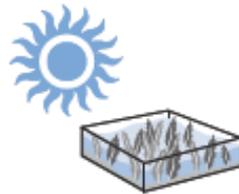


O Hidrogénio como vector energético

(4º ANO, 2º SEMESTRE)
2019/2020

Produção de Hidrogénio

Algae: Methods for utilising the photo-synthesis for hydrogen production



Gas: Natural gas or bio-gas are hydrogen sources with steam reforming or partial oxidation



Oil: Hydrogen is produced with steam reforming or partial oxidation from fossil or renewable oils



Wood: Pyrolysis technology for hydrogen from biomass



Power: Water electrolysis from renewable sources



Coal: With gasification technology hydrogen may be produced from coal

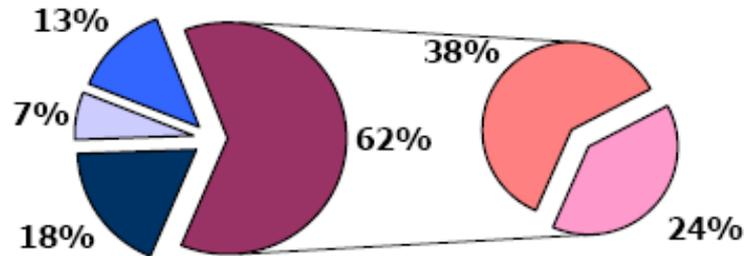


Alcohols like ethanol and methanol derived from gas or biomass - are rich on hydrogen and may be reformed to hydrogen



H₂

Produção de Hidrogénio a partir de combustíveis fósseis



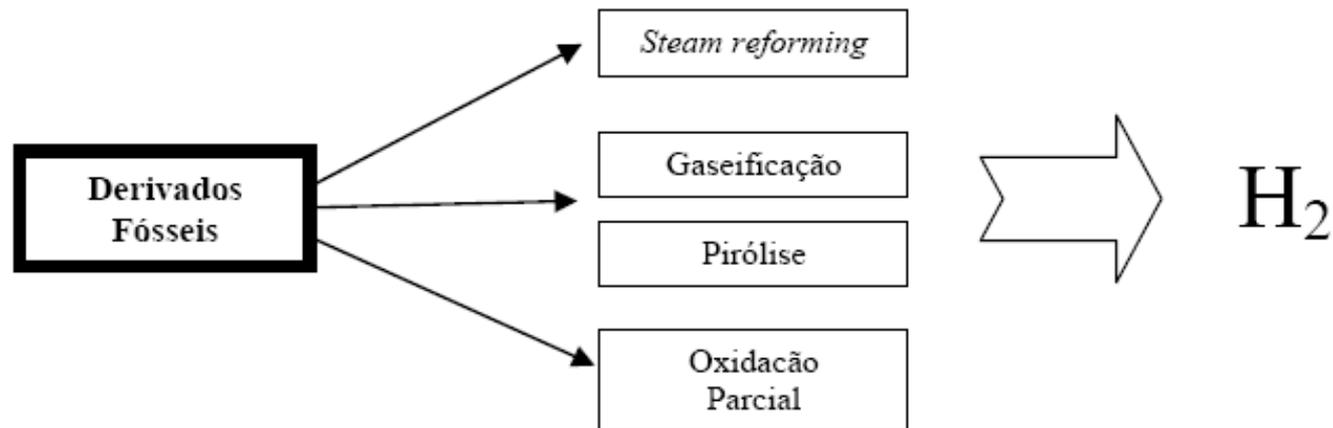
- reforming da gasolina
- produção de etileno
- outros processos
- steam-reforming
- oxidação parcial de óleos pesados

Fonte: Arkitel

Produção: 500×10^9 m³/ano

- Cerca de 62% do hidrogénio é produzido directamente pelo *steam reforming* ou por oxidação parcial de óleos pesados;
- Os restantes 38% resultam principalmente do *reforming* da gasolina e da produção de etileno, sendo o hidrogénio produzido como sub-produto.

Produção de Hidrogénio a partir de combustíveis fósseis



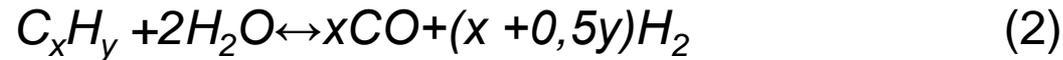
- *steam reforming* (re formação a vapor) do gás natural,
- oxidação parcial dos hidrocarbonetos pesados
- gasificação do carvão.

Produção de Hidrogénio a partir de gás natural

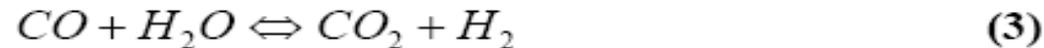
- ***Steam reforming*** (**reformação a vapor**) – Quase a totalidade do hidrogénio produzido no mundo actualmente envolve este processo usando um catalisador de Niquel. Esta tecnologia já é utilizada comercialmente e é o modo economicamente mais favorável de produzir hidrogénio em larga escala. Na maioria dos casos a matéria prima é o gás natural. Envolve a conversão endotérmica do metano e de vapor de água em hidrogénio e monóxido de carbono. O rendimento deste processo é da ordem dos 65% (reformadores de alta temperatura) ou 75% (reformadores de metanol de baixa temperatura).
- ***Oxidação parcial*** – Reacção exotérmica em que o hidrogénio é produzido através da combustão parcial do metano com oxigénio. Também se forma monóxido de carbono
- ***Reforming autotérmico*** - Combinação dos processos anteriores.

Steam Reforming

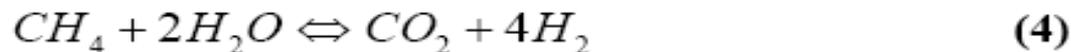
Na primeira fase o metano reage com o vapor de água na presença de um catalisador a elevada pressão e temperatura (3 a 25 bar e cerca de 700-950°C), por forma a produzir hidrogénio e monóxido de carbono (CO), de acordo com as seguintes reacções endotérmicas:



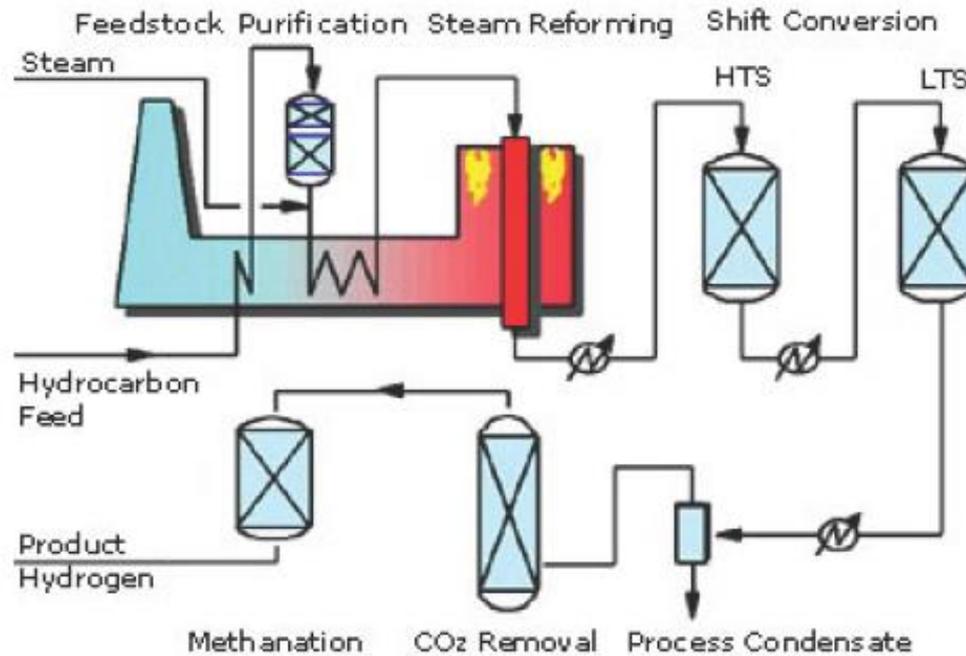
Numa segunda fase ocorre uma reacção catalítica exotérmica (reacção *shift*) onde o monóxido de carbono produzido na primeira fase, é combinado com vapor de água de forma a obter dióxido de carbono e hidrogénio. Este processo ocorre em duas fases, uma a temperatura elevada (350°C) e outra a temperatura mais baixa (190-210°C).



O balanço final deste processo pode ser expresso pela reacção



Steam Reforming



Steam Reforming

- **Purificação da matéria prima** – Este processo remove as impurezas incluindo o enxofre e o cloro. Este passo é importante para aumentar o tempo de vida dos catalisadores envolvidos no processo
- **Purificação dos produtos** – O CO_2 produzido é removido num sistema de absorção líquido. O gás produzido passa por um processo de metanização para remover os resíduos de óxidos de carbono. As instalações mais recentes utilizam uma unidade de separação dos compostos gasosos sob pressão (pressure swing absorption). Com esta instalação conseguem produzir hidrogénio com uma pureza de 99,99%.
 - ❖ **Pressure swing absorption (PSA)** – Tecnologia usada para separar algumas espécies gasosas de uma mistura de gases dependendo das características das espécies e da sua afinidade para certos materiais adsorventes. Trabalha sob pressão e a uma temperatura próxima da ambiente. O material adsorvente (zeólitos) é usado como um peneiro molecular adsorvendo, sob pressão, preferencialmente algumas espécies. Verifica-se depois uma inversão do processo para baixa pressão para a desorção do material adsorvente. Uma das principais aplicações do PSA é a remoção do CO_2 no último passo de síntese de H_2 à escala industrial, nas refinarias e na produção de amónia (NH_3).

