



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0919345-6 B1

(22) Data do Depósito: 15/09/2009

(45) Data de Concessão: 19/12/2017



(54) Título: MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE CATALISADOR PARA REFORMAR GÁS CONTENDO ALCATRÃO, MÉTODO PARA REFORMAR ALCATRÃO, E MÉTODO PARA REGENERAR O CATALISADOR PARA REFORMAR GÁS CONTENDO ALCATRÃO.

(51) Int.Cl.: B01J 23/755; B01J 23/94; B01J 38/12; C01B 3/40; C10K 1/20

(30) Prioridade Unionista: 24/09/2008 JP 2008-244852

(73) Titular(es): NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION

(72) Inventor(es): KIMIHITO SUZUKI; KENICHIRO FUJIMOTO

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MÉTODO PARA A PRODUÇÃO DE CATALISADOR PARA REFORMAR GÁS CONTENDO ALCATRÃO, MÉTODO PARA REFORMAR ALCATRÃO, E MÉTODO PARA REGENERAR O CATALISADOR PARA REFORMAR GÁS CONTENDO ALCATRÃO"**.

CAMPO TÉCNICO

A presente invenção refere-se a um método para produzir um catalisador reformador que reforma gás contendo alcatrão a alta temperatura, gás contendo alcatrão gerado durante a decomposição térmica de um material carbonáceo e convertendo para gás consistindo principalmente em hidrogênio, monóxido de carbono e metano, um método de gaseificação de alcatrão (método de reforma) que usa o catalisador, e a um método de regeneração usado quando o catalisador para reformar o gás contendo alcatrão deteriorou.

O presente pedido reivindica prioridade com base no Pedido de Patente Japonesa nº 2008-244852, depositado no Japão em 24 de setembro de 2008, cujo teor está aqui incorporado como referência.

TÉCNICA ANTERIOR

Embora a indústria do aço seja uma indústria altamente consumidora de energia que responde por aproximadamente 10% da quantidade total da energia consumida no Japão, aproximadamente 40% do processo de produção de aço em altos fornos são calor residual não usado. Isto inclui calor sensível de gás de forno de coque não refinado a alta temperatura (COG) (A ser referido como "COG bruto") gerado de fornos de coque como fonte de calor que é facilmente recuperada, mas convencionalmente não tem sido usada. Métodos consistindo principalmente em recuperação indireta de calor foram propostos previamente no Documento de Patente 1 e no Documento de Patente 2 como técnicas para recuperar o calor sensível do COG bruto, e foi descrito um método que consiste em fornecer um tubo de transferência térmica dentro do tubo de ascensão do forno de coque ou entre uma parte do tubo de ascensão e uma parte do tubo coletor de gás e recuperando o calor sensível deixando um meio de aquecimento circular e fluir através

do interior do tubo de transferência de calor. Nesses métodos, entretanto, a adesão de alcatrão, óleo leve e similares e a densificação atribuível à carbu-
ração e o progresso incidental da agregação ao COG gerado na superfície
externa do tubo de transferência de calor, resultando em problemas inevitá-
5 veis de diminuição na eficiência da transferência de calor e na eficiência da
troca de calor com o tempo. Foi descrito um método no Documento de Pa-
tente 3 como uma tecnologia para resolver esses problemas, que consiste
em revestir um catalisador tal como um silicato de alumínio cristalino ou síli-
ca cristalina na outra superfície de um tubo de transferência de calor e de-
10 compor o alcatrão e outras substâncias aderidas em hidrocarbonetos de bai-
xo peso molecular por meio do catalisador para manter estável a eficiência
da transferência de calor. Entretanto, esse método não considera a tecnolo-
gia de uma recuperação indireta de calor para o calor sensível do COG bru-
to, e não há quaisquer considerações dadas sobre se os produtos da de-
15 decomposição do alcatrão e outros hidrocarbonetos pesados se tornam hidro-
carbonetos leves que são facilmente utilizados como combustíveis gasosos
e similares ou não. Além disso, os efeitos da deterioração da atividade de
decomposição com o tempo provocada pelos compostos venenosos de en-
xofre do catalisador tais como sulfeto de hidrogênio altamente concentrado
20 contido no COG bruto também não foram examinados.

Por outro lado, um sistema composto combinando geração de
energia por ciclo combinado de turbinas a gás (GTCC) e outra usina foi pro-
posto em relação à assim chamada tecnologia de conversão energia térmica-
energia química pela qual energia térmica, que muda grandemente de
25 qualidade de acordo com a temperatura, é convertida em energia química, e
exemplos disso foram esporadicamente observados, inclusive cominando
com a produção de oxigênio usando um eletrólito sólido de transporte de
oxigênio a alta temperatura (Documento de Patente 4), e vapor d'água re-
formador e a produção de hidrogênio de gás natural usando o calor sensível
30 do gás de escapamento da saída da turbina de gás, e sua utilização como
combustível ((Documento de Patente 5). Em cada uma dessas tecnologias,
a energia térmica é convertida para energia química na forma de oxigênio ou

hidrogênio ao deixar que o ar ou o gás natural ajam através de um material funcional na forma de um eletrólito sólido ou de um catalisador.

Difícilmente existem quaisquer tecnologias para converter para energia química introduzindo-se diretamente uma reação química em um gás reativo formado a altas temperaturas na presença ou de um catalisador usando-se o seu calor sensível e, em aproximadamente todos os casos da técnica anterior, o calor sensível de gás a alta temperatura foi ou recuperado indiretamente ou não utilizado absolutamente, enquanto usava apenas o gás resfriado após submetê-lo a vários tratamentos. Entretanto, embora o COG bruto tenha calor sensível, uma vez que o teor dos compostos de enxofre excede 2000 ppm, é considerado ser extremamente difícil realizar, do ponto de vista de projeto, uma reação catalítica para a decomposição térmica de hidrocarbonetos pesados tais como alcatrão, e embora estudos tenham sido feitos no passado conforme descrito no Documento de Patente 6, a atividade de reforma não foi necessariamente adequada. Em adição, embora os catalisadores de conversão de energia sejam tipicamente produzidos por um método de carregamento no qual uma espécie de metal ativo é carregada do exterior em um suporte de cerâmica porosa tal como sílica ou alumina, no caso desses métodos, foi difícil aumentar a capacidade de dispersão do componente metálico carregado, e há também a suscetibilidade ao envenenamento pelo enxofre e à deposição de carbono, foi difícil produzir um catalisador adequado para reações de decomposição de alcatrão consistindo principalmente em compostos aromáticos policíclicos condensados que são suscetíveis à ocorrência de deposição de carbono em uma atmosfera contendo compostos de enxofre altamente concentrados conforme descrito acima. Em adição, como o resultado da combustão do ar com o propósito de regeneração após a performance deteriorou após a reação, a sinterização (embrutecimento) dos grânulos de metal carregados ocorre facilmente, tornando, assim, difícil realizar a restauração da atividade pela regeneração.

Em adição, em relação aos métodos de produção de compostos de mistura de níquel-magnésia e também alumina, se um pó de composto níquel-magnésia e um pó de alumina são simplesmente misturados seguido

de moldagem e cozimento, o estado no qual cada elemento está presente no catalisador não é uniforme, e as espécies ativas, níquel em particular, acabam coagulando sem alcançar uma alta área de superfície resultando em problemas tais como atividade de reforma inadequada e grandes quantida-

5 des de carbono depositadas evitando assim que esses métodos alcancem um nível capaz de suportar o uso prático.

Por outro lado, embora métodos para produção de óxidos contendo níquel, magnésio e alumínio estejam descritos em publicações tais como o Documento de Não-Patente 1 e o Documento de Patente 8 em rela-

10 ção a materiais que são cozidos após terem formado precipitados (principalmente a formação de estrutura hidrotalcita) com um agente de precipitação de uma solução aquosa, na qual cada componente metálico foi dissolvido, esses métodos tiveram problemas na aplicação prática devido à atividade de reforma inadequada e grandes quantidades de carbono depositadas.

15 Como resultado da condução de estudos extensivos com o exposto acima em vista, os inventores da presente invenção determinaram que um catalisador produzido conforme um método consistindo em formar um co-precipitado com um agente de precipitação de uma solução aquosa contendo um componente níquel e um componente magnésio, secando e calcinando o coprecipitado, e então secando e cozendo, ou secando, calcinando, moldando e cozendo uma mistura obtida pela adição de pó de alumina e água ou uma sol alumina, demonstra alta atividade de reforma e demonstra comparativamente pouca deposição de carbono, levando assim ao registro da patente (Pedido de Patente Japonesa nº 2008-155887). Entretanto foi

20 considerado ser também necessário reduzir a quantidade de carbono depositado para desenvolver um catalisador que demonstre atividade estável por um longo período de tempo com o propósito de aplicação prática.

Além disso, tem sido recentemente focada a atenção no uso de uma biomassa, que é um tipo de matéria-prima carbonácea, como meio efetivo de reduzir os níveis de emissão de dióxido de carbono devido ao problema do aquecimento global, e uma pesquisa em relação à conversão de energia altamente eficiente da biomassa está sendo conduzida em vários

30

equipamentos. Em adição, do ponto de vista atual de garantir fontes de energia, pesquisas em relação à utilização efetiva do carvão, que foram agressivamente conduzidas no passado, estão também sendo consideradas para aplicação prática. Entre essas pesquisas, embora vários estudos tenham sido conduzidos, inclusive aquele descrito no Documento de Patente 7, em métodos para gerar gás bruto (gás não refinado) pela gaseificação do alcatrão formado na destilação seca da biomassa e então utilizando-se seu calor sensível enquanto se focaliza particularmente catalisação de reforma do alcatrão usando-se um catalisador, essa abordagem não foi sempre adequada do ponto de vista da atividade catalisadora e da regeneração do catalisador da mesma maneira que as reações de decomposição do alcatrão derivado do carvão conforme descrito previamente.

Documentos da Técnica Anterior

Documentos de Patente

Documento de Patente 1 Pedido de Patente Japonesa Examinado, Segunda Publicação nº S59-44346

Documento de Patente 2 Pedido de Patente Japonesa Não-examinado, Primeira Publicação nº S58-76487

Documento de Patente 3 Pedido de Patente Japonesa Não-examinado, Primeira Publicação nº H8-134456

Documento de Patente 4 Patente U.S. nº 5516359

Documento de Patente 5 Pedido de Patente Japonesa Não-examinado, Primeira Publicação nº 2000-54852

Documento de Patente 6 Pedido de Patente Japonesa Não-examinado, Primeira Publicação nº 2003-55671

Documento de Patente 7 Pedido de Patente Japonesa Não-examinado, Primeira Publicação nº 2005-53972

Documento de Patente 8 Pedido de Patente Japonesa Não-examinado, Primeira Publicação nº S50-4001

Documentos de Não-Patente

Documento de não-Patente 1 F. Basile e outros, Stud. Surf. Sci. Catal., Vol 119 (1998)

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Problemas a serem resolvidos pela invenção

Um objetivo da presente invenção é fornecer um método para produzir um catalisador reformador e um método para reformar alcatrão que são usados para tratar gás bruto para conversão de energia química consistindo em converter para substâncias químicas leves na presença de um catalisador e convertendo para uma composição combustível consistindo principalmente em metano, monóxido de carbono e hidrogênio focalizando-se no calor sensível possuído pelo gás bruto (gás não refinado) gerado durante a decomposição térmica do carvão, biomassa e outras matérias-primas carbonáceas, e utilizar a alta atividade de reação química do alcatrão a alta temperatura contido no, e incidental ao, gás bruto. O catalisador reformador produzido no método de produção da presente invenção demonstra alta performance e alta resistência à deposição de carbono mesmo em relação ao gás contendo alcatrão que contenha altas concentrações de sulfeto de hidrogênio tais como COG bruto em particular.

Em adição, um objetivo da presente invenção é fornecer um método para regenerar um catalisador para reforma de um gás contendo alcatrão capaz de remover o carbono depositado e o enxofre absorvido em um catalisador para reformar a atividade do catalisador e permitir uma operação estável pela introdução de vapor d'água ou ar para criar uma atmosfera oxidante para um catalisador que tenha deteriorado devido à progressão de uma reação de gaseificação usando-se o catalisador.

