

SIMULAÇÃO DA COGASEIFICAÇÃO DE CARVÃO MINERAL E CASCA DE ARROZ PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Steffany PETERS¹; Ricardo ZOTTIS²; Rodolfo RODRIGUES³; Ana Rosa C. MUNIZ⁴

Universidade Federal do Pampa, ¹e-mai: steffany.rpeters@gmail.com, ²e-mai: ricardozottis@unipampa.edu.br

³e-mai: rodolfo@unipampal.edu.br. ⁴email: ana.muniz@unipampa.edu.br

RESUMO

O Rio Grande do Sul possui a maior jazida de carvão mineral do país, localizada no município de Candiota. Devido aos impactos socioambientais atrelados à queima direta deste combustível fóssil, intensificaram-se os estudos de aplicação da biomassa como fonte energética. A casca de arroz é uma biomassa e um resíduo agroindustrial abundante neste momento. Rio Grande do Sul, maior produtor nacional de arroz. Atualmente, uma das rotas mais importantes do uso mais limpo desses combustíveis é a gaseificação. Este é um processo que permite a obtenção de gás de síntese (syngas) utilizado para a produção de hidrogênio e produtos da indústria química. A gaseificação, permite a diminuição de impactos ambientais, já que são possíveis a redução e a captura de poluentes presentes no syngas. Além disso possibilita o processo de cogaseificação, o qual reduz as emissões de CO₂, NO_x e SO_x, pois envolve o coprocessamento de uma mistura de dois materiais carbonosos (biomassa e combustível fóssil). Normalmente, para cogaseificação utilizam-se gaseificadores de leito fluidizado, que trabalham com faixas de temperatura de 700 a 900°C e uma vazão de alimentação de 1 a 30 t/h. O uso do hidrogênio como combustível apresenta impacto bastante reduzido e possui quantidades significativas de energia. Neste contexto, através do simulador computacional de processos industriais UniSim® Design, o presente trabalho propôs analisar os parâmetros de operação do processo de cogaseificação de carvão e casca de arroz: razão entre combustíveis da mistura e os agentes de gaseificação (razão de equivalência (ER) e razão vapor de água/combustível (V/C)), para assim, obter um gás apropriado para a produção de hidrogênio. Para a análise foi fixada a vazão mássica total de combustíveis de 30 t/h, sendo 70% de carvão e 30% em casca de arroz. Fez-se também, uma comparação da composição do carvão mineral puro com da mistura. Com o aumento da temperatura, os teores de H₂ e CO presentes aumentam, enquanto o CO₂, H₂S e COS diminuem. Notou-se a influência da ER e V/C na composição do syngas. A faixa de temperatura de 700 a 900°C foi obtida com a razão de equivalência entre 0,21 a 0,27. Com o aumento de ER, faz com que diminua o H₂ e CO no syngas. Foi selecionado a razão V/C igual a 0,7, pois utiliza uma menor quantidade de vapor de água e, conseguiu-se uma razão H₂/CO elevada (1,36 a 2,61). Concluiu-se que através de análises desses parâmetros do processo de cogaseificação, foi possível produzir um gás adequado para a produção do hidrogênio, pois o gás produzido possuiu uma quantidade elevada de hidrogênio.

Palavras-chave: Cogaseificação. Carvão mineral. Casca de arroz. UniSim® Design. Hidrogênio.