Steam Reforming

➤ *Vantagens:*

- ❖ Não necessita de tanta energia como a electrólise
- ❖ A eficiência do processo é de cerca de 65 a 75%, estando entre as mais altas de entre os métodos de produção disponíveis comercialmente.
- ❖ Actualmente é o processo economicamente mais favorável
- ❖ Quando é feita acopladamente à utilização do hidrogénio produzido, dispensa investimentos adicionais em infra-estruturas de distribuição e sistemas de armazenamento do hidrogénio

Steam Reforming

➤ *Desvantagens:*

- ❖ Utiliza, principalmente, combustíveis fósseis não renováveis
- ❖ Mesmo utilizando o gás natural como matéria prima, a produção de hidrogénio custa cerca de 2 a 3 vezes mais que a produção de gasolina a partir do petróleo não incluindo o custo da captura e armazenamento de CO₂.
- ❖ Gera poluição
 - ❑ Emissões de dióxido de carbono
 - ❑ Libertação de monóxido de carbono e resquícios do combustível original, devido a reacções incompletas
 - ❑ Produção de óxidos nitrosos e outros produtos típicos deste tipo de combustão

Steam Reforming

Desenvolvimentos futuros:

- ❖ Alguns países estão a conduzir estudos de investigação sobre o modo de melhorar a eficiência do steam reforming do gás natural e de outros combustíveis fósseis e de baixar os custos de produção.
- ❖ Intensificação do processo, combinando os vários passos para diminuir o número de operações necessárias (produção e separação num único reactor)
- ❖ Tecnologias de purificação de hidrogénio mais eficientes (para algumas aplicações é necessário uma pureza de 99,999%)
- ❖ Técnicas de remoção de CO incluindo uma melhor separação dos compostos gasosos e utilização de catalisadores mais eficientes na reacção WGS a baixa temperatura (reformadores e instalações centralizadas de produção de hidrogénio)
- ❖ Tecnologias de sequestração de CO₂ seguras, eficientes e economicamente viáveis.

Steam Reforming

Desenvolvimentos futuros:

- ❖ Desenvolver diferentes modelos de reactores de modo a baixar os custos de produção e manutenção.
- ❖ Aumentar a eficiência do processo utilizando melhores catalisadores e integração do calor gerado durante a reacção.
- ❖ Outros dos desafios é aumentar significativamente a eficiência dos reformadores incorporáveis nos automóveis. A viabilização económica destes reformadores móveis pode servir como transição do uso de combustíveis fósseis para o hidrogénio puro.

Steam Reforming

Linhas de investigação principais

- Catalisadores (viáveis economicamente)
 - ❖ Para ser utilizados na reacção de WGS a baixa temperatura
 - ❖ Melhorar a dessulfuração da matéria prima
 - ❖ Menos susceptíveis a impurezas e fuligem
 - ❖ Permitam a produção de hidrogénio com pureza suficiente para serem utilizados em células de combustível

- *Técnicas de separação* de grandes volumes de gás mais eficientes para a preparação da corrente de entrada, para a separação dos gases do processo e purificação dos produtos formados (ex. membranas semipermeáveis)
 - ❖ Nestas membranas é necessário aumentar a sua robustez, particularmente a temperaturas elevadas (200-400°C)

Steam Reforming da indústria Linde



Linde possui mais de 200 unidades de steam reformer com capacidade de produzir de 1.000 a cerca de 120.000 Nm³/h de gás de síntese.

Steam Reforming (Verde LLC)

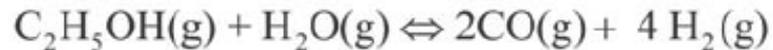


O gás natural, é pressurizado, dessulfurado e misturado com vapor de água. Em seguida é passado através de um reformador especial que contém um catalisador de cracking e reforming obtendo-se uma mistura de H_2 , CO_2 e CO . Depois parte calor gasto no reforming é recuperado na reacção de WGS que reduz a presença de CO no gás. O hidrogénio é obtido e purificado através de PSA.

<http://www.verdellc.com/JProduct.asp>

Reforming de etanol

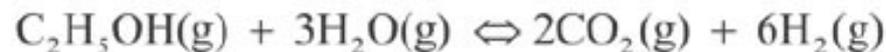
Na primeira fase o etanol reage com o vapor de água na presença de um catalisador, por forma a produzir hidrogénio e monóxido de carbono (CO), de acordo com a seguinte reacção endotérmica:



Numa segunda fase ocorre uma reacção catalítica exotérmica (reacção *WGS*) onde o monóxido de carbono produzido na primeira fase, é combinado com vapor de água de forma a obter dióxido de carbono e hidrogénio. Este processo ocorre em duas fases, uma a temperatura elevada (300°C – 400°C e catalisadores de óxido de ferro e crómio) e outra a temperatura mais baixa (160-250°C e catalisadores de óxido de zinco e crómio).

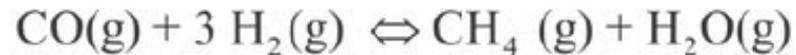


O balanço final deste processo pode ser expresso pela reacção



Reforming de etanol

Muitas reacções químicas podem ocorrer simultaneamente às reacções catalíticas de steam reforming do etanol. A primeira equação mostra a reacção mais representativa que é a de formação de metano (CH₄) a partir do monóxido de carbono. A segunda equação mostra a possibilidade de formação de carbono por decomposição de monóxido de carbono pela conhecida reacção de “Bouduard”.



Reforming de etanol

- A utilização de hidrogénio justifica-se fundamentalmente por razões ambientais, pelo qual é necessário primar sua geração a partir de fontes renováveis com todos os seus benefícios associados. O etanol de ser produzido por via renovável sendo obtido a partir de biomassa (açúcares, amidos e celuloses), a fermentação é o processo de produção mais utilizado. Neste sentido o etanol é a opção que apresenta menores custos e mais versatilidade entre todas as alternativas renováveis.
- Ambientalmente, esta utilização de biomassa para fins energéticos é favorável à redução de emissões poluentes dado que corresponde a um ciclo fechado do carbono, em que o dióxido de carbono emitido é absorvido por fotossíntese aquando da regeneração da biomassa.
- A produção de etanol em larga escala contribui de forma significativa para o desenvolvimento rural, se bem que comporta também desafios como a extensão das áreas de cultivo e a optimização da produtividade agrícola (no caso das chamadas "plantações energéticas").

Reforming de etanol

- Outra vantagem do etanol face aos combustíveis fósseis é o facto deste ser biodegradável, diminuindo o impacto ambiental em caso de derramamento.
- Utilizam-se catalisadores de cobre e níquel
- A geração de hidrogénio a partir do etanol tem características que se adaptam bem a diferentes aplicações, já que a escala de geração pode ir de poucos kW até vários MW.
- A sua utilização como fonte de hidrogénio pode ser combinada com o uso directo de bioetanol como combustível, permitindo o aproveitamento de distintas tecnologias e minimizando os custos.
- A sua origem (biomassa) garante uma elevada capacidade de produção, já que as estimativas existentes resumem que a partir da biomassa produzir-se-á entre 50 e 60% do total de energias renováveis.

Reforming de etanol

Estamos diante de uma possível fonte de hidrogénio que apresenta umas características que se adaptam ao cumprimento das duas premissas expostas inicialmente para justificar o uso do hidrogénio. Em primeiro lugar permite uma diminuição de custos importantes nas etapas de produção e distribuição.

Em segundo lugar o seu carácter renovável garante todos os benefícios ambientais associados.

Reforming de Etanol

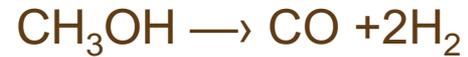


Instalação de demonstração desta tecnologia na empresa Abengoa

Reforming de Metanol



Decomposição do metanol:



Steam reforming:

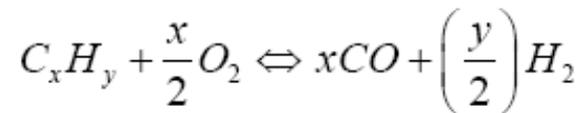


Water gas shift:

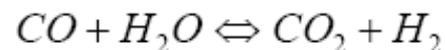


Oxidação parcial de hidrocarbonetos

Na oxidação parcial, o metano e outros hidrocarbonetos reagem com uma percentagem limitada de oxigénio que não é suficiente para a oxidação completa dos hidrocarbonetos em dióxido de carbono e água. Com uma quantidade de oxigénio menor do que é necessário estequiometricamente para a reacção, os produtos são, primeiramente, hidrogénio e monóxido de carbono (e azoto se a reacção tiver lugar com ar em vez de oxigénio puro) e uma percentagem relativamente pequena de dióxido de carbono e outros compostos. O hidrogénio produzido é depois purificado.



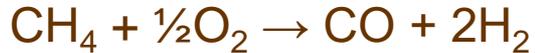
Há semelhança do *steam reforming*, pode-se efectuar a reacção *shift (WGS)*. O monóxido de carbono produzido na primeira fase, é combinado com vapor de água de forma a obter dióxido de carbono e hidrogénio.



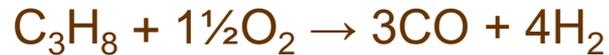
Pode ser aplicada em diferentes tipos de hidrocarbonetos, incluindo combustíveis pesados e hidrocarbonetos sólidos (menos nobres). Reagem na gama de temperaturas que varia entre 1300 e 1500°C e a pressões na ordem dos 30 a 100 bar, havendo libertação de calor.