Meios para resolver os problemas

Durante o decurso do projeto de um catalisador focalizando-se nos elementos que compõem o catalisador e na composição do catalisador, e conduzindo-se amplos estudos em um método para a produção de tal catalisador, os inventores da presente invenção focalizaram em um método de cristalização da fase sólida para o catalisador da presente invenção que converte o gás bruto contendo alcatrão, ou com alcatrão incidental, em substâncias químicas leves consistindo principalmente em metano, monóxido de carbono e hidrogênio durante a decomposição térmica das matérias-primas

carbonáceas. Esse método de cristalização da fase sólida difere dos métodos de carga convencionais, e tem várias características tais como permitir uma reação a alta velocidade permitindo a precipitação fina de espécies metálicas ativas, permitindo a inibição da redução na atividade por ser resistente à sinterização (embrutecimento) uma vez que o metal ativo precipitado se aglutina fortemente a uma matriz (fase mãe), e permitindo a regeneração que torna possível inibir a sinterização ao permitir que espécies metálicas ativas precipitadas retornem à solução sólida na matriz por cozimento. Mais especificamente, os inventores da presente invenção descobriram um método de produção capaz de converter hidrocarbonetos pesados em substâncias químicas leves tais como metano, monóxido de carbono e hidrogênio pelo aumento da área de superfície do metal ativo e permitindo a deposição de novos metais ativos mesmo quando submetidos ao envenenamento pelo enxofre, mesmo sob condições duras nas quais componentes que facilmente provocam a deposição de carbono, tais como alcatrão e outros hidrocarbonetos pesados, estão contidos em grandes quantidades em uma atmosfera tendo altas concentrações de componentes de enxofre capazes de provocar o envenenamento pelo enxofre, misturando preliminarmente uma espécie ativa na forma de níquel com alumina ou magnésia e similares servindo como matriz, e utilizando a deposição fina de níquel metálico de uma matriz óxida em grupos em uma superfície óxida durante o tratamento de redução anterior à reação.

Além disso, misturando-se com um aglutinante de alumina aderido ao molde o composto de níquel e magnésia descrito acima sob condições úmidas, foi descoberto que o estado misto, do composto de níquel e magnésia com a alumina torna-se altamente uniforme, e um catalisador moldado produzido pela subsequente secagem e trituração seguido de moldagem e cozimento ou por secagem, calcinação, trituração, moldagem e cozimento, é capaz de demonstrar alta atividade de reforma enquanto também reduz a quantidade de carbono depositado.

O que segue indica as características da presente invenção:

(1) um método para produção de um catalisador para reformar

gás contendo alcatrão, compreendendo: produzir um catalisador pela adição de um agente precipitador a uma solução mista de um composto de níquel e um composto de magnésio, formando um precipitado pela coprecipitação de níquel e magnésio, formando uma mistura pela adição de pó de alumina e água ou uma solução de alumina ao precipitado e misturando-se, e pelo menos secando em cozendo a mistura;

(2) o método para produção de um catalisador para reformar o gás contendo alcatrão descrito no item (1), onde o catalisador é produzido por secagem e cozimento, ou por secagem, calcinação, trituração, moldagem e cozimento da mistura;

(3) um método de produção de um catalisador para reformar gás contendo alcatrão, compreendendo: produzir um catalisador pela adição de um agente precipitador a uma solução mista de um composto de níquel e um composto de magnésio, formando um precipitado pela coprecipitação de níquel e magnésio, formando uma mistura pela adição de pó de alumina e água ou solução de alumina ao precipitado e misturando-se, secando-se e calcinando-se a mistura, e também pela formação de uma segunda mistura pela mistura de pó de alumina e água ou uma solução de alumina, e pelo menos secando-se e cozendo-se a segunda mistura;

(4) o método para produção de um catalisador para reformar gás contendo alcatrão descrito no item (3), onde o catalisador é produzido por secagem e cozimento, ou por secagem, calcinação, trituração, moldagem e cozimento da segunda mistura;

(5) o método para produção de um catalisador para reformar gás contendo alcatrão descrito em qualquer um dos itens (1) a (4), onde o catalisador para reformar gás contendo alcatrão é produzido de forma que o teor de níquel seja 1 a 50% em peso, o teor de magnésio seja 5 a 45% em peso e o teor de alumina seja 20 a 80% em peso;

(6) o método para produção de um catalisador para reformar um gás contendo alcatrão descrito no item (5), onde o catalisador para reformar o gás contendo alcatrão é produzido de maneira que o teor de níquel seja de 1 a 35% em peso, o teor de magnésio seja de 10 a 25% em peso, e

o teor de alumina seja 20 a 80% em peso;

(7) um método para reformar um gás contendo alcatrão que use o catalisador para reformar gás contendo alcatrão produzido conforme qualquer um dos métodos de produção descritos nos itens (1) a (6);

5 (8) o método para reformar gás contendo alcatrão descrito no item (7), onde o alcatrão contido no gás contendo alcatrão é reformado e gaseificado pelo contato com hidrogênio, dióxido de carbono e vapor d'água no gás contendo alcatrão gerado durante a decomposição térmica de uma matéria-prima carbonácea na presença do catalisador para reformar gás
10 contendo alcatrão ou na presença do catalisador após a produção;

(9) o método para reformar o gás contendo alcatrão descrito no item (8), onde o gás contendo alcatrão é reformado e gaseificado com o contato com qualquer um entre pelo menos hidrogênio, dióxido de carbono e vapor d'água do exterior com o gás contendo alcatrão gerado durante a de-
15 decomposição térmica.

(10) o método para reformar gás contendo alcatrão descrito em qualquer um dos itens (7) a (9), onde o gás contendo alcatrão é um gás contendo alcatrão contendo 20 ppm ou mais de sulfeto de hidrogênio;

(11) o método para reformar um gás contendo alcatrão descrito
20 em qualquer um dos itens (7) a (10), onde um gás contendo oxigênio é adicionado ao gás reformado, contatado com o gás contendo alcatrão, e uma parte do hidrogênio ou dos hidrocarbonetos no gás contendo alcatrão é queimada;

(12) o método para reformar gás contendo alcatrão descrito em
25 qualquer um dos itens (7) a (11), onde o gás contendo alcatrão é um gás de destilação seca gerado durante a destilação seca do carvão;

(13) o método para reformar gás contendo alcatrão descrito em qualquer um dos itens (7) a (11), onde o gás contendo alcatrão é gás de coqueria descarregado de um forno de coque;

30 (14) o método para reformar gás contendo alcatrão descrito em qualquer um dos itens (7) a (11), onde o gás contendo alcatrão é gás de destilação seca gerado durante a destilação seca de pelo menos ou biomas-

sa à base de madeira ou biomassa à base de detritos de alimentos.;

(15) o método para reformar gás contendo alcatrão descrito em qualquer um dos itens (7) a (14), onde o gás contendo alcatrão é contatado com o catalisador para reformar gás contendo alcatrão a 600 a 1000°C.; e

5 (16) um método para regenerar um catalisador para reformar um gás contendo alcatrão, compreendendo: regenerar o catalisador pelo contato com pelo menos ou vapor d'água ou ar com o catalisador no caso de a performance do catalisador ter se deteriorado devido pelo menos à deposição de carbono ou envenenamento pelo enxofre como resultado da execu-
10 ção do método para reformar gás contendo alcatrão descrito em qualquer um dos itens (7) a (15).

Efeitos da invenção

De acordo com a presente invenção, pode ser produzido um catalisador reformador que tenha alta atividade, alta resistência à deposição de
15 carbono e que seja capaz de se converter em uma composição combustível consistindo principalmente em metano, monóxido de carbono e hidrogênio pela conversão do alcatrão contido no, e incidental ao, gás bruto gerado durante a decomposição térmica das matérias-primas carbonáceas em substâncias químicas leves na presença de um catalisador. Em particular, pode
20 ser produzido um catalisador reformador que demonstre alta performance e que tenha alta resistência à deposição de carbono mesmo em relação ao gás contendo alcatrão contendo altas concentrações de sulfeto de hidrogênio tal como gás gaseificado de biomassa ou COG bruto. Em adição, de acordo com um aspecto da presente invenção, o alcatrão pode ser convertido
25 em substâncias químicas leves pelo uso do calor sensível do gás contendo alcatrão.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A figura 1 é um desenho mostrando uma porção onde o gás de coqueria é descarregado de um forno de coque.

30 A figura 2 é um desenho para explicar o processo de destilação seca do carvão em um exemplo, e um processo para reformar gás contendo alcatrão ali gerado usando-se um catalisador.

A figura 3 é um diagrama de difração de raios X com grande abertura angular de uma porção equivalente a um pico de Ni (200) de um catalisador após ter sido reagido no Exemplo 2.

5 A figura 4 é um diagrama de difração de raios X com grande abertura angular e de uma porção equivalente a um pico de Ni (200) de um catalisador após ter sido reagido no Exemplo Comparativo 5.

MODALIDADES DA INVENÇÃO

O que segue fornece uma explicação mais detalhada da presente invenção ao indicar seus exemplos específicos.

10 O catalisador para reformar gás contendo alcatrão produzido conforme o método de produção da presente invenção funciona como principal componente ativo que permite ao níquel (Ni) provocar a reação de reforma entre hidrocarbonetos pesados e o vapor d'água, hidrogênio e dióxido de carbono ou presentes ou introduzidos de fora no gás. Mesmo em casos
15 nos quais o sulfeto de hidrogênio está presente a uma alta concentração no gás contendo alcatrão, imagina-se que o catalisador seja resistente às reduções na atividade provocadas pelo envenenamento pelo enxofre uma vez que o níquel metálico está finamente disperso em grupos na superfície do catalisador resultando em uma área de superfície aumentada, e em uma
20 atmosfera redutora, novos grânulos de metal ativo se precipitam finamente da matriz mesmo se os grânulos de metal ativo forem submetidos a envenenamento durante a reação. Grânulos de metal ativo podem ser feitos precipitarem desse composto matriz na forma de grupos finos em uma atmosfera redutora. Em adição, o alcatrão, que é composto principalmente de compostos aromáticos policíclicos condensados, é um estado extremamente reativo a altas temperaturas imediatamente após a destilação a seco, e como resultado do contato de níquel metálico altamente ativo que está finamente disperso e como uma alta superfície de área, imagina-se que seja altamente eficientemente convertido e decomposto em hidrocarbonetos leves. Em adição,
25 30 ção, entre os componentes que são misturados com níquel elementar, magnésia é um óxido básico que tem a função de absorver o dióxido de carbono, e uma vez que ela demonstrou o papel de reagir com o carbono depositado

em um elemento de componente ativo principal resultando na sua remoção por oxidação como monóxido de carbono, imagina-se ser capaz de manter limpas as superfícies do catalisador e manter estável a performance do catalisador por um longo período de tempo. Em adição, para demonstrar uma
5 função como aglutinante que mantém uma matriz de composto estável, fases cristalinas finamente lascadas de alumina contendo níquel e magnésio, e como resultado de fazer esses materiais serem altamente dispersos em uma fase sólida óxida, preenche a função que faz com que os grãos de níquel de espécie ativa que se precipitam de cada fase de cristal na superfície
10 sejam pequenos e em um estado altamente disperso.

Uma "matéria-prima carbonácea" conforme referida aqui indica uma matéria-prima que contém carbono que forma alcatrão juntamente com a decomposição térmica, e se refere a uma ampla faixa de materiais contendo carbono como elemento constituinte, tais como carvão, biomassa e recipientes plásticos e embalagens. Em particular, "biomassa" refere-se à biomassa à base de madeira, tal como cortes residuais de florestas, madeira substancialmente ceifada, árvores novas, resíduos de serrarias, dejetos de materiais de construção, ou produtos secundários tais como cavacos e pelotas de madeira que usem esses materiais como matéria-prima; biomassa à
15 base de papel, tais como dejetos de papel que não possam mais ser reutilizados como papel reciclado; biomassa à base de ervas, tais como folhagem de bambu, grama, e outras ervas daninhas cortadas de parques ou ao longo de rios e estradas; biomassa à base de resíduos de alimentos tais como restos de comida, resíduos agrícolas tais como palha de arroz, palha de trigo ou
20 cascas de arroz; recursos de colheitas tais como recursos de cana-de-açúcar e de outros sacarídeos, recursos de milho e de outros amidos, ou sementes de canola ou outros óleos; sedimentos; e excrementos de animais.