ABSTRACT

Rio Grande do Sul has the largest mineral coal deposit in the country, located in Candiota. Due to the socioenvironmental impacts linked to the direct burning of this fossil fuel, the studies of applying this biomass as an energy source were intensified. Rice husk is a biomass and an abundant agroindustrial waste in Rio Grande do Sul, which is the largest national rice producer. Currently, one of the most important routes to the cleaner use of these fuels is gasification: a process that allows the synthesis of synthetic gas (syngas) used for the production of hydrogen and products of chemical industry. Gasification allows the reduction of environmental impacts, as it is possible to reduce and capture pollutants present in the syngas. In addition, it enables the co-gasification process, which reduces CO₂, NO_x and SO_x emissions, as it involves the co-processing of a mixture of two carbonaceous materials (biomass and fossil fuel). Fluidized bed gasifiers are generally used for co-gasification, operating at a temperature range of 700 to 900 ° C and a feed rate of 1 to 30 t / h. The use of hydrogen as fuel has a very small impact and has significant amounts of energy. In this context, using the computational simulator of industrial processes UniSim® Design, the present work proposed to analyze the operation parameters of the coal and rice husk cogassification process: the ratio between the fuels of the mixture and the gasification agents

(equivalence ratio (ER) and steam / fuel (V/C)), in order to obtain a suitable gas for the production of hydrogen. The fluidized bed gasifier was represented by a Gibbs reactor. For the analysis, the total mass flow rate of fuels was fixed in 30 t/h, representing 70% of coal and 30% of rice husk. A comparison of the composition of the pure mineral coal with the blend was also made. With the increase in temperature, the contents of H_2 and CO present also increase, while CO_2 , H_2S and COS decrease. The influence of ER and V/C on syngas composition was noted. The temperature range of 700 to 900°C was obtained with the equivalence ratio between 0,21 to 0,27. The increasing ER causes H_2 and CO to decrease in the syngas. The V/C ratio of 0,7 was selected because it uses a smaller amount of water vapor and a high H_2/CO ratio (1,36 to 2,61) was achieved. It was concluded that by analyzing these parameters of the cogaseification process was possible to produce a suitable gas for the production of hydrogen, since the gas produced had a high amount of hydrogen.

Key-Words: Co-gasification. Mineral coal. Rice husk. UniSim® Design. Hydrogen.

1 INTRODUÇÃO

O carvão mineral é um combustível fóssil que quando queimado libera elevadas quantidades de energia, sendo assim, é ainda muito utilizado em usinas termoelétricas e como combustível em processos químicos. No entanto, combustíveis fósseis são os principais colaboradores para as emissões de gases poluentes na atmosfera, além da degradação ambiental ocasionada por sua extração.

Apesar da poluição e emissões de materiais particulados e gases tóxicos associados ao uso deste combustível fóssil, o carvão mineral representa uma matriz energética essencial no cenário mundial, devido à disponibilidade de enormes reservas espalhadas no mundo e pela crescente demanda de energia, principalmente de energia elétrica.

As maiores reservas de carvão mineral no Brasil situam-se nas regiões Sul e Sudeste, sendo que Rio Grande do Sul possui a maior jazida de carvão mineral do país, localizada no município de Candiota (ANEEL, 2002). Este fato impulsiona novos estudos em tecnologias limpas para melhor exploração do carvão mineral da região Sul.

Contudo, devido as grandes restrições ambientais relacionadas ao uso de combustíveis fósseis, inúmeros estudos avaliam o potencial da biomassa como fonte energética, com o intuito de reduzir a dependência destes combustíveis.

A crescente produção agrícola nacional acarreta um aumento dos resíduos agroindustriais, os quais podem ser empregados como combustíveis auxiliares e coadjuvantes ao carvão mineral, combustível primário de origem fóssil.

O Rio Grande do Sul é o maior produtor de arroz no Brasil, com cerca de 71% da produção total nacional em 2016 (IBGE, 2016), sendo o maior

gerador de casca de arroz, resíduo proveniente do beneficiamento do grão. A casca de arroz, quando empregada como combustível auxiliar, além de proporcionar a redução na quantidade do material fóssil, consequentemente, diminui as emissões de poluentes liberados no processo, já que a casca possui concentrações menores de elementos poluentes.

