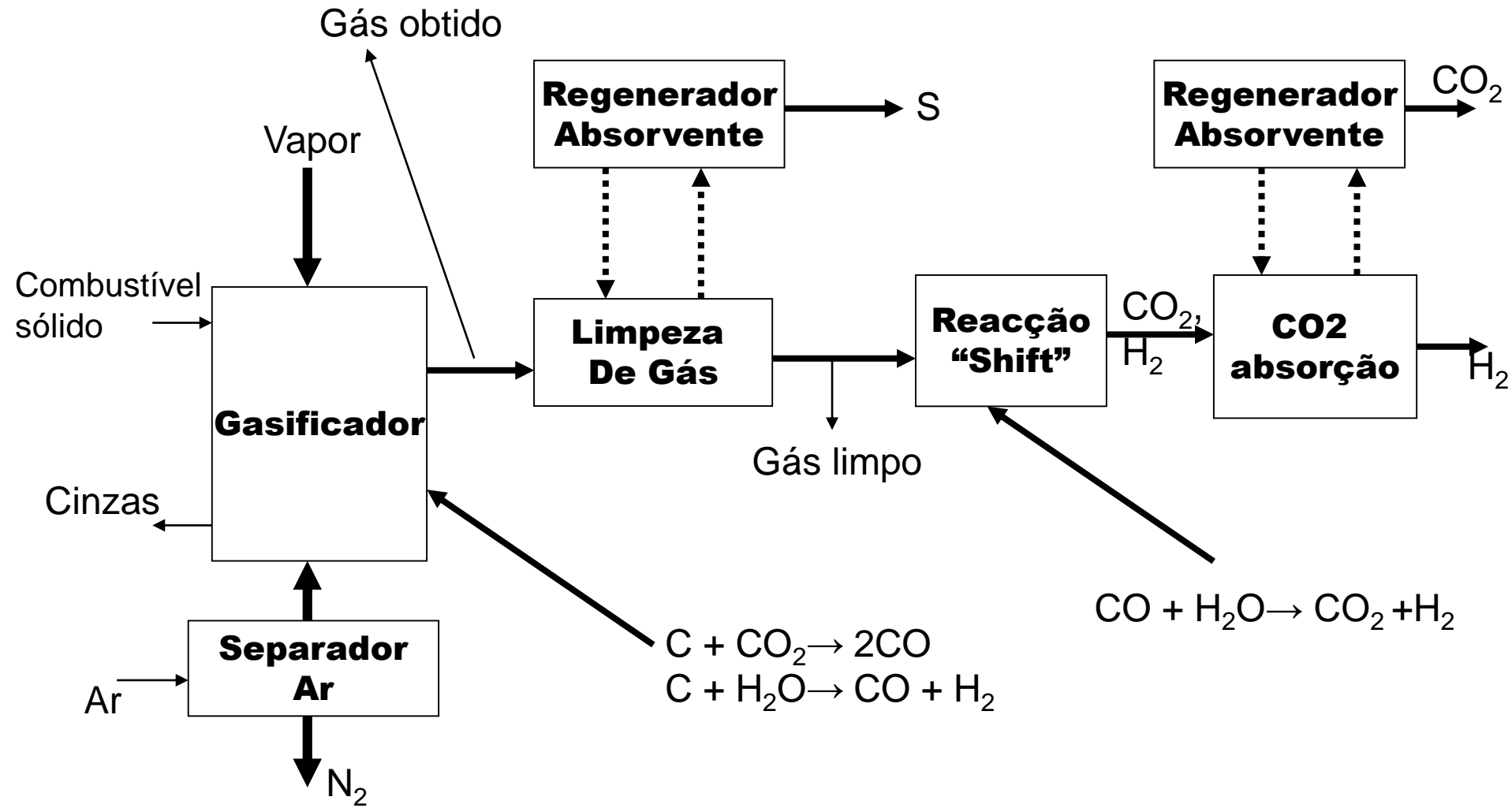


O Hidrogénio como vector energético

(4º ANO, 2º SEMESTRE)
2019/2020

Gasificação (Produção do H2)



Métodos de limpeza do gás de síntese

- Uso de ciclones ou filtros para remoção de partículas
- Filtros de sacos para remoção de partículas até $0,1 \mu\text{m}$
- Remoção de alcatrões em torres de lavagens
- Remoção de HCL por lavagem com NaOH ou reacção no filtro de sacos
- Remoção de NH_3/HCN por lavagem com ácido sulfúrico
- Remoção de $\text{H}_2\text{S}/\text{COS}$ por adsorção química por óxido de zinco
- Remoção de S por sistema de desulfuração contendo calcário

Gasificação (Limpeza do gás)

TECNOLOGIAS PARA LIMPEZA DO GÁS

COMPONENTES

**Partículas Sólidas
(poeiras)**

Alcatrões

Componentes N

Etc.

Ciclone

Filtro de mangas

Filtro Electrostático

Scrubber de água

Catalisador

Etc.

Existem várias tecnologias para limpeza de gases disponíveis. Apenas algumas destas permitem o provisionamento de um gás limpo; muitas destas tecnologias são utilizadas em modo integrado. O processo tecnológico está parcialmente bem desenvolvido.

Gasificação (Limpeza do gás)

Low temperature (< 200 °C)	Pollutant	High temperature (> 400 °C)
bag filter, wet scrubber, electrostatic precipitator (ESP)	Particles	Cyclone, granular-medium filter, ceramic filter, metal filter
<i>Physically:</i> wet scrubber, wet ESP, cyclone, adsorption/bag filter	Tar	<i>Thermally/catalytically:</i> Steam cracking with metal and non-metal catalysts
removal as solid particles or in liquid solution	Alkali-compounds	removal as solid particles < 600 °C
wet scrubber	NH ₃	catalytic transformation to N ₂
wet scrubber, chemical adsorption (ZnO)	H ₂ S, COS, R-SH	under development
wet scrubber	HCl	under development

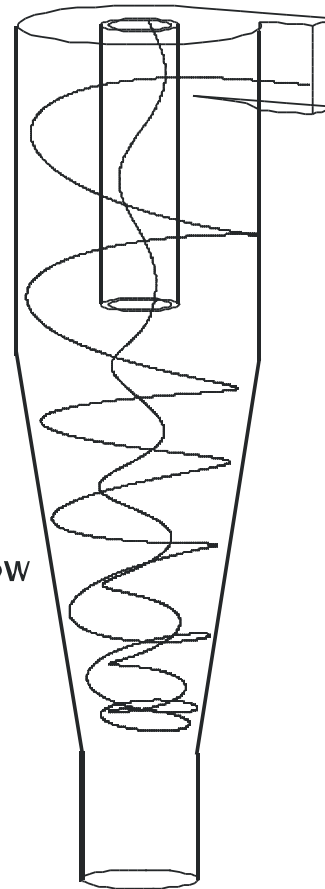
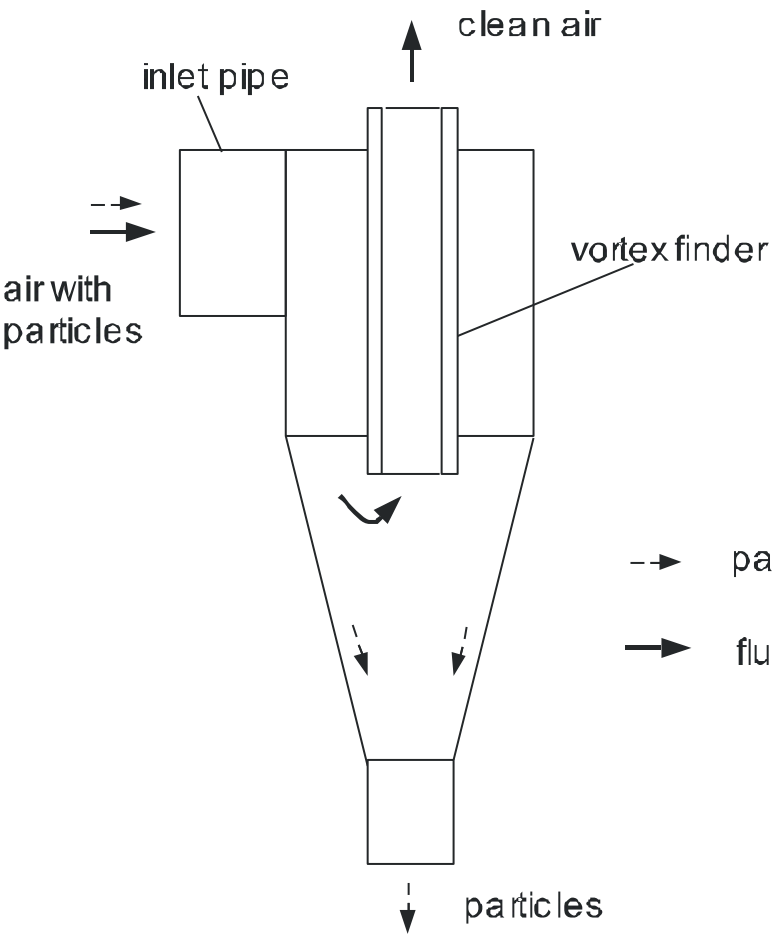
Gasificação (Limpeza do gás)

➤ Remoção de poeiras

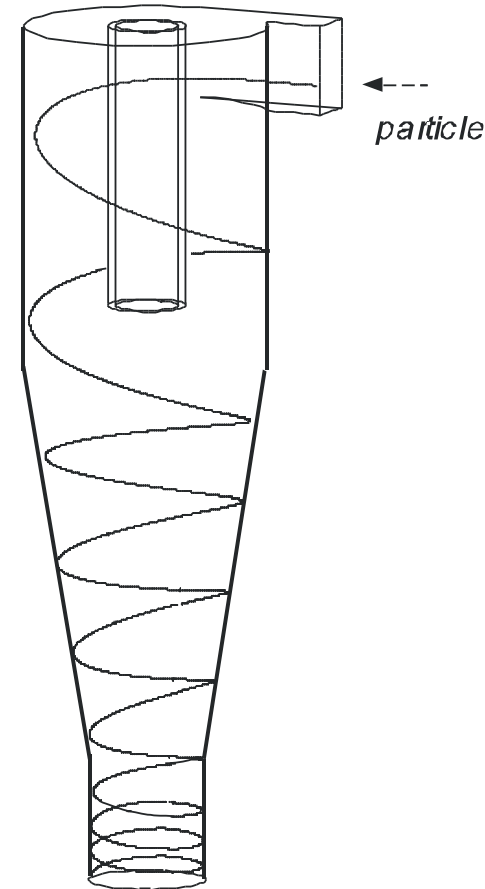
➤ Ciclone – os ciclones são despoeiradores centrífugos, caracterizados por baixos custos de investimento e operação, e que são facilmente adaptáveis a condições operatórias extremas (elevada carga de partículas no gás, temperatura e pressões elevadas). A principal limitação deste tipo de equipamento são as eficiências da captura relativamente baixas especialmente para partículas de diâmetro inferior a $\sim 5\mu\text{m}$. A eficiência é influenciada pelas condições de operação, propriedades físicas dos materiais sólidos e geometria do ciclone. Por exemplo, um aumento na velocidade de entrada do gás a tratar e no diâmetro e densidade das partículas aumentam a eficiência.

➤ Filtros de sacos para remover partículas até $0,1\ \mu\text{m}$ – As partículas são normalmente capturadas na superfície interna do filtro. Os filtros de sacos são, normalmente, descartáveis, mas alguns podem ser limpos por exemplo com ar comprimido. Os filtros de sacos são filtros de superfície.

Gasificação (Limpeza do gás)



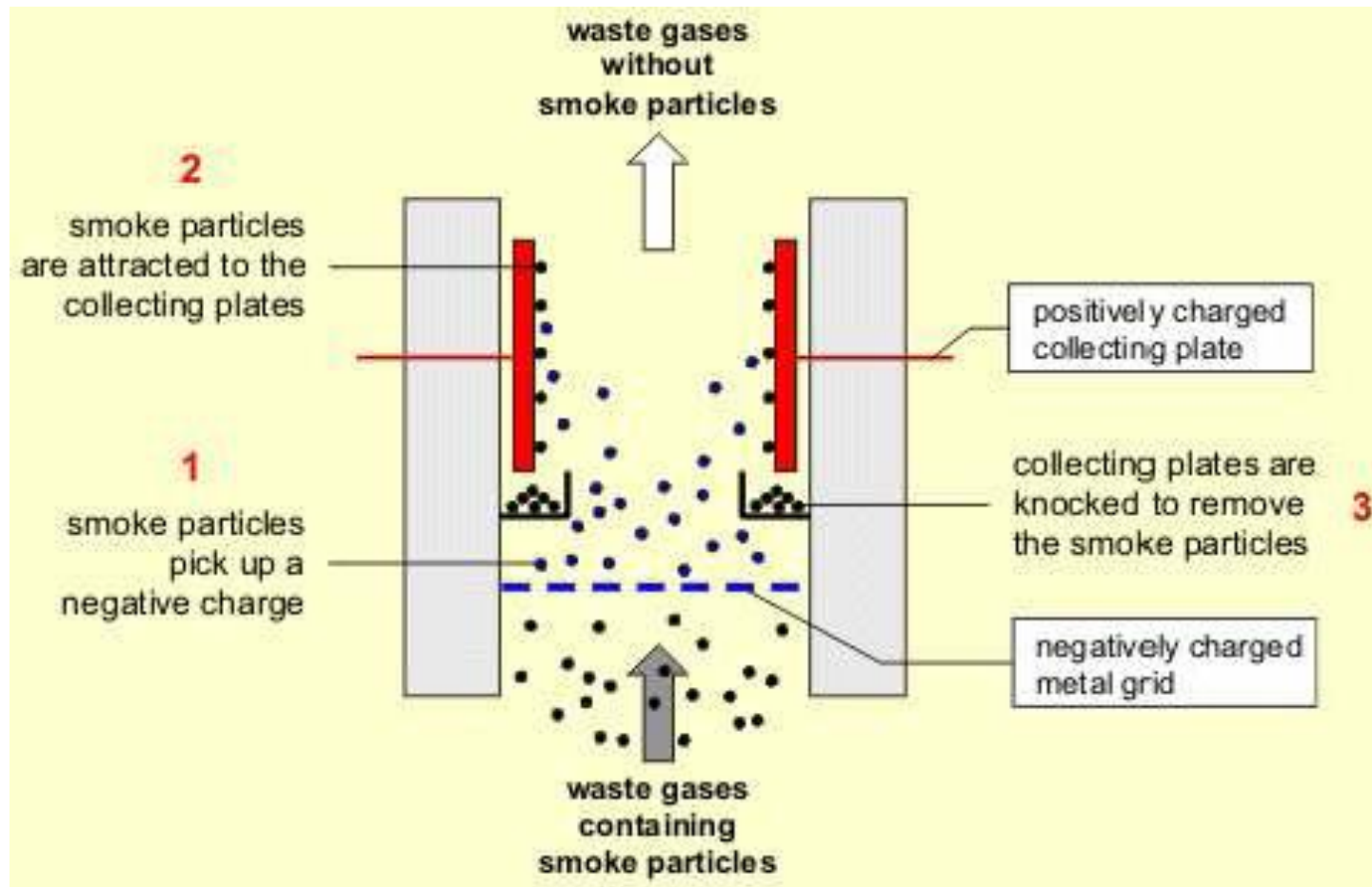
(a) *particle of small diameter*



(b) *particle of large diameter*

Gasificação (Limpeza do gás)

Precipitador electrostático (EPS)



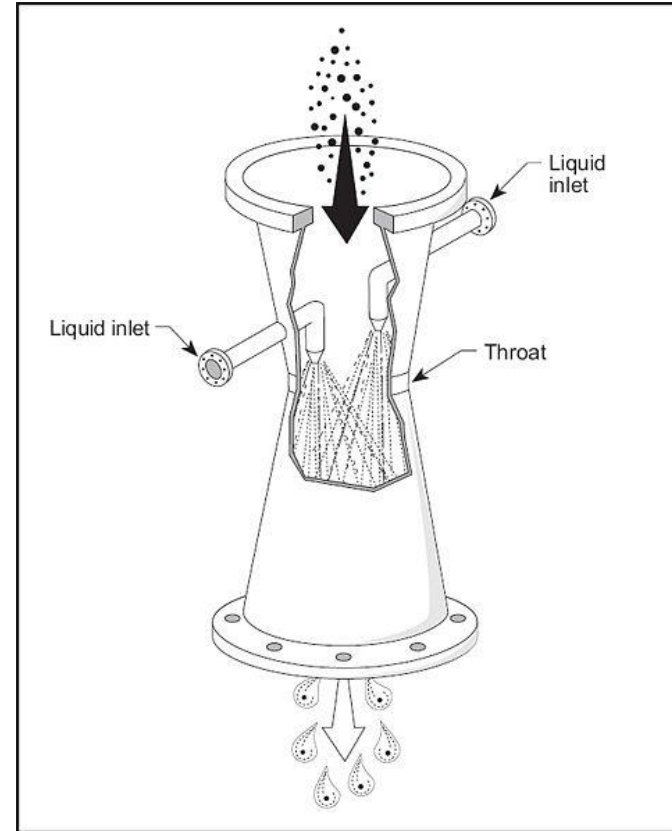
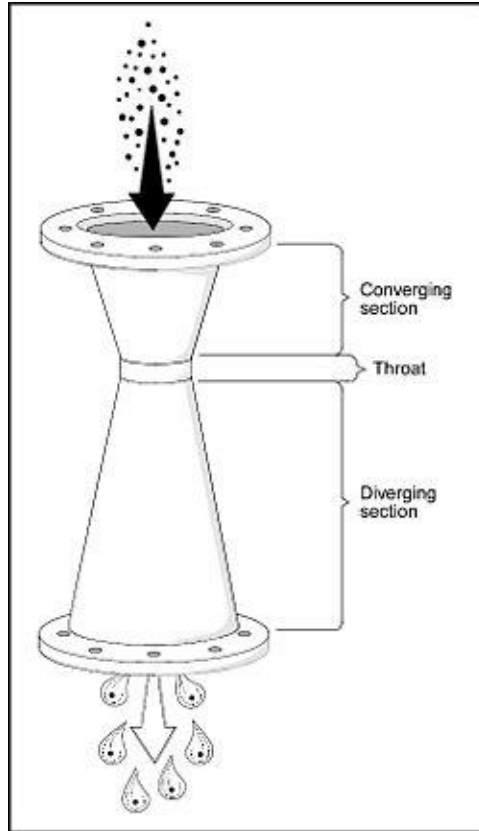
Gasificação (Limpeza do gás)

➤ Remoção de poeiras

Wet scrubber – A corrente gasosa a tratar entra em contacto com um líquido que remove os compostos poluentes. O projecto dos wet scrubbers depende das condições do processo e da natureza dos poluentes envolvidos. O principal a ter em conta é as características do gás e as propriedades das partículas. Os scrubbers podem ser projectados de modo a removerem partículas e/ou gases poluentes. As partículas são capturadas no líquido e os gases poluentes são dissolvidos ou absorvidos no líquido.

Gasificação (Limpeza do gás)

Venturi scrubber



Alcatrões

- Compreendem uma vasta gama de hidrocarbonetos, normalmente consistem em compostos aromáticos contendo vários anéis.



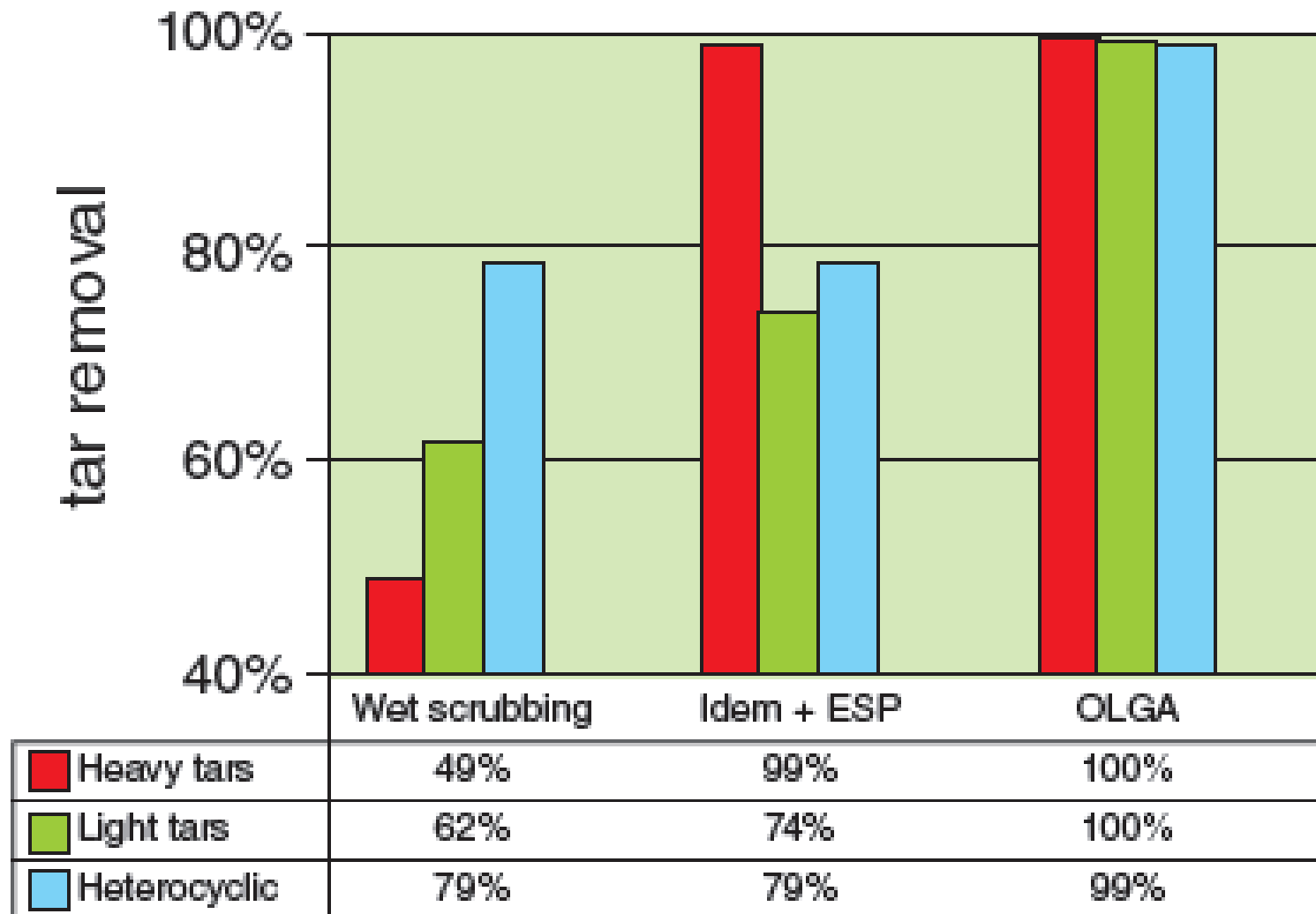
- Alcatrões (“tars”) são espécies químicas gasosa à temperatura de trabalho, mas que podem ser líquidas ou sólidas à temperatura ambiente
- Os valores de emissões reportados na literatura dependem do método de recolha e de determinação
- Aparecem na corrente gasosa em maiores percentagens quando são utilizadas temperaturas mais baixas

Métodos de remoção de alcatrões

- Os Wet Scrubbers arrefecem o gás de síntese e removem os alcatrões por condensação. Na maioria dos sistemas os alcatrões e as partículas mais finas são removidas simultaneamente. Assim, o gás produzido é arrefecido e uma corrente com partículas finas, alcatrões e água é recolhida. Alguns sistemas utilizam um filtro quente e seco para remoção das partículas mais finas. Este sistema tem a desvantagem de ser necessário eliminar/tratar a corrente água/alcatrões formada, uma vez que é altamente poluente, principalmente se contém “fenois”. Este tratamento pode ser extremamente caro inviabilizando economicamente o sistema.
- OLGA – Sistema inovador focado no comportamento dos alcatrões em vez da sua percentagem.