Em adição, embora as suas propriedades difiram de acordo com a matéria-prima que é decomposta termicamente, o "alcatrão" que é gerado
30 durante a decomposição térmica de matérias-primas carbonáceas se refere a um composto orgânico que é líquido à temperatura ambiente e no qual estão contidos 5 ou mais átomos de carbono, e é a mistura composta de

hidrocarbonetos lineares e hidrocarbonetos cíclicos. Exemplos específicos incluem, mas não estão limitados a, aqueles compostos principalmente de compostos aromáticos policíclicos condensados tais como naftaleno, fenantreno, pireno ou antraceno no caso da decomposição térmica do carvão, composições compostas principalmente de benzeno, tolueno, naftaleno, indeno, antraceno ou fenol no caso da decomposição térmica de resíduos à base de madeira, e compostos heterocíclicos contendo elementos diferentes tais como nitrogênio elementar em um anel de cinco membros ou de seis membros tais como indol ou pirrol em adição aos exemplos anteriormente mencionados no caso da decomposição térmica de resíduos de alimentos. O alcatrão decomposto termicamente existe na forma gasosa quando em um estado de alta temperatura imediatamente após a decomposição térmica.

Em adição, a reação de reforma do alcatrão na qual o alcatrão é gaseificado por decomposição pelo contato é uma reação que converte o alcatrão consistindo principalmente em hidrocarbonetos pesados para substâncias químicas leves tais como metano, monóxido de carbono e hidrogênio. Embora o caminho da reação seja complexo e não necessariamente totalmente compreendido, essa reação é considerada como ocorrendo na forma de uma reação de hidrogenação, a reação de reforma por vapor ou a reação de reforma a seco e similares podem ocorrer entre hidrogênio, vapor d'água, dióxido de carbono e similares ou presentes no gás contendo alcatrão ou introduzidos a partir do exterior. Uma vez que essa série de reações é endotérmica, embora um gás a alta temperatura tendo calor sensível presente em um recipiente de reação seja reformado dentro de uma camada catalisadora e diminua em temperatura em uma saída no caso da aplicação atual, no caso de reformar componentes hidrocarbonetos pesados tais como alcatrão mais eficientemente, introduzir ar ou oxigênio na camada catalisadora se necessário torna possível permitir que a reação também prossiga enquanto mantém a temperatura da camada catalisadora até uma certa extensão com o calor de combustão resultando da combustão de uma parte dos componentes hidrocarbonetos.

O catalisador reformador da presente invenção é produzido pela

formação de um precipitado pelo uso de um agente de precipitação em uma solução mista de um composto de níquel e um composto de magnésio, formando uma mistura pela adição de pó de alumina e água ou de uma solução de alumina ao precipitado e misturando sem secar ou cozer o precipitado, e
5 pelo menos secar ou cozer a mistura. Alternativamente, o catalisador reformador da presente invenção é produzido adicionando-se um agente de precipitação a uma solução mista de um composto de níquel e um composto de magnésio, formando um precipitado pela coprecipitação de níquel e magnésio, formando uma mistura pela adição de pó de alumina e água ou de uma
10 solução de alumina ao precipitado e misturando-se sem secar ou cozer o precipitado, formando uma segunda mistura por também adicionar pó de alumina e água ou uma solução de alumina após secar e calcinar a mistura, e pelo menos secar e cozer a segunda mistura.

Em adição, exemplos dos métodos para pelo menos secar e cozer a mistura ou a segunda mistura incluem secagem e cozimento; secagem, trituração e cozimento; secagem, trituração, moldagem, e cozimento; secagem, calcinação, trituração, moldagem e cozimento; e secagem, trituração, calcinação, trituração, moldagem e cozimento.

Aqui, não há limitações particulares quanto à temperatura e ao
20 método de secagem quando se seca a mistura, e um método de secagem comum pode ser usado. A mistura seca pode ser triturada bruta se necessário seguido do cozimento (a trituração bruta não é necessária no caso de o precipitado manter uma forma granular após a secagem como resultado da secagem em um leito fluidizado).

25 Além disso, a mistura é preferivelmente filtrada antes da secagem uma vez que o incômodo associado à secagem pode ser reduzido e a quantidade de energia requerida para a secagem pode ser diminuída. Além disso, o precipitado é mais preferivelmente lavado com água pura e similares após a filtração uma vez que isso permite que a quantidade de impurezas
30 seja reduzida.

Em adição, o cozimento da mistura pode ser executado ao ar, e a temperatura está preferivelmente dentro da faixa de 700 a 1300°C, e mais

preferivelmente dentro da faixa de 900 a 1150°C,. Embora uma alta temperatura de cozimento provoque a sinterização da mistura resultando em uma resistência aumentada, por outro lado, uma vez que uma redução na área de superfície específica faz com que a atividade do catalisador diminua, é desejável determinar a temperatura do cozimento em consideração do equilíbrio entre elas. Após o cozimento, embora a mistura possa ser usada diretamente como catalisador, ela pode também ser usada como um produto moldado pela moldagem por um molde de prensagem e similares. Além disso, as etapas de calcinação e moldagem podem também ser adicionadas entre a secagem e o cozimento, e se for necessário colocar na forma granular antes da moldagem entre as etapas de calcinação e moldagem, a moldagem pode ser executada após a trituração. Nesse caso, a calcinação é executada ao ar a uma temperatura de cerca de 400 a 800°C, e a moldagem é executada por moldagem por prensagem e similares.

Usando-se um catalisador produzido de acordo com tal método de produção, hidrocarbonetos pesados incidentais tais como alcatrão podem ser reformados com alta eficiência e convertidos em substâncias químicas leves consistindo principalmente em hidrogênio, monóxido de carbono e metano mesmo no caso de gás contendo alcatrão consistindo principalmente em compostos aromáticos policíclicos condensados que contêm grandes quantidades de sulfeto de hidrogênio gerado durante a decomposição térmica de matérias-primas carbonáceas e são suscetíveis à ocorrência de deposição de carbono. Em adição, contatando-se pelo menos vapor d'água ou ar com o catalisador a uma alta temperatura quando a performance do catalisador tiver deteriorado, o carbono depositado e o enxofre absorvido no catalisador podem ser removidos, tornando assim possível restaurar a performance do catalisador e permitir a operação estável por um longo período de tempo.

O catalisador para reforma de gás contendo alcatrão produzido conforme o presente método de produção difere daquele obtido simplesmente formando-se um coprecipitado de níquel e magnésio seguido de misturar fisicamente pó de alumínio no pó cozido e então moldagem e cozimento, pelo fato de que, pela mistura úmida de pó de alumina e água ou solução de

alumina em um precipitado de níquel e magnésio, o componente água contendo o componente alumina é capaz de formar uma mistura altamente uniforme com o coprecipitado de níquel e magnésia. Consequentemente, como resultado da secagem e cozimento, ou secagem, calcinação, trituração, moldagem e cozimento da mistura, é formado um corpo sinterizado no qual no qual os compostos de níquel e magnésio e a alumina são uniformemente distribuídos, a fase cristalina níquel-magnésia se torna mais fina, e uma vez que os grãos de Ni precipitados ali são altamente finamente dispersados, imagina-se que seja capaz de ser obtido um produto moldado que tenha alta atividade e uma baixa quantidade de deposição de carbono.

Na verdade, uma avaliação do tamanho dos grãos de Ni conforme determinado pelo pico de Ni (200) por uma difração de raios X com grande abertura angular do catalisador após a reação revelou que grãos de Ni precipitaram em um estado tendo um tamanho médio de grão extremamente pequeno.

Mais especificamente, é adequado usar-se vários compostos metálicos que tenham alta solubilidade em água quando se prepara a solução mista de um composto de níquel e um composto de magnésio, e exemplos de compostos que podem ser usados preferencialmente incluem não apenas sais inorgânicos tais como nitratos, carbonatos, sulfatos ou cloretos, mas também sais orgânicos tais como acetatos. Nitratos, carbonatos ou acetatos são particularmente preferíveis uma vez que eles são considerados como sendo menos passíveis de deixar impurezas que possam provocar o envenenamento do catalisador após o cozimento. Em adição, qualquer agente precipitador pode ser usado como agente precipitador usado quando se forma um precipitado dessas soluções desde que façam o pH da solução mudar para pH neutro-básico, no qual o níquel e o magnésio se precipitam principalmente como hidróxidos. Em particular, agentes precipitadores tal como uma solução aquosa de carbonato de potássio, solução aquosa de amônia ou solução de ureia são preferencialmente usados.

Além disso, o catalisador reformador da presente invenção tem, preferivelmente, um teor de níquel de 1 a 50% em peso, o qual serve como o

principal componente ativo. Se o teor de níquel for menor que 1% em peso, a performance de reforma do níquel não é demonstrada adequadamente, tornando isto, portanto, indesejável. No caso de o teor de níquel exceder 50% em peso, uma vez que os teores de magnésio e alumínio que formam a

5 matriz diminuem, a concentração de níquel metálico que precipita no catalisador aumenta e se torna crescentemente bruta, resultando assim no risco de deterioração da performance ao longo do tempo sob as presentes condições de reação.

Em adição, o teor de magnésio é preferivelmente 5 a 45% em

10 peso. Se o teor de magnésio for menor que 5% em peso, uma vez que tende a ser difícil manter uma performance estável do catalisador por um longo período de tempo pela inibição da deposição de carbono de hidrocarbonetos tirando vantagem das propriedades óxidas básicas possuídas pela magnésia, o teor de magnésio é preferivelmente 5% ou mais. No caso do teor de

15 magnésio exceder 45% em peso, uma vez que os teores dos outros componentes de níquel e alumínio decrescem, há o risco de ser incapaz de demonstrar adequadamente a atividade de reforma do catalisador.

Além disso, o teor de alumina é preferivelmente 20 a 80% em peso. Se o teor de alumina for menor que 20% em peso, é formada uma cerâmica consistindo principalmente em níquel-magnésia, que provoca uma diminuição notável na resistência quando moldada, tornando isso, assim, indesejável. No caso de o teor de alumina exceder 80% em peso, uma vez que as razões de níquel, que serve como principal componente ativo, e magnésia, que inibe a deposição de carbono, diminuem, há o risco de ser incapaz de demonstrar a-

25 dequadamente a atividade reformadora do catalisador.

Além disso, o catalisador reformador da presente invenção é mais preferivelmente produzido de forma que o teor de níquel seja 1 a 35% em peso, o teor de magnésio é de 10 a 25% em peso, e o teor de alumina é de 20 a 80% em peso. Em adição, a alumina aqui referida indica que é adicionada aos óxidos do níquel e do magnésio na forma de pó de alumina ou

30 de solução de alumina. No caso de adição como um pó, é preferível usar um grão tão fino quanto possível, e, por exemplo, um tamanho médio de grão de

100 micrômetros ou menos é preferível, e o pó é usado na forma de uma lama pela adição de água e similares no momento da mistura. Em adição, no caso de adição na forma de uma solução de alumina, é preferível usar aquela na qual os grânulos de alumina têm um tamanho médio de grão de 100
5 nanômetros ou menos. Em adição, é preferível preparar cada um dos materiais de partida após calcular previamente para ajustar os teores de cada espécie metálica de modo a estar dentro das faixas anteriormente mencionadas. Além disso, uma vez uma composição de componentes desejada tenha sido alcançada para o catalisador, o catalisador pode ser subsequentemente
10 preparado com base na fórmula usada naquele momento.

Em adição, embora as inevitáveis impurezas que entram no processo de produção do catalisador ou outros componentes que não alterem a performance do catalisador possam também estar contidos em adição aos elementos anteriormente mencionados, é desejável evitar a contaminação
15 pelas impurezas tanto quanto possível.

Além disso, um método referido como método de varredura de plasma acoplada indutivamente de alta frequência (ICP) pode ser usado para medir o teor de cada espécie metálica que compõe o catalisador reformador. Mais especificamente, após triturar a amostra, um agente de fundição
20 alcalina (tal como carbonato de sódio ou borato de sódio) é adicionado seguido de aquecimento e fusão em um cadinho de platina e dissolvendo completamente em uma solução de ácido clorídrico enquanto aquece após o resfriamento. Quando a solução é injetada em um analisador ICP, uma vez
25 que a solução da amostra seja atomizada e excitada termicamente no estado de plasma a alta temperatura dentro do analisador, o que causa a geração de um espectro de emissão a um comprimento de onda característico ao elemento quando a amostra retorna ao seu estado fundamental, os tipos de
30 elementos contidos e suas quantidades podem ser determinados qualitativamente e quantitativamente pelos comprimentos de ondas das emissões e suas intensidades.