Oxidação parcial

Metano:



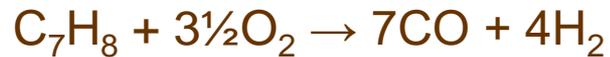
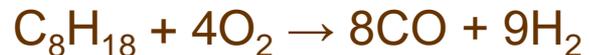
Propano:



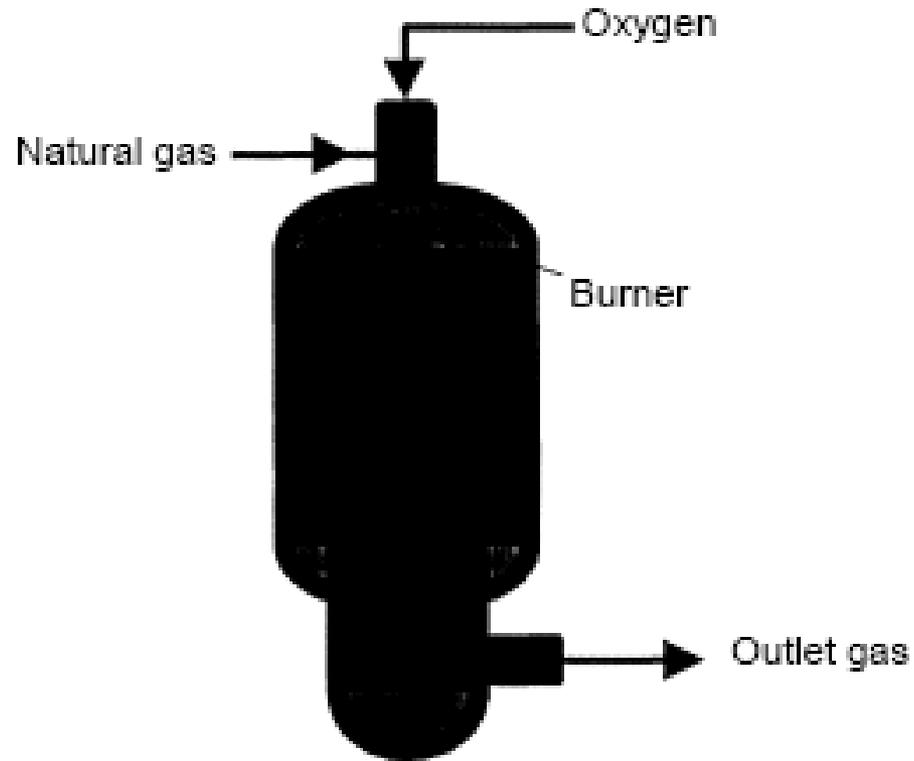
Etanol:



Gasolina (iso-octano e tolueno como exemplo):



Oxidação Parcial



Oxidação parcial

➤ *Vantagens*

- ❖ Como é uma reacção exotérmica a instalação pode ser mais compacta (reactor mais pequeno) porque não é necessário um aquecimento externo do reactor.
- ❖ Este processo é, normalmente, muito mais rápido do que o steam reforming.
- ❖ São necessários tempos de contacto muito curtos e condições experimentais moderadas (1-10 ms, 1 atm, 650°C) para se conseguir um processo com uma elevada actividade e selectividade, o que também permite a utilização de reactores mais compactos.
- ❖ Pode ser aplicada em diferentes tipos de hidrocarbonetos, incluindo combustíveis pesados e hidrocarbonetos sólidos (menos nobres).

Oxidação parcial

➤ *Desvantagens:*

- ❖ O processo produz, inicialmente, menos hidrogénio por unidade de combustível utilizado do que o steam reforming do mesmo combustível.
- ❖ A eficiência global do processo (50%) é menor do que a do steam reforming (65%-75%) e é necessário oxigénio puro.
- ❖ A temperatura de saída é muito elevada o que provoca um aumento dos custos do material em que o reactor tem de ser construído.
- ❖ Pode facilmente aparecer fuligem se a oxidação for não catalítica.

Oxidação parcial de carvão

Devido às suas vastas reservas, o carvão assume um papel importante no sector energético. Nos países ricos neste combustível, como é o caso da África do Sul e da China, a oxidação parcial deste minério está comercialmente bem estabelecida. O processo é análogo ao descrito anteriormente, contudo é necessário preparar o carvão, transformá-lo em pó fino e misturá-lo com água de modo a formar uma pasta susceptível de ser bombeada.

Oxidação Parcial (catalítica)

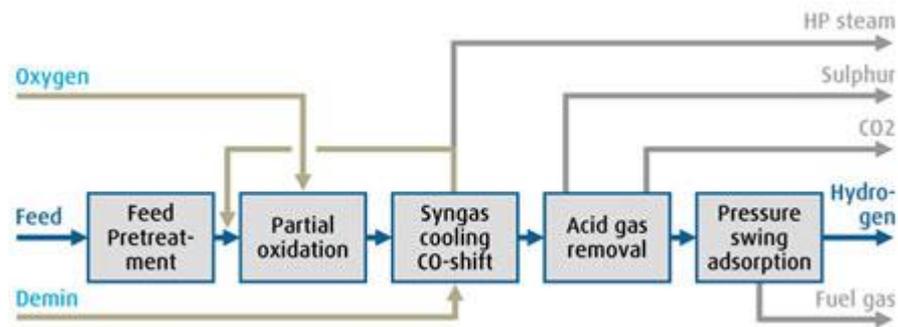
Instalações existentes:

- Texaco
- Shell
- Linde

Desenvolvimentos futuros:

- Investigação utilizando diversos reactores e catalisadores
 - ❖ Reactor de leito fixo utilizando diversos catalisadores (Pt, Rh, Ru, Ir, Ni/Al₂O₃) – os estudos efectuados conseguiram uma taxa de conversão de metano de acima de 90% e uma taxa de selectividade do hidrogénio de 94 a 99%.
 - ❖ Reactor de leito fluidizado utilizando catalisadores de Rh, Pt ou Ni em suporte de alumina – em reacções a pressão normal foi conseguida uma taxa de conversão de metano de acima de 90% e uma taxa de selectividade de hidrogénio e de CO acima de 95%.

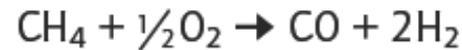
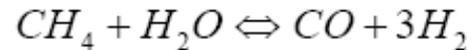
Oxidação Parcial (catalítica)



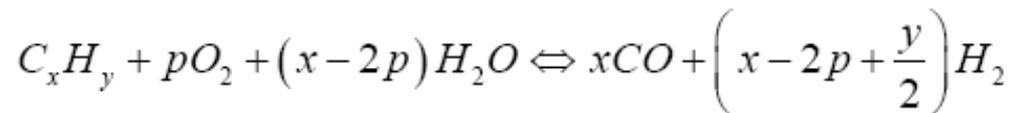
http://www.linde-engineering.com/en/process_plants/hydrogen_and_synthesis_gas_plants/gas_generation/partial_oxidation/index.html

Reforming Autotérmico

Reforming autotérmico é uma combinação do steam reforming e da oxidação parcial.



Neste processo os hidrocarbonetos reagem com uma mistura de oxigénio e vapor num termoreactor e na presença de catalisador. Aí ocorrem trocas de calor entre o processo endotérmico do *steam reforming* e entre a oxidação parcial, processo este exotérmico.



Comparação

Technology	SMR	ATR or POX
Benefits	High efficiency Emissions Costs for large units	Smaller size Costs for small units Simple system
Challenges	Complex system Sensitive to natural gas qualities	Lower efficiency H ₂ purification Emissions/flaring

Gasificação

O que é?

Processo termoquímico no qual a biomassa ou outro combustível sólido, quando sujeito à acção do calor na presença de quantidades controladas de agentes oxidantes, é degradado por reacções térmicas obtendo-se como produto final principal um combustível gasoso, constituído por hidrogénio, monóxido e dióxido de carbono, vapor de água, metano e outros hidrocarbonetos mais pesados.

Objectivo

O principal objectivo do processo de gasificação de biomassa é a conversão do potencial energético contido num sólido num gás combustível com energia química. Trata-se portanto de transformar um combustível sólido num combustível gasoso com capacidade para gerar trabalho.