- A remoção de alcatrões a partir deste método é baseado em múltiplos passos utilizando vários scrubbers nos quais o gás é limpo por um líquido específico.
- Na primeira fase o gás é arrefecido suavemente pelo líquido do scrubber. As partículas mais pesadas de alcatrões condensam e são recolhidas, posteriormente são separadas do líquido e podem ser recicladas entrando novamente no gasificador.
- Na segunda fase, os alcatrões gasosos mais leves são absorvidos pelo líquido do scrubber. O líquido do scrubber é saturado por estes alcatrões leves na coluna de absorção. Este líquido é posteriormente regenerado através de ar quente ou vapor. Todos os alcatrões podem ser reciclados entrando novamente no gasificador onde são destruídos contribuindo para a eficiência energética do processo.

Comparação



Métodos catalíticos de remoção de alcatrões

- Os principais catalisadores considerados nos processos de gasificação pertencem às seguintes categorias:
 - Catalisadores minerais como a dolomite ou a olivina
 - Outros catalisadores minerais
 - Catalisadores à base de níquel
 - Catalisadores contendo outros metais nobres
- Além do tipo de catalisador a utilizar é importante o local onde este é utilizado. Embora o catalisador possa ser adicionado ao material do leito, estará sujeito a condições mais adversas, que podem acelerar a sua desactivação por deposição do carbonizado
- A separação do catalisador do material do leito pode não ser possível. Assim este processo só aconselhável quando são usados catalisadores minerais de baixo custo.

Métodos catalíticos de remoção de alcatrões

- A Dolomite permite destruir os alcatrões e ainda reduzir parcialmente a concentração de compostos de enxofre como o H_2S . No entanto, apresenta uma grande fragilidade, sofrendo facilmente erosão, com a consequente libertação de partículas finas que são arrastadas.
- A olivina tem efeito catalítico moderado, mas apresenta maior resistência mecânica.
- Os catalisadores contendo Níquel têm um efeito significativo na redução de alcatrões e aumentam a produção de gás de síntese.
- O uso de catalisadores utilizados no “reforming” dos hidrocarbonetos leves permite reduzir o seu teor enquanto que o uso de catalisadores para o cracking de hidrocarbonetos pesados permite também reduzir a presença de alcatrões. O Ni pode ser envenenado pela presença do S, mas permite uma conversão elevada do NH_3 .

Técnicas de separação

- Pressure swing adsorption (PSA)
- Sistemas de membranas
- Processo de separação criogénico

Pressure swing adsorption (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.
- O impulsionador da separação é a diferença de pressão parcial da impureza no gás de alimentação e no de saída. A razão entre estas pressões devem ser no mínimo de 4:1.

Pressure swing adsorption (PSA)

- Duas das vantagens deste processo são: a sua habilidade de remoção de impurezas presentes em qualquer quantidade (ppm) e produção de hidrogénio com uma pureza muito elevada. Normalmente o hidrogénio provenientes destas unidades de tratamento apresentam uma pureza que pode ir de 99 a 99.999 % (v/v). Podem remover CO e CO₂ presentes em valores muito baixos (0,1-10 ppmv). O impacto da pureza do hidrogénio neste sistema é pequeno, sendo por isso, principalmente utilizado para produzir hidrogénio de elevada pureza. O processo é cíclico envolvendo vários adsorventes.
- Uma das principais aplicações do PSA é a remoção do CO₂ no último passo de síntese de H₂ à escala industrial, nas refinarias e na produção de amónia (NH₃).

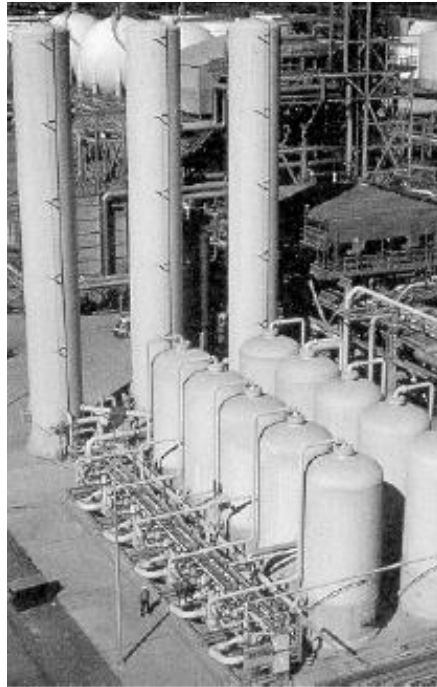
Técnicas de separação

Pressure swing absorption (PSA) – Adsorção relativa

Non-Adsorbed	Light	Intermediate	Heavy
H ₂	O ₂	CO	C ₃ H ₆
He	N ₂	CH ₄	C ₄ H ₁₀
	Ar	C ₂ H ₆	C ₅ ⁺
		CO ₂	H ₂ S
		C ₃ H ₈	NH ₃
		C ₂ H ₄	BTX
			H ₂ O

Técnicas de separação

As unidades comerciais utilizam entre 4 a 12 adsorventes. O número de adsorventes depende da recuperação e pureza de hidrogénio pretendida e/ou da capacidade necessária. Os adsorventes têm de ser escolhidos para cada aplicação e a sua correcta selecção é crítica que para a “performance” da unidade quer para o tempo de vida do adsorvente.



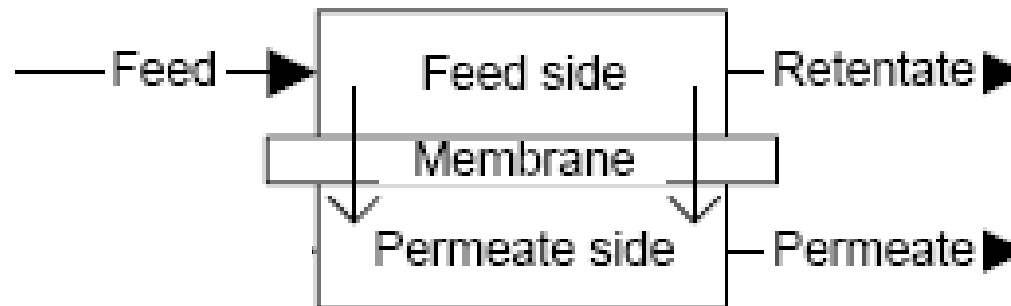
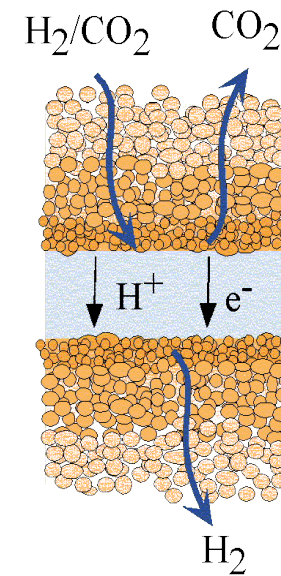
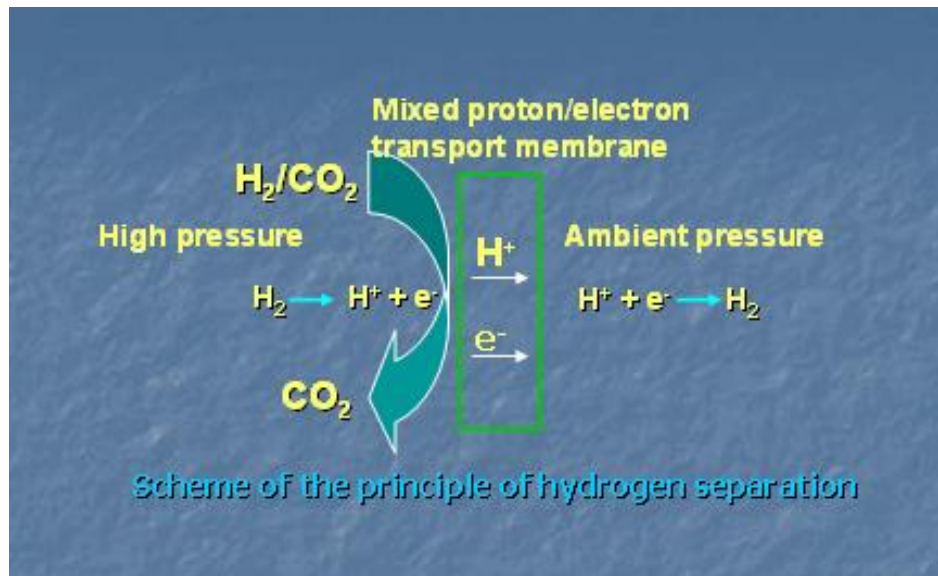
Sistemas de membranas

- A membrana é uma barreira que permite o transporte de massa selectivo entre duas fases. É selectivo porque alguns dos componentes conseguem passar mais facilmente através dela do que outros. Isto torna as membranas adequadas para a separação de misturas de compostos.
- Podem ser de vários materiais como: carvão, cerâmica, metal ou polímero (orgânico).
 - ❖ Para temperaturas até 100 °C – membranas poliméricas
 - ❖ Para temperaturas entre 200 °C (ou 300 °C) e 600 °C – metálicas ou cerâmica micro porosa
 - ❖ Para temperaturas entre 500 °C ou 600 °C e 900 °C – carbono poroso e cerâmica micro porosa
- A aplicação de membranas aos sistemas de produção de hidrogénio é um processo recente, mas com um rápido desenvolvimento a nível comercial.

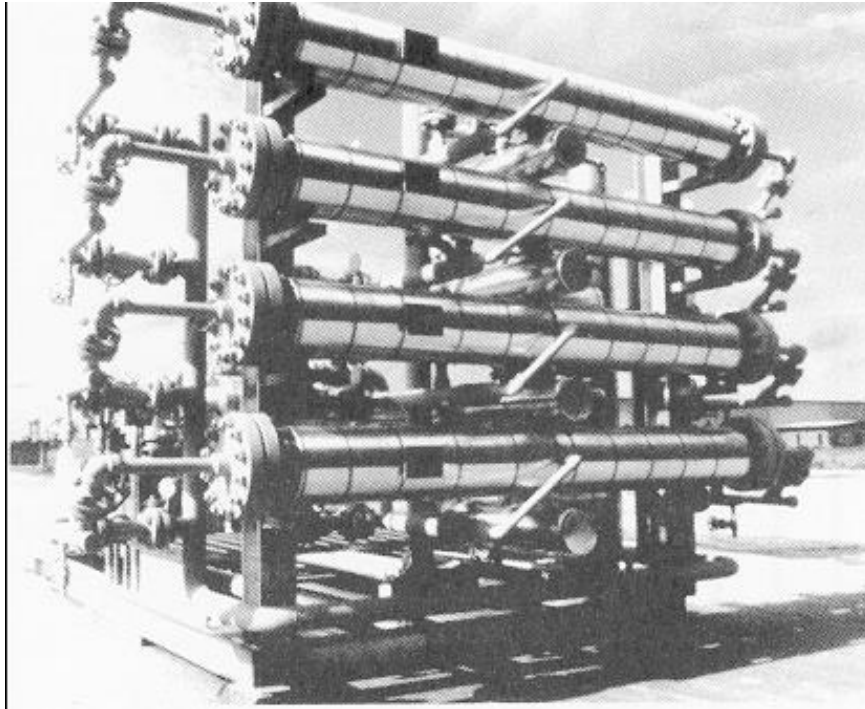
Sistemas de membranas

- O grau de pureza pretendido influencia significativamente a taxa de recuperação. O aumento da pureza de 98% para 95% pode diminuir a taxa de recuperação em 25%.
- O processo é baseado na diferença entre a permeabilidade ao hidrogénio e das impurezas. Esta permeabilidade envolve dois passos sequenciais: Os compostos da fase gasosa são inicialmente dissolvidos na membrana e depois passam através dela. Diferentes compostos apresentam diferentes solubilidades e taxas de permeabilidade. A solubilidade depende da composição química da membrana e a permeabilidade, da sua estrutura. Cada membrana apresenta gamas de operação próprias, em termos de temperatura e composição do gás. As propriedades do gás a separar são o ponto de partida para a selecção da membrana a utilizar.

Sistemas de membranas



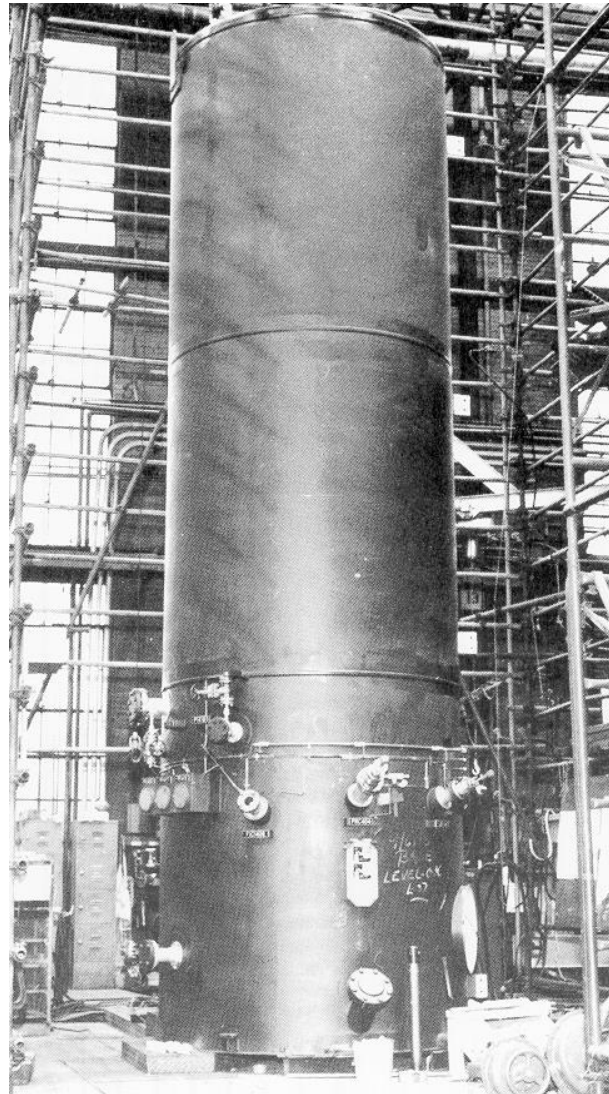
Sistemas de membranas



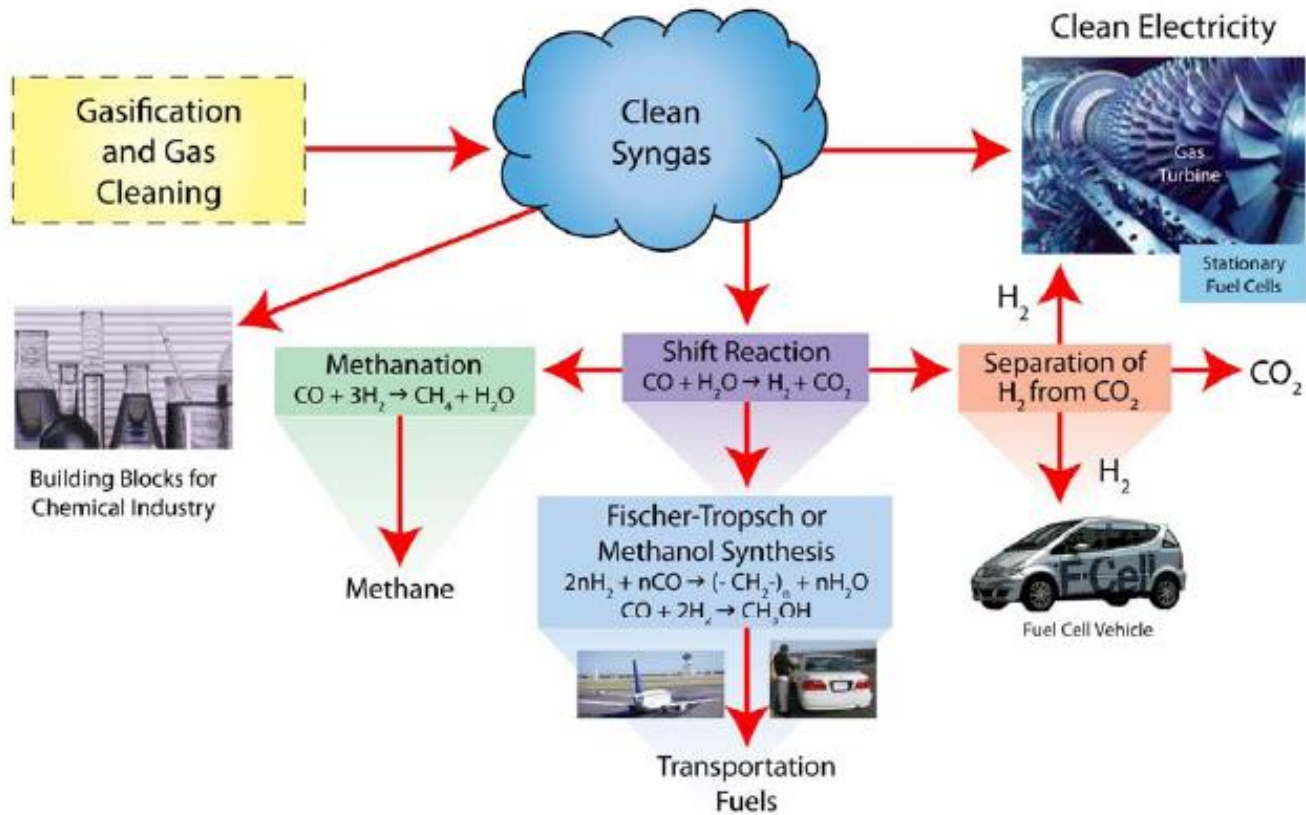
Processo de separação criogénico

- Este processo ocorre a baixas temperaturas utilizando as diferentes temperaturas de ebulição (volatilidades relativas) dos compostos presentes no gás como modo de separação. O Hidrogénio tem uma volatilidade relativa muito alta comparado com os hidrocarbonetos. A versão mais simplificada do processo criogénico é a condensação parcial. A condensação parcial funciona através da condensação de impurezas por arrefecimento da corrente da alimentação num condensador.
- Este processo é normalmente aplicado à separação do hidrogénio de correntes de hidrogénio/hidrocarbonetos
- É possível obter uma recuperação de hidrogénio de cerca de 92 a 97% com uma pureza superior a 95%. O aumento da pureza não influencia de um modo tão significativo a taxa de recuperação de hidrogénio.

Processo de separação criogénico



Gasificação de carvão



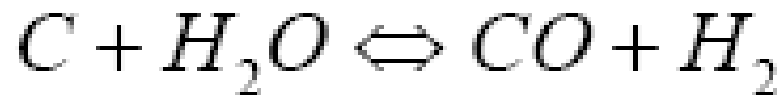
Gasificação de carvão

A gasificação de carvão é a técnica mais antiga de produção de hidrogénio e ainda é utilizada em algumas partes do mundo. Era usada para a produção do gás de cidade que abastecia as cidades europeias e outras.

O carvão é aquecido até passar para o estado gasoso, sendo, depois, misturado com vapor de água na presença de um catalisador para produzir uma mistura de hidrogénio (cerca de 60%), monóxido de carbono, dióxido de carbono e óxidos de enxofre e azoto. Este gás de síntese será sujeito a um steam reforming para a extracção do Hidrogénio, ou simplesmente queimado para a produção de electricidade. A investigação nesta área tem se centrado nas emissões de óxidos de enxofre e azoto e de dióxido de carbono.

Gasificação de carvão

O hidrogénio pode ser produzido a partir do carvão através de diversos processos de gasificação (ex. Leito fluidizado, Leito fixo ou leito em suspensão). Consiste na decomposição térmica deste num combustível gasoso, formando-se ar, oxigénio, hidrogénio, vapor de água, ou uma misturas destes gases. De uma forma simplista a reacção que traduz a gasificação pode ser expressa por



Como a reacção é endotérmica é necessário fornecer energia ao sistema. O CO é posteriormente convertido em CO₂ e H₂ através da reacção WGS

Gasificação de carvão

O carvão é inicialmente gasificado com oxigénio e vapor de água para produzir um gás de síntese constituído principalmente por CO e H₂, contendo também algum CO₂, enxofre, partículas, e elementos vestígias. O oxigénio é adicionado numa quantidade inferior à estequiométrica de modo a que a combustão completa não ocorra. Este processo é altamente exotérmico, sendo a temperatura controlada pela adição de vapor. O aumento da temperatura no gasificador inicia a desvolatilização e a quebra das ligações químicas mais fracas formando-se alcatrões, óleos, fenóis e hidrocarbonetos gasosos. Estes produtos, reagem, posteriormente, formando-se H₂, CO, e CO₂. O carbono que se mantém após a desvolatilização é gasificado através de reacções com O₂, vapor, e CO₂ para formar quantidades adicionais de H₂ e CO.