Aqui, o catalisador reformador produzido na presente invenção pode estar na forma de um pó ou de um produto moldado e, no caso de um

produto moldado, pode ser esférico, cilíndrico, em forma de anel, em forma de roda ou granular e similares, ou pode ter um componente catalisador revestido em um material de base favo de metal ou à base de cerâmica. Em adição, no caso de se usar um leito fluidizado, pode ser usado um catalisador que tenha sido formado por pulverização-secagem e similares. Em adição, no caso de se usar um leito fixo ou um leito móvel, exemplos de métodos de moldagem preferíveis incluem, mas não estão limitados a, granulação, moldagem por extrusão, moldagem por prensagem e moldagem por compressão. De acordo com um método para reformar gás contendo alcatrão que use o catalisador reformador obtido conforme o método de produção da presente invenção, são obtidos as ações e efeitos previamente descritos. Nesse método para reformar gás contendo alcatrão, o alcatrão presente no gás contendo alcatrão é reformado e gaseificado pelo contato com hidrogênio, dióxido de carbono ou vapor d'água ou presente no gás ou introduzido a partir do exterior com o gás contendo alcatrão gerado durante a decomposição térmica das matérias-primas carbonáceas na presença do catalisador ou após ter reduzido o catalisador. Embora seja preferível reduzir o catalisador reformador, uma vez que a redução prossegue durante a reação, a redução do catalisador não é necessária. Assim, o alcatrão presente no gás contendo alcatrão é reformado e gaseificado pelo contato com o gás misto obtido pela adição de vapor d'água e ar ou oxigênio introduzidos do exterior com o gás contendo alcatrão gerado durante a decomposição térmica das matérias-primas carbonáceas ou na presença do catalisador ou após ter reduzido o catalisador.

Aqui, embora não haja limitações particulares nas condições no caso de redução do catalisador desde que a redução seja executada a uma temperatura comparativamente alta e em uma atmosfera redutora uma vez que grãos de níquel que servem como metal ativo se precipitam na forma de grupos finos a partir do catalisador da presente invenção, as condições podem consistir em, por exemplo, uma atmosfera gasosa contendo pelo menos qualquer um entre hidrogênio, monóxido de carbono ou metano, uma atmosfera gasosa na qual o vapor d'água é misturado com esses gases redutores,

ou uma atmosfera na qual nitrogênio ou outro gás inerte é misturado com esses gases. Em adição, a temperatura de redução é preferivelmente, por exemplo, 600°C a 1000°C, o tempo de redução depende da quantidade de catalisador abastecida, e embora 30 minutos a 4 horas, por exemplo, sejam preferíveis, é apenas necessário ser o tempo necessário para reduzir a quantidade total de catalisador abastecida, e não há limitações particulares nessas condições.

Um reator do tipo de leito fixo, do tipo de leito fluidizado ou do tipo de leito móvel é preferivelmente usado para reator do catalisador, e a temperatura de entrada da sua camada de catalisador é preferivelmente 600°C a 1000°C. No caso de a temperatura de entrada da camada de catalisador ser menor que 600°C, dificilmente há qualquer atividade do catalisador demonstrada quando se reforma o alcatrão para hidrocarbonetos leves consistindo principalmente em hidrogênio, monóxido de carbono e metano, tornando isso, portanto, indesejável. Por outro lado, no caso de a temperatura de entrada exceder 1000°C, uma estrutura resistente ao calor é necessária, aumentando assim o custo do equipamento de reforma e tornando isso economicamente desvantajoso. Em adição, a temperatura de entrada da camada de catalisador é mais preferivelmente 650°C a 1000°C, Além disso, no caso em que a matéria-prima carbonácea é o carvão, a reação pode ser executada a uma temperatura comparativamente alta, enquanto no caso de biomassa à base de madeira, biomassa à base de papel ou biomassa à base de detritos alimentares, a reação pode ser executada a uma temperatura comparativamente baixa.

Em adição, embora um forno de coque seja geralmente usado para gerar gás contendo alcatrão no caso de se usar o carvão como matéria-prima, ou um forno giratório aquecido externamente, um forno de leito móvel ou um forno de leito fluidizado e similares serem usados no caso de se usar biomassa como matéria-prima, não há limitações particulares.

Aqui, o alcatrão presente no gás pode ser reformado e gaseificado pela presente invenção mesmo se o gás contendo alcatrão gerado pela decomposição térmica ou oxidação parcial de matérias-primas carbonáceas

for um gás contendo alcatrão tendo uma concentração de sulfeto de hidrogênio extremamente alta tal como gás de coqueria a alta temperatura descarregado por um forno de coque. A decomposição térmica ou oxidação parcial aqui referida indica especificamente a produção de gás contendo alcatrão por destilação ou por oxidação de apenas uma parte da matéria-prima carbonácea com o propósito de gaseificação. Nos fornos de coque atuais, embora o coque seja produzido pelo abastecimento do forno com carvão como matéria-prima seguido de aquecimento e destilação a seco, conforme mostrado na figura 1, o gás de coqueria gerado incidentalmente é coletado em um meio seco 4 servindo como um tubo coletor de gás de uma porção referida como tubo condutor 1 localizado no topo do forno após o resfriamento por pulverização com amônia aquosa 2. Entretanto, embora o componente gás retenha calor sensível de cerca de 800°C no tubo condutor 1 de um forno de coque 3, ele acaba sendo rapidamente resfriado até 100°C ou menos após a pulverização com amônia aquosa 2, evitando assim que o calor sensível seja usado efetivamente. Consequentemente, se é possível converter hidrocarbonetos pesados tais como alcatrão ou componentes de combustíveis na forma de hidrocarbonetos leves tais como hidrogênio, monóxido de carbono e metano enquanto utiliza efetivamente esse calor sensível do gás, isso não apenas leva à amplificação de energia, mas como resultado de também ampliar significativamente o volume de gás de redução assim produzido, seria possível empregar um processo para produzir ferro reduzido pela aplicação de minério de ferro, por exemplo, tornando, assim, possível reduzir drasticamente os níveis de emissão de dióxido de carbono gerados no atual processo de alto forno usado para reduzir o minério de ferro com coque. De acordo com a presente invenção, o gás de coqueria que retém calor sensível gerado em um forno de coque pode ser convertido em componentes de combustível na forma de hidrocarbonetos leves tais como hidrogênio, monóxido de carbono, e metano pela execução da reforma enquanto usa efetivamente o calor sensível do gás pelo contato do gás de coqueria com o catalisador reformador produzido conforme o método de produção da presente invenção.

Em adição, embora o catalisador reformador da presente invenção permita que a reação de reforma prossiga estavelmente mesmo em uma atmosfera de sulfeto de hidrogênio, a concentração de sulfeto de hidrogênio no gás é preferivelmente tão baixa quanto possível uma vez que isso resulta em menos envenenamento do catalisador. Em particular, a concentração de sulfeto de hidrogênio é preferivelmente 4000 ppm ou menos, e mais preferivelmente 3000 ppm ou menos,.

Por outro lado, um catalisador reformador de alcatrão incorporado em um reator catalisador sofre deterioração da performance do catalisador devido ao carbono que precipita na superfície do catalisador durante a conversão de alcatrão para substâncias químicas leves consistindo principalmente em hidrogênio, monóxido de carbono e metano, ou devido à absorção de componentes de enxofre nos catalisadores que estão contidos na decomposição térmica do gás obtido na etapa de decomposição térmica conforme descrito anteriormente. Portanto, o catalisador deteriorado pode ser regenerado removendo-se o carbono na superfície do catalisador pela introdução de vapor d'água no reator catalisador e permitindo que o vapor d'água reaja com o carbono, ou removendo-se o enxofre que tenha sido absorvido no catalisador pela reação entre o vapor d'água e o enxofre. Em adição, substituindo-se todo, ou parte, do vapor d'água por ar e introduzindo-se o mesmo, o carbono na superfície do catalisador pode ser removido por uma reação de combustão entre o oxigênio no ar e o carbono, ou o enxofre que foi absorvido no catalisador pode ser removido reagindo-se o oxigênio com o enxofre, e então o catalisador pode ser regenerado.

Exemplos

Embora o que se segue forneça uma explicação mais detalhada da presente invenção através de seus exemplos, a presente invenção não é limitada a esses exemplos.

Exemplo 1

Uma solução aquosa de carbonato de potássio aquecida a 60°C foi adicionada a uma solução aquosa aquecida até 60°C preparada pesando-se precisamente nitrato de níquel e nitrato de magnésio de forma que a

razão molar de cada elemento metálico foi 1:9, e o níquel e o magnésio foram coprecipitados como hidróxidos, seguido de agitação adequada com um agitador. Subsequentemente, após envelhecer continuando-se a agitar por um período fixo de tempo enquanto se mantém a 60°C, o precipitado foi submetido à filtração por sucção seguido da lavagem adequada com água pura a 80°C. Subsequentemente, uma solução de alumina foi adicionada ao precipitado resultante a 50% em peso como alumina seguido de uma mistura adequada em um misturador equipado com uma palheta, transferindo a mistura para um frasco de recuperação, ligando o frasco a um evaporador giratório e evaporando a água por aspiração durante a agitação. A mistura de níquel, magnésio e alumina aderida às paredes do frasco de recuperação foi transferida a uma vasilha de evaporação, seca a 120°C e triturada com um pilão e almofariz seguido de moldagem por prensagem do pó na forma de comprimidos tendo um diâmetro de 3 mm usando uma máquina de moldagem por compressão para obter um comprimido moldado. O comprimido moldado foi cozido ao ar a 1100°C para preparar um catalisador moldado no qual 50% em peso de alumina foram misturados com $\text{Ni}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{O}$.

60 cm³ desse catalisador foram fixados com lã de quartzo de modo a estarem posicionados no centro de um tubo de reação SUS, um par termelétrico foi inserido no centro da camada do catalisador, e os tubos de reação de leito fixo foram ajustados nos locais prescritos.

Antes de começar a reação de reforma, o reator foi aquecido até 800°C em uma atmosfera de nitrogênio, e um tratamento de redução foi executado por 30 minutos enquanto permite que o gás hidrogênio flua através do reator a 100 cm³/minuto. Subsequentemente, uma mistura 1:1 de hidrogênio e nitrogênio usada como gás de coqueria simulado e H₂S na concentração mostrada na Tabela 1 foram introduzidos ajustando-se cada gás a um total de 125 cm³/minuto seguido da avaliação da reação a cada temperatura mostrada na Tabela 1 à pressão normal. Em adição, 1-metilnaftaleno, que está na verdade contido no alcatrão e é uma substância líquida que tem baixa viscosidade a temperaturas normais, foi usado como um exemplo típico de uma substância que simula o alcatrão gerado durante a destilação a seco

do carvão, e introduzido nos tubos de reação com uma bomba de precisão a uma taxa de fluxo de 0,025 g/minuto. Em adição, água pura foi introduzida nos tubos de reação com uma bomba de precisão a uma taxa de fluxo de 0,1 g/minuto de forma que a razão de (número de mols de H₂O) / (número de mols de carbono de 1-metilnaftaleno) = 3. Após remover respectivamente naftaleno e água do produto gás descarregado da saída passando-se através de uma armadilha à temperatura ambiente e uma armadilha de gelo, o produto gás foi injetado em um cromatógrafo a gás (Hewlett-Packard HP6890) para executar as análises TCD e FID. A extensão da reação de reforma (taxa de decomposição de metilnaftaleno) foi estimada com base na seletividade do metano, seletividade do CO, seletividade do CO₂, e a taxa de deposição do carbono depositado no catalisador. Essas foram calculadas usando-se as equações a seguir a partir das concentrações de cada componente no gás de saída;

$$\text{Seletividade do metano(\%)} = (\text{quantidade de volume de CH}_4) / (\text{quantidade de C fornecido no metilnaftaleno fornecido}) \times 100$$

$$\text{Seletividade do CO (\%)} = (\text{quantidade de volume de CO}) / (\text{quantidade de C fornecido no metilnaftaleno fornecido}) \times 100$$

$$\text{Seletividade do CO}_2 (\%) = (\text{quantidade de volume de CO}_2) / (\text{quantidade de C fornecido no metilnaftaleno fornecido}) \times 100$$

$$\text{Taxa de deposição de carbono (\%)} = (\text{peso de carbono depositado}) / (\text{quantidade de C fornecido no metilnaftaleno fornecido}) \times 100$$

Em adição, a razão de volume de saída de gás hidrogênio para o volume de entrada de gás hidrogênio (taxa de amplificação do hidrogênio) está também mostrada.

