michael Kraussler, Matthias Kuba ML, Nath K, Das D, Binder M, Kraussler M, Kuba M, et al. Hydrogen from Biomass Gasification. vol. 85. 2018.

Mauerhofer AM, Schmid JC, Benedikt F, Fuchs J, Müller S, Hofbauer H. Dual fluidized bed steam gasification: Change of product gas quality along the reactor height. *Energy* 2019;173:1256–72. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.02.025>.

Maurice A, Loiseau A. COLETOR DE ALCATRÕES. PI0900426-2 A2 (22), 2010.

Melin K, Simell P, Kurkela E, Suomalainen M. Método e aparelho com pelo menos dois estágios ejetores para purificar gás e uso. BR112019023517-5A2, 2018.

Meng J, Zhao Z, Zhang J, Wang X. Removal Performance of Biomass Tar Utilizing Olivine Catalytic Decomposition and Oily Materials Absorption. *Energy Technol* 2022;10:1–9. <https://doi.org/10.1002/ente.202100657>.

Morés Z. POSICIONAMENTO DO SETOR SABOIEIRO ACERCA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL À BASE DE SEBO BOVINO 2023. <https://abisa.com.br/posicionamento-do-setor-saboeiro-acerca-da-producao-de-biodiesel-a-base-de-sebo-bovino> (accessed August 20, 2023).

Morgalla M, Lin L, Seemann M, Strand M. Characterization of particulate matter formed during wood pellet gasification in an indirect bubbling fluidized bed gasifier using aerosol measurement techniques. *Fuel Process Technol* 2015;138:578–87. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.06.041>.

Mutabazi JB, Chidamoio J. SIMULATION ON PERFORMANCE OF METAL OXIDES FOR H2S REMOVAL IN NATURAL GAS UNDER INFLUENCE OF CO2. *Glob Sci J* 2022;10:1392–407.

Nacken M, Ma L, Heidenreich S, Baron G V. Catalytic Activity in Naphthalene Reforming of Two Types of Catalytic Filters for Hot Gas Cleaning of Biomass-Derived Syngas 2010:5536–

42.

Nacken M, Ma L, Heidenreich S, Verpoort F, Baron G V. Development of a catalytic ceramic foam for efficient tar reforming of a catalytic filter for hot gas cleaning of biomass-derived syngas. *Applied Catal B, Environ* 2012;125:111–9.

<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.027>.

Nakamura S, Kitano S, Yoshikawa K. Biomass gasification process with the tar removal technologies utilizing bio-oil scrubber and char bed. *Appl Energy* 2016;170:186–92.

<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.02.113>.

Nam H, Wang S, Sanjeev KC, Seo MW, Adhikari S, Shakya R, et al. Enriched hydrogen production over air and air-steam fluidized bed gasification in a bubbling fluidized bed reactor with CaO: Effects of biomass and bed material catalyst. *Energy Convers Manag* 2020;225:113408. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113408>.

Nascimento FRM. Modelagem e Construção de Gaseificador de Leito Fluidizado Borbulhante de Bancada Operando com Misturas e suas Implicações na Aglomeração do Leito. UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ, 2020.

NEVES HB. Projeto de um gaseificador de bancada de leito fluidizado borbulhante para biomassa. UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ, 2019.

Neves RC, Klein BC, da Silva RJ, Rezende MCAF, Funke A, Olivarez-Gómez E, et al. A vision on biomass-to-liquids (BTL) thermochemical routes in integrated sugarcane biorefineries for biojet fuel production. *Renew Sustain Energy Rev* 2020;119.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109607>.

Ngoc Lan Thao NT, Chiang KY. The migration, transformation and control of trace metals during the gasification of rice straw. *Chemosphere* 2020;260:127540.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127540>.

Ngoc T, Thao L, Chiang K, Liu C. Hydrogen production enhancement using hot gas cleaning system combined with prepared Ni-based catalyst in biomass gasification. *Int J Hydrogen Energy* 2020;46:11269–83. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.279>.

Nielsen PEH, Cenni R. Method and device for decreasing amount of carbon oxysulfide, carbon bisulfide, compounds of metal carbonyls, hydrogen sulphide and hydrocyanic compounds, as well as those of ammonia, arsenic and chlorine in green gas.

RU2009130709A, 2009.

Ogori AF. Source, Extraction And Constituents Of Fats And Oils. *HSOA J Food Sci Nutr* 2020;6:1–8. <https://doi.org/10.24966/fnsn-1076/100060>.

de Oliveira DC, Lora EES, Venturini OJ, Maya DMY, Garcia-Pérez M. Gas cleaning systems for integrating biomass gasification with Fischer-Tropsch synthesis - A review of impurity removal processes and their sequences. *Renew Sustain Energy Rev* 2023;172.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.113047>.

Ozturk B, Yilmaz D. Absorptive removal of volatile organic compounds from flue gas streams. *Process Saf Environ Prot* 2006;84:391–8. <https://doi.org/10.1205/psep05003>.

Padban N, Wang W, Ye Z, Bjerle I. Tar Formation in Pressurized Fluidized Bed Air Gasification of Woody Biomass 2000:603–11.

Paethanom A, Nakahara S, Kobayashi M, Prawisudha P, Yoshikawa K. Performance of tar removal by absorption and adsorption for biomass gasification. *Fuel Process Technol* 2012;104:144–54. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.05.006>.

Pakulski MK, Logan P, Matherly R. Method of scavenging hydrogen sulfide and/or mercaptans from fluid and gas streams. CA2498427C2008/08/19, 2008.

Palma CF. Modelling of tar formation and evolution for biomass gasification : A review. *Appl Energy* 2013;111:129–41. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.082>.

Pan Z, Bukur DB. *Applied Catalysis A : General Fischer – Tropsch synthesis on Co / ZnO catalyst — Effect of pretreatment procedure* 2011;404:74–80.

<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.07.012>.

Pansare SS, Allison JD, Lusk SE, Tsang AC. LOW TEMPERATURE SULFUR TOLERANT TAR AND SULFUR REMOVAL WITH CONCOMITANT SYNTHESIS GAS CONDITIONING. US 20120065059 A1, 2012.

Parihar AKS, Hammer T, Sridhar G. Development and testing of plate type wet ESP for removal of particulate matter and tar from producer gas. *Renew Energy* 2015;77:473–81. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.12.052>.

Perlingeiro CAG. Engenharia de processos: complemento indispensável à formação do engenheiro químico. *Rev Bras Eng Química* 1998;17:10–5.

Peters MA, Alves CT, Wang J, Onwudili JA. Subcritical Water Hydrolysis of Fresh and Waste Cooking Oils to Fatty Acids Followed by Esterification to Fatty Acid Methyl Esters: Detailed Characterization of Feedstocks and Products. *ACS Omega* 2022;7:46870–83. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05972>.

Phuphuakrat T, Namioka T, Yoshikawa K. Absorptive removal of biomass tar using water and oily materials. *Bioresour Technol* 2011a;102:543–9. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.07.073>.

Phuphuakrat T, Namioka T, Yoshikawa K. Absorptive removal of biomass tar using water and oily materials. *Bioresour Technol* 2011b;102:543–9. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.07.073>.