A tecnologia de gaseificação da biomassa e carvão mineral vem sendo amplamente estudada visando melhor aproveitamento mais sustentável do material, por permitir diminuição de poluentes atmosféricos. Esta tecnologia é a conversão termoquímica de materiais carbonosos com um agente gaseificante em altas temperaturas, dando origem a um gás combustível sintético (gás de síntese) de médio poder calorífico, o qual pode ser empregado na cogeração de energia elétrica e processos industriais como a produção de hidrogênio e a sínteses de produtos químicos. A gaseificação pode ser considerada uma alternativa viável e sustentável, já que é possível a redução e captura de poluentes presentes no gás de síntese. Além de possibilitar o uso de dois materiais carbonosos (biomassa e combustível fóssil), processo denominado de cogaseificação.

Com o alto consumo energético, principalmente em países em desenvolvimento, emerge a necessidade por alternativas energéticas. Porém, essas fontes alternativas devem estar em harmonia com a redução da poluição ambiental. Nesta circunstância, a denominada “Economia do hidrogênio” ganha importância em pesquisa e desenvolvimento no Brasil e no mundo. Pois, o gás hidrogênio trata-se de um combustível no qual a sua combustão direta produz quantidades significativas de energia, liberando somente vapor de água como produto. Hoje em dia, o hidrogênio é produzido de

maneira descentralizada e usado perto dos locais de produção, como insumo de processos ou fonte de energia. O impacto na produção do hidrogênio é bastante reduzido, possuindo apenas impactos ambientais indiretos a produção.

Neste contexto, simulou-se em UniSim® Design (Honeywell, Inc) a cogaseificação de carvão mineral (CM) e casca de arroz (CA) afim de obter *syngas* para a produção de hidrogênio. Foi avaliado o seguinte parâmetro: a razão entre os combustíveis da mistura e os agentes de gaseificação.

2 METODOLOGIA

Realizou-se toda a simulação do processo em estado estacionário no *software* UniSim® Design, versão 440, com o pacote termodinâmico Peng-Robinson.

Para realizar a simulação, o CM e a CA foram representados pelas suas análises imediatas e elementares encontradas na literatura, apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Análise imediata do carvão mineral e casca de arroz.

	Propriedades	Carvão Mineral ¹	Casca de arroz ²
Análise Imediata (%p, bu)	Umidade Total	10,5	10,90
	Material Volátil	24,0	51,60
	Carbono Fixo	22,6	8,10
	Teor de cinzas	41,19	10,30
	PCS (kJ/kg)	11880	15330
Análise Elementar (%p)	Carbono	33,61	40,1
	Hidrogênio	3,38	4,7
	Oxigênio	7,28	38,3
	Nitrogênio	0,46	0,4
	Enxofre	1,85	0,2

Fonte: (1) BEHAINE et al (2000) e (2) Morais et al (2006)

Utilizou-se ar e vapor de água como agentes de gaseificação. As correntes de ar e vapor de água foram especificadas a pressão atmosférica a 25°C e 100°C, respectivamente.

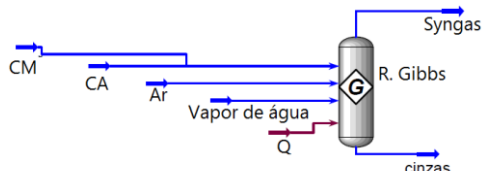
Considerou-se na simulação um gaseificador de leito fluidizado pois é um dos reatores mais utilizados na indústria em processos de CM e biomassa segundo (BRAR et al, 2012). As especificações do gaseificador foram baseadas em um modelo comercial leito fluidizado modelo High Temperature Winkler (HTW™) do fabricante ThyssenKrupp, que opera com 1,6 a 30 t/h de combustível, produzindo de 3000 a 34000 Nm³/dia de gás (MELO, 2016), no caso de CM. Restringiu-se a operação do reator de 700 a 900 °C, faixa relatada pela literatura para gaseificadores de leito fluidizado. Fixou-se a vazão total da mistura de combustíveis em 30 t/h. Fixou-se a razão entre CM e CA em 70% e

30% respectivamente e, concomitantemente, a razão de ar (Ar) e vapor de água (V) em relação a alimentação de combustível (C) na entrada do reator (ER variando entre 0,18 e 0,4 e V/C igual a 0,4; 0,7 e 1,0). Nestas simulações foram avaliadas a composição e temperatura do *syngas*.