Tabela 1

Nº	1	2	3	4	5
Temp. da reação (°C)	600	700	800	900	1000
Concentração de H ₂ S (ppm)	2000	2000	2000	2000	2000
Seletividade do metano (%)	3,7	2,9	1,6	0,3	0,1
Seletividade do CO (%)	3,2	16,7	55,5	63,1	67,1
Seletividade do CO ₂ (%)	7,2	12,1	23,1	29,2	28,2
Taxa de deposição de carbono (%)	11,5	11,7	9,6	1,3	0,1
Taxa de amplificação de H ₂ (-)	1,3	1,5	2,1	2,3	2,4
Taxa de decomposição (%)	25,6	43,4	89,8	93,9	95,5

De acordo com os resultados para os n^{os} 1 a 5 na Tabela 1, a reação de decomposição do metilnaftaleno que serve como alcatrão simulado prossegue mesmo em uma atmosfera contendo uma alta concentração de H₂S de 2000 ppm, sugerindo que o catalisador produzido conforme o presente método de produção é altamente resistente ao envenenamento pelo enxofre. Em adição as taxas de decomposição (seletividade do metano + seletividade do CO + seletividade do CO₂ + taxa de deposição de carbono) aumentadas à medida que a temperatura de reação aumentou em particular, e a reação de decomposição do metilnaftaleno foi determinada para prosseguir mesmo quando sob condições difíceis de altos níveis de envenenamento pelo enxofre e deposição de carbono. Em adição, os efeitos do envenenamento pelo enxofre diminuiu à medida que a concentração de H₂S diminuiu, e a taxa de decomposição também melhorou. Além disso, uma vez que a taxa de amplificação do hidrogênio também aumentou acompanhando os aumentos na taxa de decomposição do alcatrão simulado, imagina-se que o hidrogênio aglutinado ao carbono compondo o metilnaftaleno tenha sido convertido em moléculas de hidrogênio que acompanham a decomposição pelo catalisador. Em adição, as taxas de decomposição do carbono demonstraram comparativamente valores baixos, e esses valores diminuíram à medida que a temperatura se torna mais alta. Em adição, a reação total de reforma prosseguiu eficientemente a altas temperaturas de 80°C ou mais altas, e a taxa de decomposição foi determinada para aumentar à medida que a temperatura se tornou mais alta.

Exemplo 2

A atividade do catalisador foi avaliada sob as condições mostradas na Tabela 2 usando o mesmo catalisador do Exemplo 1 e o mesmo método do Exemplo 1 com a exceção do cozimento a 950°C e usando 30 cm³ do catalisador. Esses resultados estão mostrados na Tabela 2.

Tabela 2

Nº	6	7	8	9	10	11
Temperatura da reação (°C)	600	700	800	900	800	800
Concentração de H ₂ S (ppm)	2000	2000	2000	2000	20	200
Seletividade do metano (%)	2,6	2,1	2,2	0,1	1,2	1,5
Seletividade do CO (%)	2,8	7,6	33,0	62,7	55,6	49,7
Seletividade do CO ₂ (%)	9,6	11,3	29,8	28,3	32,9	29,4
Taxa de deposição de carbono (%)	3,3	6,2	9,5	1,5	1,6	6,5
Taxa de amplificação de H ₂₍₋₎	1,1	1,3	1,8	2,0	2,3	2,2
Taxa de decomposição (%)	18,3	27,2	74,5	92,6	91,3	87,1

De acordo com os resultados dos n^{os} 6 a 9 na Tabela 2, a atividade de reforma do alcatrão simulado aumentou e a taxa de decomposição melhorou à medida que a temperatura aumentou até 900°C sob uma atmosfera tendo uma alta concentração de H₂S de 2000 ppm. Em adição, comparando-se os resultados dos n^{os} 8, 10 e 11 nos quais a temperatura da reação foi a mesma mas a concentração de H₂S diferiu, embora a taxa de decomposição do alcatrão simulado tendeu a diminuir à medida que a concentração se tornou maior, as taxas de decomposição foram determinadas para demonstrar alta atividade de 74% a 800°C mesmo a uma concentração de H₂S de 2000 ppm.

Em adição, a avaliação do tamanho de grão de Ni a partir do pico de Ni (200) do catalisador após a reação conforme determinado pela difração de raios X com grande abertura angular foi executada da maneira descrita abaixo. Inicialmente, após colocar a amostra em um retentor de amostra em pó, um raio CuK α foi gerado na saída de 40 kV e 150 mA usando o Rigaku RINT1500, e foram executadas medições usando grafite para o monocromador sob condições de um valor de 1° para a fenda de divergência e a fenda de dispersão, um valor de 0,15 mm para a fenda de recebimento, um valor de 0,8 mm para a fenda de recebimento monocromático, um valor de 0,01 graus para a largura da amostra, e um valor de 2 graus /minuto para a velocidade de varredura. Dentro dos perfis de medida, a largura do pico a uma locação a uma altura de metade do pico (meio valor da largura) foi medida para o pico de Ni (200) no qual 20 aparece na vizinhança de cerca de 52 graus em particular, e o tamanho de grão de Ni foi calculado a partir daquele valor usando a equação de Scherrer conforme indicado abaixo.

$$D_{hkl} = K\lambda/\beta\cos\theta$$

Aqui, uma vez que D_{hkl} indica o tamanho dos grãos de cristal, quando avaliados com base na linha de difração do Ni (200), ele representa o tamanho dos grãos de cristal do Ni. Embora K seja uma constante, uma vez que meio valor da largura é usado para β conforme indicado abaixo, o valor dessa constante se torna 0,9. λ é o comprimento de onda do raio X usado para medição, e na medição executada aqui, ele tem um valor de 1,54056 Å. Em adição, β representa a difusão das linhas de difração conforme o tamanho dos grãos de cristal, e o meio valor da largura mencionado anteriormente foi usado para esse valor. θ representa o ângulo de Bragg da linha de difração do Ni (200),

De acordo com esse método, o tamanho de grão do Ni, conforme determinado a partir do pico de Ni (200) pela difração de raios X com grande abertura angular mostrado na figura 3 após a trituração do catalisador usado nesse teste, foi calculado ser 13 nm, demonstrando assim a precipitação de grãos de Ni extremamente finos, o que se imagina tenha sido um fator na aparência de altos níveis de atividade de reforma e resistência à deposição de carbono.

Exemplo 3

Foram preparados catalisadores da mesma forma que no Exemplo 1 com a exceção do ajuste do percentual em peso do níquel, do magnésio e da alumina nos óxidos de níquel e magnésio conforme mostrado nas Tabelas 3 e 4. As condições do nº 3 no Exemplo 1 foram usadas para as condições da experiência a uma temperatura de reação de 800°C, uma concentração de H₂S de 2000 ppm e pressão normal. Os resultados estão mostrados nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3

Nº	12	13	14	15	16	17	18
Ni (% em peso)	0,5	1	5	10	12	15	17
Mg (% em peso)	12	11	10	5	3	25	17
Alumina (% em peso)	80	80	80	80	80	50	50
Seletividade do metano (%)	1,1	1,5	2,4	2,2	2,1	2,0	2,3
Seletividade do Co (%)	7,1	18,7	32,6	42,3	41,7	48,5	46,8
Seletividade do CO ₂ (%)	11,5	18,3	32,2	26,1	28,6	25,7	26,5
Taxa de deposição de carbono (%)	10,4	11,1	11,9	12,2	13,6	14,1	15,0
Taxa de amplificação de H ₂ (-)	1,2	1,4	1,8	1,9	1,9	2,1	2,2
Taxa de decomposição (%)	30,1	49,6	79,1	82,8	86,0	90,3	90,6

Tabela 4

Nº	19	20	21	22	23	24
Ni (% em peso)	25	1	5	35	50	55
Mg (% em peso)	11	47	45	22	15	6
Alumina (% em peso)	50	20	20	20	20	20
Seletividade do metano (%)	2,8	1,5	2,3	4,0	4,5	5,1
Seletividade do Co (%)	45,5	17,6	32,2	45,6	45,1	46,6
Seletividade do CO ₂ (%)	27,2	19,2	32,7	26,2	27,0	21,5
Taxa de deposição de carbono (%)	16,5	9,3	9,9	17,0	17,6	21,8
Taxa de amplificação de H ₂ (-)	2,2	1,4	1,6	2,2	2,3	2,4
Taxa de decomposição (%)	92,0	47,6	77,1	92,8	94,2	95,0

De acordo com os resultados das Tabelas 3 e 4, a taxa de decomposição de metilnaftaleno se torna menor e a taxa de amplificação do hidrogênio também diminui quanto menor for a quantidade de níquel que serve como principal componente ativo, e no caso do nº 12 no qual o teor de Ni foi menor que 1% em peso, os resultados foram baixos tanto para a taxa de decomposição quanto para a taxa de amplificação do hidrogênio. Por outro lado, a taxa de decomposição e a taxa de amplificação do hidrogênio aumentaram quanto maior foi o teor de Ni. Entretanto, no caso do nº 24 no qual o teor de Ni excedeu 50% em peso, houve uma grande quantidade de deposição de carbono. Em adição, na comparação entre os nºs 13 e 20 e entre os nºs 14 e 21, embora os teores de Ni fossem aproximadamente iguais, devido à diferença no teor de alumina, uma grande quantidade de componente alumina resultou em uma maior atividade do catalisador. Acredita-se que isso seja devido ao componente alumina que racha finamente a fase composta níquel-magnésia, resultando em uma diminuição no tamanho das partículas de Ni metálico que se precipitam durante a redução, e por sua

vez provocando um aumento na área de superfície da reação. Em adição, e no caso do nº 16, no qual o teor de Mn foi menor que 5% em peso, houve um alto nível de deposição de carbono.

Exemplo 4

- 5 Catalisadores foram preparados e analisados da mesma maneira que no Exemplo 1 com a exceção de que se usou uma temperatura de reação de 800°C, uma concentração de H₂S de 2000 ppm, e introduzindo H₂O, CO₂ e O₂ sob cada uma das condições mostradas na Tabela 5. Além disso, o C nas razões H₂O/C, CO₂/C e O₂/C na tabela indica as quantidades
- 10 fornecidas de C do metilnaftaleno fornecido.

Tabela 5

Nº	25	26	27	28
H ₂ O/C (-)	3	3	3	3
CO ₂ /C (-)	1	2	0	1
O ₂ /C (-)	0	0	0,5	0,5
Seletividade do metano (%)	2,0	2,0	1,8	1,6
Seletividade do CO (%)	50,1	51,5	45,6	46,2
Seletividade do CO ₂ (%)	26,0	25,4	36,4	37,1
Taxa de deposição de carbono (%)	11,9	12,3	8,7	8,6
Taxa de amplificação do H ₂ (%)	2,1	2,2	2,2	2,3
Taxa de decomposição (%)	90,0	91,2	92,5	93,5

- De acordo com os resultados da Tabela 5, quando comparados com os resultados para o nº 3 do Exemplo 1, a reação de reforma foi confirmada ter sido promovida introduzindo-se H₂O, CO₂ ou O₂ do exterior. Além disso, no caso de introdução de O₂, uma vez que o calor absorvido do calor da reforma usando H₂O ou da reforma seca usando CO₂ pode ser compensado com o calor da combustão, esta é uma técnica extremamente eficaz no caso de se assumir um reator real. Em adição, a introdução de O₂ também reduziu a taxa de deposição de carbono.

Exemplo 5

- 80 kg de carvão de carga utilizados em fornos de coqueria reais foram abastecidos em um forno intermediário capaz de simular um forno de coqueria seguido pelo aquecimento a 800°C da mesma maneira que nos fornos de coqueria reais para gerar gás de coqueria real e o alcatrão incidental real. A quantidade de alcatrão no gás contendo alcatrão naquele momen-

to foi de cerca de 0,04 g/l. Esse gás foi capturado com uma bomba de sucção e usado na experiência. Um tubo de reação foi arranjado dentro de um forno elétrico aquecido até a temperatura de reação de 800°C, um óxido obtido misturando-se 50% em peso de alumina no $\text{Ni}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{O}$ moldado na forma de um anel conforme o mesmo método de produção do Exemplo 1 foi colocado no centro do tubo de reação, e após reduzir por 2 horas a uma taxa de fluxo de hidrogênio de 10 NL/minuto, o gás capturado do forno intermediário foi deixado fluir até uma camada catalisadora seguido da avaliação contínua da atividade de decomposição do catalisador no gás de forno de coqueria real e o alcatrão incidental real por 5 horas. A taxa de fluxo de entrada do gás foi de cerca de 10 NL/minuto, e a quantidade de catalisador abastecido foi cerca de 1 L. Além disso, a composição do gás de entrada foi confirmada ser aproximadamente a mesma daquela do gás de forno de coqueria real por cromatografia a gás. Em adição, o gás foi confirmado conter 2400 a 2500 ppm de sulfeto de hidrogênio. A concentração de alcatrão no gás foi avaliada usando-se o método descrito abaixo. Quer dizer, cada gás foi capturado ligando-se preliminarmente uma garrafa de amostra de vácuo de 1 L mantida ao vácuo a uma válvula de controle ligada à entrada e à saída da camada catalisadora e então abrindo-se a válvula. O interior da garrafa de amostra foi então lavado com diclorometano, e após o diclorometano ter sido completamente removido, o componente líquido foi pesado à temperatura normal. A taxa de decomposição do alcatrão foi determinada da razão do peso do componente alcatrão no gás de saída da camada catalisadora para o peso do componente alcatrão no gás de entrada da camada catalisadora capturado usando-se o método descrito acima. Como resultado, a taxa de decomposição do alcatrão depois de passadas duas horas desde o início da reação foi de 89%, e a taxa de amplificação de hidrogênio alcançou uma média de 2,3 após 5 horas.