Pinto E, Aguiar AARM, Ferreira IMPLVO, Pinto E, Aguiar AARM, Ferreira IMPLVO. Critical Reviews in Plant Sciences Influence of Soil Chemistry and Plant Physiology in the Phytoremediation of Cu , Mn , and Zn Influence of Soil Chemistry and Plant Physiology in the Phytoremediation of Cu , Mn , and Zn 2014;2689. <https://doi.org/10.1080/07352689.2014.885729>.

Pishahang M, Larring Y, Dijk E Van, Berkel F Van, Dahl PI, Cobden P, et al. Regenerative Copper – Alumina H₂S Sorbent for Hot Gas Cleaning through Chemical Swing Adsorption 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03752>.

Poddar NB, Thomas S, Wornat MJ. Polycyclic aromatic hydrocarbons from the co-pyrolysis of catechol and propyne. *Proc Combust Inst* 2011;33:541–8. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2010.06.072>.

Poschenrieder C, Bech J, Pace A, Fen E. Copper in plant species in a copper gradient in Catalonia (North East Spain) and their potential for phytoremediation 2001:247–56.

Prabowo B, Susanto H, Umeki K, Yan M, Yoshikawa K. Pilot scale autothermal gasification of coconut shell with CO₂-O₂ mixture. *Front Energy* 2015;9:362–70. <https://doi.org/10.1007/s11708-015-0375-5>.

Proll T, Siefert IG, Friedl A, Hofbauer H. Removal of NH₃ from Biomass Gasification Producer Gas by Water Condensing in an Organic Solvent Scrubber 2005:1576–84.

Prussi M, O’Connell A, Lonza L. Analysis of current aviation biofuel technical production potential in EU28. *Biomass and Bioenergy* 2019;130:105371. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2019.105371>.

Quina MJ, Bordado JC, Quinta-Ferreira RM. Treatment and use of air pollution control residues from MSW incineration : An overview. *Waste Manag* 2008;28:2097–121. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.08.030>.

Rahmawan NH, Hantoro R, Suyanto, Septyaningrum E, Wahyuono RA. Simulation of syngas purification in the gasification of rice husk using different metal oxide adsorbents. *AIP Conf Proc* 2023;2604. <https://doi.org/10.1063/5.0124749>.

Rakesh N, Dasappa S. A critical assessment of tar generated during biomass gasification - Formation, evaluation, issues and mitigation strategies. *Renew Sustain Energy Rev* 2018;91:1045–64. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.017>.

Raman P, Ram NK, Gupta R. A dual fired downdraft gasifier system to produce cleaner gas

for power generation : Design , development and performance analysis. *Energy* 2013;54:302–14. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.03.019>.

Rapagnà S, Jand N, Kiennemann A, Foscolo PU. Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles. *Biomass and Bioenergy* 2000;19:187–97. [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(00\)00031-3](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(00)00031-3).

Recari J, Berrueco C, Abelló S, Montané D, Farriol X. Gasification of two solid recovered fuels (SRFs) in a lab-scale fluidized bed reactor: Influence of experimental conditions on process performance and release of HCl, H₂S, HCN and NH₃. *Fuel Process Technol* 2016;142:107–14. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.10.006>.

Restrepo SYG. Avaliação de um Sistema de Limpeza integrado a um Conjunto Gaseificador de Biomassa/Célula SOFC. Tese Doutorado 2013:166.

Restrepo SYG, Rocha MH, Lora EES, Venturini OJ, Cobas VRM, Maya DMY. Design and operation of a gas cleaning system for biomass gasification in a two-stage air-blown downdraft gasifier to meet quality requirements of solid oxide fuel cells. *Biomass Convers Biorefinery* 2021.

Roman C, Delgado MÁ, Lazar L, García-Morales M. Computational design applied to equilibrium-staged and rate-based absorption processes. *Rev Chim* 2020;71:88–96. <https://doi.org/10.37358/RC.20.7.8228>.

Roman C, García-Morales M. Achieving a better understanding of binary azeotropic mixtures distillation through Aspen Plus process simulations. *Comput Appl Eng Educ* 2019;27:1453–64. <https://doi.org/10.1002/cae.22161>.

Rotta J, Pham PD, Lapinte V, Borsali R, Minatti E, Robin J-J. Synthesis of Amphiphilic Polymers Based on Fatty Acids and Glycerol-Derived Monomers - A Study of Their Self-Assembly in Water. *Macromol Chem Phys* 2014;215:131–9. <https://doi.org/10.1002/macp.201300483>.

Rueda YG, Helsen L. The role of plasma in syngas tar cracking. *Biomass Convers Biorefinery* 2020;10:857–71. <https://doi.org/10.1007/s13399-019-00461-x>.

Ruiz M, Schnitzer A, Arnoux P, Mauviel G. Gasification of N-rich fibreboard in an air-blown fluidized bed reactor : A study on the fate of tars , NH₃ and HCN during oxidative mild Hot Gas Filtration. *Fuel* 2021;303:121317. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121317>.

de Sales CAVB, Maya DMY, Lora EES, Jaén RL, Reyes AMM, González AM, et al. Experimental study on biomass (eucalyptus spp.) gasification in a two-stage downdraft reactor by using mixtures of air, saturated steam and oxygen as gasifying agents. *Energy Convers Manag* 2017;145:314–23. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.04.101>.

Santem H Van, Schellekens CJ. PROCESS AND APPARATUS FOR REMOVING GASEOUS CONTAMINANTS FROM GAS STREAM COMPRISING GASEOUS CONTAMINANTS. US 2012/0031143 A1, 2012.

Santos AC dos, Ferreira PM, Lopes CL, Braga M, Viana NM. Estudo prospectivo de óleos vegetais. *Embrapa Agroenergia* 2022;1:107.

Schmid JC, Wolfesberger U, Koppatz S, Pfeifer C, Hofbauer H. Variation of Feedstock in a Dual Fluidized Bed Steam Gasifier — Influence on Product Gas , Tar Content , and Composition 2012;31:205–15. <https://doi.org/10.1002/ep>.

Schreuder S. Method of Treating an Acid Gas Stream and an Apparatus Therefor 2012:1–14.

Schwarzer H-C, Anfang H-G. Method for treating exhaust gas streams during the processing of biogenic gas streams. WO2009103548A2, 2009.

Scott PM, Tongue BP. Tar scrubber for energy recovery from gasification operations. US2012227683A1, 2012.

Serrano-Ruiz JC, Dumesic JA. Catalytic routes for the conversion of biomass into liquid hydrocarbon transportation fuels. *Energy Environ Sci* 2011;4:83–99. <https://doi.org/10.1039/c0ee00436g>.

Sharma SD, Dolan M, Ilyushechkin AY, McLennan KG, Nguyen T, Chase D. Recent developments in dry hot syngas cleaning processes. *Fuel* 2010;89:817–26. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.05.026>.

Sikarwar VS, Zhao M, Clough P, Yao J, Zhong X, Memon MZ, et al. An overview of advances in biomass gasification. *Energy Environ Sci* 2016;9:2939–77. <https://doi.org/10.1039/C6EE00935B>.