Principais reacções de gasificação de carvão

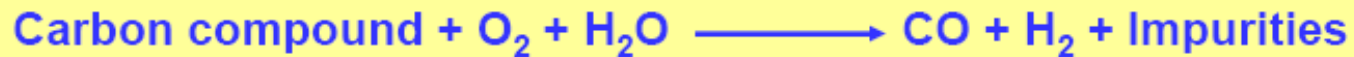
Os compostos de carvão presentes em baixa percentagem ou vestigiais são igualmente transformados no reactor de gasificação. Nas condições redutoras da gasificação a maioria do enxofre presente no carvão é convertido em ácido sulfídrico (H_2S), mas cerca de 3 a 10% é também convertido em sulfureto de carbonilo (COS). O azoto presente é convertido, normalmente em azoto gasoso (N_2), em alguma amónia (NH_3) e também são formadas pequenas percentagens de cianeto de hidrogénio (HCN). A maior parte do cloro existente no carvão é convertido em ácido clorídrico gasoso.

Os elementos vestigiais como o mercúrio e o arsénico são libertados durante a gasificação, acumuladas nas diferentes cinzas e libertados nas emissões gasosas.

As cinzas produzidas que são depositadas na base do reactor podem ser comercializadas, as arrastadas na corrente gasosa, que dependem do tipo de gasificador e das condições experimentais são removidas utilizando equipamentos específicos. Normalmente são recirculadas para o reactor para ser obtida uma conversão de carbono elevada.

Principais reacções de gasificação de carvão

Step 1: Syngas production from gasification or SMR



Step 2: "Shifting" or water-gas reaction



Step 3: H₂ and CO₂ separation

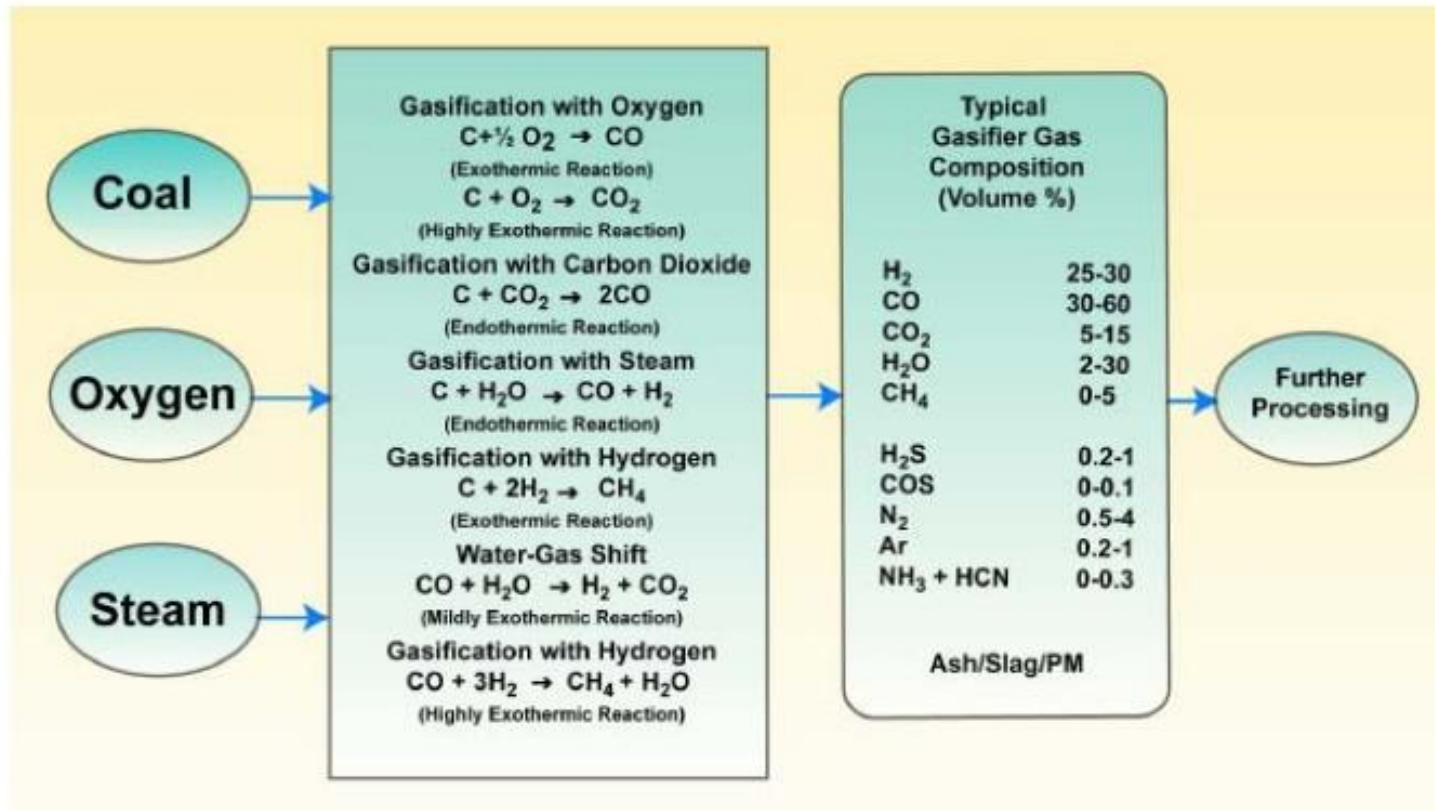
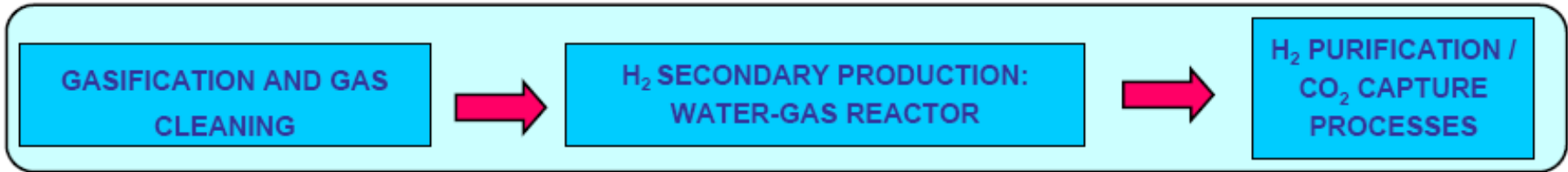
H₂

&

CO₂

- Fly ash
- Char
- Cl⁻
- CN⁻
- SH₂
- COS
- CO₂
- N₂
-

Principais reacções de gasificação de carvão



Gasificação de carvão

➤ Aplicações do Gás de Síntese:

- ❖ Produção directa de hidrogénio – O hidrogénio pode ser produzido directamente do gás de síntese formado durante a gasificação de carvão e purificado numa instalação central e subsequentemente transportado para o utilizador final
- ❖ Conversão do gás de síntese num líquido rico em hidrogénio (líquidos FT) para ser utilizado como líquido para transportes
- ❖ Conversão do gás de síntese num líquido rico em hidrogénio que é depois submetido a um reforming para a produção de hidrogénio para ser utilizado em células de combustível.
- ❖ Conversão catalítica do gás de síntese em gás natural sintético que é depois convertido em hidrogénio por reforming numa instalação de pequena escala perto da aplicação final.

Gasificação de carvão

➤ *Vantagens:*

- ❖ Representa uma oportunidade de utilizar uma fonte de energia acessível (o carvão) para suportar a transição para uma economia de hidrogénio. Presentemente as reservas de carvão, em alguns países são suficientes para produzir todo o hidrogénio necessário para as próximas décadas.
- ❖ O carvão é uma fonte relativamente barata, o que a torna atractiva como fonte de produção de hidrogénio comparada com o gás natural.
- ❖ Com melhoramentos nas tecnologias de gasificação e de captura e sequestração de CO₂, a produção de H₂ a partir do carvão pode se tornar um caminho, economicamente viável para o estabelecimento da economia do hidrogénio.
- ❖ A produção de hidrogénio a partir do carvão também tem benefícios ambientais quando integrada com tecnologias avançadas de gasificação de carvão, produção de electricidade e sequestração de CO₂. A integração destas tecnologias facilita a captura de múltiplos poluentes como os óxidos de enxofre e de azoto, mercúrio e partículas, assim como, gases de estufa como o CO₂. Quando o hidrogénio é utilizado em células de combustível em veículos as emissões do sector dos transportes podem ser eliminadas.

Gasificação de carvão

➤ *Desvantagens:*

- ❖ As emissões de CO₂ são mais elevadas do que em qualquer outro processo de produção de hidrogénio. Teriam de ser contabilizadas as emissões de CO₂ durante a extracção, transporte e utilização.
- ❖ O aumento da procura do carvão levaria a um aumento do seu custo o que poderia ter um impacto negativo na produção de electricidade.
- ❖ Seriam necessárias significativas alterações a nível de infraestruturas para melhorar a extracção do carvão, o seu processamento e transporte.
- ❖ As tecnologias de captura e sequestração de CO₂ são ainda relativamente novas.

Gasificação de Biomassa

Historial

A madeira foi durante muito tempo, a principal fonte de energia usada pela humanidade para satisfazer as suas necessidades energéticas. Após a larga utilização do carvão (sec.19) e principalmente do petróleo (sec.20) tal prática foi quase abandonada. Com os problemas futuros relativos ao fornecimento de petróleo e gás natural, renasceu o interesse na utilização do carvão e biomassa para produção de energia, a qual tem sido limitada em larga escala por problemas relacionados com a sua distribuição, combustão e emissão de poluentes (no caso do carvão).

Biomassa

Tipos de biomassa:

- Biomassa florestal (madeira, produtos e resíduos florestais e resíduos provenientes da indústria de transformação da madeira)
- Biomassa da agricultura (casca de arroz, de amêndoa, bagaço de azeitona, palha, etc)
- Biomassa aquática (algas marinhas)

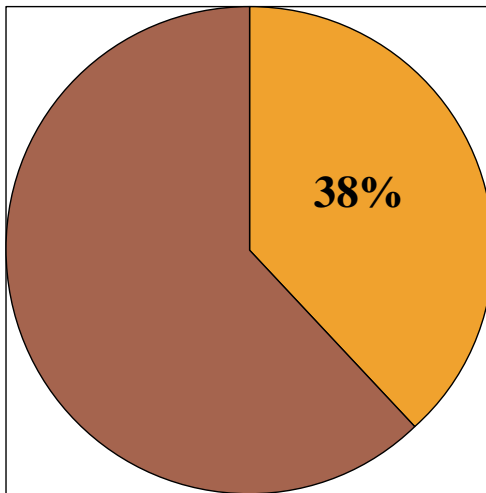
Há também quem considere os resíduos sólidos urbanos como fazendo parte da biomassa, devido à elevada quantidade de matéria orgânica que contêm.

Biomassa em Portugal

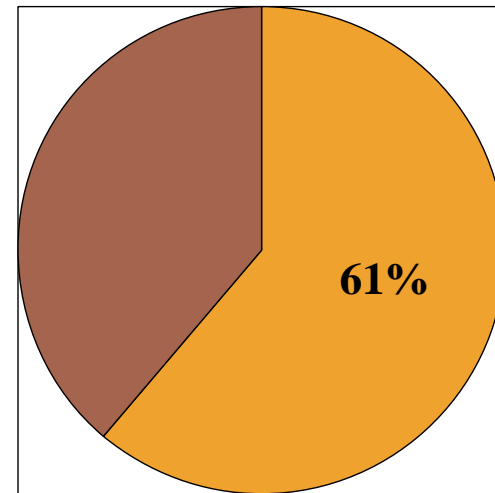
- A biomassa é a principal fonte de energia primária nacional. Dados recentes demonstram que a capacidade da biomassa em Portugal em termos de potência eléctrica é de cerca de 821 MW e de energia eléctrica é de 5.755.862 MW/ano.
- Em Portugal, a principal fonte de biomassa é, sem dúvida, a floresta a qual representa cerca de 38% da área total do país podendo esta área ser aumentada até 60%.

Biomassa em Portugal

Presente



Potencial



Biomassa em Portugal

Em média, no nosso país é extraído anualmente um volume de cerca de 11,5 milhões m³ de madeira, aumentado pelo actual corte de lenha numa quantidade de 680.000 m³/ano (daqui resulta um potencial adicional de resíduos florestais de aproximadamente 3,8 milhões m³/ano)

Volume (1.000 m³)	1990	1995	2000	2005	2010
Pinheiro bravo	6.937	6.460	5.168	5.911	6.654
Eucalipto	3.617	5.045	7.063	7.063	7.063
Biomassa diversa	500	500	500	500	500
Total	11.055	12.005	12.731	13.474	14.217

Gasificação de Biomassa

Sendo a biomassa uma mistura complexa de matéria orgânica fundamentalmente constituída por carbono, oxigénio e hidrogénio, forma-se a temperaturas superiores a 700°C, monóxido e dióxido de carbono, hidrogénio, metano e água devido às reacções daqueles elementos com oxigénio e vapor de água. Como o uso de oxigénio puro para a gasificação é caro, normalmente utiliza-se ar em gasificadores. Devido ao azoto introduzido com o ar, o gás produzido fica diluído resultando num gás de baixo poder calorífico, com valores típicos entre **4 e 6 MJ/Nm³**, comparado com os **36 MJ/Nm³** do gás natural. A gasificação com oxigénio produz um gás com um poder calorífico na gama **10-15 MJ/Nm³**, enquanto que com vapor também se obtém um gás de médio poder calorífico com valores típicos de **13-20 MJ/Nm³**

Gasificação de Biomassa

Principais objectivos

- Obter uma mistura gasosa com teores óptimos de CO e H₂ consoante a aplicação pretendida para o gás produzido.
- Aumentar o poder calorífico superior do gás, diminuindo os teores de CO₂ e N₂, sempre que possível.
- Aumentar o rendimento do gás, diminuindo o teor dos carbonizados.
- Aumentar a conversão energética do processo.
- Reduzir os teores de metano e de hidrocarbonetos mais pesados.
- Reduzir os teores de alcatrões e partículas
- Reduzir a formação de espécies poluentes como NH₃, H₂S, HCl, etc.

Principais aplicações

- Queima em equipamentos de combustão, na produção de calor para processos de aquecimento ou secagem, ou na produção de electricidade utilizando ciclo de vapor
- Queima em turbina de gás na produção de EE
- Queima em motores de combustão interna, para a produção de energia eléctrica ou mecânica

Gasificação de Biomassa

Vantagens em relação ao Carvão

- A madeira é mais facilmente gasificável que o carvão, sob as mesmas condições operatórias
- A madeira contém menos cinza ($< 2\%$), praticamente não tem enxofre e apresenta uma boa razão H/C, cerca de 1,44
- A composição em termos de carbono, hidrogénio e oxigénio pouco varia com a origem da madeira (apresentando uma formula próxima de $\text{CH } 1,44 \text{ O } 0,66$),
- É uma fonte de energia renovável, cujos resíduos se encontram imediatamente disponíveis - valorização recursos energéticos endógenos

Gasificação de Biomassa

Vantagens em relação ao Carvão

- diversificação das fontes de energia
- diminuição da dependência em energia
- menor efeito pernicioso sobre o ambiente (S, N)
- A conversão energética da biomassa não irá aumentar o conteúdo em CO_2 da atmosfera, uma vez que o CO_2 libertado na sua combustão é equivalente ao que é absorvido da atmosfera pelo processo de fotossíntese, ao contrário do que acontece com os combustíveis fósseis.

Gasificação de Biomassa

Desvantagens em relação ao Carvão

- Apresenta-se numa forma dispersa, tem uma densidade baixa, além da sua apresentação em tamanho e forma ser variável.
 - ❖ A moagem requer algum consumo de energia, cerca de 1% a 3% do poder calorífico da biomassa, consoante o tamanho final das partículas.
- A biomassa pode apresentar quantidades importantes de água (20 a 50%) dependendo do tempo decorrido entre o corte e a utilização
 - ❖ Isto pode implicar custos adicionais relativos ao transporte, moagem e secagem da biomassa, que está dependente das condições de partida e do processo de conversão utilizado. Por exemplo, a secagem necessita de 2900 a 5400 kJ/kg de água evaporada. Este valor representa cerca de 25% do poder calorífico da madeira seca, mas pode ser fornecido por uma fonte de energia externa ao processo ou por secagem ao ar.

Consequentemente, isto conduz a um custo do kJ produzido mais elevado.

Ensaaios efectuados na UB

Gasificação em leito fluidizado de misturas de carvão e resíduos:

➤ Plásticos e carvão:

- ❖ Carvão com resíduos de PE
- ❖ Carvão com resíduos de PE e de pinho
- ❖ Carvão com resíduos de bagaço de azeitona

➤ Parâmetros estudados:

- ❖ Efeito da temperatura
- ❖ Efeito da razão ar/combustível
- ❖ Efeito da presença de catalisadores

Ensaio efectuados na UB

Valores determinados:

- Composição do gás obtido (H_2 , CO, CO_2 , CH_4 , C_nH_m e N_2)
- PCS do gás
- Rendimento do gás
- Conteúdo em alcatrões
- Produção de carbonizado
- Conversão energética

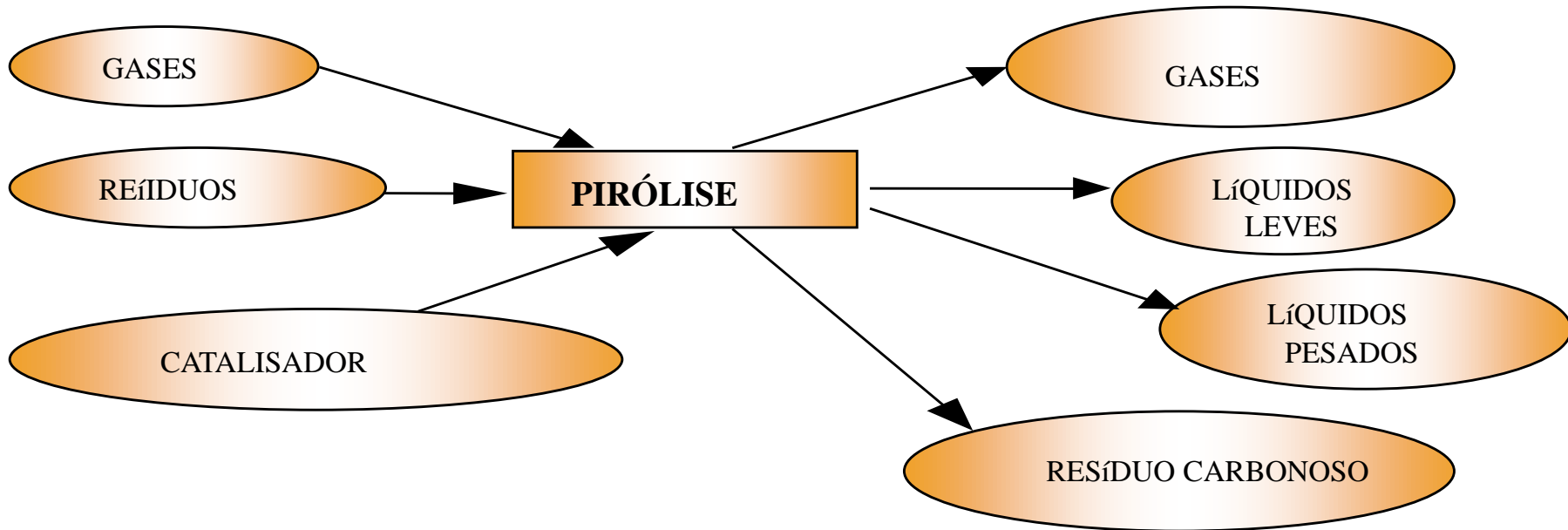
Co-gasificação de carvão com resíduos

- A gasificação de carvão é favorecida pela adição de resíduos
 - ❖ Aumento da produção do gás
 - ❖ Aumento do rendimento energético do processo
- A composição da mistura gasosa pode ser otimizada escolhendo a proporção adequada de carvão e resíduos. A presença de resíduos altera a composição do gás.
 - ❖ O uso de biomassa favorece a libertação de CO (provavelmente devido aos teores de Oxigénio deste resíduo)
 - ❖ O uso de PE favorece a produção de hidrocarbonetos e de alcatrões (provavelmente devido à natureza polimérica deste resíduo)
- A composição do gás também é afectada pelas condições experimentais: temperatura, razão de equivalencia e presença de catalisadores.