Exemplo 6

Após executar a reação continuamente por 8 horas sob as condições do nº 3 do Exemplo 1, o carregamento de matéria-prima foi interrompido, e o carbono e o enxofre depositado no catalisador foram removidos

usando-se N_2 como um gás transportador a $60\text{ cm}^3/\text{minuto}$ e H_2O a $60\text{ cm}^3/\text{minuto}$ como gás, ajustando a temperatura da camada catalisadora para 800°C e mantendo por 5 horas. Subsequentemente, quando o carregamento da matéria-prima foi reiniciado sob as mesmas condições que no Exemplo 1, o catalisador foi confirmado demonstrar atividade igual a 90% ou mais do que antes da regeneração. Em adição, a concentração de hidrogênio no gás após a reforma desse teste foi confirmada ser alta, e o gás foi confirmado ter sido convertido em um gás consistindo principalmente em hidrogênio, monóxido de carbono e metano.

10 Exemplo 7

Após executar a reação continuamente por 8 horas sob as condições do nº 3 do Exemplo 1 da mesma maneira que o Exemplo 6, o carregamento de matéria-prima foi descontinuado, e o carbono e o enxofre depositado no catalisador foram removidos usando-se N_2 como gás transportador a $60\text{ cm}^3/\text{minuto}$ e ar a $60\text{ cm}^3/\text{minuto}$, ajustando a temperatura da camada catalisadora para 800°C e mantendo por 2 horas. Subsequentemente, quando o carregamento de matérias-primas foi reiniciado sob as mesmas condições do Exemplo 1, o catalisador foi confirmado ter demonstrado atividade igual a 90% ou mais daquela anterior à regeneração. Em adição, a concentração de hidrogênio no gás após a reforma desse teste foi confirmada ser alta, e o gás foi confirmado ter sido convertido em um gás consistindo principalmente em hidrogênio, carbono e metano.

Exemplo 8

Após aquecer um forno giratório 7 mostrado na figura 2 usado como um forno de destilação seca a 800°C , pedaços de carvão foram introduzidos no forno giratório 7 a uma taxa de alimentação de 20 kg/h por uma tremonha 5 cheia de pedaços de carvão (com tamanhos de 5 cm ou menores) usando-se um alimentador de quantidade constante 6 para gerar destilação a seco do gás contendo alcatrão. O gás contendo alcatrão (gás da destilação a seco) foi introduzido em uma torre catalisadora 8 preenchida com catalisadores em forma de anel tendo a mesma composição que no Exemplo 1 e tendo um diâmetro externo de 15 mm , um diâmetro interno de 5

mm, e uma altura de 15 mm seguido do aquecimento até 800°C enquanto se ajusta a taxa de fluxo de gás para cerca de 10 mm³/h com um exaustor induzido 11, e a atividade de decomposição do catalisador no gás contendo alcatrão foi avaliada continuamente por 8 horas deixando-se o gás contendo alcatrão contatar o catalisador. Subsequentemente, o gás reformado foi resfriado a água com um purificador 9 e desempoeirado com um borbulhador ("babbler") a gás 10, seguido de permitir que a combustão se dissipe com uma chaminé de labaredas 12. Além disso, o tratamento de redução foi executado por 30 minutos com hidrogênio a 5 Nm³/h antes do carregamento da matéria-prima. A taxa de fluxo de entrada do gás foi de cerca de 10 Nm³/h, e a quantidade de catalisador abastecida foi de cerca de 15 L. A quantidade de alcatrão no gás contendo alcatrão nesse momento foi de cerca de 60 g/Nm³. Além disso, a composição do gás de entrada foi confirmada ser aproximadamente a mesma que aquela do gás de coqueria real pela cromatografia gasosa. Em adição, cerca de 6% da água contida no carvão usado como matéria-prima volatilizaram e foram contidos como vapor d'água no gás. Além disso, o gás foi confirmado conter 2000 a 2500 ppm de sulfeto de hidrogênio. A concentração de alcatrão no gás foi avaliada passando-se o gás da entrada e da saída da camada catalisadora por um borbulhador de cinco etapas abastecido com diclorometano por aspiração por um período fixo de tempo para capturar o componente alcatrão no gás, seguido da quantificação do componente líquido à temperatura normal após ter removido o diclorometano. A taxa de decomposição do alcatrão foi determinada a partir da razão do peso do componente alcatrão no gás de saída da camada catalisadora para o peso do componente alcatrão no gás de entrada da camada catalisadora capturado usando-se o método descrito acima. Como resultado, a taxa de decomposição do alcatrão depois de passadas 3 horas do início da reação foi de cerca de 82%, a taxa de amplificação do hidrogênio alcançou uma média de 2,35 acima de 8 horas, e uma reação de gaseificação a seco do catalisador do gás contendo alcatrão foi verificada ser prosseguida em uma escala de planta de bancada.

Exemplo 9

Gás contendo alcatrão de biomassa (gás de destilação a seco) foi gerado usando-se o mesmo equipamento do Exemplo 8, alimentando-se cavacos de dejetos de material de construção (com tamanhos de 5 cm ou menores) àquele equipamento a uma taxa de velocidade de 10 kg/h e destilando-se a seco os cavacos com o forno giratório 7 mantido à temperatura de 800°C. O gás contendo alcatrão foi introduzido em uma torre catalisadora mantida a cerca de 800°C e abastecida com o mesmo catalisador moldado do Exemplo 8 com a exceção de ter a mesma composição que o nº 18 do Exemplo 3, e a atividade de decomposição do catalisador no gás contendo alcatrão foi avaliada continuamente por 8 horas deixando-se o gás contendo alcatrão contatar o catalisador. Além disso, o tratamento de redução foi executado por 30 minutos com hidrogênio a 5 Nm³/h antes do carregamento da matéria-prima. A taxa de fluxo de entrada de gás foi de cerca de 10 Nm³/h, e a quantidade de catalisador abastecida foi de cerca de 15 L. A quantidade de alcatrão no gás contendo alcatrão de biomassa nesse momento foi de cerca de 10 g/Nm³. Além disso, a composição do gás de entrada foi confirmada ser similar àquela do gás de coqueria e pode ser composta de hidrogênio, CO, metano e CO₂ por cromatografia gasosa. Em adição, cerca de 16% da água contida nos dejetos de material de construção usados como matéria-prima volatilizada e foram contidos como vapor d'água. Além disso, foi confirmado que o gás continha cerca de 25 ppm de sulfeto de hidrogênio. Além disso, a taxa de decomposição do alcatrão foi avaliada usando-se o mesmo método que no Exemplo 8 pela captura do componente alcatrão no gás contendo alcatrão da entrada e da saída da camada catalisadora e quantificando o componente alcatrão resultante. Como resultado, a taxa de decomposição do alcatrão quando se passaram 3 horas desde o início da reação foi de 94,4%, a taxa de amplificação do hidrogênio estabilizada em cerca de 6,5 após 8 horas, e uma reação catalítica de gaseificação a seco do gás contendo alcatrão de biomassa foi verificada para proceder estavelmente em uma escala de planta de bancada.

Exemplo 10

Gás contendo alcatrão de biomassa (gás de destilação a seco)

foi gerado usando-se o mesmo equipamento que no Exemplo 8, alimentando peças secas (com tamanho de 5 cm ou menor) de detritos alimentares oriundos de supermercados e similares àqueles equipamentos a uma taxa de alimentação de 10 kg/h e destilando a seco os detritos alimentares com o

5 forno giratório 7 mantido a uma temperatura de 800°C. O gás contendo alcatrão foi introduzido em uma torre catalisadora mantida a cerca de 800°C e abastecida com o mesmo catalisador moldado que no Exemplo 8 com a exceção de ter a mesma composição que o nº 18 do Exemplo 3, e a atividade de decomposição do catalisador no gás contendo alcatrão foi avaliada conti-

10 nuamente por 8 horas deixando-se o gás contendo alcatrão contatar o catalisador. Além disso, o tratamento de redução foi executado por 30 minutos com hidrogênio a 5 Nm³/h antes de carregar a matéria-prima. A taxa de fluxo de entrada de gás foi de cerca de 10 Nm³/h, e a quantidade de catalisador abastecida foi de cerca de 15 L. A quantidade de alcatrão na gás contendo

15 alcatrão de biomassa no momento foi cerca de 23 g/Nm³. Além disso, a composição do gás de entrada foi confirmada ser similar àquela do gás de coqueria e ser composta principalmente de hidrogênio, CO, metano e CO₂ pela cromatografia gasosa. Em adição, cerca de 30% da água contida na mistura de resíduos de alimentos secos e detritos de material de construção

20 usados como matéria-prima volatilizaram e estavam contidos como vapor d'água. Além disso, foi confirmado que o gás continha cerca de 400 ppm de sulfeto de hidrogênio. Além disso, a taxa de decomposição do alcatrão foi avaliada usando-se o mesmo método do Exemplo 8 pela captura do compo-

25 nente alcatrão no gás contendo alcatrão na entrada e na saída da camada catalisadora e quantificando o componente alcatrão resultante. Como resultado, a taxa de decomposição do alcatrão após se passarem 3 horas do início da reação foi de cerca de 88,5%, a taxa de amplificação do hidrogênio permaneceu estável em melhor que 4,5 a 4 horas após o início da reação embora diminua gradativamente cedo na reação devido ao envenenamento

30 pelo enxofre, e uma reação catalítica de gaseificação a seco de gás contendo alcatrão de biomassa foi verificada seguir em escala de planta de banca-
da.

Exemplo 11

Gás contendo alcatrão de biomassa (gás de destilação a seco) foi gerado usando-se o mesmo equipamento do Exemplo 8, alimentando uma mistura das mesmas peças secas (tamanhos de 5 cm ou menores) de resíduos de alimentos do Exemplo 10 e cavacos de detritos de materiais de construção (tamanhos de 5 cm ou menores) misturados a uma razão de peso de 1:2 àquele equipamento a uma taxa de alimentação de 10 kg/h e destilando a mistura a seco com o forno giratório mantido a uma temperatura de 800°C. O gás contendo alcatrão foi introduzido em uma torre catalisadora mantida a cerca de 800°C e abastecido com o mesmo catalisador moldado como no Exemplo 8 com a exceção de ter a mesma composição que o nº 18 do Exemplo 3, e a atividade de decomposição do catalisador no gás contendo alcatrão foi continuamente avaliada por 8 horas deixando-se o gás contendo alcatrão contatar o catalisador. Além disso, o tratamento de redução foi executado por 30 minutos com hidrogênio a 5 Nm³/h antes de carregar a matéria-prima. A taxa de fluxo do gás de entrada foi de cerca de 10 Nm³/h, e a quantidade de catalisador abastecida foi de cerca de 15 L. A quantidade de alcatrão no gás contendo alcatrão de biomassa nesse momento foi de cerca de 14 g/Nm³. Além disso, a composição do gás de entrada foi confirmada ser similar àquela do gás de coqueria e ser principalmente composta de hidrogênio, CO, metano e CO₂ pela cromatografia gasosa. Em adição, cerca de 20% da água contida na mistura de resíduos alimentares secos e detritos de material de construção usados como matéria-prima volatilizada e foram contidos como vapor d'água. Além disso, o gás foi confirmado conter cerca de 200 ppm de sulfeto de hidrogênio. Além disso, a taxa de decomposição de alcatrão foi avaliada usando-se o mesmo método que no Exemplo 5 pela captura do componente alcatrão no gás contendo alcatrão na entrada e na saída da camada catalisadora e quantificando o componente de alcatrão resultante. Como resultado, a taxa de decomposição do alcatrão após se passarem 3 horas do início da reação foi de cerca de 87,5%, a taxa de amplificação do hidrogênio permaneceu estável em cerca de 4,6 a 4 horas após o início da reação embora diminua gradativamente cedo na reação devido

ao envenenamento pelo enxofre, e uma reação catalítica de gaseificação a seco do gás contendo alcatrão de biomassa foi verificado proceder estavelmente em uma escala de planta de bancada.