Smith C, Hill AK, Torrente-Murciano L. Current and future role of Haber-Bosch ammonia in a carbon-free energy landscape. *Energy Environ Sci* 2020;13:331–44. <https://doi.org/10.1039/c9ee02873k>.

Srinivas S, Field RP, Herzog HJ. Modeling Tar Handling Options in Biomass Gasification 2013.

Stemmler M, Mu M. Chemical hot gas cleaning concept for the “CHRISGAS” process 2011;5. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.03.044>.

Tarnpradab T, Unyaphan S, Takahashi F, Yoshikawa K. Improvement of the Biomass Tar Removal Capacity of Scrubbing Oil Regenerated by Mechanical Solid-Liquid Separation. *Energy and Fuels* 2017;31:1564–73. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02252>.

Thapa S, Indrawan N, Bhoi PR, Kumar A, Huhnke RL. Tar reduction in biomass syngas using heat exchanger and vegetable oil bubbler. *Energy* 2019;175:402–9. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.03.045>.

Thi N, Lan N, Chiang K, Wan H. Enhanced trace pollutants removal efficiency and hydrogen production in rice straw gasification using hot gas cleaning system. *Int J Hydrogen Energy* 2018;44:3363–72. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.133>.

Toni A de, Modl N, Anfang G. Simultaneous removal and conversion of tar-like hydrocarbons containing sulfur. WO2012175625A1, 2012.

Tsubouchi N, Hashimoto H, Ohtsuka Y. High catalytic performance of magnesium cations-added limonite in the decomposition of ammonia in a simulated syngas-rich fuel gas. *J Mol Catal A Chem* 2015;407:75–80. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.06.023>.

Tsubouchi N, Hashimoto H, Ohtsuka Y. Sulfur tolerance of an inexpensive limonite catalyst for high temperature decomposition of ammonia 2008;180:184–9. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2007.03.028>.

Turn SQ, Kinoshita CM, Darr. The fate of inorganic constituents of biomass in fluidized bed gasification 1998;77:135–46.

Turn SQ, Kinoshita CM, Ishimura DM, Hiraki TT, Zhou J, Masutani SM. An Experimental Investigation of Alkali Removal from Biomass Producer Gas Using a Fixed Bed of Solid Sorbent 2001:1960–7. <https://doi.org/10.1021/ie000749i>.

Unyaphan S, Tarnpradab T, Takahashi F, Yoshikawa K. Effect of emulsified absorbent for tar removal in biomass gasification process. *Biofuels* 2016;7:233–43. <https://doi.org/10.1080/17597269.2015.1132366>.

Valderrama Rios ML, González AM, Lora EES, Almazán del Olmo OA. Reduction of tar generated during biomass gasification: A review. *Biomass and Bioenergy* 2018a;108:345–70. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.12.002>.

Valderrama Rios ML, González AM, Lora EES, Almazán del Olmo OA. Reduction of tar generated during biomass gasification: A review. *Biomass and Bioenergy* 2018b;108:345–70. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.12.002>.

Waindich A, Müller M. Alkali removal at 1400 °C under gasification conditions 2014;116:889–93. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.03.008>.

Wilen C, Moilanen A, Kurkela E. Biomass feedstock analyses. ESPOO: 1996.

Wilk V, Kitzler H, Koppatz S, Pfeifer C, Hofbauer H. Gasification of waste wood and bark in a dual fluidized bed steam gasifier. *Biomass Convers Biorefinery* 2011;1:91–7. <https://doi.org/10.1007/s13399-011-0009-z>.

Woolcock Patrick J, Brown RC. A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas. *Biomass and Bioenergy* 2013;52:54–84. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.02.036>.

Woolcock Patrick J., Brown RC. A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas. *Biomass and Bioenergy* 2013;52:54–84. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.02.036>.

Yang Y, Lin X, Li S, Luo M, Yin J, Wang Y. Formation factors and emission characteristics of ultrafine particulate matters during Na-rich char gasification. *Fuel* 2019;253:781–91. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.041>.

Yao X, Zhao Z, Li J, Zhang B, Zhou H, Xu K. Experimental investigation of physicochemical and slagging characteristics of inorganic constituents in ash residues from gasification of different herbaceous biomass. *Energy* 2020;198:117367. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117367>.

Yao Y, Hildebrandt D, Glasser D, Liu X. Fischer - Tropsch Synthesis Using H₂ / CO / CO₂ Syngas Mixtures over a Cobalt Catalyst 2010;2:11061–6.

Yao Z, You S, Dai Y, Wang C. Particulate emission from the gasification and pyrolysis of biomass : Concentration , size distributions , respiratory deposition-based control measure evaluation *. *Environ Pollut* 2018;242:1108–18. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.07.126>.

Yin F, Yu J, Gupta S, Wang S, Wang D, Dou J. Comparison of desulfurization characteristics of lignite char-supported Fe and Fe – Mo sorbents for hot gas cleaning. *Fuel Process Technol* 2014;117:17–22. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.02.020>.

Youngdoo Kim, Changwon Yang, Jihong Moon, Beomjong Kim, Jaeyong Jung, Kwangsu Kim, Jeongwoo Lee UL, , Seehoon Lee, Jaeho Kim, Myungwon Seo SL. AN EXPERIMENTAL STUDY OF BIOMASS TO LIQUID (BTL) PROCESS COUPLED WITH 200KW DUAL FLUIDIZED BED GASIFIER AND FISCHER-TROPSCH SYSTEM FOR AUTOMOTIVE FUEL. 21st Eur. Biomass Conf. Exhib. Proc., Copenhagen: EUBCE; 2013, p. 872–4.

Yu H, Zhang Z, Li Z, Chen D. Characteristics of tar formation during cellulose , hemicellulose and lignin gasification. *FUEL* 2014;118:250–6. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.080>.

Yuan S, Zhou Z, Li J, Chen X, Wang F. HCN and NH₃ Released from Biomass and Soybean Cake under Rapid Pyrolysis 2010:6166–71. <https://doi.org/10.1021/ef100959g>.

Zhang J, Chen D, He X, He J, Hong L. Scrubbing of Syngas from MSW Pyrolysis-Volatile Re-forming Process with the Co-produced Oil to Remove Tar and Particulates. *Energy and Fuels* 2020;34:14312–20. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01982>.

Zhang S, Asadullah M, Dong L, Tay H, Li C. An advanced biomass gasification technology with integrated catalytic hot gas cleaning . Part II : Tar reforming using char as a catalyst or as a catalyst support. *Fuel* 2013;112:646–53. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.03.015>.

Zhang S, Song Y, Song YC, Yi Q, Dong L, Li TT, et al. An advanced biomass gasification technology with integrated catalytic hot gas cleaning. Part III: Effects of inorganic species in char on the reforming of tars from wood and agricultural wastes. *Fuel* 2016;183:177–84. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.078>.

Zhang W, Liu H, Hai IU, Neubauer Y, Schroder P, Oldenburg H, et al. Gas cleaning strategies for biomass gasification product gas. *Int J Low-Carbon Technol* 2012;7:69–74. <https://doi.org/10.1093/ijlct/ctr046>.

Zhang X, Pan J, Wang L, Qian T, Zhu Y, Sun H, et al. COSMO-based solvent selection and Aspen Plus process simulation for tar absorptive removal. *Appl Energy* 2019;251:113314. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113314>.