Para a simulação da cogaseificação, considerou-se que a mistura entre o CM e a CA atingiu o equilíbrio químico, deste modo, a simulação ocorreu em um reator termodinâmico (reator de *Gibbs*) não-isotérmico. Tal equilíbrio químico, é determinado a partir da minimização da energia livre de *Gibbs*. Este reator não necessita do conhecimento da estequiometria e cinética das reações químicas envolvidas no processo de cogaseificação, mas, somente das espécies que participarão das reações de conversão termoquímica.

O esquema da simulação da cogaseificação no simulador UniSim® Design está apresentado na Figura 1.

Figura 1- Esquema da simulação da cogaseificação a pressão atmosférica.

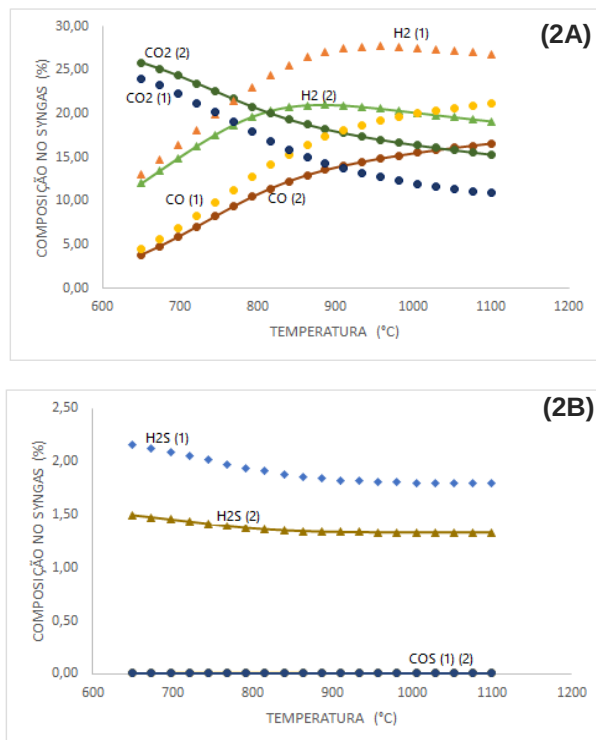


Fonte: Autor (2016)

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Afim de apontar a diferença entre a gaseificação do CM puro e a cogaseificação da mistura CM e CA, avaliou-se a composição do *syngas* em relação a temperatura de cada um dos processos, como apresentado nas Figuras 2A e 2B.

Figura 2 – Composições do *syngas* em relação a temperatura



- (1) Simulação da gaseificação de CM;
- (2) Simulação da mistura 70% CM e 30% CA.

Fonte: Autor, 2017.

Observou-se que para os dois casos, existe uma influência da temperatura em relação a composição do *syngas*. Com o aumento da temperatura, os teores de H₂ e CO presentes aumentam, enquanto o CO₂, H₂S e COS diminuem. Segundo LORA *et al.* (2012) este comportamento dos componentes é justificado pelo princípio de L $\acute{e}$ Chatelier, em que as maiores temperaturas favorecem os reagentes em reações exotérmicas, enquanto em reações endotérmicas são favorecidos os produtos.

Verificou-se na Figura 2A, que o teor de H₂ ficou abaixo (12 a 21%) no *syngas* proveniente da cogaseificação da mistura CM e CA, quando comparado à gasificação de CM puro (13 a 27%). A produção de hidrogênio na cogaseificação depende de diferentes fatores, tais como a relação entre o combustível e o agente de gaseificação, pressão, temperatura, tipo de biomassa e o carvão utilizado. Segundo EMAMI-TABA *et al.* (2013) aumentando a percentagem de biomassa na cogaseificação, reduz a produção de H₂. Contudo, os maiores teores (19 a 21%) de H₂ para a cogaseificação da mistura ficaram entre 800 a 900 °C. Isso é um fator importante para este trabalho, já que os maiores teores estão dentro da faixa de temperatura de operação do reator de leito fluidizado.