Exemplo 12

5 Após reformar por 8 horas no Exemplo 8, a alimentação de carvão servindo como matéria-prima foi descontinuada e o sistema foi purificado com nitrogênio. Subsequentemente, tomando-se ar de uma porta de entrada de gás instalada na vizinhança da entrada do forno giratório 7 mantido a 800°C, e introduzindo ar aquecido com o forno giratório em uma torre catalisadora por cerca de 10 horas, o carbono depositado e o enxofre absorvido
10 que foram depositados na superfície do catalisador após a reforma foram removidos por oxidação para regenerar o catalisador. Subsequentemente, após purificar o sistema com nitrogênio para expelir o componente oxigênio, o tratamento de redução foi executado novamente por 30 minutos com hidrogênio a 5 Nm³/h. Subsequentemente, matéria-prima foi alimentada à
15 mesma taxa do Exemplo 8, e a atividade de decomposição do catalisador no gás contendo alcatrão foi continuamente avaliada por 8 horas deixando-se o gás contendo alcatrão contatar o catalisador. Como resultado, foram obtidos valores para a taxa de decomposição do alcatrão e para a taxa de amplificação
20 do hidrogênio após a regeneração que eram similares àqueles antes da regeneração, e o catalisador foi verificado ter sido regenerado adequadamente pela combustão do ar. Em adição, embora a decomposição catalítica desse gás contendo alcatrão e a subsequente regeneração do catalisador fossem repetidas cinco vezes, foram obtidos resultados estáveis para a taxa
25 de amplificação do hidrogênio que foram similares àqueles antes da regeneração, e verificou-se ser possível uma operação a longo prazo.

Exemplo 13

 Após reformar por 8 horas no Exemplo 9, a alimentação de cavacos de detritos de material de construção que servem como matéria-prima
30 foi interrompida e o sistema foi purificado com nitrogênio da mesma maneira que no Exemplo 12. Subsequentemente, tomando-se o ar de uma porta de entrada de gás instalada na vizinhança da entrada do forno giratório 7 man-

tido a 800°C, e introduzindo-se ar aquecido com o forno giratório em uma torre catalisadora por cerca de 10 horas, o carbono depositado e o enxofre absorvido que foram depositados na superfície do catalisador após a reforma foram removidos pela oxidação para regenerar o catalisador. Subsequentemente, após purificar o sistema com nitrogênio para expelir o componente oxigênio, o tratamento de redução foi executado novamente por 30 minutos com hidrogênio a 5 Nm³/h. Subsequentemente, matéria-prima foi alimentada à mesma taxa que no Exemplo 9, e a atividade de decomposição do catalisador no gás contendo alcatrão foi avaliado continuamente por 8 horas deixando-se o gás contendo alcatrão contatar o catalisador. Como resultado, foram obtidos valores para a taxa de decomposição do alcatrão e para a taxa de amplificação do hidrogênio após a regeneração que foram similares àsquelas antes da regeneração, e o catalisador foi verificado ter sido adequadamente regenerado pela combustão do ar também no caso de cavacos de detritos de material de construção. Em adição, embora a decomposição catalítica desse gás contendo alcatrão de biomassa e a subsequente regeneração catalítica tenham sido repetidas seis vezes, resultados estáveis foram obtidos para a taxa de amplificação do hidrogênio que foram similares àsquelas anteriores à regeneração, e foi descoberto ser possível uma operação a longo prazo.

Exemplo 14

Após reformar por 8 horas no Exemplo 10, a alimentação de peças secas de resíduos de alimentos que servem como matéria-prima foi descontinuada e o sistema foi purificado com nitrogênio da mesma maneira que no Exemplo 12. Subsequentemente, tomando-se o ar da porta de entrada instalada na vizinhança da entrada do forno giratório 7 mantido a 800°C, e introduzindo-se ar aquecido com o forno giratório em uma torre catalisadora por cerca de 10 horas, o carbono depositado e o enxofre absorvido que foi depositado na superfície do catalisador após a reforma foram removidos pela oxidação para regenerar o catalisador. Subsequentemente, após purificar o sistema com nitrogênio para expelir o componente oxigênio, o tratamento de redução foi executado novamente por 30 minutos com o hidrogênio a

5 Nm^3/h . Subsequentemente, matéria-prima foi alimentada à mesma taxa que no Exemplo 10, e a atividade de decomposição do catalisador no gás contendo alcatrão foi avaliada continuamente por 8 horas deixando o gás contendo alcatrão contatar o catalisador. Como resultado, foram obtidos valores para a taxa de decomposição do gás e para a taxa de amplificação do hidrogênio após a regeneração que foram similares àsquelas anteriores à regeneração, e o catalisador foi verificado ter sido adequadamente regenerado pela combustão do ar também no caso de peças secas de resíduos alimentares. Em adição, embora a decomposição catalítica desse gás contendo alcatrão de biomassa e a subsequente regeneração do catalisador tenham sido repetidas cinco vezes, resultados estáveis foram obtidos para a taxa de amplificação do hidrogênio que foram similares àsquelas anteriores à regeneração, e descobriu-se ser possível uma operação a longo prazo.

Exemplo 15

15 Após reformar por 8 horas no Exemplo 11, a alimentação de uma mistura de peças secas de resíduos de alimentos e cavacos de detritos de material de construção que servem como matéria-prima foi interrompida e o sistema foi purificado com nitrogênio da mesma maneira que no Exemplo 12. Subsequentemente, tomando-se o ar da porta de entrada do gás instalada na vizinhança da entrada do forno giratório 7 mantido a 800°C , e introduzindo-se o ar aquecido com o forno giratório na torre catalisadora por cerca de 10 horas, o carbono depositado e o enxofre absorvido que foram depositados na superfície do catalisador após a reforma foram removidos pela oxidação para regenerar o catalisador. Subsequentemente, após purificar o sistema com nitrogênio para expelir o componente oxigênio, o tratamento de redução foi executado novamente por 30 minutos com hidrogênio a $5 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Subsequentemente, a matéria-prima foi alimentada a mesma taxa que no Exemplo 11, e a atividade de decomposição do catalisador no gás contendo alcatrão foi avaliada continuamente por 8 horas permitindo-se que o gás contendo alcatrão contate o catalisador. Como resultado, foram obtidos valores para a taxa de decomposição do alcatrão e para a taxa de amplificação do hidrogênio após a regeneração que eram similares àsquelas anteriores à

regeneração, e o catalisador foi verificado ter sido adequadamente regenerado pela combustão do ar também no caso de uma mistura de peças secas de resíduos de alimentos e de cavacos de detritos de material de construção. Em adição, embora a decomposição catalítica desse gás contendo alcatrão de biomassa e a subsequente regeneração do catalisador tenham sido repetidas cinco vezes, foram obtidos resultados estáveis para a taxa de amplificação do hidrogênio que foram similares àqueles anteriores à regeneração, e descobriu-se ser possível uma operação a longo prazo.

Exemplo Comparativo 1

Quando um teste de reforma foi executado usando-se um tipo de catalisador industrial na forma de um catalisador de reforma de nafta primária produzido pela Sud-Chemie Catalysts Japan (SC11NK:carregado com Ni a 20% em peso e tendo alta resistência de 500 N) usando-se o mesmo método experimental do Exemplo 1 e sob as condições do nº 8 do Exemplo 2, a seletividade do metano foi 2,5%, a seletividade do CO foi 4,2%, a seletividade do CO₂ foi 5,9%, a taxa de deposição de carbono foi 32,8%, a taxa de decomposição foi 45,4%, e a taxa de amplificação do hidrogênio foi 1,3.

Assim, foram obtidos resultados indicando que, embora tendo uma baixa taxa de conversão de metilnaftaleno para componentes de gás (12,6%), o catalisador industrial tem uma taxa de deposição de carbono extremamente alta. Uma vez que a taxa de deposição de carbono é extremamente alta, há um risco considerável de vida curta do catalisador. Em adição, mesmo se o tratamento de regeneração tiver que ser realizado após a reação, uma vez que é necessário executar o tratamento de oxidação a uma alta temperatura por um longo período de tempo, partículas tendo atividade catalítica sofrem sinterização devido ao grande calor de combustão nesse momento, e a performance após a regeneração é prevista ser ainda menor.

Exemplo Comparativo 2

Uma avaliação foi executada colocando-se o catalisador industrial (SC11NK) usado no Exemplo Comparativo 1 em um tubo de reação usando o mesmo equipamento de teste que no Exemplo 5 e sob as mesmas condições do Exemplo 5. Como resultado, a taxa de decomposição do alca-

trão alcançou apenas 22% após 2 horas terem decorrido desde o início da reação, a taxa de amplificação do hidrogênio também alcançou em média apenas cerca de 1,5 após 5 horas, e a taxa de decomposição do alcatrão foi também determinada ser baixa mesmo quando o catalisador industrial foi avaliado na presença de gás de forno de coque real e alcatrão real.

Exemplo Comparativo 3

Após preparar um precipitado de níquel e magnésio da mesma maneira que no Exemplo 1 seguido por filtragem, lavagem e secagem, o precipitado foi cozido por 20 horas no ar a 950° C para obter um composto de níquel e magnésio. Subsequentemente, uma solução de sílica foi adicionada de forma que a razão de SiO₂ no catalisador foi 50% em peso para preparar uma lama. Subsequentemente, a secagem por pulverização foi executada sob condições tais que o tamanho médio de grão foi 50 µm, e o pó resultante foi cozido no ar a 950°C. Além disso, após moldagem e cozimento a solução sólida óxida resultante que usa o mesmo procedimento do Exemplo 1, a atividade foi avaliada sob as mesmas condições que o nº 8 do Exemplo 2. Como resultado, a atividade catalisadora foi tal que a taxa de decomposição de metilnaftaleno foi extremamente baixa a apenas 15%, a taxa de amplificação do hidrogênio foi de 1,0 indicando que o hidrogênio não foi absolutamente amplificado, e a atividade do catalisador foi determinada ser baixa.

Exemplo Comparativo 4

Um precipitado de níquel e magnésio foi preparado da mesma maneira que no Exemplo 1 seguido de filtragem, lavagem e secagem. Subsequentemente o precipitado foi cozido no ar a 950°C para obter um composto de níquel e magnésio. Subsequentemente um pó de alumina foi pesado até 50% em peso e os dois componentes foram fisicamente misturados usando-se um pilão e almofariz. Após moldar e cozer a mistura resultante usando o mesmo procedimento que no Exemplo 1, a atividade foi avaliada sob as mesmas condições do nº 8 do Exemplo 2. Como resultado, embora a atividade catalisadora tenha sido tal que a taxa de decomposição de metilnaftaleno foi de cerca de 66,7% e a taxa de amplificação de hidrogênio foi

1,6 , indicando uma atividade catalisadora moderada a resistência foi excessivamente baixa e determinada para tornar difícil o uso prático.

Exemplo Comparativo 5

Um precipitado foi preparado usando um agente de precipitação de uma solução aquosa contendo níquel, magnésia e alumina seguido de cozimento conforme um método de produção conforme descrito, por exemplo, no Documento de Não-Patente 1 ou no Documento de Patente 8. A saber, uma solução mista foi preparada calculando-se e pesando-se com precisão nitrato de níquel, nitrato de magnésio e nitrato de alumínio, de modo que a razão molar dos elementos metálicos de níquel e magnésio foi 1:9 da mesma maneira que no Exemplo 1 e o teor como alumina foi de 50% em peso e então misturando em água pura a 60°C, após o que uma solução aquosa de carbonato de potássio aquecida até 60°C da mesma maneira que no Exemplo 1 foi adicionada seguido da agitação adequada com um agitador. Subsequentemente, após envelhecer por continuar a agitar por um período fixo de tempo enquanto mantém a 60°C, o precipitado foi submetido à filtração por sucção seguido por lavagem adequada com água pura a 80°C. Subsequentemente, o precipitado foi transferido para um prato de evaporação, secado a 120°C e triturado com um pilão e almofariz seguido de moldagem por prensagem da mesma maneira que no Exemplo 1 usando uma máquina de moldagem por compressão para obter um comprimido moldado. O comprimido moldado foi cozido a 110°C para preparar um produto catalisador moldado. A atividade foi avaliada usando-se esse produto moldado sob as mesmas condições do nº 8 do Exemplo 2. Como resultado o catalisador apenas demonstrou uma atividade catalítica moderada, demonstrando uma taxa de decomposição do metilnaftaleno de cerca de 62,6% (taxa de deposição de carbono: 19,9%) e uma taxa de amplificação do hidrogênio de 1,6 , e a quantidade de carbono depositado foi descoberta ser extremamente alta.