Zhang Y, Wan L, Guan J, Xiong Q, Zhang S, Jin X. A Review on Biomass Gasification : Effect of Main Parameters on Char Generation and Reaction 2020.

<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02900>.

Zhang Z, Rezazgui O, Delcroix B, Mangin P. A comparison of the bio-syngas production costs from biomass using gas post-treatment of water scrubber and Selexol. *Biomass Convers Biorefinery* 2024. <https://doi.org/10.1007/s13399-024-05369-9>.

Zuber C, Husmann M, Schroettner H, Hochenauer C, Kienberger T. Investigation of sulfidation and regeneration of a ZnO-adsorbent used in a biomass tar removal process based on catalytic steam reforming. *Fuel* 2015;153:143–53.

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.110>.

Apêndice I – Exemplo da rotina em MS Excel para o cálculo da eficiência de ciclones

DADOS DE ENTRADA	Valor
VARIANTE (selecione)==>	1
Diâmetro D (m)	0.1229
Vel. Ent. Gás vt1 (m/s)	12
Viscosidade (kg/m.s)	2.26389E-05
Densidade do gás pg, (kg/m3)	0.25
Densidade Partículas pp, (kg/m3)	1000
Tipo de ciclone	Swift AE
Temperatura	573

Dados p/cálculo	Valor
a (m)	0.054076
b (m)	0.025809
s (m)	0.06145
de (m)	0.04916
H (m)	0.47931
h (m)	0.17206
B (m)	0.04916
Q (m³/s)	0.01674777
M	10949.40199
N	0.72377509
n	0.381644677

faixa µm		Δfi	Efi	EfixΔfi	ΔP (kPa)	
0.25 a 0.5 µm	3.75E-07	30.55556	0.216972551	6.629717		0.16698528
0.5 a 1.0 µm	7.5E-07	50	0.332312997	16.61565		
1.0 a 2.5 µm	1.75E-06	17.59259	0.525663558	9.247785		
2.5 a 32 µm	1.73E-05	1.851852	0.979908977	1.814646		
			0	0		
			0	0		
Σ(EfixΔfi) %	34.3078					

Termo	Descrição	Alta Eficiência (AE)		Propósito Geral (PG)	
		Stairmand	Swift AE	Swift PG	P.&Withby
D	Diâmetro sec. Cilíndrica	1	1	1	1
ka	Altura sec. Entrada	0.5	0.44	0.5	0.583
kb	Largura sec. Entrada	0.2	0.21	0.25	0.208
ks	Comp. Tubo saída	0.5	0.5	0.6	0.583
kde	Diâmetro tubo saída	0.5	0.4	0.5	0.5
KH	Altura total	4	3.9	3.75	3.17
kh'	Altura sec. Cilíndrica	1.5	1.4	1.75	1.333
kB	Diâmetro sec. Saída pó	0.375	0.4	0.4	0.5
K	Parâmetro de configuração	551.3	699.2	381.8	342.3
Nh	Carga de vel. Na entrada	6.4	9.24	8	7.76
Surf	Parâmetro de superfície	3.67	3.57	3.65	3.2
Q/D²	Rel. fluxo vazão/diâmetro	5.38	4.95	6.86	-

Apêndice II - Coeficientes adimensionais para o dimensionamento de ciclones (Koch e Licht, 1977 *apud* Lora 2002)

Termo	Descrição	Alta eficiência		Propósito geral	
		Stairmand	Swift	Swift	Peterson and Witby
D	Diâmetro da seção cilíndrica (corpo) do ciclone	1,0	1,0	1,0	1,0
a, K_a	Altura da seção de entrada	0,5	0,44	0,5	0,583
b, k_b	Largura da seção de entrada	0,2	0,21	0,25	0,208
s, k_s	Comprimento do tubo de saída do ciclone	0,5	0,5	0,6	0,583
De, k_{De}	Diâmetro do tubo de saída do ciclone	0,5	0,4	0,5	0,5
H, k_H	Altura total	4,0	3,9	3,75	3,17
h, k_h	Altura da seção cilíndrica do ciclone	1,5	1,4	1,75	1,333
B, k_B	Diâmetro da seção de saída do pó	0,375	0,4	0,4	0,5
K	Parâmetro de configuração	551,3	699,2	381,8	342,3
N_H	Carga de velocidade na entrada	6,40	9,24	8,0	7,76
Surf	Parâmetro de superfície	3,67	3,57	3,65	3,20
Q/D^2 , m/hr	Reação fluxo de vazão de gás/diâmetro do ciclone	5,38	4,95	6,86	–

Apêndice III – Projeto do lavador de óleo (preliminar)

**INDISPONÍVEL
NESTA VERSÃO**

Apêndice IV – Projeto do lavador de óleo (definitivo)

**INDISPONÍVEL
NESTA VERSÃO**

Apêndice V – Planilha para o cálculo da perda de carga em leito fixo.

	ActisorbS2 ou S3			
Temperatura gas (°C)	800	600	400	200
Viscosidade gas Pa.s	4.20902E-05	3.6392E-05	3.01239E-05	1.25273E-05
Pressão 1 (Pa)	101325	101325	101325	101325
Vazão gas (kg/s)	0.002893606	0.002893606	0.002893606	0.002893606
Diâmetro (m)	0.0045	0.0045	0.0045	0.0045
Esfericidade	0.85	0.85	0.85	0.85
Comprimento do leito (m)	0.5	0.5	0.5	0.5
Diâmetro do leito (m)	0.21	0.21	0.21	0.21
Volume do leito	0.01731803	0.01731803	0.01731803	0.01731803
Massa esp. Sorb (kg/m ³)	1090	1090	1090	1090
Massa de sorb.	18.87665216	18.87665216	18.87665216	18.87665216
Vol de sorb	0.009438326			
Volume de poro ZnO m ³ /kg	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
Volume de poro Al2O3 m ³ /kg	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015
	0.006229295	0.006229295	0.006229295	0.006229295
Fração de vazios	0.3597	0.3597	0.3597	0.3597
Cte gases R (J/KmolK)	8314	8314	8314	8314
Massa molar gas (Kg/Kmol)	24.79218035	24.7925772	24.79231109	24.79305793
Pressão 2 (Pa)	100850.151	100983.8736	101100.2699	101242.2845
Varição pressão (Pa)	474.8489505	341.1264077	224.7300807	82.71551163
Pressão média (Pa)	101087.5755	101154.4368	101212.635	101283.6422
Densidade media média	0.280933003	0.345527284	0.448463043	0.638554904
Fluxo de gás (kg/m ² s)	0.083543152	0.083543152	0.083543152	0.083543152
Nº Reynolds superficial	13.94949777	16.13370991	19.49072547	46.86855431
Varição de pressão ergun	474.8489505	341.1264077	224.7300807	82.71551163
Potência W	4.890936803	2.856750576	1.450019616	0.374824565
	48.42111736	34.78521286	22.91609068	8.434634828
	Actisorb G1			
Temperatura gas (°C)	800	600	400	200
Viscosidade gas Pa.s	4.20902E-05	3.6392E-05	3.01239E-05	1.25273E-05
Pressão 1 (Pa)	101325	101325	101325	101325
Vazão gas (kg/s)	0.002893606	0.002893606	0.002893606	0.002893606
Diâmetro (m)	0.0045	0.0045	0.0045	0.0045
Esfericidade	0.85	0.85	0.85	0.85
Comprimento do leito (m)	0.5	0.5	0.5	0.5
Diâmetro do leito (m)	0.21	0.21	0.21	0.21
Volume do leito	0.01731803	0.01731803	0.01731803	0.01731803
Massa esp. Sorb (kg/m ³)	1090	1090	1090	1090
Massa de sorb.	18.87665216	18.87665216	18.87665216	18.87665216
Vol de sorb	0			
Volume de poro ZnO m ³ /kg	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
Volume de poro Al2O3 m ³ /kg	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015
Volume de poro CuO m ³ /kg	0.00003			
Volume de poro MoO3 m ³ /kg	0.000035			
	0.00456815	0.004530397	0.004530397	0.004530397
Fração de vazios	0.26378	0.2616	0.2616	0.2616
Cte gases R (J/KmolK)	8314	8314	8314	8314
Massa molar gas (Kg/Kmol)	24.79218035	24.7925772	24.79231109	24.79305793
Pressão 2 (Pa)	99753.66627	100165.7902	100565.1776	101052.2102
Varição pressão (Pa)	1571.33373	1159.209817	759.8223513	272.7897924
Pressão média (Pa)	100539.3331	100745.3951	100945.0888	101188.6051
Densidade media média	0.279409379	0.344130064	0.447277573	0.637955731
Fluxo de gás (kg/m ² s)	0.083543152	0.083543152	0.083543152	0.083543152
Nº Reynolds superficial	12.13205757	13.99026877	16.90128863	40.64184091
Varição de pressão ergun	1571.33373	1159.209817	759.8223513	272.7897924
Potência W	16.27296844	9.747175042	4.915574375	1.237305381
pressão mmh2o	160.231448	118.2065045	77.48031706	27.81681741