Gasificação

Vantagens

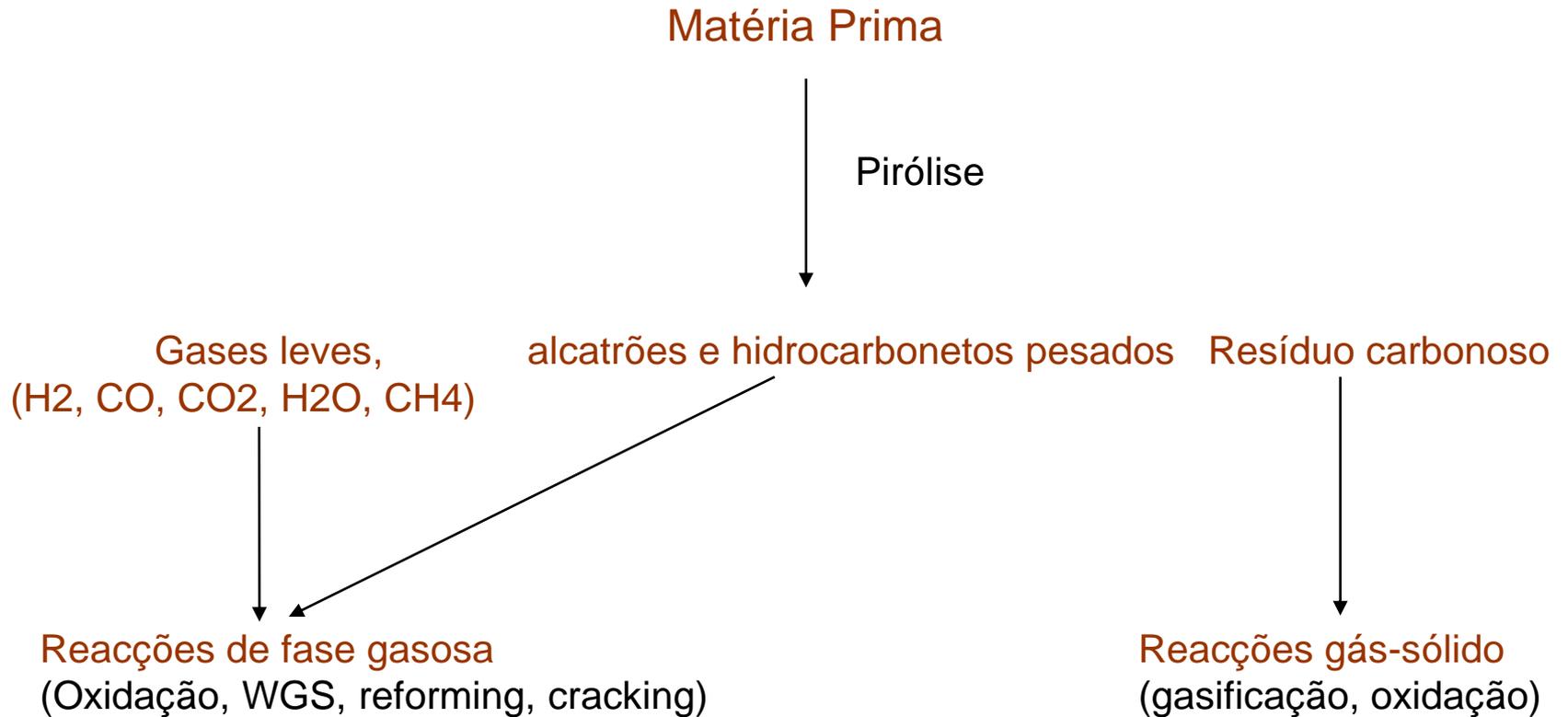
- Os gases são mais fáceis de manusear
- A combustão de um gás é mais limpa, originando menos poluentes gasosos e ausência de partículas
- A combustão de um gás é mais eficiente devido ao menor excesso de ar
- Os gases podem ser queimados em motores de combustão interna, turbinas de gás, e ser aplicados em ciclos combinados para produção de energia eléctrica

Aquecimento de combustíveis sólidos

A decomposição do combustível sólido durante o seu aquecimento ocorre em três fases:

- 1. Secagem** – Libertação do vapor de água e compostos orgânicos mais voláteis (termina cerca dos 105°C)
- 2. Desvolatilização ou pirólise** – por acção da temperatura formam-se três fracções principais:
 - Gases leves (H_2 , CO, CO_2 , H_2O , CH_4 e outros hidrocarbonetos)
 - Alcatrões
 - Carbonizado
- 3. Gasificação** – conjunto de reacções que ocorrem entre o combustível sólido e a atmosfera envolvente

Sequência das reacções de gasificação



Principais reacções do processo de gasificação

Designação	Reacção	Entalpia da reacção (kJmol ⁻¹)
1- Oxidação	$C_{(s)} + O_2 \rightleftharpoons CO_2$ (1.1)	-393
	$C_{(s)} + 1/2 O_2 \rightleftharpoons CO$ (1.2)	-111
2- Boudouard	$C_{(s)} + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$ (2)	172
3 - Gás de água: primária secundária	$C_{(s)} + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$ (3.1)	131
	$C_{(s)} + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2$ (3.1)	90
4 - Metanação	$C_{(s)} + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$ (4)	-75

As reacções 1 e a 4 são exotérmicas

Principais reacções do processo de gasificação

Designação	Reacção	Entalpia da reacção (kJmol ⁻¹)
5 - WGS	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (5)	-41
6 - Reforming com vapor	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ (6.1)	206
	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ (6.2)	165
	$\text{C}_n\text{H}_m + n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons n\text{CO} + (n+m/2)\text{H}_2$ (6.3)	210
	$\text{C}_n\text{H}_m + n/2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons n/2 \text{CO} + (n-m)\text{H}_2 + n/2 \text{CH}_4$ (6.4)	4
7 - Reforming com CO ₂	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ (7.1)	247
	$\text{C}_n\text{H}_m + n \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2n\text{CO} + m/2 \text{H}_2$ (7.2)	292
	$\text{C}_n\text{H}_m + n/4 \text{CO}_2 \rightleftharpoons n/2 \text{CO} + (m-3n/2) \text{H}_2 + (3n/4) \text{CH}_4$ (7.3)	45
8 - Cracking	$\text{C}_{n+p}\text{H}_{m+q} (+ x\text{H}_2) \rightleftharpoons \text{C}_n\text{H}_{m+x} + \text{C}_p\text{H}_{q+x}$ (8)

A reacção 5 é exotérmica

Principais reacções do processo de gasificação

➤ Reacções Carbono – Oxigénio

- ❖ São reacções exotérmicas, fornecendo energia ao sistema que é utilizada no processo de secagem e nas reacções de desvolatilização e pirólise
- ❖ A proporção entre CO e CO₂ vai depender da razão de equivalência utilizada (agente de gasificação/combustível)
- ❖ A reacção de Boudouard pode ocorrer a temperaturas mais elevadas (cerca de 1000°C) envolvendo o carbonizado. Esta reacção é inibida pela presença de CO)

Principais reacções do processo de gasificação

➤ Reacções de gás de água e WGS

- ❖ A água pode reagir directamente com o carbonizado. Esta água pode ser proveniente da humidade existente no combustível ou da adição de vapor ao sistema de gasificação
- ❖ As reacções de gás de água são favorecidas pela elevada temperatura e pela pressão reduzida. São reacções endotérmicas.
- ❖ O efeito do aumento da proporção de vapor de água não é muito claro: em pequenas fracções aumenta essencialmente o CO e o H₂ (eq 3.1), enquanto em caudais maiores pode mesmo aumentar a concentração de CO₂ e a razão H₂/CO (eq 3.2 e 5).

Principais reacções do processo de gasificação

❖ Reacções de metanação e reforming com vapor

- A metanação é favorecida por utilização de pressões mais elevadas
- O reforming do metano e de outros hidrocarbonetos mais pesados aumenta a razão H_2/CO . É provocado pela presença do vapor de água.
- Teores mais elevados de vapor de água aumentam a fracção de CO_2
- A conversão dos hidrocarbonetos mais pesados pode produzir directamente CO e H_2 , no entanto, é mais comum verificar-se um aumento na concentração de metano

Principais reacções do processo de gasificação

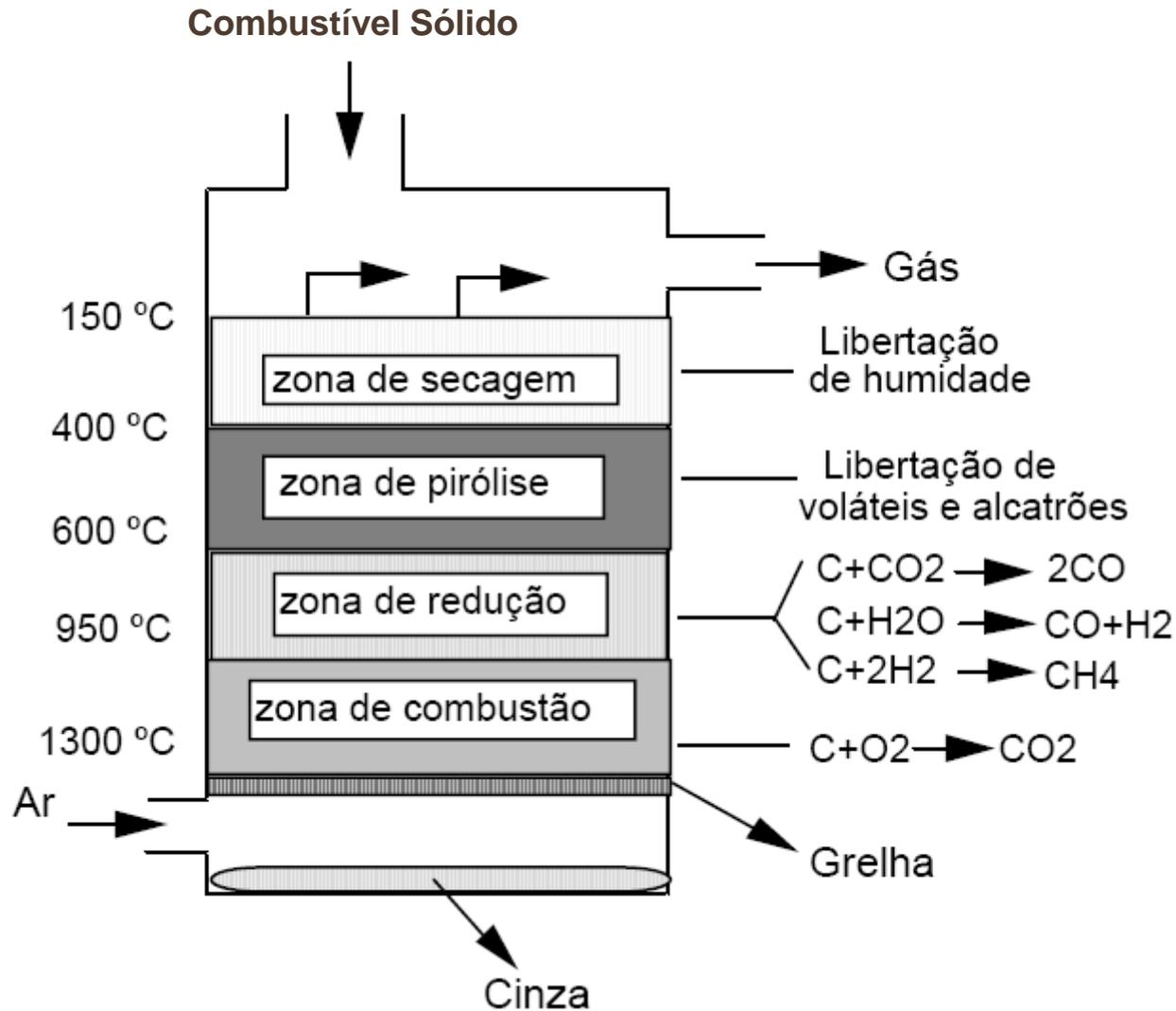
❖ Reacções de reforming com CO_2 e cracking

- Reacções favorecidas a temperaturas mais elevadas
- Maiores quantidades de CO_2 no sistema favorece a formação de CO e H_2
- A conversão dos hidrocarbonetos mais pesados pode produzir directamente CO e H_2 , no entanto, é mais comum verificar-se um aumento na concentração de metano
- As reacções de cracking e reforming dos hidrocarbonetos mais pesados dão origem a moléculas mais leves (ex. metano). Estas reacções só ocorrem se o tempo de permanência no gasificador for suficiente.

