

ESTUDO PARAMÉTRICO DA COGASEIFICAÇÃO DE CARVÃO MINERAL E CASCA DE ARROZ PARA A PRODUÇÃO DE SYNGAS ENRIQUECIDO EM HIDROGÊNIO.

S. R., PETERS¹, R. ZOTTIS¹, A.R.C. MUNIZ¹, R. RODRIGUES¹

¹ Universidade Federal do Pampa, Curso de Engenharia Química
E-mail para contato: steffany.rpeters@gmail.com

RESUMO – A cogaseificação é considerada uma alternativa sustentável, que possibilita a conversão termoquímica de materiais carbonosos, gerando o *syngas*. Este gás de síntese pode ser empregado na cogeração de energia e em processos industriais como, a produção de hidrogênio e a sínteses de produtos químicos. Neste trabalho simulou-se no *software* UniSim[®] Design a cogaseificação de carvão mineral (CM) e casca de arroz (CA) afim de obter *syngas* para a produção de um *syngas* enriquecido em hidrogênio. Foram avaliados os seguintes parâmetros: razão de alimentação de carvão mineral e casca de arroz; e a razão entre os combustíveis da mistura e os agentes de gaseificação. Verificou-se que o aumento do teor de CA no combustível, acarreta uma baixa produção de H₂ do *syngas*. Observou-se que a temperatura, relação Ar/Combustível e relação S/F são parâmetros de forte influência na composição do *syngas*. Conclui-se que a alimentação de 77% de CM e 23 % de CA produz altos teores de H₂ (19 a 28 %) e baixos teores de CO (4 a 8,5 %), condição mais promissora para a operação do gaseificador.

1. INTRODUÇÃO

O Rio Grande do Sul possui a maior jazida de carvão mineral do país, localizada no município de Candiota (ANEL, 2002), além de ser o Estado que mais produz arroz (IBGE, 2016). Consequentemente é o maior gerador de casca de arroz, resíduo proveniente do beneficiamento do grão. A gaseificação pode ser considerada uma alternativa viável para o processamento destes dois combustíveis. Esta tecnologia possibilita o uso de dois materiais carbonosos (biomassa e combustível fóssil), denominada de “cogaseificação”, o qual gera um gás (*syngas*) que pode ser utilizado na produção de hidrogênio e sínteses de produtos da indústria química.

Com o auxílio da modelagem, simulação e otimização de processos industriais, grandes progressos tecnológicos foram alcançados, pois almejam a melhoria de processos existentes ou, criações de novas plantas industriais.

Neste contexto, simulou-se no *software* UniSim[®] Design (Honeywell, Inc) a cogaseificação de carvão mineral (CM) e casca de arroz (CA) afim de obter *syngas* rico em hidrogênio. Foram avaliados os seguintes parâmetros: razão de alimentação de carvão mineral e casca de arroz; e a razão entre os combustíveis da mistura e os agentes de gaseificação.

2. METODOLOGIA

A simulação do processo de cogaseificação foi realizada em estado estacionário no software *UniSim® Design*, versão 440.

A composição das correntes de carvão mineral (CM) e a casca de arroz (CA) foram especificadas pelas análises imediata e elementar conforme quantificado por BEHAINE, *et al* (2000) e MORAIS *et al* (2006), como mostra a Tabela 1.

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

		CM ¹	CA ²
Análise Imediata (%p, bu)	Umidade Total	10,5	10,90
	Material Volátil	24,0	81,60
	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: adaptado de (1) BEHAINE, *et al* (2000) e (2) MORAIS *et al* (2006)

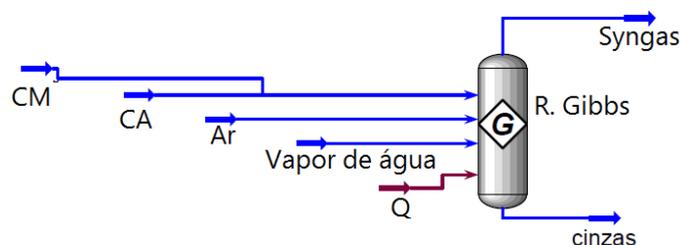
Utilizou-se ar e vapor de água como agentes de gaseificação. As correntes de ar e vapor de água foram especificadas a pressão atmosférica a 25°C e 100°C, respectivamente.

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. Variou-se a razão entre CM e biomassa e, concomitantemente, a vazão de ar e a vazão de vapor de água (0 a 1,2 e 0,43 a 1,0, respectivamente). 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. 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.