Apêndice VI – Rotina para cálculos da troca de calor em leito fixo.

Temperatura céu (°C)	30	30	30	30	30
Temperatura inf. (°C)	25	25	25	25	25
Temperatura superf. (°C)	150	300	500	800	1000
Emissividade	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
Temp. filme (°C)	87.5	162.5	262.5	412.5	512.5
k (W/(m°C))	0.03024	0.03511	0.04104	0.05015	0.05572
viscosidade (m²/s)	0.00002201	2.98E-05	0.00004091	6.22E-05	0.00007806
Número de Prandtl	0.7132	0.7014	0.6946	0.6948	0.6986
Beta (K ⁻¹)	0.002773925	0.002296	0.00186741	0.001459	0.00127307
gravidade (m/s ²)	9.81	9.81	9.81	9.81	9.81
Número de Rayleigh	5.70E+07	5.59E+07	4.11E+07	2.27E+07	1.59E+07
Diâmetro (m)	0.225	0.225	0.225	0.225	0.225
Número de Nusselt	47.68812494	47.28806	43.0207671	35.96145	32.356832
h (W/m ² °C)	6.409283991	7.379039	7.84698792	8.015408	8.0129897
Área de superfície (m ²)	0.353429174	0.353429	0.35342917	0.353429	0.35342917
Comprimento (m)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Calor manutenção (W)	283.153493	717.1911	1317.34337	2195.481	2761.22372
Calor irradiação (W)	80.35288207	338.5277	1187.61787	4487.07	8917.67863
CALOR NECESSÁRIO (W)	363.5063751	1055.719	2504.96124	6682.552	11678.9023
CALOR NECESSÁRIO (kW)	0.363506375	1.055719	2.50496124	6.682552	11.6789023

Apêndice VII - Análise de variância (Concentração de partículas em mg/Nm³)

	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Estatística F	Valor p
Agente gaseificante	4.25e +9	1	4.25e+9	7.3656	0.013
Material do leito	1.70e +8	1	1.70e+8	0.2940	0.594
Agente gaseificante * Material do leito	3.51e +7	1	3.51e+7	0.0608	0.808
Resíduos	1.15e+10	20	5.77e+8		

Médias marginais estimadas – Agente gaseificante * Material do leito (95% de intervalo de confiança)

Material do leito	Agente gaseificante	Média	SE	Lim. Inf.	Lim. Sup.
inerte	vapor	37128	10743	14718	59538
	ar	12586	9080	-6355	31526
ativo	vapor	34187	9080	15247	53127
	ar	4740	10743	-17670	27151

Apêndice VIII - Análise de variância (Concentração de alcatrões em mg/Nm³)

	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Estatística F	Valor p
Agente gaseificante	4.84e+8	1	4.84e+8	3.9889	0.060
Material do leito	8.64e+6	1	8.64e+6	0.0711	0.792
Agente gaseificante * Material do leito	2.52e+8	1	2.52e+8	2.0770	0.165
Resíduos	2.43e+9	20	1.21e+8		

Material do leito	Agente gaseificante	Média	SE	Lim. Inf.	Lim. Sup.
inerte	vapor	18368	4499	8984	27753
	ar	2899	4499	-6485	12284
ativo	vapor	10685	4499	1300	20070
	ar	8183	4499	-1201	17568

Apêndice IX - Análise de variância (Concentração de amônia em mg/Nm³)

	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Estatística F	Valor p
Agente gaseificante	5.16e+6	1	5.16e+6	0.179	0.677
Material do leito	4.41e+7	1	4.41e+7	1.526	0.231
Agente gaseificante * Material do leito	3.89e+7	1	3.89e+7	1.346	0.260
Resíduos	5.77e+8	20	2.89e+7		

Apêndice X - Análise de variância (Concentração de H₂S em mg/Nm³)

	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Estatística F	Valor p
Agente gaseificante	2.07e+6	1	2.07e+6	0.0420	0.840
Material do leito	4.31e+6	1	4.31e+6	0.0875	0.770
Agente gaseificante * Material do leito	1.47e+8	1	1.47e+8	2.9863	0.099
Resíduos	9.86e+8	20	4.93e+7		

Apêndice XI - Análise de variância (Concentração de HCl em mg/Nm³)

	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Estatística F	Valor p
Agente gaseificante	0.00	NaN			
Material do leito	1.19e-7	0			
Agente gaseificante * Material do leito	1.19e-7	0			
Resíduos	4.17e+8	14	2.98e+7		

Apêndice XII - Análise de variância (Concentração de álcalis em mg/Nm³)

	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Estatística F	Valor p
Agente gaseificante	0.00	NaN			
Material do leito	5.96e-8	0			
Agente gaseificante * Material do leito	5.96e-8	0			
Resíduos	2.06e+8	15	1.37e+7		

Apêndice XIII – Resultados de simulação do caso ar+alcatrões.