Factores que influenciam as reacções

- O gás utilizado como agente de gasificação, i.e., ar, vapor de água, oxigénio, etc., ou misturas destes gases
- As condições de operação do processo de gasificação, i.e., temperatura, tempo de residência, taxa de aquecimento, razão agente de gasificação/combustível, pressão, etc..
- O tipo de combustível e a sua granulometria

Reactor de Gasificação



Reactor de Gasificação

Teoricamente um gasificador deve ser capaz de satisfazer determinadas condições:

- 1) produzir um gás limpo e de alta qualidade a partir duma vasta gama de combustíveis,
- 2) trabalhar eficiente e automaticamente,
- 3) responder rapidamente a mudanças de potência,
- 4) ser barato e durável.

Gasificação

➤ **Principais tipos de gasificadores** (cuja classificação tem a ver com o modo como é conseguido o movimento dos sólidos dentro do gasificador)

- ❖ gasificadores de leito fixo
- ❖ gasificadores de leito fluidizado
- ❖ gasificadores de leito em suspensão

	<i>Leito Fixo</i>	<i>Leito Fluidizado</i>	<i>Leito em Suspensão</i>
Tipo de Combustível	Sólido	Sólido	Sólido e líquido
Granulometria (combust. sólido)	5 – 50 mm	0,5 – 5 mm	< 500 μm
Tempo de Residência do Combustível	15 – 30 min	5 – 50 s	1 – 10 s
Temperatura Saída do Gás	400 – 500 °C	700 – 900 °C	900 – 1 400 °C

➤ Leito fixo

O termo fixo refere-se á condição nos extremos do leito, a qual não varia em condições estacionárias. Existem três variantes nesta categoria de gasificadores que resultam da forma como o gás é conduzido para fora da unidade e que são: contracorrente ("updraft"), equicorrente ("downdraft") e correntes cruzadas ("crossdraft"). Cada um destes tipos de gasificadores apresenta diferentes características de operação e de emissões, nomeadamente de alcatrões

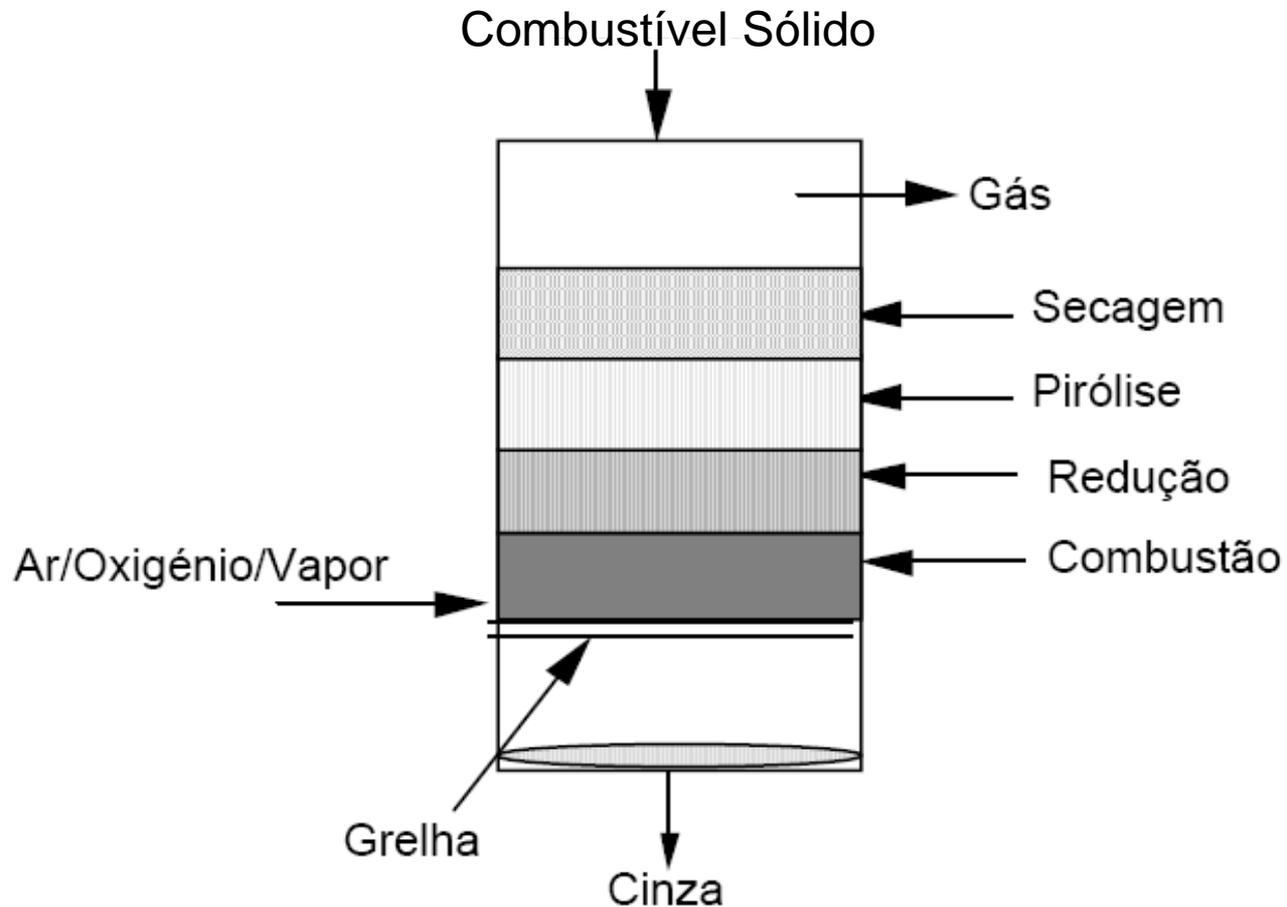
Gasificação

➤ Contracorrente

- ❖ Tipo de gasificador mais simples
- ❖ O combustível movimenta-se contra a corrente de fluxo de gás e passa sucessivamente pela zona de secagem, pirólise, redução e oxidação
- ❖ Elevada eficiência e saída do gás a baixas temperaturas – transferência de calor interna e queima eficiente do resíduo carbonoso.
- ❖ Podem ser usados combustíveis com elevado grau de humidade
- ❖ Pode processar partículas relativamente pequenas e tolera misturas com diferentes tamanhos de partículas.
- ❖ Elevado teor de alcatrões, mas baixo conteúdo de partículas

Gasificação

➤ Contracorrente (fluxo ascendente)