Co-gasificação de carvão com resíduos

- Aumento de temperatura
 - ❖ Favorece as reacções de cracking e reforming de hidrocarbonetos e alcatrões diminuindo a sua presença.
 - ❖ Aumenta a libertação de H_2 e CO .
- Utilização de catalisadores
 - ❖ Diminui a presença de alcatrões no gás.
 - ❖ Ligeiros aumentos na concentração de hidrocarbonetos.
 - ❖ Aumenta o rendimento do gás
 - ❖ Aumento nas concentrações de CO e CO_2
 - ❑ A dolomite reduz a razão CO/CO_2
 - ❑ O catalizador de Ni tem o efeito contrário não favorecendo as reacções de oxidação

Esquema da Pirólise



Condições de Operação:

- ❖ Gas: ausência de O₂ (ou ar)
- ❖ Temperatura: 400 – 1 100 °C
- ❖ Média ou baixa Pressão: 0,1 – 4,5 MPa
- ❖ Tempos de Reacção baixos

Tipos de Resíduos utilizados em pirólise

➤ Pirólise de Biomassa

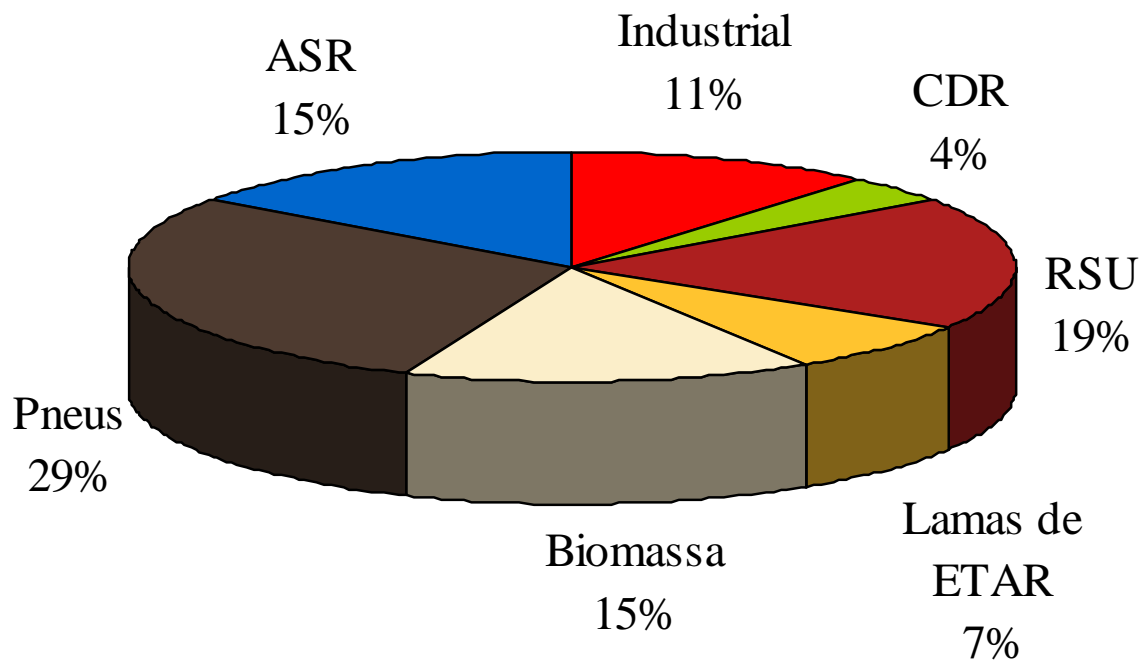
- ❖ Resíduos da floresta e das indústrias relacionadas com os produtos florestais
- ❖ Floresta de curta rotação
- ❖ Resíduos agrícolas e agroindustriais
- ❖ Colheitas com fins energéticos
- ❖ RSU

➤ Pirólise de Plásticos

- ❖ Polietileno (PE)
- ❖ Polipropileno (PP)
- ❖ Poliestireno (PS)

➤ Pirólise de Pneus

Aplicação da pirólise a diferentes resíduos



CDR - combustíveis derivados de resíduos

ASR – Auto shredder residue

Tipos de pirólise

➤ Pirólise Convencional:

- ❖ Velocidades de aquecimento: 1 a 10 °C/s
- ❖ Tempos de Residência curtos
- ❖ Favorece a produção de compostos gasosos e/ou sólidos

➤ Pirólise rápida (Flash):

- ❖ Velocidades de aquecimento: $\gg 10$ °C/s
- ❖ Temperaturas: < 650 °C (normal: 500°C)
- ❖ Tempos de Residência < 2 segundos
- ❖ Arrefecimento rápido
- ❖ Os líquidos são rapidamente removidos da zona de reacção e são arrefecidos, o que previne a ocorrência de reacções posteriores.

➤ Pirólise em Vacuum:

- ❖ Velocidades de aquecimento : 2 a 14 °C/min
- ❖ Temperaturas: < 650 °C
- ❖ Tempos de Residência : 2 a 20 s
- ❖ Os líquidos são rapidamente removidos da zona de reacção e são arrefecidos, o que previne a ocorrência reacções posteriores
- ❖ É caracterizada por pequenos tempos de permanência e baixas pressões

Tipos de reatores de pirólise

- Leito fixo
- Leito fluidizado (borbulhante e circulante)
- Fluxo por arrastamento
- Pirólise ablativa
- Cone rotativo
- Reactor de pirólise sob vácuo

Tipos de pirólise

Reacções Primárias :

Cracking das ligações químicas por acção térmica e formação de fracções com peso molecular mais baixo designados por radicais livres.

Reacções Secundárias com quebra de ligações:

O processo de cracking pode ocorrer e originar moléculas ainda mais pequenas, o que conduz à formação de H₂, CO, CO₂ e hidrocarbonetos gasosos como: metano, etano, eteno, propeno, etc.

Reacções Secundárias com recombinação:

As pequenas moléculas podem reagir entre elas formando compostos estáveis com peso molecular mais elevado. As moléculas podem continuar a reagir originando macromoléculas, alcatrões e resíduo carbonoso. Este processo é favorecido por tempos de reacção elevados.

Produtos da Pirólise

➤ *Gases:*

- ❖ H_2 , CO, CO_2 , N_2 e hidrocarbonetos – podem ser usados como combustível

➤ *Líquidos:*

- ❖ Usados como combustível ou matéria prima.

➤ *Resíduo Carbonoso:*

- ❖ Usado para a produção de carvão activado, etc.

Produtos da Pirólise

➤ Pirólise lenta de biomassa

- ❖ Fracção Líquida (~30%)
- ❖ Fracção Sólida (~30%)
- ❖ Fracção Gasosa (~35%)

➤ Pirólise lenta de Plásticos

- ❖ Fracção Líquida (produto principal)
- ❖ Fracção Sólida (praticamente inexistente)
- ❖ Fracção Gasosa (~10%)

➤ Pirólise lenta de Pneus

- ❖ Fracção Líquida (~30%)
- ❖ Fracção Sólida (produto principal)
- ❖ Fracção Gasosa (~10%)

Pirólise de Biomassa

O rendimento da cada produto depende de:

- Tipo de pirólise e de reactor;
- Condições de operação
- Tipo e composição do resíduo utilizado

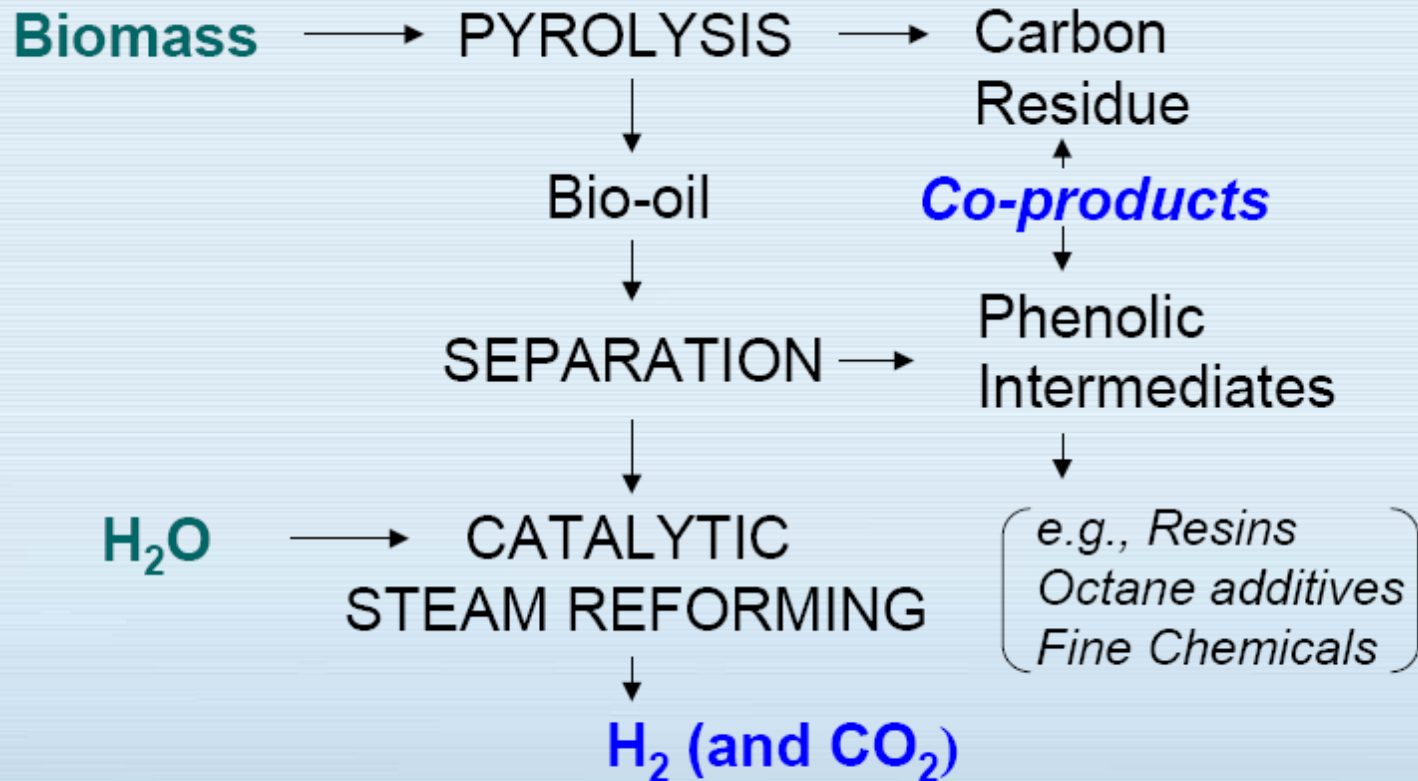
Presentemente o principal objectivo da pirólise é a produção de um combustível líquido

Produtos da Pirólise

Maximização da formação de compostos líquidos

- Elevadas velocidades de aquecimento
- Elevadas velocidades de transferência de calor
- Controlo apertado de temperatura
- Tempos de residência muito curtos ~ 2 segundos
- Rápido arrefecimento dos vapores formados

Produtos da Pirólise



Produtos de Pirólise

C1	Ácido acético, metanol, formaldeído
C2-C4	Aldeídos e cetonas lineares com grupos substituídos hidroxilo
C5-C6	Furanonas, furanos e piranonas com grupos substituídos hidroxilo e hidroximetilo
Açucares anidro	Levoglucosano, oligossacárideos anidro
Fenóis substituídos	Fenóis monoméricos e diméricos com grupos substituídos metoxilo
	Resinas, ceras, ácidos gordos

Propriedades dos Líquidos de Pirólise

➤ Cor

A cor pode ser desde preta, castanho escuro ou verde escuro, dependendo da composição química.

➤ Odor

Odor forte a fumo (cheiro a fogueira)– que pode irritar os olhos, se expostos ao líquido durante um período prolongado. O líquido contém várias centenas de diferentes compostos químicos que variam desde compostos de baixa massa molecular (ácido acético e formaldeído) até compostos muito complexos de elevada massa molecular (fenóis a açúcares anidros). A sua concentração também varia consideravelmente.

➤ Miscibilidade

O líquido contém diferentes quantidade de água variando de 15 a 40% (m/m%). Os líquidos de pirólise são imiscíveis com o petróleo e outros combustíveis dele derivados e podem tolerar a adição de água, mas até um certo limite antes de ocorrer a separação de fases.

Propriedades dos Líquidos de Pirólise

➤ Densidade

Densidade elevada, cerca de 1,2 kg/l, (0,85 kg/l para o fuel oil leve).

➤ Viscosidade

Viscosidade elevada podendo variar de 40cp (centipoise) a 1000cp, dependendo do conteúdo em água.

➤ Destilação

Os líquidos são quimicamente instáveis. Este problema aumenta com o aumento da temperatura, assim, é preferível armazenar o líquido à temperatura ambiente, sem destilação prévia. Mesmo assim sofre envelhecimento.

Propriedades dos Líquidos de Pirólise

Características	Valores
Teor de humidade	15-30%
pH	2,5
Viscosidade (40°C e 25% água)	40-100cp
Sólidos (resíduo carbonoso)	1%
Análise Elementar :	
C	55-58%
H	5,5-7%
O	35-40%
N	0-0,2%
Cinzas	0-0,2%
PCS (Depende do teor de humidade)	16-19 MJ/kg

Propriedades dos Líquidos de Pirólise

Propriedades	Gasóleo	Fuel-Oil leve	Fuel-Oil pesado	Líquidos pirólise
Poder calorífico	Alto	Alto	Alto	Baixo ou Médio
Enxofre	Muito baixo	Médio	Alto	Muito baixo
Cinzas	Muito baixo	Médio	Alto	Baixo a Alto
Viscosidade	Muito baixo	Médio	Alto	Baixo a Alto

Métodos para o upgrade dos líquidos de pirólise

Métodos Físicos:

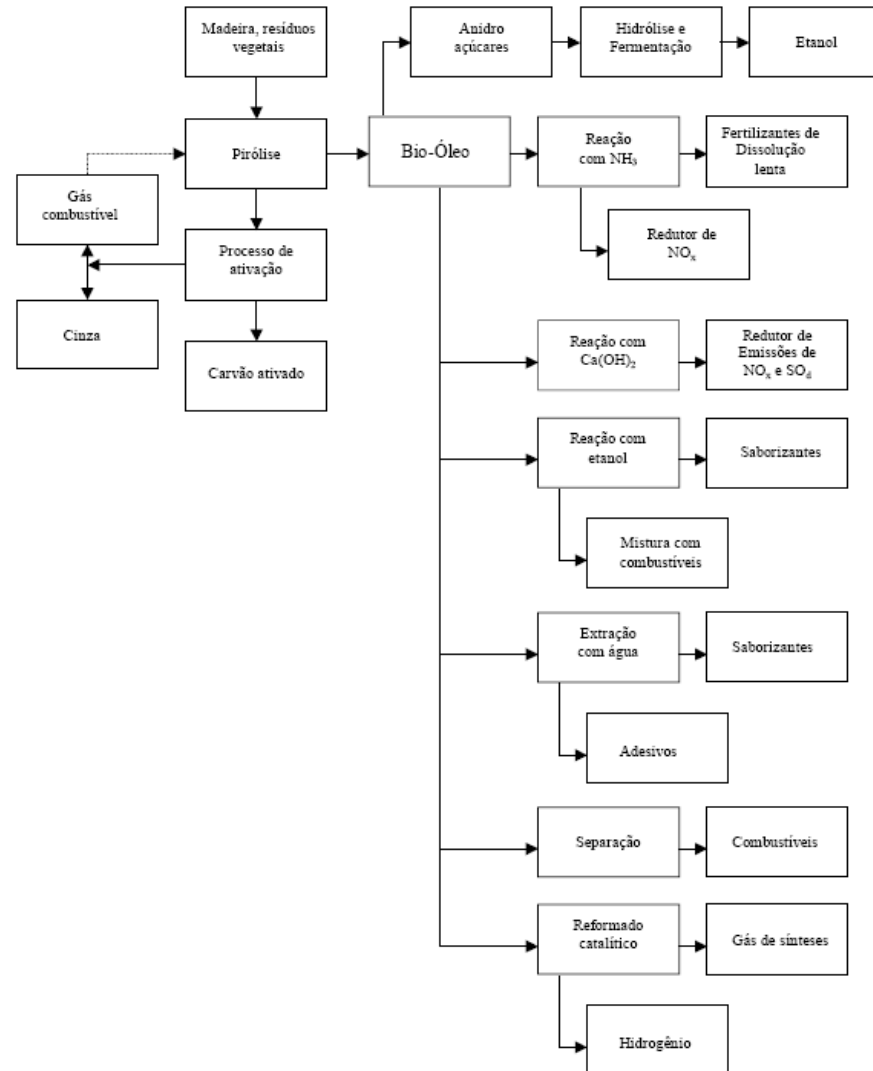
- ❖ Filtração dos gases quentes para remoção do resíduo carbonoso
 - ❖ Emulsificação para estabilização da emulsão – diminui a viscosidade e melhora a compatibilidade com os combustíveis fósseis
 - ❖ Adição de solvente: metanol ou etanol.
 - ❖ Adição de água.
 - ❖ Extração por vapor
- } Eliminar a instabilidade

Métodos de upgrade dos líquidos de pirólise de biomassa

Métodos Químicos:

- Hidrogenação (é a reação química que ocorre quando uma molécula é obtida pela adição de hidrogénio a uma molécula insaturada (aquela que contém dupla ou tripla ligação)
 - ❖ Hidrogenação suave
 - ❖ Hidrogenação total
- Cracking Catalítico: ZSM-5 ou Y zeólito.
- Outros: (hidrotratamentos – processos de remoção de poluentes na presença de hidrogénio)
 - ❖ Hidrodesnitrogenação (HDN) - Hidrogenação de compostos azotados
 - ❖ Hidrodesoxigenação (HDO) - Hidrogenação de compostos oxigenados
 - ❖ Hidrodessulfurização (HDS) - Hidrogenação de compostos sulfurados
 - ❖ Hidrodesmetalização (HDM) - remoção de metais
 - ❖ Hidrocracking

Aplicações dos produtos de pirólise de Biomassa



Aplicações dos produtos de pirólise de Biomassa

Líquidos de Pirólise :

- Estabilização e melhoramento → combustíveis (gasolina, gasóleo)
- Motores ou Turbinas → Electricidade e Calor
- Combustão → Electricidade e Calor
- Extração ou reacção → Produtos Químicos

Produtos Químicos :

- Hidrólise e Fermentação → Etanol
- Reacção com NH_3 → Fertilizantes
- Reacção com álcool → Aromas e aditivos para combustíveis
- Separação da água → Aromas
- Reforming Catalítico → Hidrogénio e gás de síntese
- Separação → Combustíveis

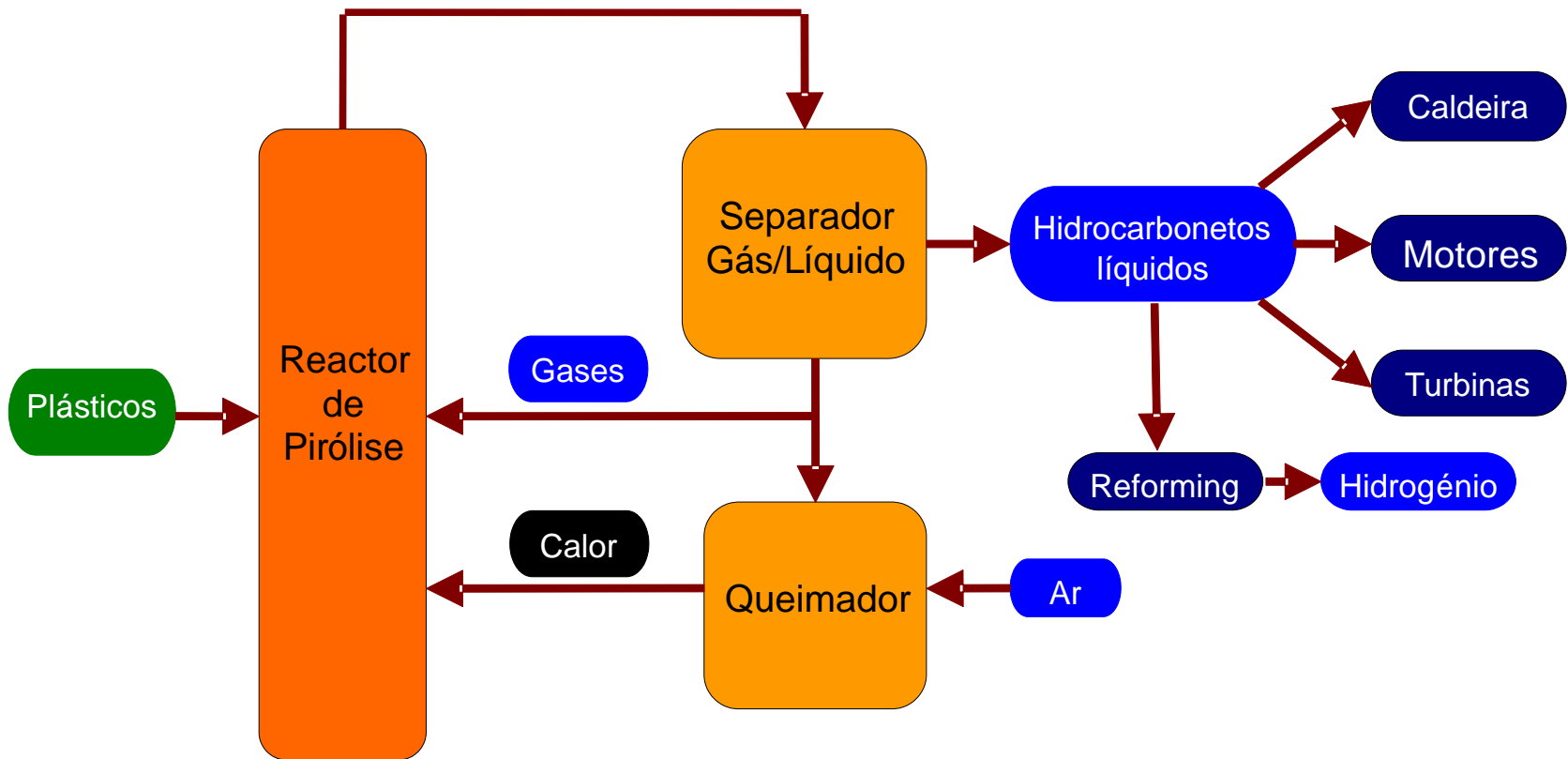
Problemas na utilização do bio-óleo como combustível

- Elevado teor em oxigénio e água.
- PCS médio ou baixo.
- Contaminação com partículas sólidas devido à areia utilizada no leito fluidizado ou ao resíduo carbonoso.
- Alto conteúdo em ácidos carboxílicos que faz com que este produto apresente um pH na ordem de 2-3, o que pode provocar problemas de corrosão.
- A água presente faz com que os bio-óleos sejam imiscíveis com os combustíveis tradicionais compostos por hidrocarbonetos apolares.

Reforming da fracção líquida

- A Biomassa pode ser uma fonte de energia renovável para a produção de hidrogénio, importante e economicamente viável se for utilizada num processo integrado que produza outros co-produtos vendáveis.
- O steam reforming dos líquidos produzidos durante a pirólise de biomassa pode ser efectuado de um modo eficiente num reactor de leito fluidizado utilizando um catalisador comercial de níquel.
- O rendimento em hidrogénio depende da composição do líquido, podendo atingir os 80% o que corresponde à produção de, aproximadamente, 6 kg de hidrogénio a partir de 100 kg de biomassa utilizada na pirólise.
- Os estudos preliminares efectuados, nesta área, parecem promissores, mas, o processo de reforming necessita de ser optimizado de modo a serem determinadas as condições nas quais a produção de hidrogénio é maximizada e a de resíduo carbonoso minimizada.