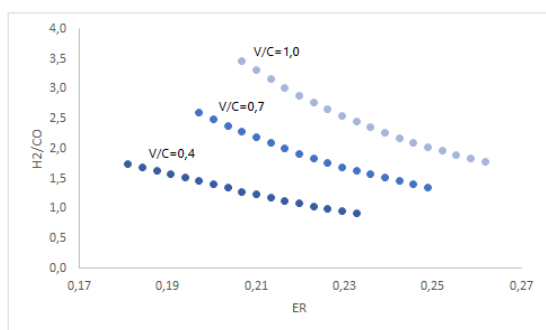
Ainda na Figura 2A, nota-se que a composição do CO proveniente da mistura é inferior ao comparado a gaseificação do CM puro. Segundo EMAMI-TABA *et al.* (2013) o teor de CO também é afetado pelo percentual de biomassa na mistura, e pelo tipo de biomassa e CM. Normalmente, biomassas com elevado O₂, aumentam a composição do CO no *syngas* (PINTO *et al.* 2009).

O CO₂ apresenta-se em maior quantidade na cogaseificação da mistura. Isso é pelo fato do alto teor de O₂ presente em algumas biomassas (pinho, bagaços, casca de arroz) (PINTO *et al.* 2009). No entanto, a presença de CO₂ pode ser minimizada realizando a captura deste, e assim, reduzindo as emissões gasosas (HOFFMANN *et al.*, 2010).

Na Figura 2B, observou-se que os compostos de H₂S e COS na cogaseificação da mistura são inferiores (1,3 a 1,4%), como já esperado devido ao baixo teor de enxofre na CA. Fato também observado por PINTO *et al.* (2009), que cogaseificou 40% de pinho com CM Colombiano, levando à uma menor liberação de H₂S (200 ppmv) no processo.

Para assim, determinar uma vazão de ar e vapor de água ideal para o processo de produção do hidrogênio. A Figuras 3 apresenta a variação da H_2/CO em relação à ER e V/C do processo, na faixa de temperatura de 700 a 900°C.

Figura 3 – Razão H_2/CO em relação razão de equivalência.



Fonte: Autor, 2017

Na Figura 3, notou-se que com o aumento da ER, diminui a razão H_2/CO para todos os casos de V/C. A faixa de temperatura de 700 a 900°C foi obtida com a razão de equivalência entre 0,21 a 0,27. Notou-se que com o aumento de ER, faz com que diminua o H_2 e CO no syngas. Fato também observado por ANDRÉ (2007), que cogaseificou CM e bagaço de azeitona.

Com relação a razão V/C, observou-se que as maiores razões H_2/CO (1,7 a 3,5) estão em V/C igual a 1,0. Esse fato pode ser explicado com a reação gás-água ($CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$), que diminui o teor de CO e aumenta a produção de H_2 (VÉLEZ *et al* 2009). A razão entre H_2 e CO no syngas da gaseificação é um parâmetro crítico para a obtenção de alguns produtos desejados. Normalmente, deseja-se razões mais elevadas. Quando se utiliza processos com alta vazão de vapor de água, o processo de gasificação é endotérmico, sendo necessário o fornecimento de energia externa ao sistema, o que se pode tornar relativamente complexo. Neste contexto, foi selecionado a razão V/C igual a 0,7, pois utiliza uma menor quantidade de vapor de água e, conseguiu-se uma razão H_2/CO elevada (1,36 a 2,61).