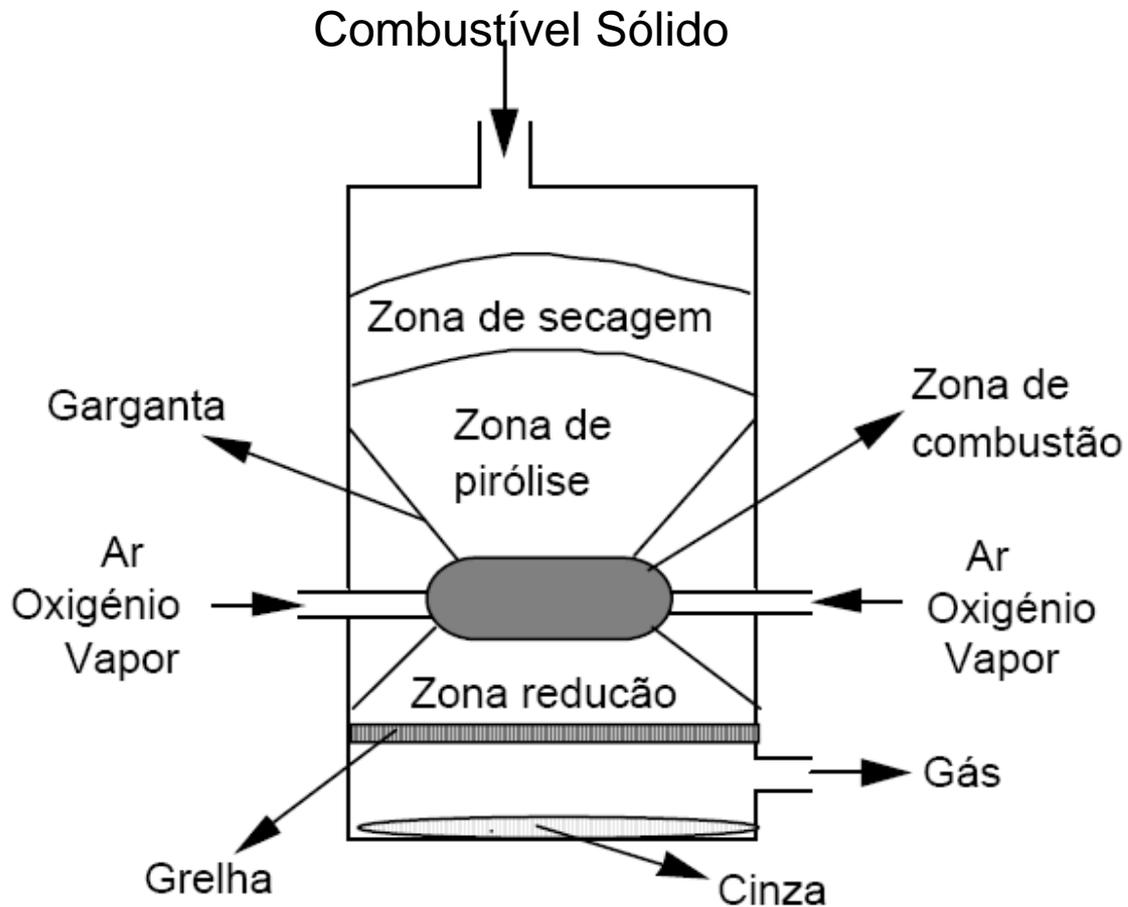
Gasificação

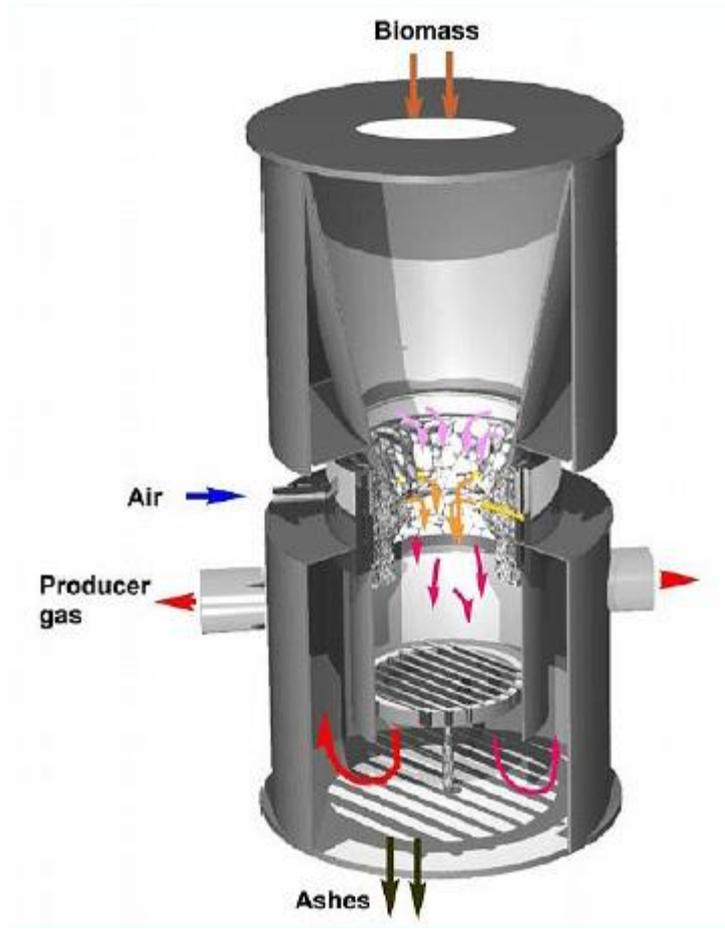
➤ Equicorrente

- ❖ O combustível é alimentado no topo, o ar entra em ambos os lados do reactor e o gás produzido sai por baixo.
- ❖ As zonas são semelhantes às do reactor em contracorrente mas a ordem pela qual ocorrem é diferente.
- ❖ As zonas de secagem e pirólise são aquecidas por calor radiante a partir da zona de oxidação onde uma parte do resíduo carbonoso é queimada. Os gases de pirólise também passam através da zona de oxidação.
- ❖ O resíduo carbonoso que ainda não reagiu e os produtos da combustão passam através da zona de redução onde são formados o H_2 e o CO .
- ❖ Baixo teor de alcatrões, o que o torna adequado para utilização em motores, mas elevado conteúdo de partículas.
- ❖ As especificações do combustível são mais restritivas: partículas com 4 a 10 μm , menos de 25% de humidade.
- ❖ Gasificação menos eficiente.