Pirólise de resíduos plásticos



Parâmetros que influenciam a pirólise de plásticos

➤ Tempo de reacção :

❖ Maiores tempos de reacção

- ❑ favorecem a formação de produtos gasosos (Quebra mais extensa da cadeia polimérica)
- ❑ favorecem a formação de produtos sólidos (Reacções entre compostos inicialmente formados dando origem a compostos de maior massa molecular)

➤ Temperatura de reacção e velocidade de aquecimento

- ❖ O aumento destes parâmetros favorece a quebra das ligações da cadeia polimérica dando origem à formação de moléculas menores (gases em condições PTN)

Parâmetros que influenciam a pirólise de plásticos

➤ Pressão de operação

- ❖ Pressões baixas reduzem a condensação de fragmentos reactivos formando-se mais resíduo carbonoso

➤ Composição Química

- ❖ Os produtos primários da pirólise estão directamente relacionados com a estrutura e composição dos reagentes e também com o mecanismo da sua decomposição
 - ❑ PE favorece a produção de alcanos
 - ❑ PP favorece a produção de alcenos
 - ❑ PS favorece a produção de compostos aromáticos

➤ **Activos incorporados**

- ❖ Em muitos casos a estrutura polimérica contém impurezas ou defeitos que influenciam significativamente a primeira fase da degradação térmica.
- ❖ A cadeia polimérica possui na maioria dos casos, pequenas ramificações, ligações duplas, grupos oxigenados, etc, que se apresentam como pontos fracos, favorecendo a formação de radicais primários e, portanto, promovendo o passo inicial da degradação térmica do polímero.

Parâmetros que influenciam a pirólise de plásticos

➤ Tipo de reactor

❖ Determina principalmente a qualidade de transferência de calor, da mistura, dos tempos de residência dos gases líquidos e o grau de libertação dos produtos primários.

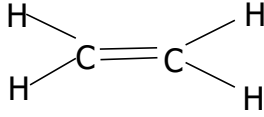
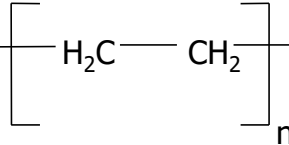
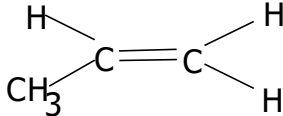
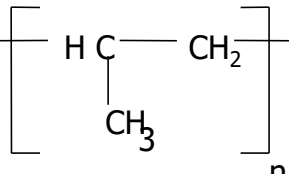
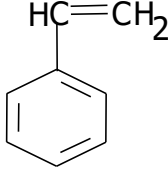
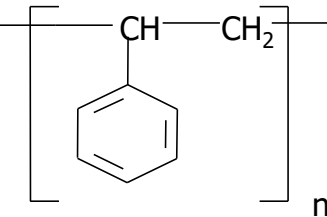
➤ Reactor de Leito fluidizado

➤ Reactor de Leito fixo

Pirólise de resíduos plásticos

- Conversão Total (~100%)
- Rendimento da Fracção Líquida (~90%)
- Rendimento da Fracção Gasosa (~10%)
- Rendimento da Fracção Sólida (~0%)

Resíduos plásticos mais utilizados em pirólise

Monómero	Polímero
 <p>Etileno = Eteno</p>	 <p>Polietileno</p>
 <p>Propileno = Propeno</p>	 <p>Polipropileno</p>
 <p>Estireno</p>	 <p>Poliestireno</p>

Reacções de Pirólise de Resíduos Plásticos

A degradação térmica de plásticos ocorre através de um mecanismo radicalar, o que pode envolver três processos diferentes de decomposição:

- Quebra aleatória em qualquer ponto da estrutura do polímero, levando à formação de pequenos fragmentos de polímero como produtos primários, que poderão posteriormente sofrer reacções de “cracking” também aleatórias.
- Quebra da cadeia nas suas extremidades, em que são formados quer pequenos fragmentos quer cadeias longas de polímero. Se a molécula de baixa massa molecular formada for um monómero iniciador, o processo de degradação térmica pode ser considerado como uma despolimerização efectiva.
- Separação de substitutos funcionais para formarem moléculas de baixa massa molecular. Neste caso, a cadeia polimérica pode manter a sua extensão ou pelo contrário a libertação das moléculas de baixa massa molecular pode ser acompanhada pela clivagem da cadeia polimérica

Reacções de Pirólise de Resíduos Plásticos

Vários destes processos ocorrem simultaneamente:

- ❖ **O polietileno e o polipropileno são degradados termicamente por quebra aleatória e quebra das extremidades da cadeia polimérica.**
- ❖ **Durante a degradação térmica de muitos polímeros outras reacções podem ter lugar ao mesmo tempo que as reacções de “cracking”, por exemplo: reacções de isomerização, ciclização, aromatização, recombinação de espécies, etc.**

Produtos de Pirólise de Resíduos Plásticos

➤ Fracção líquida

- ❖ Alcanos

- ❖ Alcenos

- ❖ Aromáticos

➤ Fracção gasosa

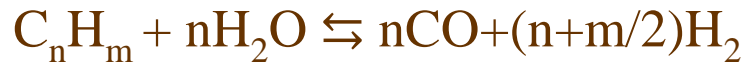
- ❖ Alcanos

- ❖ Alcenos

- ❖ H₂

Reforming da fracção líquida

Steam reforming dos hidrocarbonetos



WGS

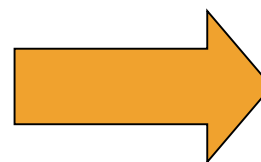


Pirólise de misturas de biomassa e resíduos plásticos



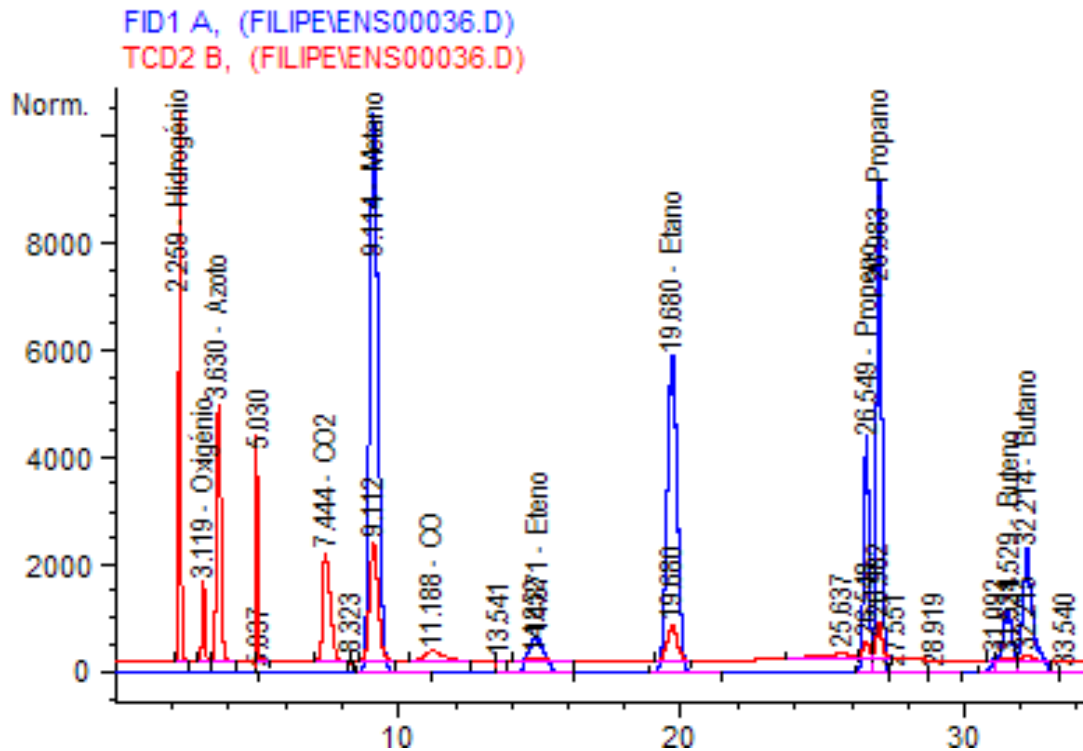
Objectivos

Os **resíduos de plástico** e de **biomassa florestal** são dois tipos de resíduos que não são actualmente reciclados convenientemente em Portugal. A maioria é depositada em aterros sanitários e uma menor percentagem é incenerada para recuperação de energia. Não existe portanto uma efectiva recuperação do conteúdo orgânico destes resíduos.



Tirar partido da maior facilidade de decomposição térmica dos plásticos de modo a facilitar a reacção de pirólise de biomassa para maximizar a produção de líquidos

Composição da Fração Gasosa de Produtos



Principais compostos agrupados por classes

Alcanos: Principalmente metano e etano, mas também menores quantidades de propano e butano

CO e CO₂

Alcenos: Principalmente eteno e propeno mas sempre em menores percentagens

Pequenas percentagens de H₂

Fracção Líquida



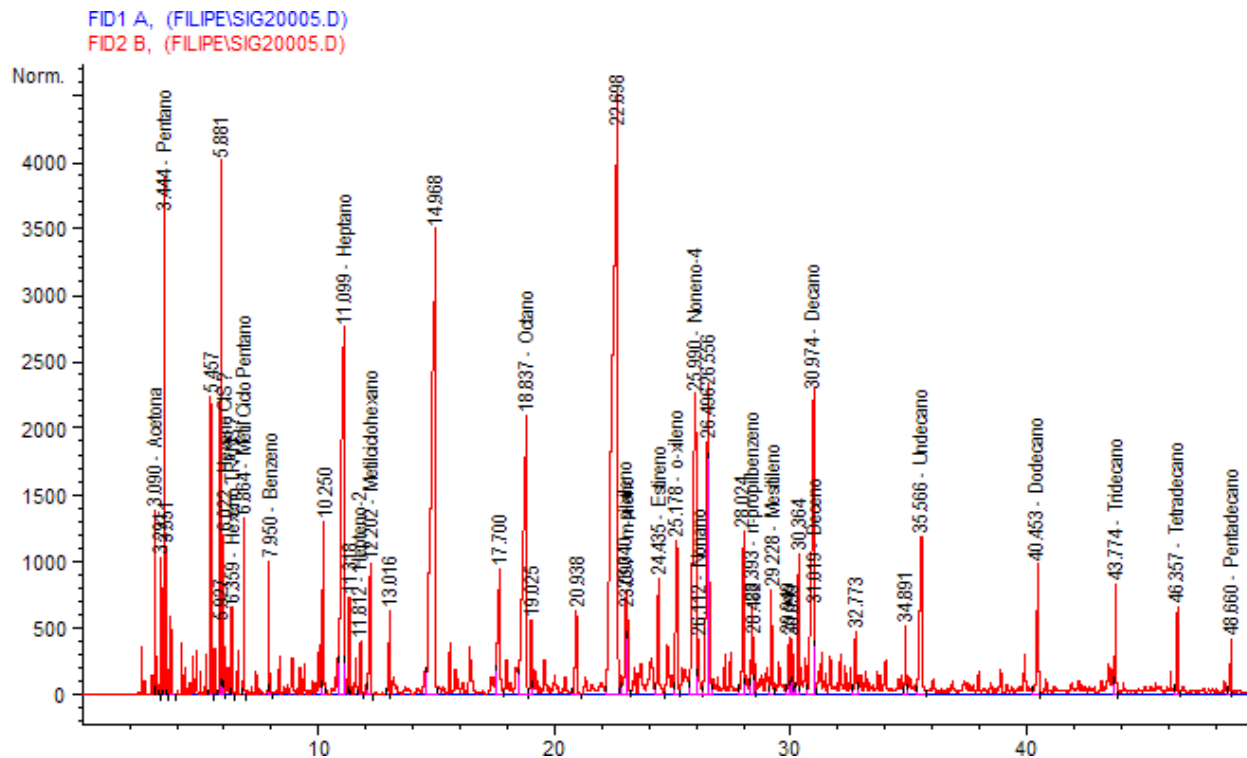
A fracção líquida da pirólise de misturas de biomassa e plásticos apresentaram, após destilação, duas fases:

∞ Fase orgânica

∞ Fase aquosa

Composição da Fração Líquida

Fase Orgânica



Principais compostos agrupados por classes:

Alcanos:

Principalmente na gama C9-C21.

Aromáticos:

Principalmente Etilbenzeno, Tolueno, Xilenos and Cumeno.

Alcenos: Também na gama C9-C21, mas sempre em menores percentagens que o alcano correspondente

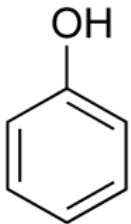
Composição da Fração Líquida

Fase Aquosa

Foram obtidos os produtos típicos da pirólise rápida

A degradação térmica das estruturas de biomassa (lignina, celulose e hemicelulose) poderá ter sido facilitada pela co-pirólise com plásticos, ao fornecer uma fase líquida que aumentou a transferência de calor e de massa.

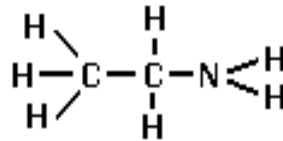
Fenóis e derivados



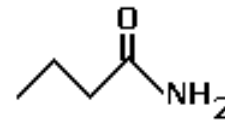
Cetonas



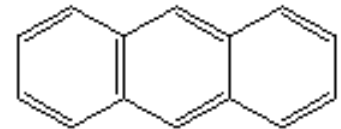
Aminas



Amidas

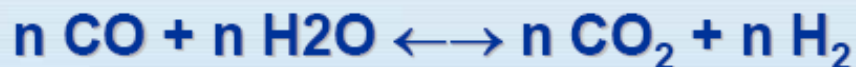
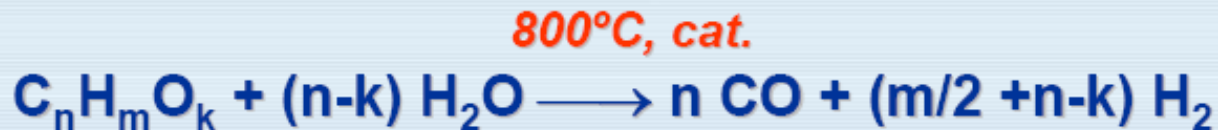


PAH's

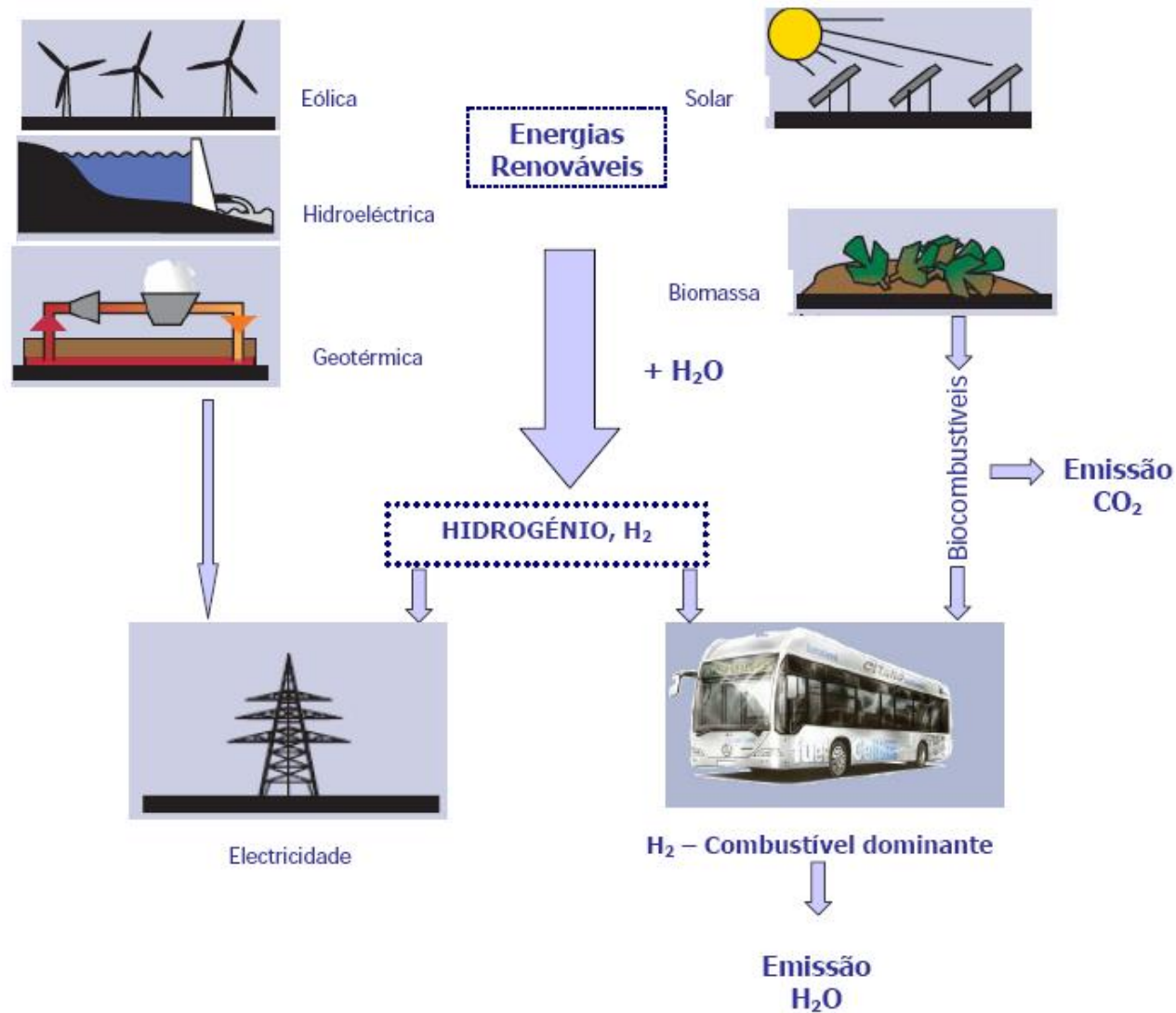


Reforming da fracção líquida

São utilizados catalisadores como o Ni, K, Ca, e Mg em suportes de alumina. Estes são multifuncionais catalisando as reacções de reforming, WGS e gasificação. Pode-se proceder ao steam reforming catalítico, da fracção gasosa e da fracção líquida produzida na pirólise com vista à produção de hidrogénio.



Fontes de Hidrogénio a partir de recursos renováveis



Produção do hidrogénio pelo processo de electrólise

Actualmente apenas 2% do hidrogénio produzido a nível mundial provêm da electrólise, sendo inferior a 1% o proveniente da electrólise da água.

A electrólise é um processo que separa os elementos químicos de um composto por aplicação de uma corrente eléctrica. Primeiramente dá-se a dissociação do composto em iões, segue-se uma passagem de corrente contínua através desses mesmos iões, obtendo-se finalmente os elementos químicos. Em muitos casos, dependendo da substância a ser electrolisada e do meio em que ela ocorre, para além de se formarem elementos também ocorre a formação de novos compostos. O processo da electrólise é uma reacção de oxidação-redução oposta àquela que ocorre numa pilha sendo, portanto, um fenómeno físico-químico não espontâneo.

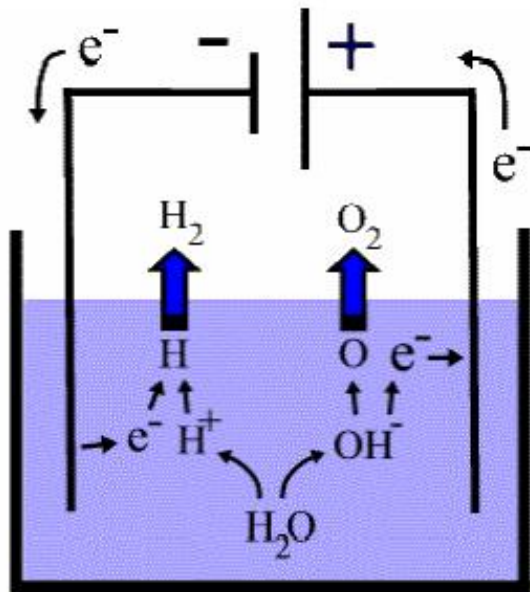
A produção comercial do hidrogénio através deste processo tem uma eficiência entre 70 e 75% que pode ser melhorada por adição de sais ao electrólito de modo a aumentar a condutividade bem como utilizando a electrólise a vapor, por substituição parcial de electricidade em energia térmica. Dado que a quantidade de energia necessária à produção de hidrogénio é elevada (4,5 a 5 kWh/m³ H₂), o seu custo também é elevado, sendo a electricidade responsável por dois terços do mesmo. Por isso a produção do hidrogénio por esta via não é economicamente favorável.

A electrólise da água

- Electricidade Convencional (Carvão, Nuclear)
- Fontes de energia renováveis
 - ❖ hidroelétrica
 - ❖ solar fotovoltaica
 - ❖ solar térmica
 - ❖ eólica
 - ❖ geotérmica

A electrólise da água

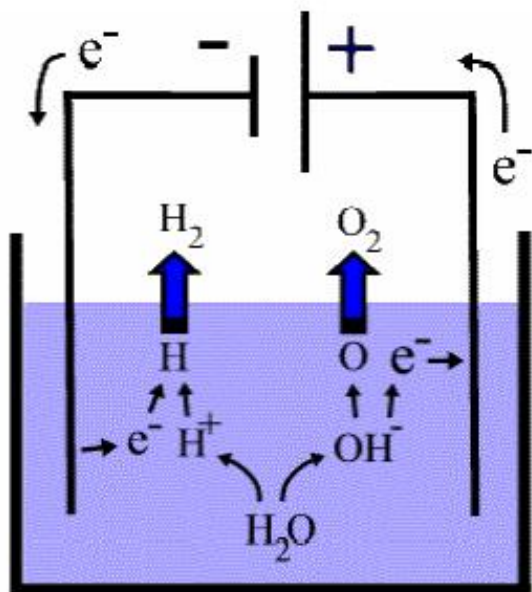
A reacção da electrólise pode ser expressa por



No eléctrodo negativo, o cátodo, existe uma carga negativa gerada por uma bateria, da qual resulta uma tensão eléctrica que expelle electrões para a água. No eléctrodo positivo, o ânodo, existe uma carga positiva que absorve os electrões. Como a condutividade da água é fraca, em vez da criação de carga ao longo de todo o circuito, as moléculas da água que se situam junto do cátodo são separadas em protões e em iões hidróxido,



A electrólise da água



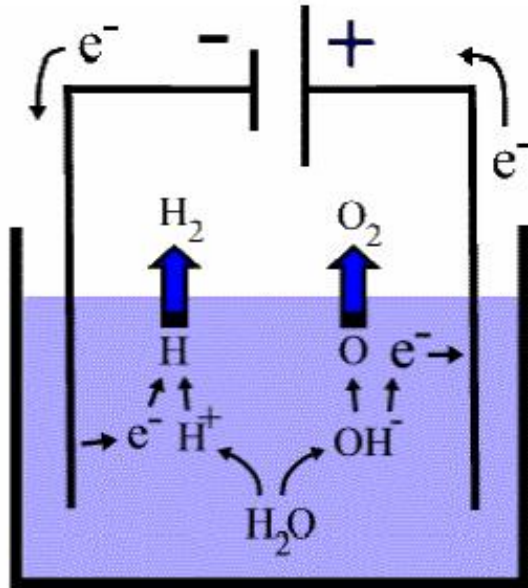
Era de esperar que a água se separasse em partículas neutras (H e OH), mas tal não acontece dado que a electronegatividade (tendência que um átomo tem de captar electrões e formar iões negativos) do átomo de oxigénio é superior à do hidrogénio, ou seja, o oxigénio capta o electrão ao hidrogénio ficando na forma mais estável com as orbitais todas preenchidas. O H^+ é capaz de capturar um electrão do cátodo, dador de electrões, passando a átomo neutro:



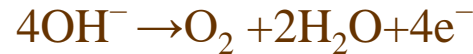
Este átomo de hidrogénio encontra outro átomo de hidrogénio e forma uma molécula gasosa de hidrogénio.