		AIR	HOTAIR	TAR	MIXGAS	RAWGAS	CLEANGAS	OIL	TAROIL
Phase		Vapor Phase	Vapor Phase	Liquid Phase		Vapor Phase	Liquid Phase	Liquid Phase	
Temperature	C	25	350	25	44.63783	50	50.17899	50	51.85866
Pressure	bar	5.150104	1.014871	1.014871	1.014871	1.014871	1.01403	2.392201	1.015003
Molar Vapor Fraction	1	1	0	0.702711	0.732629	1	0	0	
Molar Liquid Fraction	0	0	1	0.297289	0.267371	0	1	1	
Molar Solid Fraction	0	0	0	0	0	0	0	0	
Mass Vapor Fraction	1	1	0	0.501926	0.549274	1	0	0	
Mass Liquid Fraction	0	0	1	0.498074	0.450726	0	1	1	
Mass Solid Fraction	0	0	0	0	0	0	0	0	
Molar Enthalpy	cal/mol	-1.68E-13	2308.882	6788.376	4172.023	4515.393	473.7978	-170224	-153406
Mass Enthalpy	cal/gm	-5.84E-15	80.26472	78.34224	78.9535	85.4516	16.05274	-610.931	-588.356
Molar Entropy	cal/mol-K	-2.26664	6.180452	-71.9758	-24.8689	-23.799	1.107247	-402.435	-369.953
Mass Entropy	cal/gm-K	-0.0788	0.214854	-0.83065	-0.47063	-0.45039	0.037515	-1.44433	-1.41887
Molar Density	mol/cc	0.000208	1.96E-05	0.009986	5.46E-05	5.15E-05	3.77E-05	0.003146	0.0033
Mass Density	gm/cc	0.005976	0.000563	0.865321	0.002883	0.00272	0.001114	0.876479	0.860544
Enthalpy Flow	cal/sec	-9.42E-17	1.295148	2.711647	4.006795	4.336566	0.268804	-651.487	-647.419
Average MW		28.76584	28.76584	86.65027	52.84152	52.84152	29.51508	278.6305	260.7374
Mass Flows	kg/hr	0.058089	0.058089	0.124606	0.182696	0.182696	0.060282	3.838978	3.961392
OXYGEN	kg/hr	0.012199	0.012199	0	0.012199	0.012199	0.012124	0	7.44E-05
NITROGEN	kg/hr	0.045891	0.045891	0	0.045891	0.045891	0.045738	0	0.000153
BENZE-01	kg/hr	0	0	0.062303	0.062303	0.062303	0.002335	0	0.059968
TOLUE-01	kg/hr	0	0	0.037382	0.037382	0.037382	7.81E-05	0	0.037304
ETHYL-01	kg/hr	0	0	0.024921	0.024921	0.024921	6.63E-06	0	0.024915
N-HEX-01	kg/hr	0	0	0	0	0	1.28E-08	0.351841	0.351841
STEAR-01	kg/hr	0	0	0	0	0	1.57E-09	0.172011	0.172011
OLEIC-01	kg/hr	0	0	0	0	0	7.24E-09	1.032067	1.032067
LINOL-01	kg/hr	0	0	0	0	0	1.99E-08	2.017223	2.017223
LINOL-02	kg/hr	0	0	0	0	0	1.96E-09	0.265836	0.265836

Apêndice XIV - Resultados de simulação do caso de mistura de gases.

		MIXGAS	RAWGAS	CLEANGAS	OIL	TAROIL
Phase		Vapor Phase	Vapor Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	Liquid Phase
Temperature	C	100	50	50.09369214	50	50.17741
Pressure	bar	1.01325	1.0148712	1.014030203	2.392201	1.015003
Molar Vapor Fraction		1	1	1	0	0
Molar Liquid Fraction		0	0	0	1	1
Molar Solid Fraction		0	0	0	0	0
Mass Vapor Fraction		1	1	1	0	0
Mass Liquid Fraction		0	0	0	1	1
Mass Solid Fraction		0	0	0	0	0
Molar Enthalpy	cal/mol	-18971.70948	-19338.69248	-15888.54234	-170224	-169944
Mass Enthalpy	cal/gm	-794.0982755	-809.459072	-660.9026943	-610.931	-611.326
Molar Entropy	cal/mol-K	7.584677389	6.525742769	7.236239362	-402.435	-401.383
Mass Entropy	cal/gm-K	0.317471614	0.27314782	0.300999927	-1.44433	-1.44386
Molar Density	mol/cc	3.27E-05	3.78E-05	3.77E-05	0.003146	0.003152
Mass Density	gm/cc	0.000780258	0.000902426	0.000907312	0.876479	0.876139
Enthalpy Flow	cal/sec	-2.194893194	-2.237350543	-1.686398682	-651.487	-652.037
Average MW		23.89088362	23.89088362	24.04066813	278.6305	277.992
Mass Flows	kg/hr	0.009950425	0.009950425	0.009185974	3.838978	3.839743
HYDRO-01	kg/hr	0.000159839	0.000159839	0.000159212	0	6.27E-07
CARBO-01	kg/hr	0.002166996	0.002166996	0.002144767	0	2.22E-05
CARBO-02	kg/hr	0.001958102	0.001958102	0.00175695	0	0.000201
METHA-01	kg/hr	7.39E-05	7.39E-05	7.18E-05	0	2.08E-06
WATER	kg/hr	0.000569317	0.000569317	8.92E-05	0	0.00048
NITROGEN	kg/hr	0.005016622	0.005016622	0.004963943	0	5.27E-05
BENZE-01	kg/hr	2.59E-06	2.59E-06	6.49E-09	0	2.58E-06
TOLUE-01	kg/hr	7.19E-07	7.19E-07	1.35E-10	0	7.19E-07
XYLEN-01	kg/hr	4.92E-08	4.92E-08	8.15E-15	0	4.92E-08
STYRE-01	kg/hr	3.35E-07	3.35E-07	1.62E-11	0	3.35E-07
PHENO-01	kg/hr	3.05E-07	3.05E-07	4.89E-12	0	3.05E-07
NAPHT-01	kg/hr	9.94E-07	9.94E-07	3.17E-11	0	9.94E-07
2-MET-01	kg/hr	8.86E-08	8.86E-08	3.73E-12	0	8.86E-08
1-MET-01	kg/hr	1.08E-07	1.08E-07	4.53E-12	0	1.08E-07
DIPHE-01	kg/hr	2.95E-08	2.95E-08	1.40E-12	0	2.95E-08
FLUOR-01	kg/hr	1.28E-07	1.28E-07	8.77E-12	0	1.28E-07
PHENA-01	kg/hr	1.77E-07	1.77E-07	1.20E-11	0	1.77E-07
ANTHR-01	kg/hr	9.85E-08	9.85E-08	6.20E-12	0	9.85E-08
N-HEX-01	kg/hr	0	0	2.48E-09	0.351841	0.351841
STEAR-01	kg/hr	0	0	3.01E-10	0.172011	0.172011
OLEIC-01	kg/hr	0	0	1.39E-09	1.032067	1.032067
LINOL-01	kg/hr	0	0	3.83E-09	2.017223	2.017223
LINOL-02	kg/hr	0	0	3.77E-10	0.265836	0.265836

Apêndice XV - Resultados de simulação do caso de mistura de gases com “stripper” para recuperação do óleo.