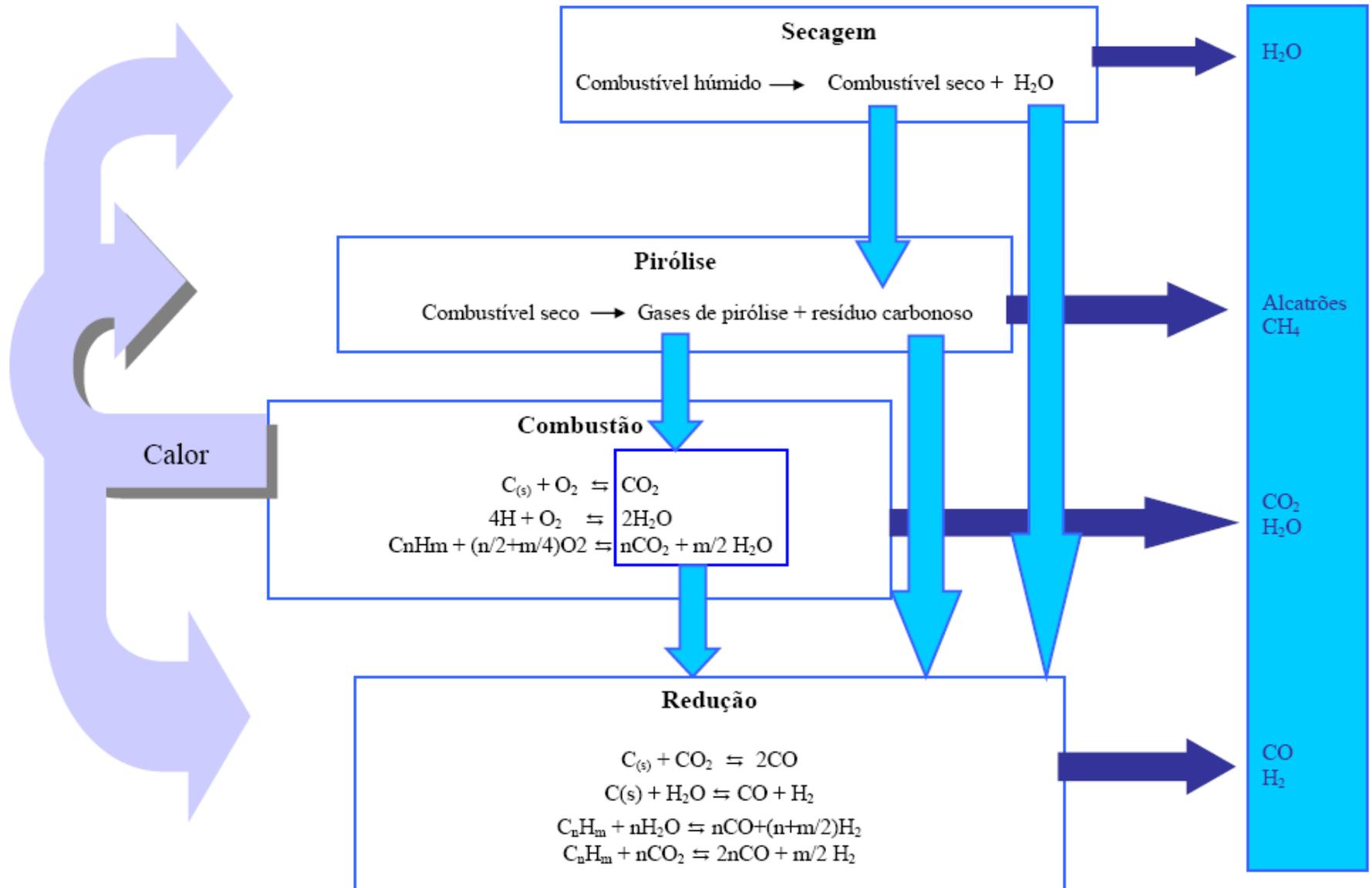
Gasificação

➤ Equicorrente ou Co-corrente





Processo de gasificação Equicorrente



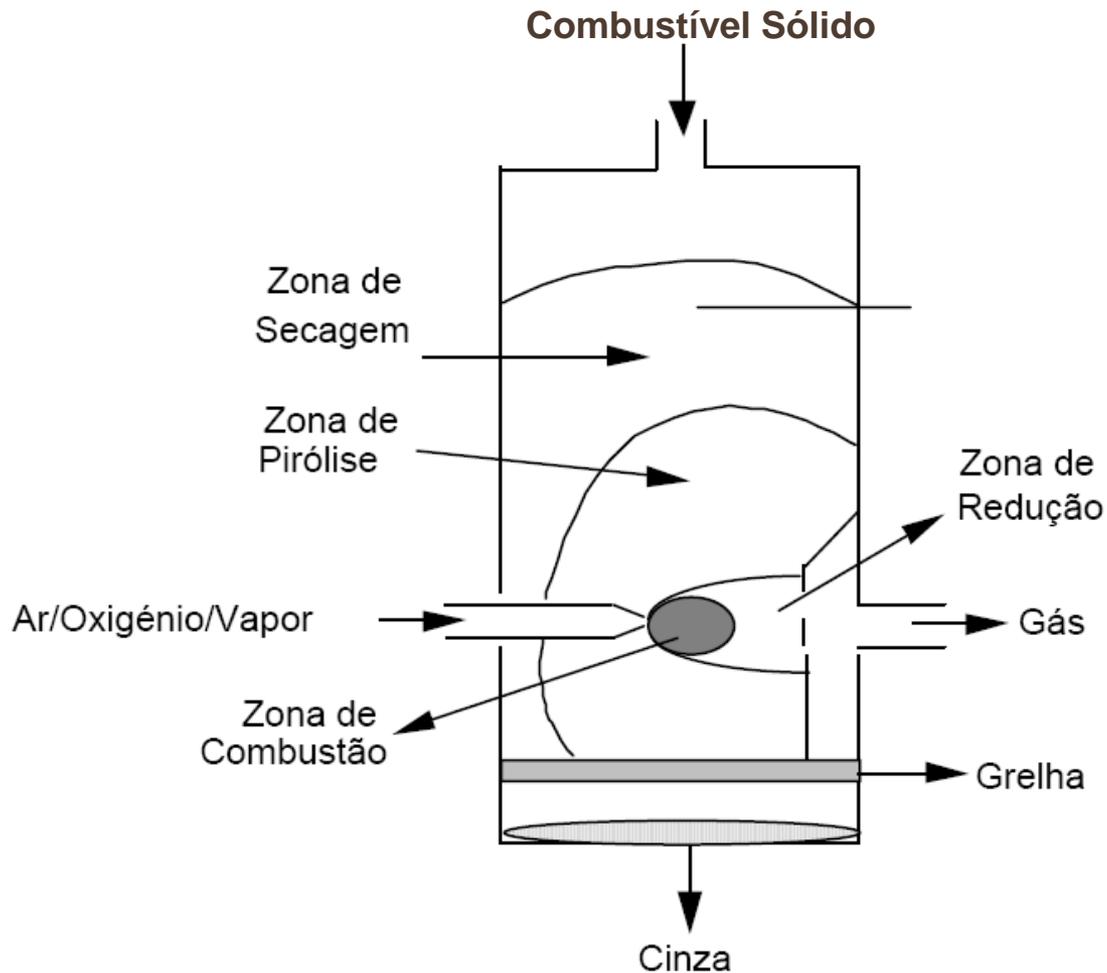
Gasificação

➤ Correntes Cruzadas

- ❖ Utilizado principalmente quando o objectivo é a produção de resíduo carbonoso
- ❖ A zona de combustão atinge temperaturas elevadas (1500°C) o que causa problemas relativamente ao material de construção do reactor.
- ❖ Adequado para instalações de pequena escala
- ❖ Teor de alcatrões e conteúdo em partículas, com valores intermédios

Gasificação

➤ Correntes Cruzadas



Reactores de Leito Fixo

Vantagens

- Unidades simples e baratas
- Elevada eficiência térmica (contra-corrente)
- Elevada conversão de carbono
- Baixo conteúdo de poeira no gás

Desvantagens

- Controlo limitado na zona de oxidação
- Necessário utilizar combustível de tamanho uniforme
- Elevado teor em alcatrão no gás (contra corrente)
- Possibilidade de fusão da grelha e refractários
- Capacidade volumétrica relativamente pequena

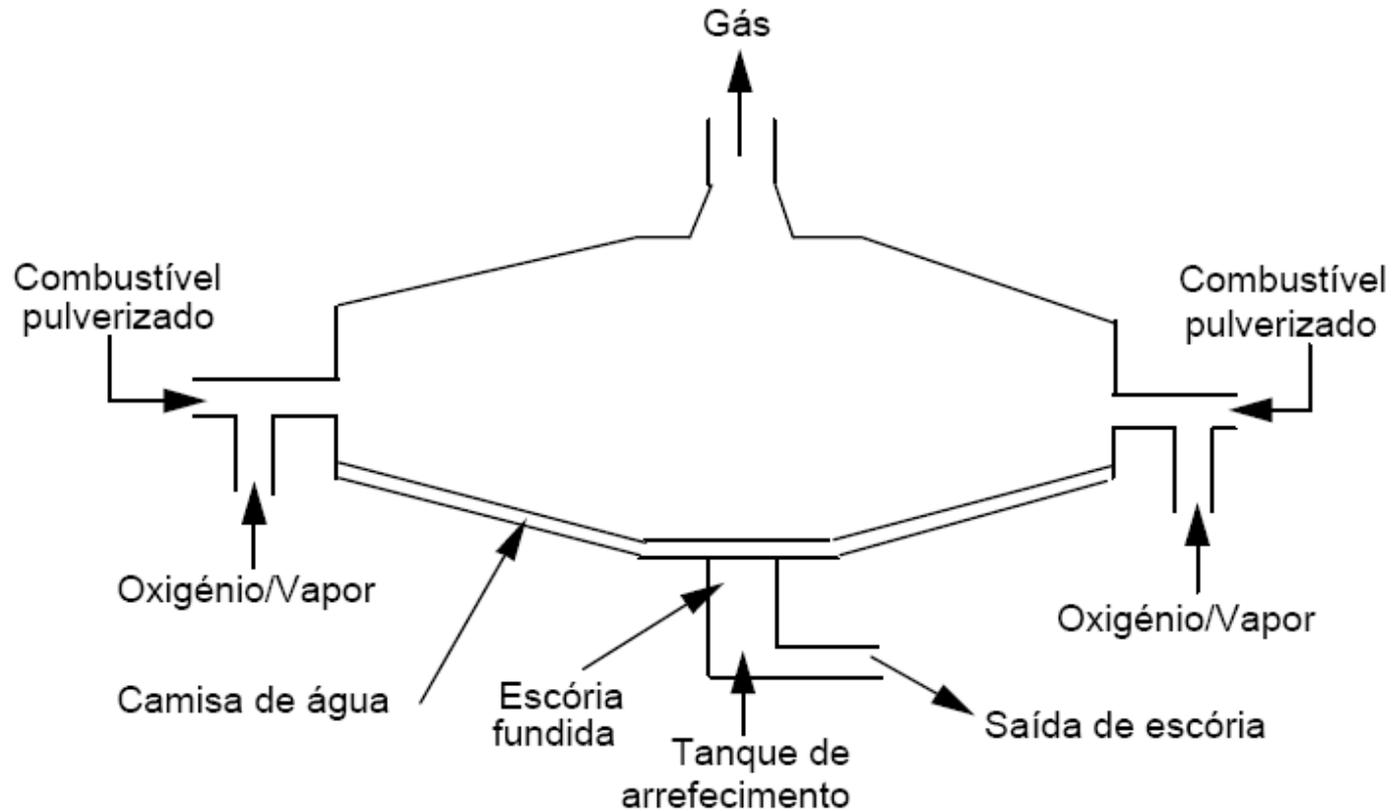
Gasificação

➤ Leito em suspensão (Entrained flow gasifier)

- ❖ Utilização de combustível pulverizado – alimentação realizada por injectores.
- ❖ As partículas encontram-se suspensas numa corrente gasosa no interior do reactor.
- ❖ Elevadas temperaturas de (1200 a 1500°C) para uma gasificação completa, em tempos de residência curtos – Não existem zonas de reacção diferenciadas ao longo do gasificador
- ❖ Utilização de misturas de vapor com oxigénio, através de injectores, para arraste do combustível
- ❖ As altas temperaturas que se atingem fundem as cinzas, formando-se uma escória que é arrefecida e retirada pelo fundo do aparelho
- ❖ Os teores em partículas e alcatrões no gás são idênticos ou superiores ao que se verifica nos sistemas de leito fluidizado
- ❖ Não se verificam problemas de aglomeração – tempos de gasificação curtos