A electrólise da água



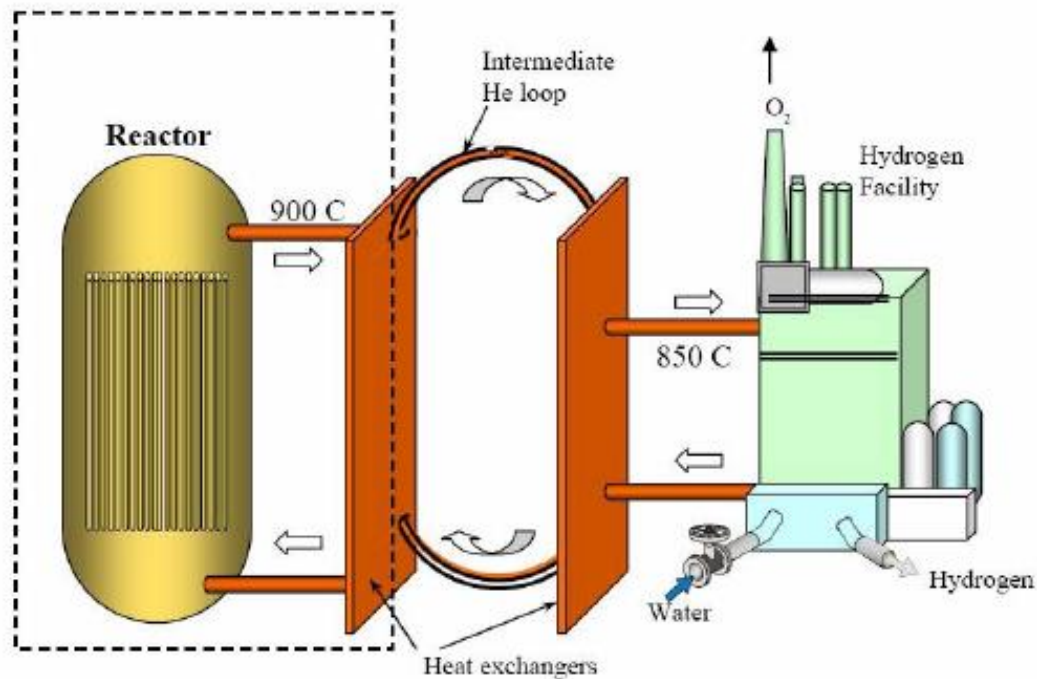
O ião OH^- migra para o ânodo e aí perde o electrão capturado ao hidrogénio. A produção de oxigénio e de água é conseguida a partir de 4 iões OH^- de acordo com a seguinte reacção:



A libertação de oxigénio é observada pelo borbulhar que surge na solução. Assim, um circuito fechado é criado, envolvendo partículas negativamente carregadas – electrões no fio, iões de hidróxido na água. A energia cedida pela bateria é armazenada sobre a forma de hidrogénio.

A produção sustentável da electricidade torna-se um ponto vital na viabilidade da electrólise, dado que esta acarreta dois terços do seu custo. Sendo assim, as energias renováveis, tais como as estações hidroeléctricas, eólicas, geotérmicas, solares e a biomassa, protagonizam um papel fulcral.

Electricidade Convencional (Nuclear)



Na conversão de energia térmica das centrais nucleares em H₂ a partir da electrólise a eficiência é muito baixa (entre os 25% e os 40%).

Reactor Nuclear para Produção de Hidrogénio

Fontes renováveis de energia

Fontes renováveis de energia são: hidroelétrica, solar fotovoltaica, solar térmica, eólica e geotérmica. A hidroelétrica apresenta rendimentos que podem atingir os 80%. A solar fotovoltaica apresenta rendimentos de 3% a 17%. A solar térmica (a produzir electricidade) atinge rendimentos de 8% a 24%. A eólica atinge rendimentos de 30%. Assim, os rendimentos globais para a produção de hidrogénio por electrólise seriam:

Hidroelétrica	52% - 64%
Solar fotovoltaica	2% - 14%
Solar térmica	5% - 20%
Eólica	20% - 24%

Fontes renováveis de energia

Hidroeléctrica:

A energia hidroeléctrica provém da força das águas, produzida através do potencial existente num rio, reflectido nos desníveis naturais ou artificiais.

A hidroeléctrica é de longe a maior fonte de energia renovável, representando cerca de 92% da energia renovável produzida. No ano 2000 a hidroeléctrica produziu 2705 TWh de electricidade (17% da cota mundial de electricidade) com capacidade de gerar 740 GW.

Fontes renováveis de energia

Eólica:

Actualmente o vento representa a fonte de energia com maior crescimento a nível mundial. Perto de 20 GW de capacidade eólica estão instalados na rede mundial, estando já disponíveis turbinas com capacidade de 3,6 MW. No entanto esta tecnologia apresenta uma série de desafios, destacando-se a localização específica, a disponibilidade sazonal e um *output* imprescindível com baixa capacidade.



Moinhos eólicos

Fontes renováveis de energia

Geotérmica:

Nalguns países como os Estados Unidos, Itália, Islândia e Portugal (em particular nos Açores), têm sido construídas centrais geotérmicas destinadas ao aproveitamento da energia geotérmica e à sua conversão em energia eléctrica. A capacidade de produção da central portuguesa é de 4,6 MW. Estima-se que, actualmente, este tipo de centrais satisfazem as necessidades energéticas de cerca de 60 milhões de pessoas em 21 países.



Central geotérmica

Em Reykjavik, capital da Islândia, cerca de 95% das casas são aquecidas por este processo, sendo por isso considerada uma das cidades menos poluídas do mundo.

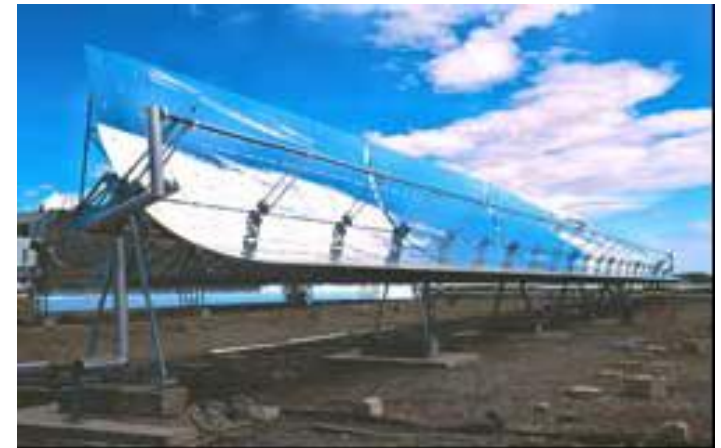
Fontes renováveis de energia

Solar:

Existem duas formas de produzir electricidade a partir do sol: por unidades fotovoltaicas, que originam corrente eléctrica convertendo directamente a energia solar ou por centrais termo-solares, que usam o calor radiado pelo sol para gerar electricidade. Do ponto vista económico, o sistema fotoeléctrico tem interesse para aplicações que exijam uma capacidade não superior a 1MW, portanto pouco adequado para produções em escala. As centrais termo-solares (reflectores parabólicos e torres solares), representam uma possibilidade bem mais barata e aceitável para o aproveitamento de energia solar em grande escala. Os reflectores parabólicos foram concebidos para capacidades de 30-80 MW, enquanto que para as torres solares foram constituídos planos para construir centrais com capacidades da ordem dos 200 MW onde temperaturas na ordem dos 1000 °C podem ser atingidas.



Painéis fotovoltaicos



Painéis solares

A electrólise da água

➤ **Vantagens:**

- ❖ Muito versátil, pode ser concebido em grande ou pequena escala
- ❖ Não poluente

➤ **Desvantagens**

- ❖ Rendimentos ainda reduzidos (quando associado a renováveis)
- ❖ Caro (actualmente)

Decomposição térmica da água

A decomposição térmica da água (electrólise em alta temperatura) é um processo atractivo, utilizando somente vapor, calor e electricidade. Este processo é semelhante à electrólise, com a diferença de que toda a energia envolvida no processo é sob a forma de calor e nenhuma como electricidade. O processo consiste em quebrar a molécula de água usando temperaturas entre 700 e 1000 °C.

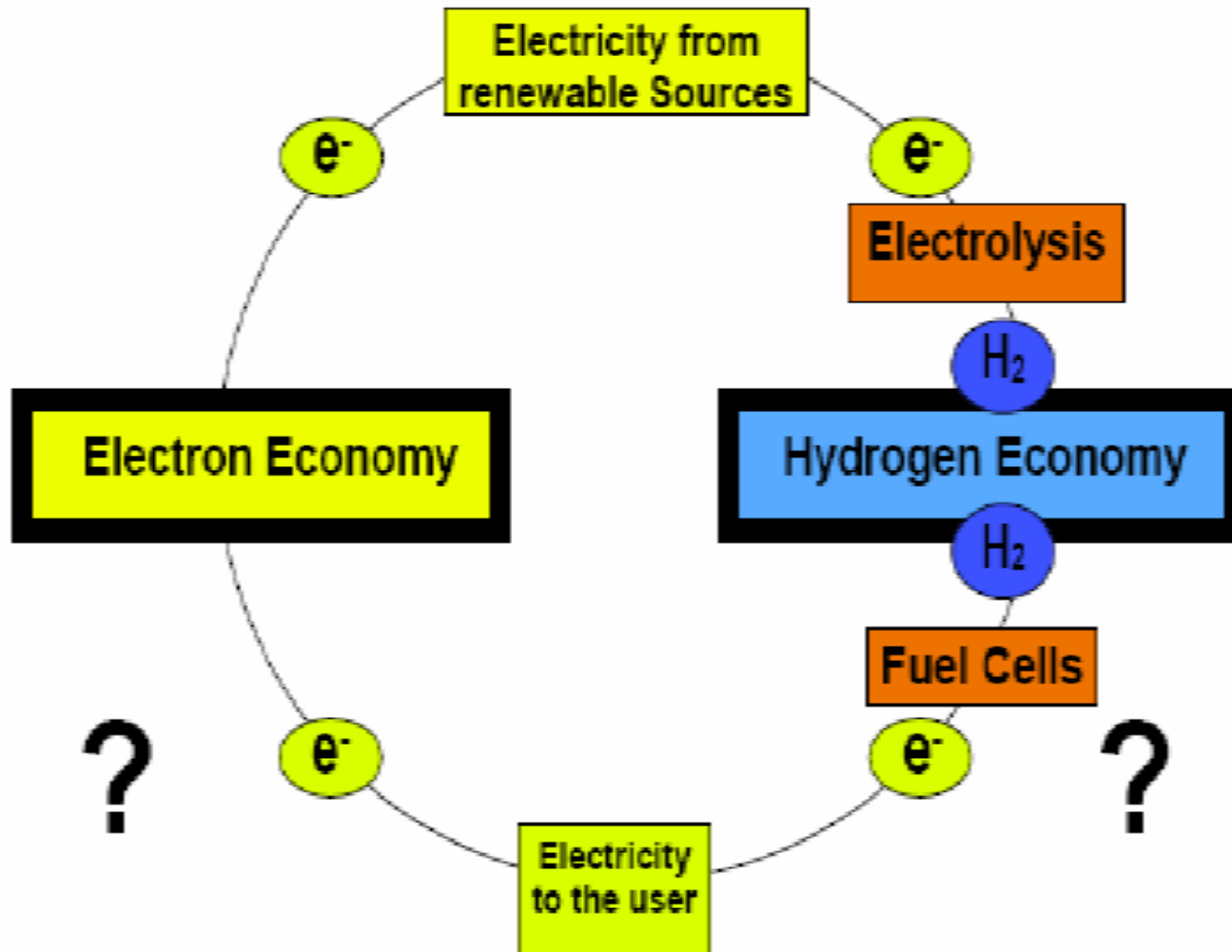
A eficiência teórica máxima deste processo é 50%. Este processo é renovável e limpo se a sua fonte de energia o for.



Este processo apresenta três vantagens sobre a electrólise convencional:

- menor necessidade de energia dada a cinética das reacções em alta temperatura;
- permite operações com altas densidades de corrente resultando em alta capacidade de produção num volume pequeno (compacto);
- e nos custos, visto que utiliza uma significativa fracção da energia na forma de calor que tem custo menor que a electricidade.

Opções de distribuição de energias renováveis



Fotoelectrólise

É um processo de electrólise pelo qual se utiliza uma série de células, cada uma com um par de fotoelctrodos semicondutores imerso no electrólito aquoso e separados por uma membrana que permite a transferência de iões mas impede a mistura do gás. Quando iluminados desencadeiam o processo de electrólise. Este processo apresenta rendimentos da ordem de 8% a 12%.

➤ **Vantagens:**

- ❖ Não poluente

➤ **Desvantagens**

- ❖ Rendimentos ainda reduzidos
- ❖ Caro (actualmente)

➤ **Desenvolvimentos futuros:**

- ❖ Melhoramentos ao nível dos fotoelctrodos, por forma a aumentar o rendimento do processo.

Produção de hidrogénio por electrólise e por reforming de gás natural

1. Electrólise da água



energia eléctrica + H_2O = energia no $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$

286 kJ/mol = 286 kJ/mol

100% = 100%

Na realidade:

125% do input de energia = 100% energia no $\text{H}_2 + 25%$ de perdas

2. Reforming do gás natural



energia do metano + calor + H_2O = energia no $\text{H}_2 + \text{CO}_2$

890 kJ/mol + 254 kJ/mol = (4 x 286 kJ/mol =) 1144 kJ/mol

78% + 22% = 100%

Na realidade:

110% do input de energia = 100% energia no $\text{H}_2 + 10%$ de perdas

Digestão anaeróbia de biomassa

Trata-se de um processo multiestados, no qual o desperdício de um conjunto de organismos é o alimento de outro conjunto. Este processo é levado a cabo num ambiente anaeróbio, usualmente um digestor, na presença de uma população de bactérias anaeróbias. A quantidade de energia fornecida sob a forma de hidrogénio é quase igual, ou por vezes inferior, à gasta na sua produção. Pelo que este processo necessita ainda de muito desenvolvimento.

Este processo consiste no tratamento da biomassa introduzida num digestor em condições de ausência de oxigénio. Após a introdução da biomassa no digestor, são adicionadas culturas bacterianas responsáveis pela produção de biogás. Este tipo de sistema é adequado para o tratamento de biomassa com elevado teor de humidade, uma vez que o processo é favorecido se tiver lugar em meio aquoso.

Digestão anaeróbia de biomassa

A Digestão anaeróbia é um processo bioquímico complexo, composto por várias reacções sequenciais, cada uma com a sua população bacteriana específica. A conversão da matéria orgânica pode ser compreendida como um processo em 4 etapas:

- Hidrólise
- Fermentação ácida ou acidogenêse
- Fermentação acetogénica ou acetogenêse
- Metanogenêse

Digestão anaeróbia

➤ Hidrólise

O material orgânico complexo é convertido em compostos dissolvidos de menor peso molecular (polímeros) em materiais dissolvidos mais simples (moléculas menores) os quais podem atravessar as paredes celulares das bactérias fermentativas. Esta conversão de materiais em materiais dissolvidos é conseguida através da acção de exoenzimas excretadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas que actuam sobre este material. Quase sempre é a etapa limitante do processo.

➤ Fermentação ácida ou acidogenêse

Os compostos dissolvidos gerados na hidrólise são absorvidos por bactérias fermentativas acidogénicas e transformados nos chamados ácidos orgânicos voláteis (fórmico, acético, propiónico, butírico e valérico).

➤ Fermentação acetogénica ou acetogenêse

Conversão dos produtos de acidogenêse em compostos que formam os substratos para formação do CH_4 : acetato, H_2 e CO_2 . Actuam nesta etapa bactérias acetogénicas e anaeróbias.

Digestão anaeróbia de biomassa

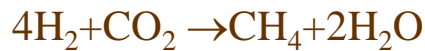
➤ Metanogenese

Através da respiração anaérobica, substâncias orgânicas simples são convertidas em produtos finais mais simples como o CH₄ e o CO₂. Actuam nesta etapas bactérias metanogénicas. Estas bactérias utilizam apenas um limitado número de substratos, compreendendo ácido acético, hidrogénio /dióxido de carbono, ácido fórmico, metanol, metilaminas e monóxido de carbono. Em função de sua afinidade por substrato e magnitude de produção de metano, as metanogénicas são divididas em dois grupos principais, um que forma metano a partir de ácido acético ou metanol, e o segundo que produz metano a partir de hidrogénio e dióxido de carbono:

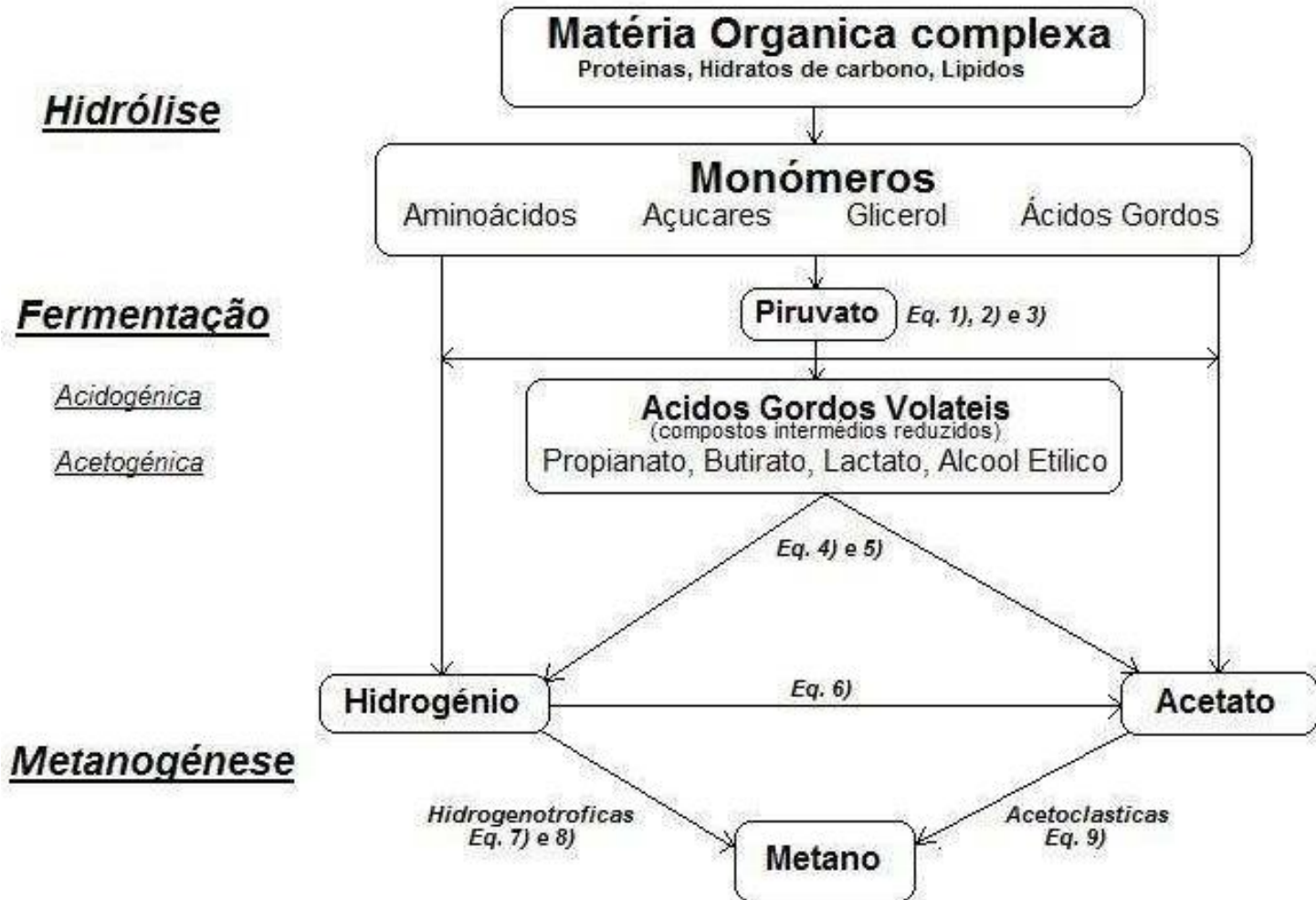
❖ bactérias utilizadoras de acetato (acetoclásticas)- responsáveis pela produção de 60 a 70% de CH₄



❖ bactérias utilizadoras de hidrogénio (hidrogenotróficas) – respondem por 30% da produção de metano



Digestão anaeróbia



Digestão anaeróbia de biomassa

Composição química do biogás:

metano (CH₄): 60% volume

dióxido de carbono (CO₂): 35%

outros gases (como H₂ e H₂S): 5%

Processos de “reforming” permitem transformar o metano em Hidrogénio.