Em adição, o catalisador reagido foi triturado usando-se o mesmo procedimento do Exemplo 2, o tamanho de grão de Ni conforme determinado do pico de Ni (200) pela difração de raios X com grande abertura angular conforme mostrado na figura 4 foi calculado ser 35 nm, e uma vez

que o Ni foi incapaz de ser precipitado finamente do composto preparado conforme esse método, imaginou-se que isso resultou em uma grande quantidade de carbono depositado e baixa atividade de reforma.

BREVE DESCRIÇÃO DOS SÍMBOLOS DE REFERÊNCIA

- | | | |
|----|------|--|
| 5 | 1. | Tubo condutor |
| | 2. | Amônia aquosa |
| | 3. | Forno de coqueria |
| | 4. | Tubo de secagem |
| | 5. | Tremonha de matéria-prima |
| 10 | 6. | Alimentador de quantidade constante |
| | 7. | Forno giratório aquecido externamente |
| | 8. | Torre catalisadora |
| | 9. | Purificador de água |
| | 10. | <u>Borbulhador ("babbler") de óleo</u> |
| 15 | 11. | Exaustor induzido |
| | 12.' | Chaminé de labaredas |

REIVINDICAÇÕES

1. Método para produção de um catalisador para reformar gás contendo alcatrão, caracterizado pelo fato de que o método compreende:

5 produzir um catalisador pela adição de um agente precipitador a uma solução mista de um composto de níquel e um composto de magnésio, formar um precipitado pela coprecipitação de níquel e magnésio, formar uma mistura pela adição de pó de alumina e água ou uma solução de alumina ao precipitado e mistura, e pelo menos secar e cozer a mistura,
10 em que a temperatura de cozimento é dentro da faixa de 700 a 1300°C.

2. Método para produção de um catalisador para reformar gás contendo alcatrão, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador é produzido por secagem e cozimento, ou por secagem,
15 calcinação, trituração, moldagem e cozimento da mistura.

3. Método para produção de um catalisador para reformar gás contendo alcatrão, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador para reformar gás contendo alcatrão é produzido de forma que o teor de níquel seja de 1 a 50% em peso, o teor de magnésio
20 seja de 5 a 45% em peso, e o teor de alumínio seja de 20 a 80% em peso.

4. Método para produção de um catalisador para reformar gás contendo alcatrão, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o catalisador para reformar gás contendo alcatrão é produzido de forma que o teor de níquel seja de 1 a 35% em peso, o teor de magnésio
25 seja de 10 a 25% em peso e o teor de alumina seja de 20 a 80% em peso.

5. Método para produção de um catalisador para reformar gás contendo alcatrão, caracterizado pelo fato de que o método compreende:

produzir um catalisador pela adição de um agente precipitador a uma solução mista de um composto de níquel e um composto de magnésio,
30 formar um precipitado pela coprecipitação de níquel e magnésio, formar uma mistura pela adição de pó de alumina e água ou solução de alumina ao precipitado e mistura,

secar e calcinar a mistura, e
também formar uma segunda mistura pela mistura de pó de alumina e água ou uma solução de alumina, e
pelo menos secar e cozer a segunda mistura,
5 em que a temperatura de cozimento é dentro da faixa de 700 a 1300°C.

6. Método para produção de um catalisador para reformar gás contendo alcatrão, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o catalisador é produzido por secagem e cozimento, ou por secagem,
10 calcinação, trituração, moldagem e cozimento da segunda mistura.

7. Método para produção de um catalisador para reformar gás contendo alcatrão, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o catalisador para reformar gás contendo alcatrão é produzido de forma que o teor de níquel seja de 1 a 50% em peso, o teor de magnésio
15 seja de 5 a 45% em peso e o teor de alumina seja de 20 a 80% em peso.

8. Método para produção de um catalisador para reformar gás contendo alcatrão, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o catalisador para reformar gás contendo alcatrão é produzido de maneira que o teor de níquel seja de 1 a 35% em peso, o teor de magnésio
20 seja de 10 a 25% em peso, e o teor de alumina seja de 20 a 80% em peso.

9. Método para reformar gás contendo alcatrão, caracterizado pelo fato de que o método usa o catalisador para reformar gás contendo alcatrão produzido conforme qualquer um dos métodos de produção como definidos nas reivindicações 1 a 8.

25 10. Método para reformar gás contendo alcatrão, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o alcatrão contido no gás contendo alcatrão é reformado e gaseificado pelo contato com hidrogênio, dióxido de carbono e vapor d'água no gás contendo alcatrão gerado durante a decomposição térmica de uma matéria-prima carbonácea na presença do
30 catalisador para reformar gás contendo alcatrão ou na presença do catalisador após a produção.

11. Método para reformar gás contendo alcatrão, de acordo com

a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o gás contendo alcatrão é reformado e gaseificado com o contato com qualquer um entre pelo menos hidrogênio, dióxido de carbono e vapor d'água do exterior com o gás contendo alcatrão gerado durante a decomposição térmica.

5 12. Método para reformar gás contendo alcatrão, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o gás contendo alcatrão é um gás contendo alcatrão contendo 20 ppm ou mais de sulfeto de hidrogênio.

10 13. Método para reformar gás contendo alcatrão, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que gás contendo oxigênio é adicionado ao gás reformado e contatado com o gás contendo alcatrão, e uma parte do hidrogênio ou dos hidrocarbonetos no gás contendo alcatrão é queimada.

15 14. Método para reformar gás contendo alcatrão, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o gás contendo alcatrão é um gás de destilação seca gerado durante a destilação seca do carvão.

15 15. Método para reformar gás contendo alcatrão, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o gás contendo alcatrão é gás de coqueria descarregado de um forno de coque.

20 16. Método para reformar gás contendo alcatrão, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o gás contendo alcatrão é gás de destilação seca gerado durante a destilação seca de pelo menos biomassa à base de madeira ou biomassa à base de detritos de alimentos.

25 17. Método para reformar gás contendo alcatrão, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o gás contendo alcatrão é contatado com o catalisador para reformar gás contendo alcatrão a 600 a 1000°C.

30 18. Método para regenerar o catalisador para reformar gás contendo alcatrão produzido conforme qualquer um dos métodos de produção como definidos nas reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o método compreende: regenerar o catalisador pelo contato com pelo menos ou vapor d'água ou ar com o catalisador no caso de a performance do catali-

sador ter se deteriorado devido pelo menos à deposição de carbono ou envenenamento pelo enxofre como resultado da execução de um método para reformar gás contendo alcatrão.

FIG. 1

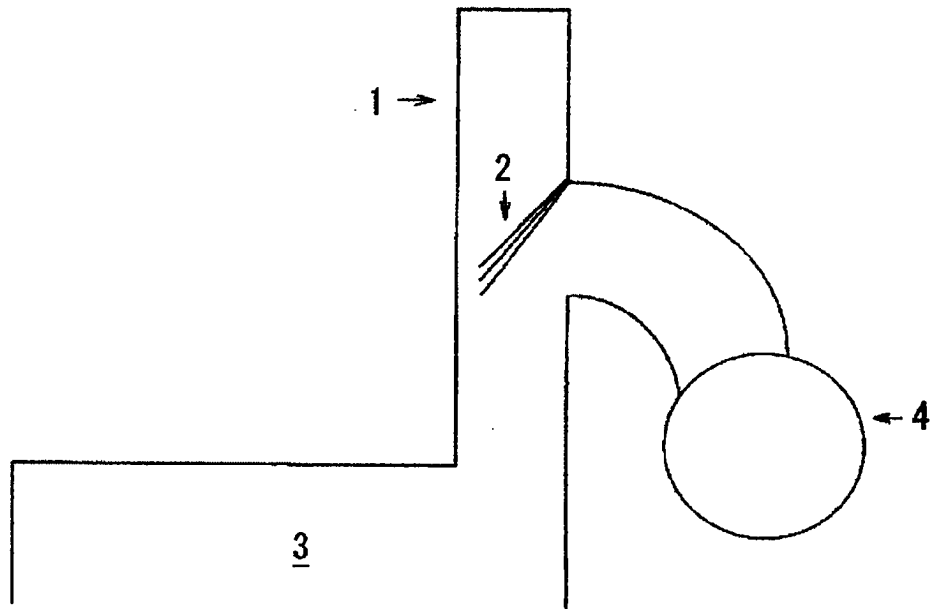
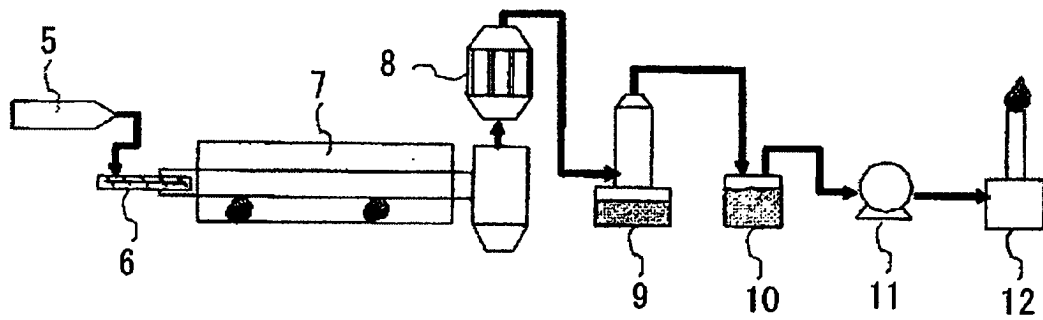


FIG. 2



2/2

FIG. 3

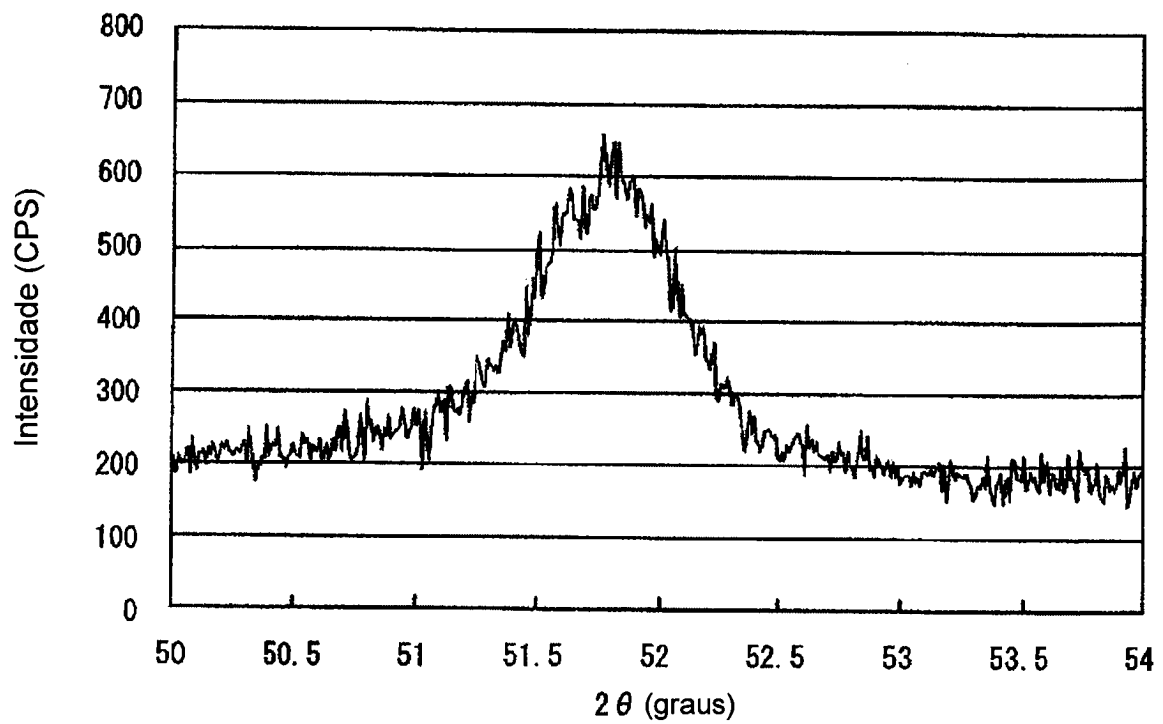


FIG. 4