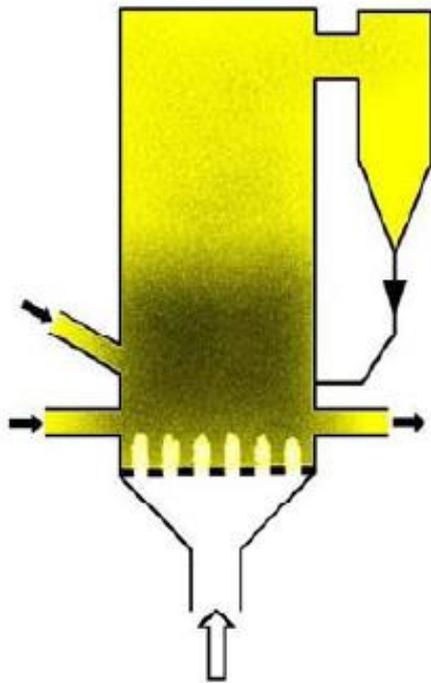
Gasificação

➤ Leito em suspensão

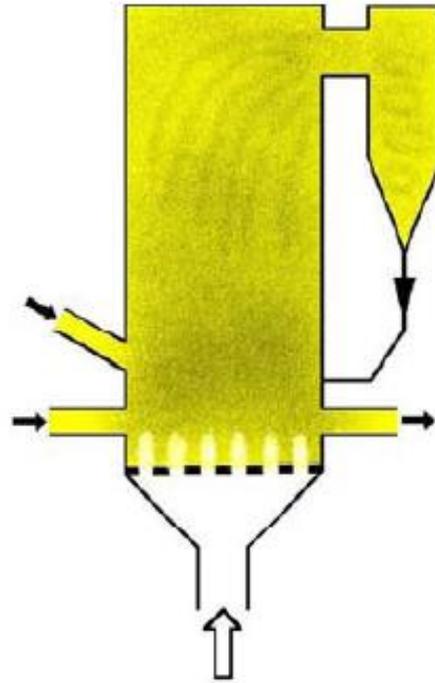


Gasificação

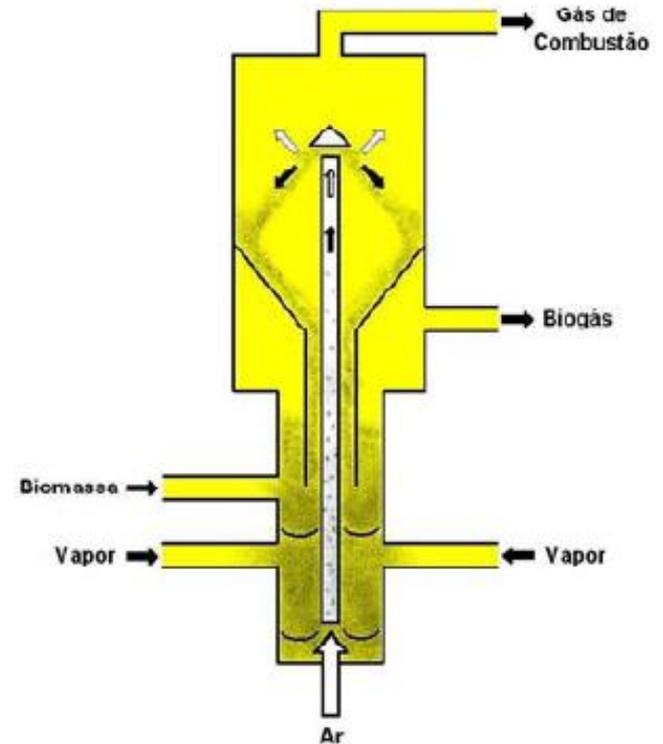
➤ Leito Fluidizado



borbulhante



circulante



rápida circulação interna

Gasificação

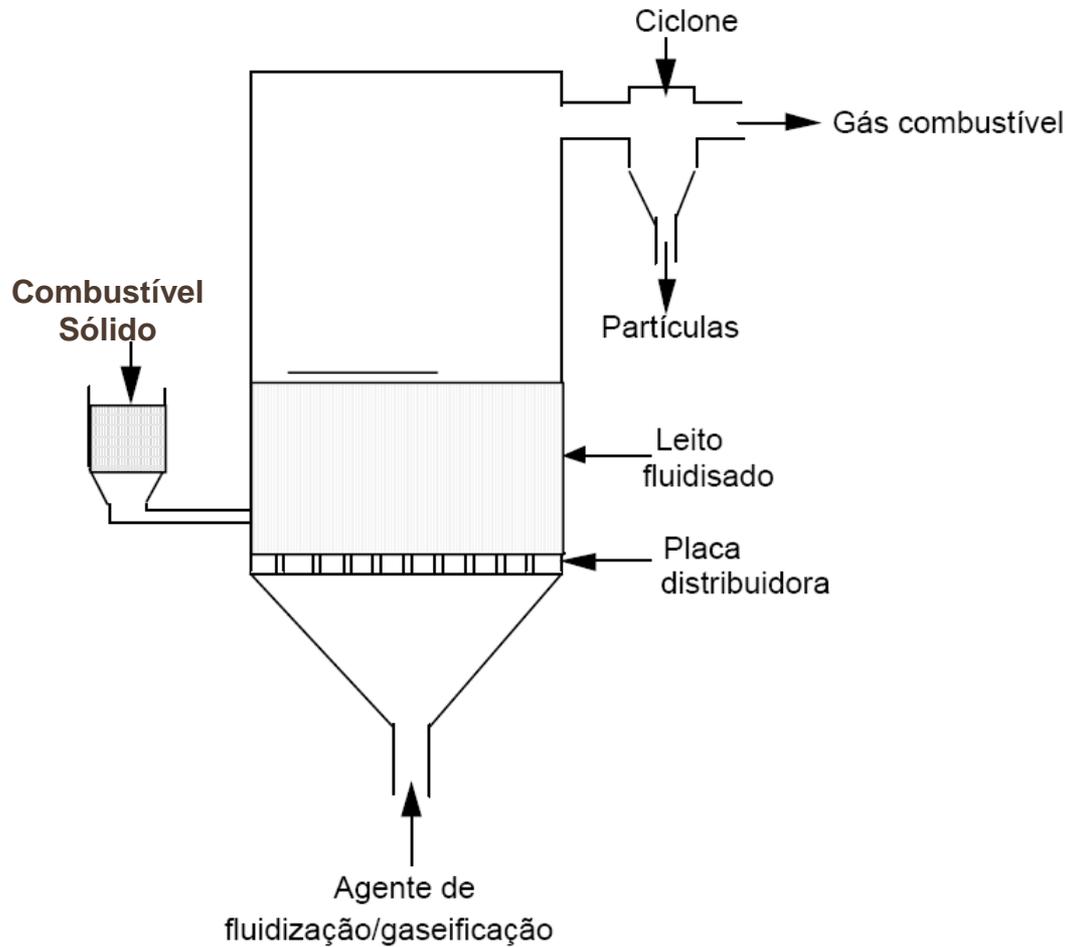
➤ Leito Fluidizado

➤ No leito fluidizado borbulhante, o leito inerte (silica, areia, dolomite, alumina e olivina) é retido no corpo do leito, o qual se expande borbulhando devido ao fluxo do gás de fluidização dentro do leito. A velocidade terminal da partícula no fluxo é mais elevada do que a velocidade linear do fluxo do gás e logo a partícula é mantida no reactor.

➤ No leito fluidizado circulante, o fluxo do gás é aumentado até à velocidade terminal da partícula ser ultrapassada e ser transferida para fora do leito e capturada por um ciclone, voltando novamente para o leito. Como o processo de oxidação e de pirólise não estão separados, a temperatura de saída dos gases é, normalmente de 700°C – 800 °C. Devido às reacções de cracking, a produção de alcatrões é menor e são principalmente alcatrões secundários e terciários. No entanto, a tolerância a elevadas percentagens de humidade na matéria prima usada é limitada. O esquema deste sistema é também muito mais complexo, necessitado de sistemas de injeção do gás oxidante na base do reactor.

Gasificação

➤ Leito Fluidizado



Leito Fluidizado

➤ Vantagens

- ❖ O leito apresenta uma temperatura uniforme em todos os pontos. Devido ao movimento dos sólidos, o calor é transportado praticamente a todos os pontos, originando a estabilização da temperatura. Qualquer libertação local de energia é rapidamente dissipada devido ao movimento das partículas,
- ❖ Não existem zonas de reacção distintas, a secagem, pirólise e gasificação ocorrem simultaneamente em todo o leito do reactor
- ❖ Superfícies de permuta de calor são facilmente inseridas no leito
- ❖ O coeficiente de transferência de calor é bastante elevado – Quantidades apreciáveis de calor podem ser permutadas através de pequenas áreas de transferência.

Leito Fluidizado

➤ Vantagens

- ❖ Flexibilidade no que diz respeito ao tipo de combustível, permitindo uma gama muito mais variada de matéria prima a gasificar
- ❖ Evita-se a formação de escórias e cinzas - temperatura de reacção relativamente baixa (800-900°C), portanto inferior à temperatura da maior parte dos tipos de cinzas existentes nos combustíveis sólidos.
- ❖ Os sólidos podem ser facilmente inseridos ou retirados do sistema.
- ❖ Facilidade de controlo de temperatura de operação
- ❖ Menor emissão de produtos poluentes
- ❖ Elevada capacidade volumétrica

Leito Fluidizado

➤ Desvantagens

- ❖ O gás produzido arrasta consigo partículas, quer sob a forma de carvão incompletamente transformado, quer sob a forma de cinzas e material inerte do leito.
- ❖ O gás poderá ainda conter alguns alcatrões e óleos, dependendo da temperatura do leito. Isto implica a necessidade de introduzir no sistema, equipamentos de limpeza de gás. A selecção deste tipo de equipamento está dependente da utilização final do gás, a qual definirá a concentração de partículas e alcatrões que podem ser toleradas.

Parâmetros de operação

➤ Temperatura

❖ A temperatura de gasificação afecta a quantidade de alcatrões formados e a sua composição.

➤ Razão de equivalência (ER)

❖ É razão entre o O_2 presente no ar fornecido ao sistema e o necessário para que a combustão completa ocorra. Normalmente valores mais elevados resultam em concentrações de H_2 , CO mais baixas e maiores percentagens de CO_2 , diminuindo o seu poder calorífico.

Parâmetros de operação

➤ Razão de vapor (SR)

❖ A presença de vapor permite a ocorrência do steam reforming dos hidrocarbonetos aumentando a presença de hidrogénio. Por outro lado a gasificação utilizando apenas vapor de água é uma reacção endotérmica sendo necessário fornecer mais energia ao sistema.

➤ Posição de alimentação

➤ Tamanho do leito

❖ Maiores quantidades de leito (mais denso) implica tempos de residencia mais elevados para os produtos gasosos.

➤ Composição do leito

Gasificação

➤ IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle)

❖ O conceito IGCC, não é mais do que uma instalação de ciclo combinado, para a produção de electricidade e de hidrogénio, que integra o processo de gasificação. Não existem, actualmente instalações comerciais que reúnam a produção de electricidade e de hidrogénio. No entanto, já foram simuladas utilizando modelos matemáticos para estimar a performance técnica e económica destas instalações.

□ Gasificação

○ O equipamento principal é o gasificador, o qual pode ser alimentado por biomassa ou por carvão, que se encontra ligado a um ciclo combinado incorporando uma turbina a gás e uma turbina a vapor. O gás é produzido no gasificador por reacção da biomassa ou carvão com misturas de vapor e oxigénio, obrigando à sua limpeza antes de ser enviado à turbina.

Eficiência do processo de gasificação

- É necessário o fornecimento de energia ao sistema (processo endotérmico)
- A energia pode provir da utilização de O_2 /ar mas tem a desvantagem de aumentar o teor de CO_2 e diminuir o poder calorífico do gás produzido.
- O uso de vapor de água favorece a produção de H_2

Parâmetros de avaliação da eficiência

- ❖ Composição do gás obtido
- ❖ Rendimento do gás
- ❖ Poder calorífico superior do gás
- ❖ Conversão energética do processo