Processos fotobiológicos

A produção fotobiológica de hidrogénio é uma alternativa desenvolvida em laboratórios. A energia solar pode ainda produzir hidrogénio por processos fotobiológicos, utilizando sistemas biológicos tais como as cianobactérias (*blue green algae*), algas fotossintéticas ou algas eucarióticas (*green algae*). Estas algas contêm enzimas que decompõem compostos base, libertando hidrogénio. Estes compostos podem ser: água, desperdícios de refinarias de açúcar, etc. A eficiência destes processos encontra-se na ordem dos 1%. Pretende-se atingir os 20% de rendimento. Para tal estão a ser realizadas experiências genéticas por forma a tentar melhorar o processo: aumentando a tolerância das algas à presença de oxigénio

Há três métodos básicos para produção de hidrogénio a partir de processos biológicos

- fotossíntese (o qual utiliza algas verdes e cianobactérias, na fotólise, e as bactérias fotossintetizantes, na fotodecomposição de compostos orgânicos),
- fermentação (fermentação de compostos orgânicos)
- sistemas híbridos (bactérias fermentativas, juntamente com as fotossintetizantes).

Processos fotobiológicos

Fotossíntese:

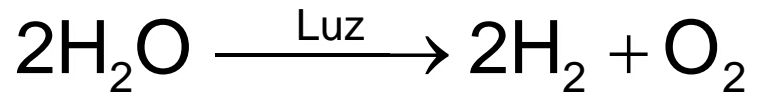
Os processos de fotossíntese de plantas e algas resultam na quebra da molécula de água para produção de carboidratos ou hidrogénio. Nas plantas verdes ocorre, apenas, redução de dióxido de carbono, pois elas são desprovidas da enzima hidrogenase, a qual é responsável pela produção de hidrogénio. Porém, as microalgas, tanto as eucariontes quanto as procariontes possuem essas enzimas, produzindo, na sua fotossíntese, sob certas condições, hidrogénio.

Fotólise:

- Há dois tipos básicos de fotólise: a biofotólise directa e a indirecta. Na directa, ocorre formação de hidrogénio. Apresenta um problema que é, a sensibilidade da enzima utilizada (hidrogenase) ao oxigénio. Como há libertação de oxigénio como produto das reações, isso pode causar uma inibição à formação de hidrogénio.
- As cianobactérias produzem hidrogénio e oxigénio através da biofotólise indirecta da água. Neste processo, três enzimas são utilizadas, a nitrogenase, a hidrogenase de assimilação e a hidrogenase bidirecional. A nitrogenase e a hidrogenase bidirecional são muito sensíveis ao oxigénio, comprometendo assim a produção de hidrogénio.

Processos fotobiológicos

A produção fotossintética de hidrogénio através da biofotólise da água é um processo biológico que converte energia solar em energia química armazenada útil para a célula. A biofotólise consiste na ação da luz sobre um sistema biológico, que resulta na decomposição de um substrato, (geralmente água), para produzir hidrogénio.



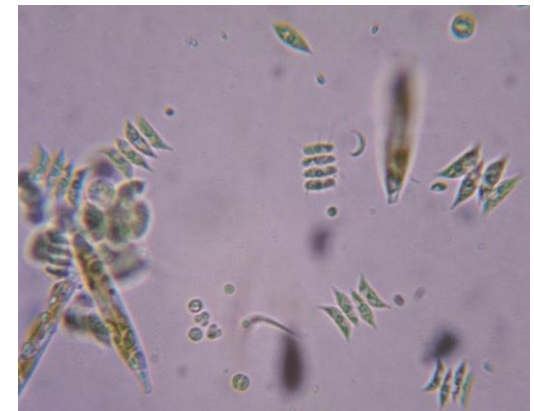
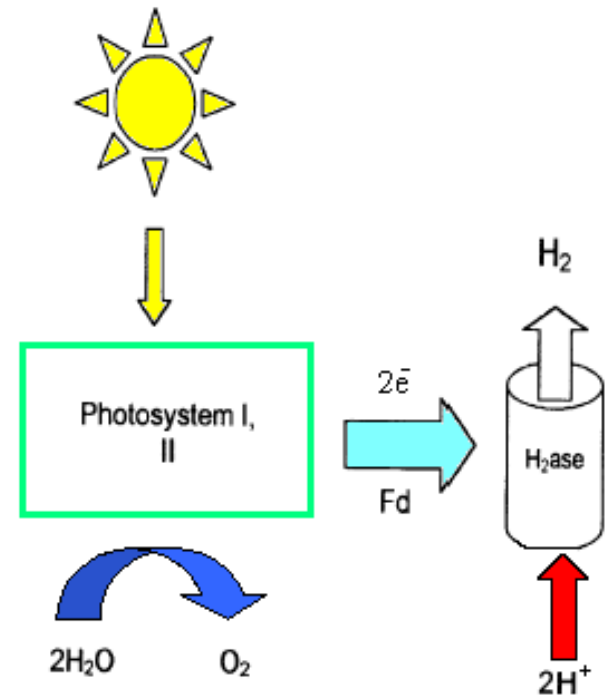
- ❖ Directa
- ❖ Indirecta



Processos fotobiológicos

➤ Directa (microalgas verdes)

- ❖ São muito eficientes na produção de H_2 a partir da água;
- ❖ Hidrogenase combina os prótons (H^+) com os electrões (e^-) para formar e libertar o H_2 ;
- ❖ Após período em anaerobiose (ausência de oxigénio) e no escuro (síntese e activação de da enzima hidrogenase) dá-se a produção de H_2 . No entanto, sob condições normais em que o oxigénio é subproduto da fotossíntese, a produção de hidrogénio não pode ser mantida por mais que alguns minutos.
- ❖ O_2 é um inibidor poderoso da Fe-hidrogenase; A inativação da enzima ocorre pela reacção do oxigênio com o ferro localizado no centro catalítico da enzima.



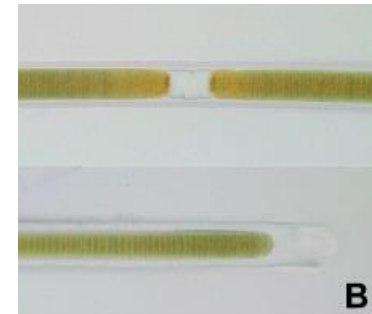
Processos fotobiológicos

Cianobactérias

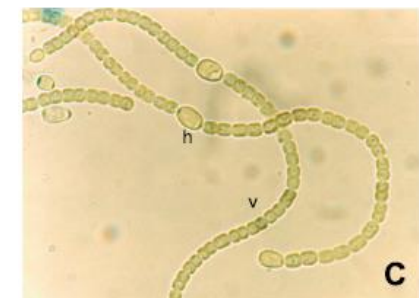
- ❖ As cianobactérias unicelulares são as capazes de produzir hidrogénio através da biofotólise indirecta da água; Estas realizam fotossíntese, com libertação de oxigénio como produto secundário
- ❖ hidrogénio e oxigénio são formados a partir da energia solar e da água, sem libertação de CO_2 ;
- ❖ Mecanismo simples e pouco dispendioso, utilizam N_2 atmosférico, H_2O como fonte de electrões e luz solar como fonte de energia.
- ❖ Fixam N_2 em amônia, envolvendo três enzimas: Nitrogenase (catalisa a redução de N_2 , libertando H_2), Hidrogenase de assimilação (recicla o H_2 da nitrogenase) e Hidrogenase bidirecional (funciona no sentido da produção ou consumo de H_2)



Gloeotheca sp.



Lyngbya majuscula



Nostoc punctiforme

Processos fotobiológicos

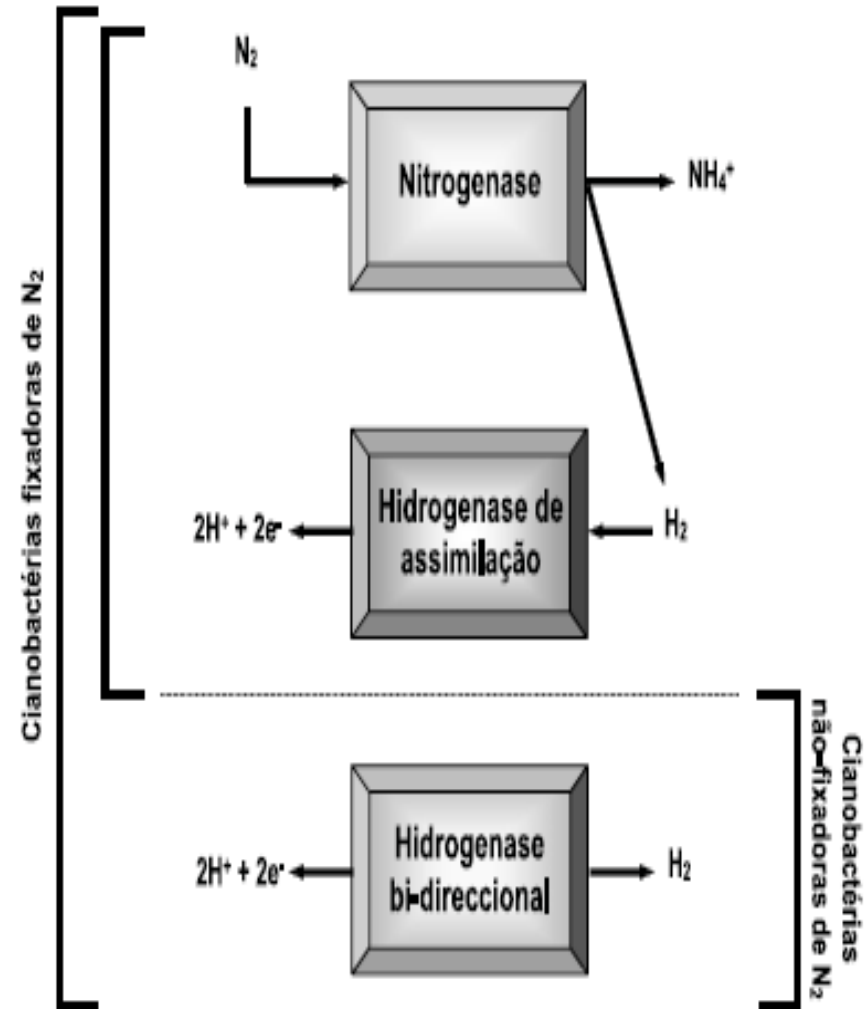
Indirecta (cianobactérias)

❖ Nas cianobactérias podem existir três tipos de enzimas diretamente envolvidas no metabolismo do H_2 :

1. nitrogenase – catalisa a redução de N_2 a NH_4^+ com libertação obrigatória de H_2 ;



2. hidrogenase de assimilação – recicla H_2 libertado pela nitrogenase;
3. hidrogenase bidireccional – pode produzir ou consumir H_2

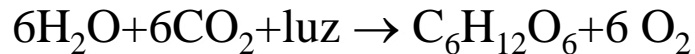


Processos fotobiológicos

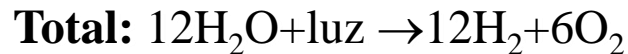
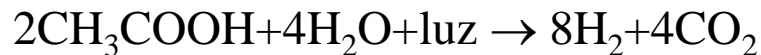
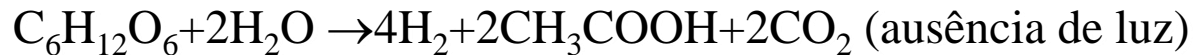
➤ Indirecta (cianobactérias)

❖ Consiste em três passos:

1. Durante a fotossíntese a energia é armazenada na forma de glicogénio na cianobactéria.



2. A energia armazenada é libertada durante o processo de fermentação



Processos fotobiológicos

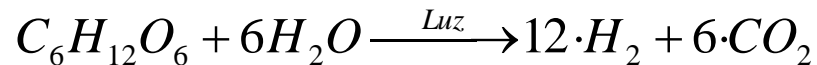
➤ Indirecta (cianobactérias)

Vantagens:

- ❖ Como consiste em dois passos, a produção de hidrogénio e oxigénio são separadas no tempo e no espaço.
 - ❑ Evita a inibição da enzima
 - ❑ Torna a purificação do hidrogénio relativamente fácil, pois o CO_2 pode ser removido convenientemente da mistura H_2/CO_2

Processos fotobiológicos

Fotodecomposição de compostos orgânicos - Bactérias Fotossintetizantes

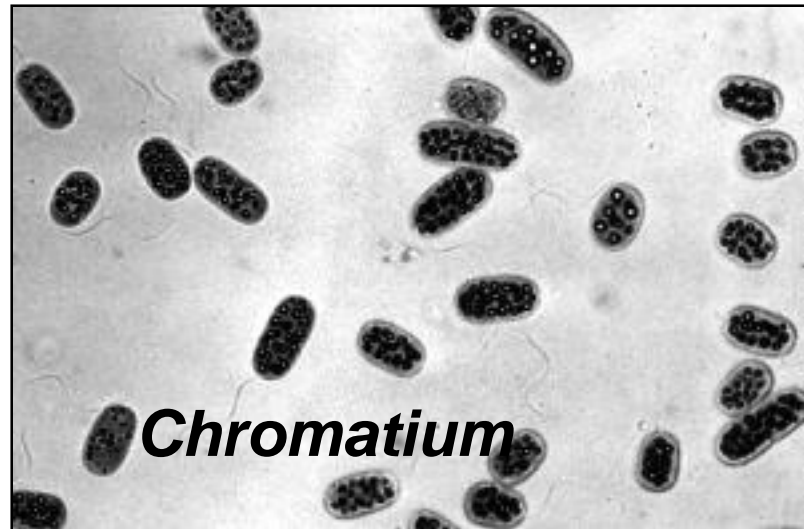
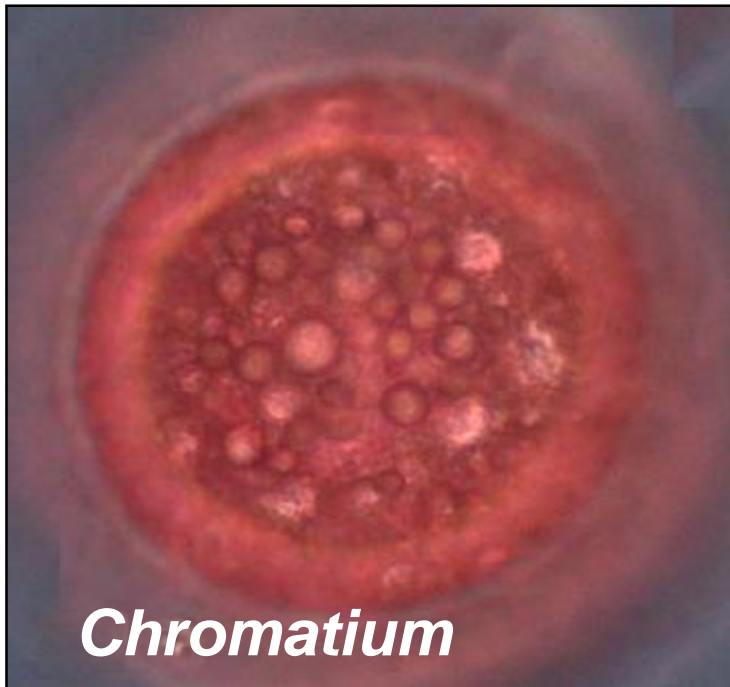


Vantagens

- Capazes de degradar glicose completamente à CO_2 e H_2 .
- Habilidade de usar amplo espectro de luz
- As bactérias fotossintetizantes apresentam alta conversão de H_2 .
- Consome diversos substratos orgânicos, o que possibilita a produção de H_2 a partir de efluentes.

Processos fotobiológicos

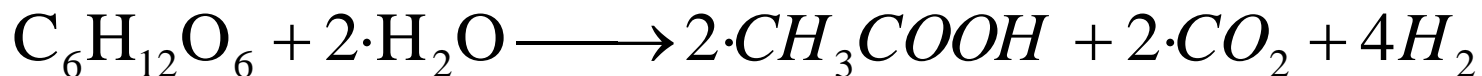
Bactérias Fotossintetizantes



Processos fotobiológicos

Fermentação de compostos orgânicos – Bactérias fermentativas

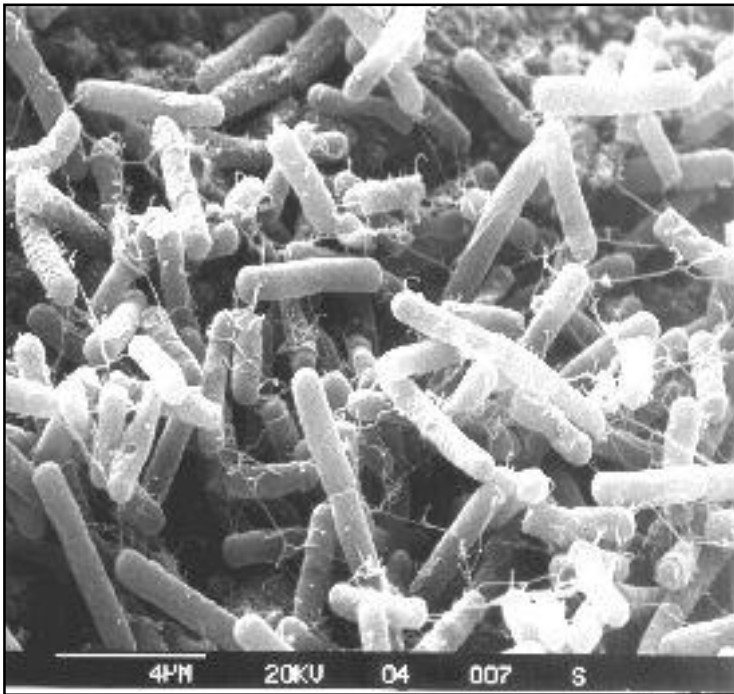
➤ As bactérias fermentativas degradam substratos orgânicos e liberam moléculas de dióxido de carbono e de hidrogénio durante o processo fermentativo. Elas utilizam-se de enzimas como a nitrogenase, a Fe-hidrogenase e a NiFe hidrogenase para catalisação das reacções químicas durante a produção de hidrogénio. As reacções químicas que geram hidrogénio ocorrem como forma de dissipar electrões contidos nas células e também para que haja um incremento na energia para o metabolismo celular.



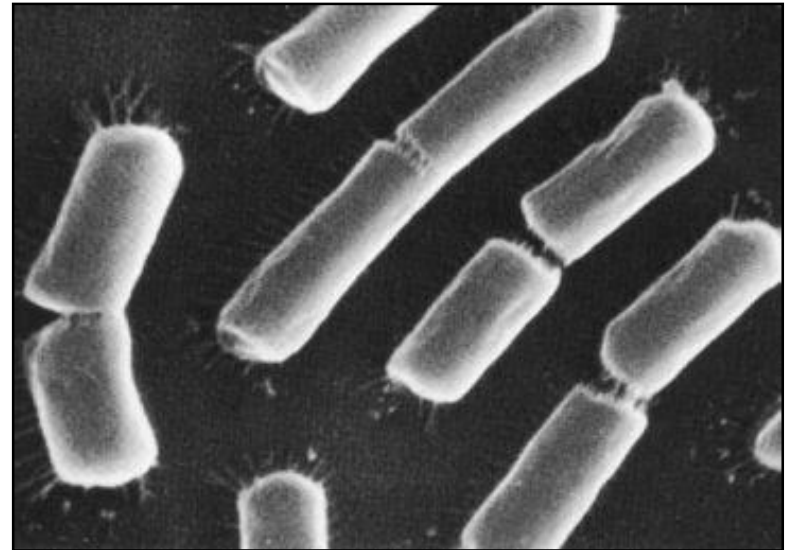
- Bactérias fermentativas possuem alta velocidade de produção de hidrogénio;
- Elas podem produzir hidrogénio constantemente durante o dia e a noite;
- Elas crescem e se multiplicam rápido para fornecer microorganismo para o sistema de produção.
- As bactérias fermentativas são classificadas em: Proteolíticas e Sacarolíticas

Processos fotobiológicos

Bactérias fermentativas



Clostridium acetobutylicum



Clostridium perfringens

Processos fotobiológicos

Fermentação de compostos orgânicos

- ❖ Os critérios a ter em conta na escolha do tipo de resíduo a ser usado na produção de bio-hidrogénio são a disponibilidade, custo, conteúdo em hidratos de carbono e biodegradabilidade.
- ❖ Açúcares simples como glucose, sacarose, e lactose são biodegradáveis e portanto são substratos preferenciais para a produção de Hidrogénio, embora de custo elevado. Outros resíduos incluem amido e celulose de origem agrícola, águas residuais ricas em hidratos de carbono e lamas de estações de tratamento.
- ❖ O amido é hidrolisado (quebra das ligações químicas promovida pela água) formando-se a glucose e maltose através de hidrólise ácida ou enzimática seguida da conversão dos hidratos de carbono a ácidos orgânicos e Hidrogénio.
- ❖ Os complexos lenhocelulósicos requerem um pré-tratamento de remoção da lenhina antes da fermentação. Efluentes de indústrias alimentares como de azeite, padarias, leite, queijo podem ser também ser usados para a produção de bio-hidrogénio.