		MIXGAS	RAWGAS	CLEANGAS	OIL	TAROIL	REGOIL	AIR	DIRTYAIR
Mass Flows	kg/hr	0.00995	0.00995	0.009186	3.838978	3.839743	3.936306	8.165181	8.068618
HYDRO-01	kg/hr	0.00016	0.00016	0.000159	0	6.27E-07	6.27E-07	0	3.90E-30
CARBO-01	kg/hr	0.002167	0.002167	0.002145	0	2.22E-05	2.22E-05	0	1.42E-28
CARBO-02	kg/hr	0.001958	0.001958	0.001757	0	0.000201	0.000201	0	5.54E-13
METHA-01	kg/hr	7.39E-05	7.39E-05	7.18E-05	0	2.08E-06	1.03E-09	0	2.08E-06
WATER	kg/hr	0.000569	0.000569	8.92E-05	0	0.00048	2.58E-07	0	0.00048
NITROGEN	kg/hr	0.005017	0.005017	0.004964	0	5.27E-05	5.27E-05	0	3.18E-28
BENZE-01	kg/hr	2.59E-06	2.59E-06	6.49E-09	0	2.58E-06	3.89E-08	0	2.54E-06
TOLUE-01	kg/hr	7.19E-07	7.19E-07	1.35E-10	0	7.19E-07	6.01E-08	0	6.59E-07
XYLEN-01	kg/hr	4.92E-08	4.92E-08	8.15E-15	0	4.92E-08	3.54E-09	0	4.57E-08
STYRE-01	kg/hr	3.35E-07	3.35E-07	1.62E-11	0	3.35E-07	1.67E-07	0	1.67E-07
PHENO-01	kg/hr	3.05E-07	3.05E-07	4.89E-12	0	3.05E-07	2.83E-07	0	2.21E-08
NAPHT-01	kg/hr	9.94E-07	9.94E-07	3.17E-11	0	9.94E-07	9.70E-07	0	2.47E-08
2-MET-01	kg/hr	8.86E-08	8.86E-08	3.73E-12	0	8.86E-08	8.67E-08	0	1.95E-09
1-MET-01	kg/hr	1.08E-07	1.08E-07	4.53E-12	0	1.08E-07	1.06E-07	0	2.37E-09
DIPHE-01	kg/hr	2.95E-08	2.95E-08	1.40E-12	0	2.95E-08	2.92E-08	0	3.18E-10
FLUOR-01	kg/hr	1.28E-07	1.28E-07	8.77E-12	0	1.28E-07	1.28E-07	0	1.07E-10
PHENA-01	kg/hr	1.77E-07	1.77E-07	1.20E-11	0	1.77E-07	1.77E-07	0	2.09E-10
ANTHR-01	kg/hr	9.85E-08	9.85E-08	6.20E-12	0	9.85E-08	9.82E-08	0	2.15E-10
N-HEX-01	kg/hr	0	0	2.48E-09	0.351841	0.351841	0.351841	0	3.94E-07
STEAR-01	kg/hr	0	0	3.01E-10	0.172011	0.172011	0.172011	0	1.33E-08
OLEIC-01	kg/hr	0	0	1.39E-09	1.032067	1.032067	1.032067	0	4.65E-07
LINOL-01	kg/hr	0	0	3.83E-09	2.017223	2.017223	2.017221	0	1.47E-06
LINOL-02	kg/hr	0	0	3.77E-10	0.265836	0.265836	0.265835	0	1.79E-07
AIR	kg/hr	0	0	0	0	0	0.097051	8.165181	8.06813
Mass Flows	kg/hr	0.00995	0.00995	0.009186	3.838978	3.839743	3.936306	8.165181	8.068618
HYDRO-01	kg/hr	0.00016	0.00016	0.000159	0	6.27E-07	6.27E-07	0	3.90E-30
CARBO-01	kg/hr	0.002167	0.002167	0.002145	0	2.22E-05	2.22E-05	0	1.42E-28
CARBO-02	kg/hr	0.001958	0.001958	0.001757	0	0.000201	0.000201	0	5.54E-13
METHA-01	kg/hr	7.39E-05	7.39E-05	7.18E-05	0	2.08E-06	1.03E-09	0	2.08E-06
WATER	kg/hr	0.000569	0.000569	8.92E-05	0	0.00048	2.58E-07	0	0.00048
NITROGEN	kg/hr	0.005017	0.005017	0.004964	0	5.27E-05	5.27E-05	0	3.18E-28
BENZE-01	kg/hr	2.59E-06	2.59E-06	6.49E-09	0	2.58E-06	3.89E-08	0	2.54E-06
TOLUE-01	kg/hr	7.19E-07	7.19E-07	1.35E-10	0	7.19E-07	6.01E-08	0	6.59E-07
XYLEN-01	kg/hr	4.92E-08	4.92E-08	8.15E-15	0	4.92E-08	3.54E-09	0	4.57E-08
STYRE-01	kg/hr	3.35E-07	3.35E-07	1.62E-11	0	3.35E-07	1.67E-07	0	1.67E-07
PHENO-01	kg/hr	3.05E-07	3.05E-07	4.89E-12	0	3.05E-07	2.83E-07	0	2.21E-08
NAPHT-01	kg/hr	9.94E-07	9.94E-07	3.17E-11	0	9.94E-07	9.70E-07	0	2.47E-08
2-MET-01	kg/hr	8.86E-08	8.86E-08	3.73E-12	0	8.86E-08	8.67E-08	0	1.95E-09
1-MET-01	kg/hr	1.08E-07	1.08E-07	4.53E-12	0	1.08E-07	1.06E-07	0	2.37E-09
DIPHE-01	kg/hr	2.95E-08	2.95E-08	1.40E-12	0	2.95E-08	2.92E-08	0	3.18E-10
FLUOR-01	kg/hr	1.28E-07	1.28E-07	8.77E-12	0	1.28E-07	1.28E-07	0	1.07E-10
PHENA-01	kg/hr	1.77E-07	1.77E-07	1.20E-11	0	1.77E-07	1.77E-07	0	2.09E-10
ANTHR-01	kg/hr	9.85E-08	9.85E-08	6.20E-12	0	9.85E-08	9.82E-08	0	2.15E-10
N-HEX-01	kg/hr	0	0	2.48E-09	0.351841	0.351841	0.351841	0	3.94E-07
STEAR-01	kg/hr	0	0	3.01E-10	0.172011	0.172011	0.172011	0	1.33E-08
OLEIC-01	kg/hr	0	0	1.39E-09	1.032067	1.032067	1.032067	0	4.65E-07
LINOL-01	kg/hr	0	0	3.83E-09	2.017223	2.017223	2.017221	0	1.47E-06
LINOL-02	kg/hr	0	0	3.77E-10	0.265836	0.265836	0.265835	0	1.79E-07
AIR	kg/hr	0	0	0	0	0	0.097051	8.165181	8.06813

Apêndice XVI – Dados para a ANOVA (influência do tipo de óleo e tipo de gás)