4 CONCLUSÃO

A partir das simulações da cogaseificação foi possível verificar que o aumento do teor de CA no combustível, acarreta uma baixa produção de H_2 do syngas. Os parâmetros temperatura, razão ER e

relação V/C apresentam grande influência na composição do syngas. Notou-se que com o aumento de ER, faz com que diminua o H_2 e CO no syngas. Foi selecionado a razão V/C igual a 0,7, pois utiliza uma menor quantidade de vapor de água e, conseguiu-se uma razão H_2/CO elevada (1,36 a 2,61). Concluiu-se que através de análises desses parâmetros do processo de cogaseificação, foi possível produzir um gás adequado para a produção do hidrogênio, pois o gás produzido possuiu uma quantidade elevada de hidrogênio. Porém, mais estudos são requeridos nas etapas de purificação do hidrogênio.

5 NOMENCLATURA

Símbolos	Nomes	Unidades
CA	Casca de Arroz	-
CM	Carvão Mineral	-
Q	Corrente de energia	kJ/h
V/C	Vazão vapor/combustível	Nm³/kg

6 REFERÊNCIAS

ABCM - Associação Brasileira de Carvão Mineral. Disponível em: <<http://www.carvaomineral.com.br>>. Acesso em: 28 de março de 2017.

ABU EL-RUB EA BRAMER Z.; BREM, G. Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes. Ind Eng Chem Res; 2004, 43:6911–9

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. Carvão mineral. Atlas de Energia Elétrica do Brasil. 2002. Disponível em: www.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par3_cap9.pdf >. Acesso em: 26 de março, 2017.

ANDRÉ, R. M. N. Desenvolvimento do processo de co-gasificação de carvão com resíduos. Tese de Doutorado. Departamento de Ambiente e Ordenamento – Universidade de Aveiro. Aveiro, 2007.

BEHAINE, John J. R.; SÁNCHEZ, Caio G. Diminuição de H₂S na gaseificação de carvão mineral mediante adição de dolomita em reator de leito fluidizado. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS TÉRMICAS – ENCIT 2000. Porto Alegre. Anais eletrônicos. Porto Alegre. ENCIT, 2000.

BRAR, J. S.; SINGH, K.; WANG, J; KUMAR, S. Cogasification of coal and biomass: A review. Int. J. Forest. Res., 363058, p. 1-10 (2012).

CHEJNE, F; Vélez, J. F; VALDÉS, C. F.; EMERY, E. J.; LONDOÑO, C. A. Co-gasification of Colombian coal and biomass in fluidized bed: An experimental study. Journal Elsevier – Fuel 88 (2009) 424 – 430.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Informações das culturas permanentes e temporárias do Brasil: IBGE, 2016.

HOFFMANN, S.; BRANCO, D. A. C.; MERSCHMANN, P. R.; SZKLO, A. S. Simulação dos impactos da implantação de sistemas de captura de CO₂ sobre os custos, a geração de resíduos e o consumo de H₂O de termelétricas a carvão. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

LORA, E. E; ANDRADE, R. V; ÁNGEL. J. D.M; LEITE, M. A; ROCHA. M. H; SALES. C; MENDOZA, M. A; CORAL, D. Biocombustíveis. Capítulo 6: Gaseificação e Pirólise para a conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis. Editora Interciência, 2012.

MELLO, L. Thyssenkrupp Industrial Solutions' PRENFLO® and HTWTM Gasification Technologies. World Clean Coal Conference – Gasification Technology. Rio de Janeiro – June 22-23, 2016.

MORAIS, M; SEYE, O; FREITAS, K. T; RODRIGUES, M; SANTOS, E. C. S; SOUZA, R. Obtenção de briquetes de carvão vegetal de casca de arroz utilizando baixa pressão de compactação. Manaus, 2006.

PINTO, F.; ANDRÉ, R. N.; FRANCO, C. LOPES, H.; GULYURTLU, I.; CABRITA, I. Co-gasification of coal and wastes in a pilot-scale installation 1: effect of catalysts in syngas treatment to achieve tar abatement. Fuel 2009;88(12):2392 e 402.