Processos fotobiológicos

➤ Factores que influenciam a produção de hidrogénio

- ❖ Luz – o comprimento de ondas necessário para a produção de H_2 varia consoante a cianobactéria
- ❖ Temperatura – A temperatura óptima para a produção de hidrogénio para a maioria das cianobactérias é entre 30 a 40°C
- ❖ Disponibilidade de nutrientes – elementos vestigiais como o Co, Mo, Zn, Cu e Ni influenciam a produção de H_2
- ❖ Atmosfera gasosa – A presença de O_2 inibe a produção de H_2

Processos fotobiológicos

Classificação	Vantagens	Desvantagens
Algas Verdes	<ul style="list-style-type: none">•Substrato: Água	<ul style="list-style-type: none">•Necessita de Iluminação•Necessita de atmosferas pobres em O_2 (inibição pelo O_2)
Cianobactérias	<ul style="list-style-type: none">•Substrato: Água•A Nitrogenase produz principalmente H_2•Possui a habilidade de fixar N_2	<ul style="list-style-type: none">•Necessita de Iluminação Natural•inibição da nitrogenase pelo O_2•A Hidrogenase deve ser cancelada para não degradar o H_2 formado.•CO_2 presente no gás
Bactérias Fotossintéticas	<ul style="list-style-type: none">•Substrato: diferentes resíduos e efluentes•Habilidade de usar amplo espectro de luz	<ul style="list-style-type: none">•Necessita de iluminação constante•CO_2 presente no gás•O resíduo da fermentação necessita de tratamento para não criar problemas de poluição
Bactérias Fermentativas	<ul style="list-style-type: none">•Substrato: ampla variedade de fontes de carbono, como amido, sacarose, melão, xilose, etc...•Pode produzir H_2 o dia todo (não necessita de iluminação)•Produz metabólitos secundários de grande valor agregado•Processo Anaeróbio, logo não há problemas de inibição pelo O_2	<ul style="list-style-type: none">•O resíduo da fermentação necessita de tratamento para não criar problemas de poluição•CO_2 presente no gás

Processos Térmicos

Este tipo de processos consistem num ciclo em que são utilizados compostos químicos que são dissociados por calor e, no final do ciclo, é libertado H₂. O processo básico usado é a dissociação da água utilizando calor e reacções químicas. Os reagentes químicos são recicláveis e não deixam o ciclo, a alimentação é somente de água e os produtos são o hidrogénio e oxigénio. Para estas reacções e temperaturas no intervalo 700-1000 °C a eficiência esperada do processo está no intervalo 40-50 %. O resultado líquido destes esquemas pode ser considerado como:



Embora mais de uma centena de ciclos tenham sido estudados os esquemas mais promissores pesquisados actualmente são:

1. Ciclo de Zn
2. Ciclo Westinghouse (hybrid sulfur)
3. Ciclo GA's Sulfur-Iodine (reacções gasosas)
4. Ciclo UT-3 (reacções gás-sólido)

Processos Térmicos

1 - Ciclo de Zn

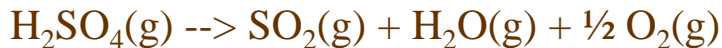
Energia solar é concentrada, por forma a ser utilizada como fonte de energia de um processo térmico de alta temperatura. Num processo endotérmico (solar) ZnO é termicamente reduzido a zinco e oxigénio. Num processo exotérmico (não solar) o zinco pode reagir com água por forma a produzir hidrogénio, que pode ser utilizado directamente numa fuel cell ou numa bateria, por forma a gerar electricidade. Em cada um dos casos o produto químico resultante é ZnO, que é reciclado com energia solar. A reacção global é:



H₂ e O₂ são obtidos em etapas diferentes, eliminando a necessidade da separação gasosa a alta temperatura. Dissociação térmica de ZnO ocorre acima de 2000 K (~1727°C).

2 - Ciclo Westinghouse (hybrid sulfur)

Trata-se de um ciclo de duas fases. Uma primeira em que se dá a seguinte reacção a 850°C:



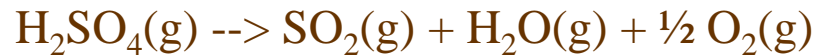
Uma segunda que se dá a 80°C:



Processos Térmicos

3 - Ciclo GA's Sulfur-Iodine (reacções gasosas)

Trata-se de um ciclo de três fases. Uma primeira em que se dá a seguinte reacção a 850°C:



Uma segunda que se dá a 120°C:



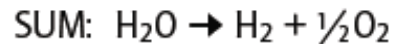
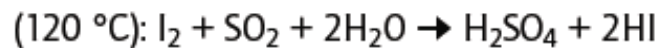
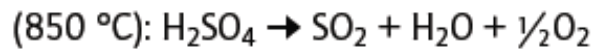
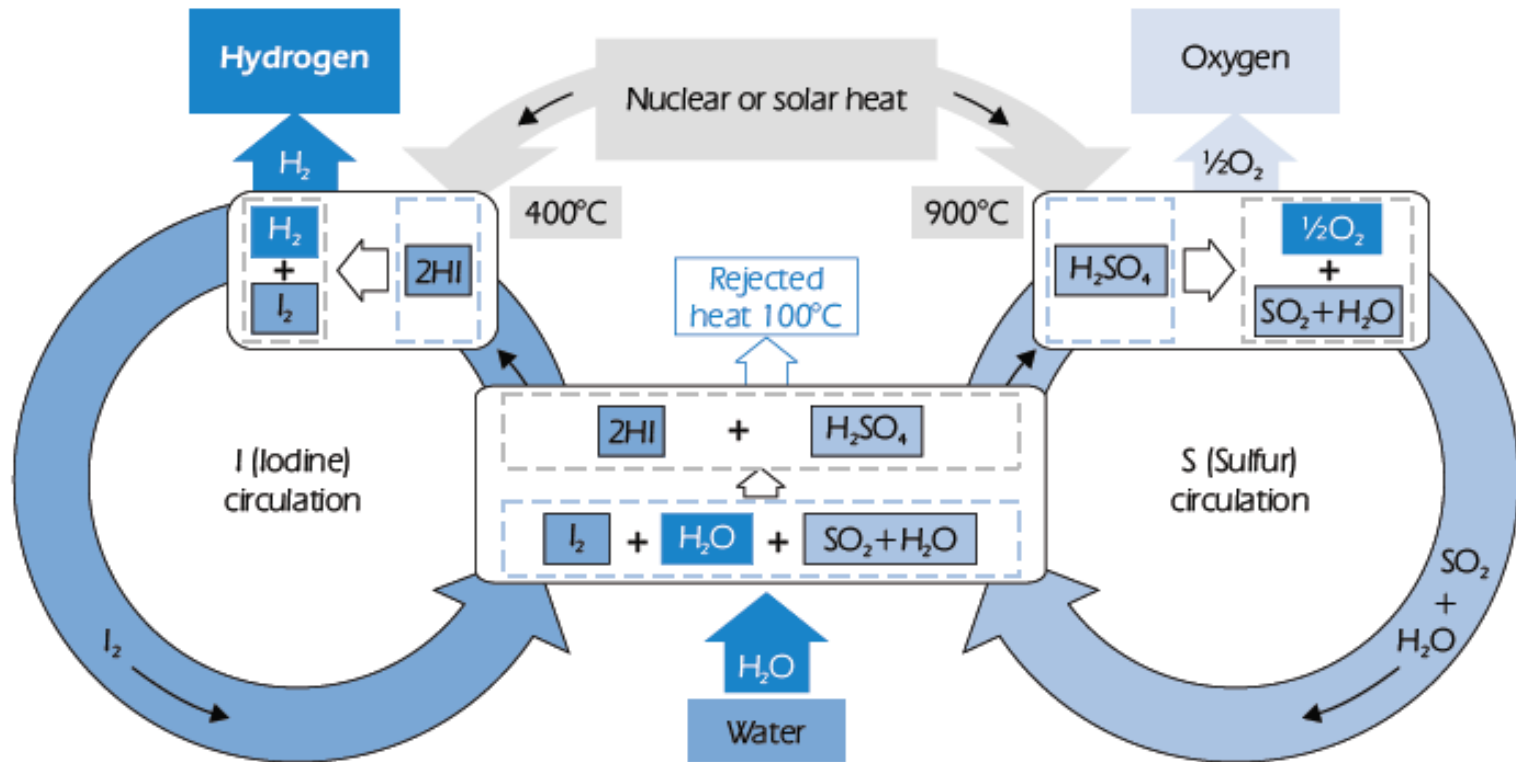
E uma terceira a 450°C:



4 - Ciclo UT-3 (reacções gás-sólido)

Trata-se de quatro reacções gás-sólido numa cama estacionária (CaBr_2 , CaO , FeBr_2 , Fe_3O_4). Requer uma temperatura de 760°C.

Processos Térmicos



Processos Térmicos

➤ Vantagens:

- ❖ Rendimentos elevados.
- ❖ Temperaturas necessárias reduzidas face à decomposição térmica da água.
- ❖ Economicamente viável devido aos custos reduzidos de equipamento.

➤ Desvantagens

- ❖ São utilizados compostos químicos no processo. Ainda não se sabe, em concreto, quais as consequências ambientais de se utilizar estes produtos químicos em grande escala.

Os processos de produção de H_2 por via térmica, podem ser utilizados com solar térmico, em vez das usuais fontes de energia: nuclear, combustíveis fósseis. Esta associação ao solar térmico é proveitosa uma vez que não são emitidos para a atmosfera gases de efeito de estufa, como o CO_2 . No entanto, tal como já foi referido, é necessário estudar os efeitos da utilização de todos os compostos presentes nos diversos ciclos.

Produção de H₂

➤ Centralizada

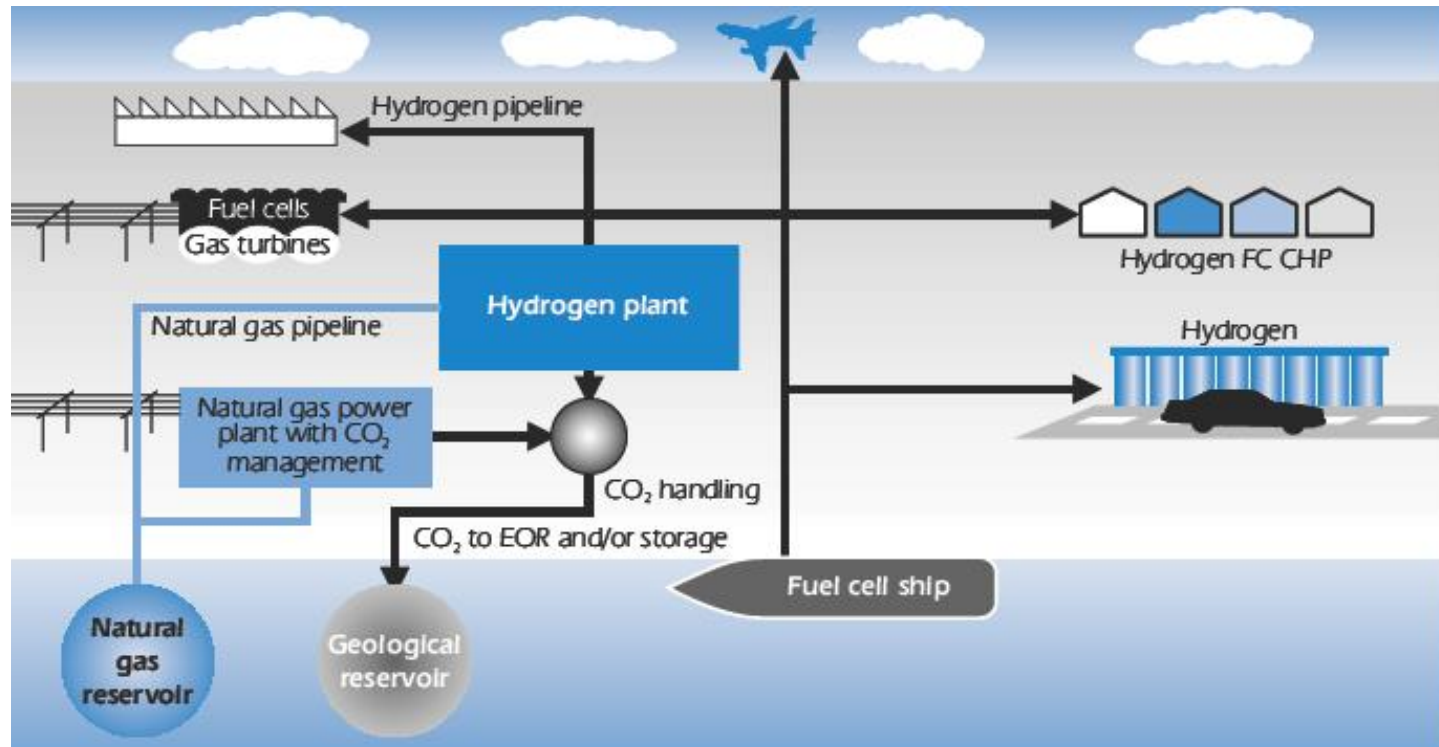
- ❖ Actualmente só faz sentido a partir de combustíveis fósseis
- ❖ Maiores custos associados ao armazenamento e distribuição – construção de novas infraestruturas
- ❖ Necessita de um mercado de larga escala
- ❖ Sistemas de captura e armazenamento de CO₂ em larga escala.
- ❖ No futuro, a produção de hidrogénio centralizada baseada em energias renováveis, também deverá ser uma opção a considerar, uma vez que não haverá necessidade de captura e armazenamento de CO₂.

➤ Distribuída

- ❖ Pode ser a partir quer da electrólise da água quer de processos que utilizam o gás natural
- ❖ Necessidade reduzida de transporte de hidrogénio – menor necessidade de construção de novas infraestruturas
- ❖ Utiliza infraestruturas existentes, como gás natural, água ou electricidade
- ❖ Os custos de produção em pequena escala são mais elevados e a eficiência também será, provavelmente menor do que nos processos em larga escala.
- ❖ A captura e armazenamento de CO₂ (quando necessário) será mais difícil e com maiores custos - É pouco provável que venha a ser realizada.

Produção de H2

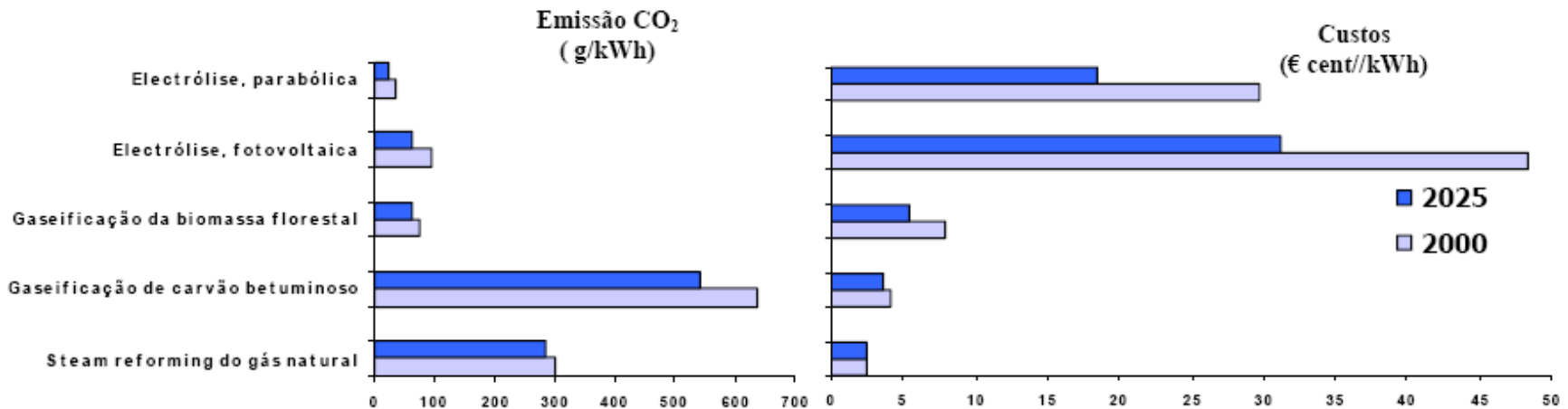
➤ Centralizada



Ciclo de vida dos sistemas de produção de hidrogénio

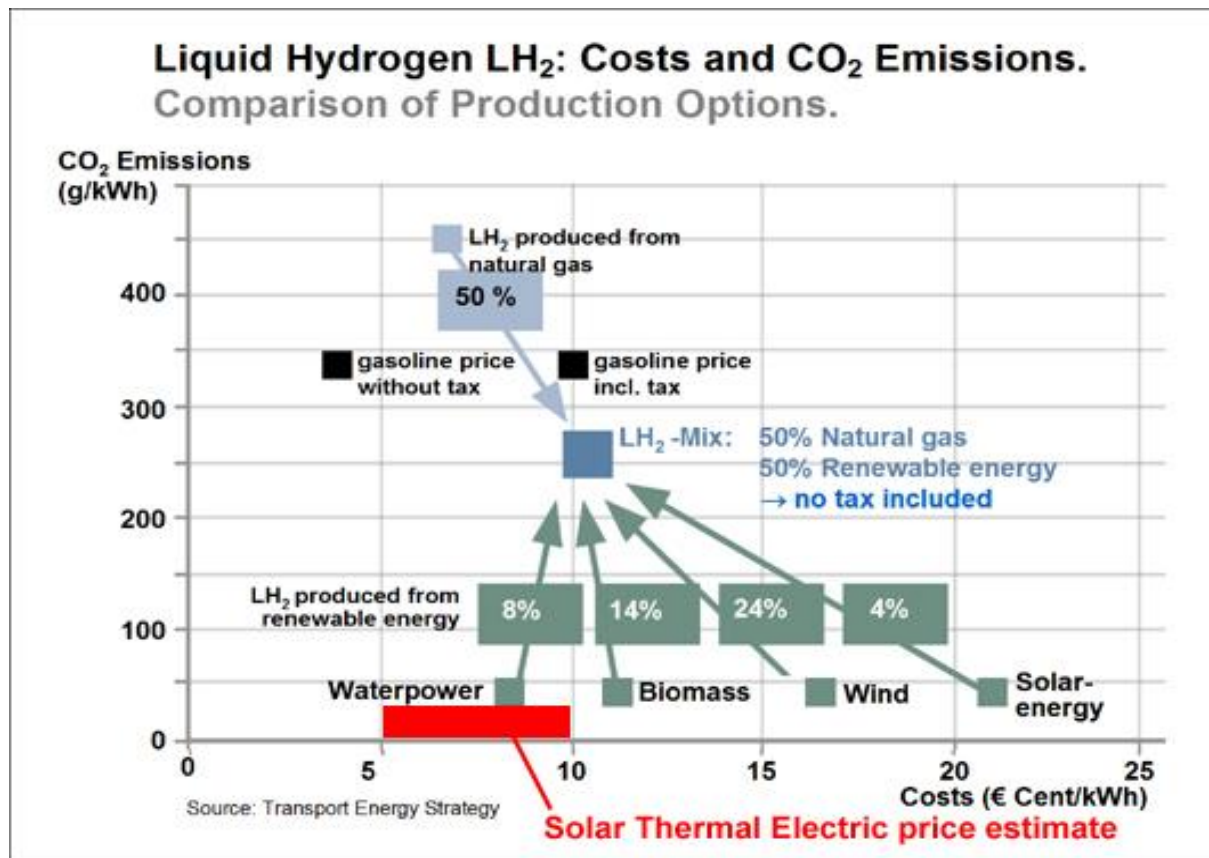
Para estudar a sustentabilidade de um dado processo de produção de hidrogénio é necessário conhecer o seu ciclo de vida para se compreender as suas repercussões ambientais, económicas e energéticas. Para tal à que ter dados quanto à energia consumida, poluentes emitidos, espaço necessário e material utilizado em cada processo de produção de hidrogénio. Os diferentes processos de produção de hidrogénio podem ser comparados entre si, segundo três critérios: energia não-renovável consumida, quantidade de CO₂ emitida e o custo de produção.

Ciclo de vida dos sistemas de produção de hidrogénio



Os níveis de emissão de CO₂ e os custos têm em conta o tratamento do combustível, o transporte, as instalações e equipamento necessário à produção de H₂. Existe uma relação inversamente proporcional entre o recurso de energias renováveis e as emissões de CO₂. Sendo assim, tendo em conta o Protocolo de Quioto (onde Portugal assumiu um compromisso na redução das emissões de CO₂, e onde foi modelado também um possível mercado de cotas negociáveis de emissões de CO₂), os processos de produção de H₂ que envolvem energias renováveis são mais vantajosos.

Ciclo de vida dos sistemas de produção de hidrogénio

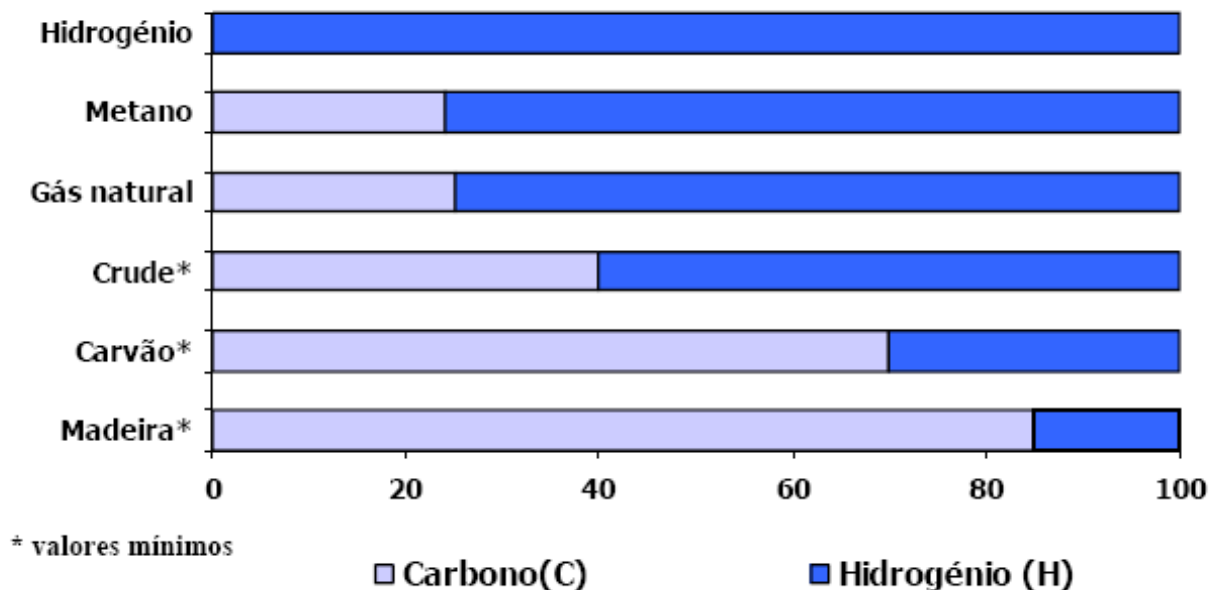


Resumo

Como forma de resumir e comparar, as formas de produção de hidrogénio mais comuns, apresenta-se uma tabela com os custos de produção de hidrogénio correspondente a 1kWh de energia :

Processo	Custo € cent/kWh
Reforma de gás natural	7
Gasificação de biomassa	13
Electrólise hidroelétrica	10
Electrólise eólica	16
Electrólise solar térmica	9
Electrólise solar fotovoltaica	19

Ciclo de vida dos sistemas de produção de hidrogénio



Os dois processos de produção de H_2 a partir de combustíveis fósseis apresentam níveis nas emissões de CO_2 significativamente diferentes, devendo-se ao facto do gás natural apresentar uma razão H/C bastante superior ao do carvão. Em termos de custos, há uma clara vantagem por parte dos métodos que envolvem os combustíveis fósseis, sendo 5 ou 10 vezes menos dispendiosos do que as variantes solares. No entanto a produção de H_2 a partir da biomassa apresenta um custo competitivo face ao H_2 produzido a partir dos combustíveis fósseis. No caso da produção solar, a produção parabólica é claramente mais favorável economicamente.