Fonte	Classificação	Temperatura	Eficiência de remoção de alcatrão	Características do gás	Referência	Fonte	Classificação	Temperatura	Eficiência de remoção de alcatrão	Características do gás	Referência		
óleo de canola	óleo vegetal	27.5	60.7	gás pobre	mistura	Unyaphan et al.[1]	óleo de palma	óleo vegetal	20	94.9	benzeno tolueno fenol	não polar	Phuphuakrat et al. [2]
óleo vegetal	óleo vegetal	28	77.6	benzeno	não polar		óleo de canola	óleo vegetal	30	96.2	gás pobre	mistura	
óleo de canola	óleo vegetal	27.5	81.1	gás pobre	mistura	Phuphuakrat et al. [2]	óleo vegetal	óleo vegetal	28	96.4	xileno	não polar	Bhoi et al. [6]
biodiesel	biodiesel	28	86.1	benzeno	não polar		óleo de canola	óleo vegetal	20	96.8	benzeno tolueno fenol	não polar	
óleo de cozinha usado	óleo vegetal	25	88.96	benzeno	não polar	Unyaphan et al. [1]	óleo vegetal	óleo vegetal	28	97.1	estireno	não polar	Phuphuakrat et al. [2]
óleo de palma	óleo vegetal	20	89.43	tolueno	não polar		biodiesel	biodiesel	28	97.2	indene	polar	
óleo de canola/óleo de soja	óleo vegetal	25	89.8	gás pobre	mistura	Phuphuakrat et al. [2]	óleo vegetal	óleo vegetal	28	97.6	indene	polar	Ozturk et al. [3]
biodiesel	biodiesel	28	90.3	naftaleno	não polar		biodiesel	biodiesel	28	97.8	xileno	não polar	
óleo vegetal	óleo vegetal	28	91.1	tolueno	não polar	Ozturk et al. [3]	óleo de canola	óleo vegetal	30	98	gás pobre	mistura	Phuphuakrat et al. [2]
óleo de canola	óleo vegetal	30	91.25	benzeno tolueno etilbenzeno (não polar)	não polar		Óleo de soja	óleo vegetal	40	98.03	benzeno	não polar	
óleo vegetal	óleo vegetal	28	91.57	mistura	mistura	Li jian et al. [4]	óleo de soja	óleo vegetal	15	98.08	gás pobre	mistura	Bhoi et al. [6]
veg oil	óleo vegetal	25	93.42	benzeno	não polar		biodiesel	biodiesel	28	98.1	estireno	não polar	
óleo vegetal	óleo vegetal	28	93.5	naftaleno	não polar	Paethanon et al. [5]	óleo de soja	óleo vegetal	40	99.37	gás pobre	mistura	Phuphuakrat et al. [2]
óleo de soja	óleo vegetal	30	94.4	benzeno tolueno etilbenzeno (não polar)	não polar		Óleo de soja	óleo vegetal	40	99.46	tolueno	não polar	
biodiesel	biodiesel	28	94.7	tolueno	não polar	Phuphuakrat et al. [2]	óleo vegetal	óleo vegetal	28	99.7	fenol	polar	Phuphuakrat et al. [2]
biodiesel	biodiesel	28	93.44	mistura	mistura		rapeseed methyl ester (RME)	biodiesel	5	99.75	gás pobre	mistura	

[1] Unyaphan S, Tarnpradab T, Takahashi F, Yoshikawa K. Effect of emulsified absorbent for tar removal in biomass gasification process. *Biofuels* 2016;7:233–43. <https://doi.org/10.1080/17597269.2015.1132366>.

[2] Phuphuakrat T, Namioka T, Yoshikawa K. Absorptive removal of biomass tar using water and oily materials. *Bioresour Technol* 2011;102:543–9. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.07.073>.

[3] Ozturk B, Yilmaz D. Absorptive removal of volatile organic compounds from flue gas streams. *Process Saf Environ Prot* 2006;84:391–8. <https://doi.org/10.1205/psep05003>.

[4] Li J, Wang Q, Tao J, Yan B, Chen G. Experimental and comprehensive evaluation of vegetable oils for biomass tar absorption. *ACS Omega* 2020;5:19579–88. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02050>.

[5] Paethanon A, Nakahara S, Yoshikawa K. Tar Removal Performance of Vegetable Oil Scrubber with Turbulent Effect and Its Combination with Rice Husk Char Adsorption 2011.

[6] Bhoi PR, Huhnke RL, Kumar A, Patil KN, Whiteley JR. Design and development of a bench scale vegetable oil based wet packed bed scrubbing system for removing producer gas tar compounds. *Fuel Process Technol* 2015;134:243–50. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.01.042>.

[7] Thapa S, Indrawan N, Bhoi PR, Kumar A, Huhnke RL. Tar reduction in biomass syngas using heat exchanger and vegetable oil bubbler. *Energy* 2019;175:402–9. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.03.045>.

[8] Tarnpradab T, Unyaphan S, Takahashi F, Yoshikawa K. Improvement of the Biomass Tar Removal Capacity of Scrubbing Oil Regenerated by Mechanical Solid-Liquid Separation. *Energy and Fuels* 2017;31:1564–73. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02252>.

[9] Zhang X, Pan J, Wang L, Qian T, Zhu Y, Sun H, et al. COSMO-based solvent selection and Aspen Plus process simulation for tar absorptive removal. *Appl Energy* 2019;251:113314. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113314>.

[10] Fail S, Diaz N, Benedikt F, Kraussler M, Hinteregger J, Bosch K, et al. Wood gas processing to generate pure hydrogen suitable for PEM fuel cells. *ACS Sustain Chem Eng* 2014;2:2690–8. <https://doi.org/10.1021/sc500436m>.

Apêndice XVII - ANOVA (influência do tipo de óleo e tipo de gás)

ANOVA (Kruskal-Wallis) Efficiency vs gas characteristic			
	χ^2	Graus de liberdade	Valor p
Eficiência	6.38	2	0.041

ANOVA (Kruskal-Wallis) Efficiency vs oil source			
	χ^2	Graus de liberdade	Valor p
Efficiency	0.462	1	0.497

Apêndice XVIII - Distribuição da eficiência de remoção de alcatrões de acordo com o fluido de lavagem

	Oil characteristic	Efficiency
N	vegetable oil	26
	biodiesel	9
Missing	vegetable oil	0
	biodiesel	0
Mean	vegetable oil	92.9
	biodiesel	95.3
95% CI mean lower bound	vegetable oil	89.4
	biodiesel	91.7
95% CI mean upper bound	vegetable oil	96.3
	biodiesel	98.8
Median	vegetable oil	95.6
	biodiesel	97.2
Standard deviation	vegetable oil	8.61
	biodiesel	4.64
Minimum	vegetable oil	60.7
	biodiesel	86.1
Maximum	vegetable oil	100
	biodiesel	99.9

Note. The CI of the mean assumes sample means follow a t-distribution with N - 1 degrees of freedom

Apêndice XIX - Distribuição da eficiência de remoção de alcatrões de acordo com as características do gás

	Gas characteristic	Efficiency
N	nonpolar	20
	polar	5
	mix	10
Missing	nonpolar	0
	polar	0
	mix	0
Mean	nonpolar	93.5
	polar	98.9
	mix	90.8
Median	nonpolar	94.6
	polar	99.7
	mix	94.8
Standard deviation	nonpolar	5.33
	polar	1.36
	mix	12.0
Minimum	nonpolar	77.6
	polar	97.2
	mix	60.7
Maximum	nonpolar	100
	polar	100
	mix	99.8