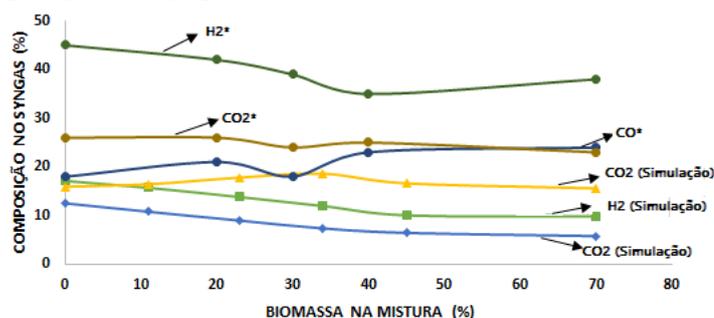
Fonte: Autor (2016)

A fim de se obter resultados mais próximos a realidade a corrente de energia (Q) foi proposta. A estimativa desta, envolveu uma correção na energia fornecida pelos agentes gaseificantes e combustíveis utilizando a entalpia de formação do CM e da CA. Também se considerou 10% de perdas de energia total para o meio ambiente através das paredes do reator.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foi analisada a influência da mistura entre o CM e a CA na composição do syngas. Na Figura 2, constatou-se uma influência relevante do teor de CA na composição do gás. Comparando-se a simulação da mistura entre CM e CA com o trabalho experimental realizado por ANDRÉ (2007), que cogaseificou o bagaço do caroço de azeitona com CM à uma temperatura de 845°C.

Figura 2 – Composição do syngas em relação ao teor de casca de arroz a 845°C

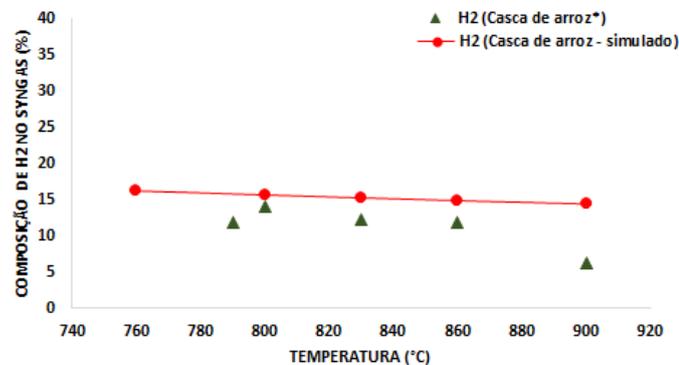


Fonte: *ANDRÉ (2007)

Verificou-se que teores de CA superior a 35% na mistura do combustível, acarretou em um gás com menor composição de H₂ e CO, enquanto, a composição de CO₂ apresentou pequenas variações. ANDRÉ (2007) também observou o mesmo comportamento em relação à composição do H₂, porém, com maiores quantidades de bagaço do caroço de azeitona na mistura, obteve maior formação de CO no gás.

Observou-se o comportamento da temperatura do gaseificador e composição de H₂ no syngas proveniente da cogaseificação de uma mistura de 15% de CA, como mostra a Figura 3. Comparou-se a simulação com o trabalho experimental de CHEJNE et al (2009), que gaseificou CM e 15% de CA em um leito fluidizado.

Figura 3 – Composição do H₂ no *syngas* em função da temperatura

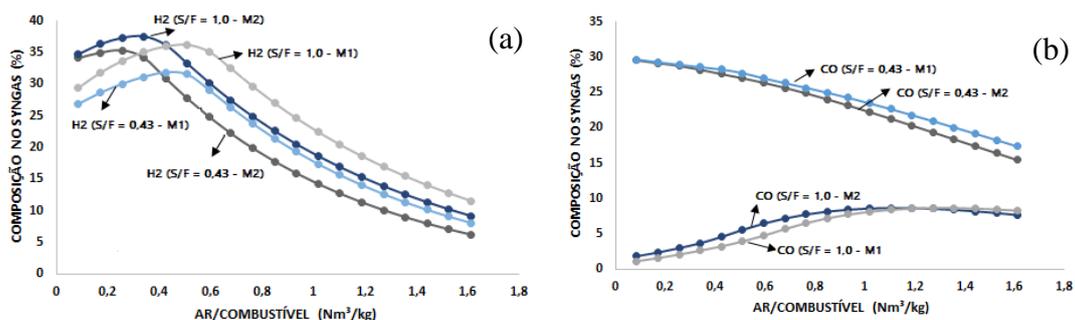


Fonte: *CHEJNE *et al* (2009)

Verificou-se resultados muito próximos para os teores da CA experimental e simulada, na faixa de 800 a 860 °C. Para a CA simulada, o maior teor de H₂ foi a 760 °C. Enquanto, para a CA da literatura a 800 °C. Observa-se uma diminuição no teor de H₂ com o aumento da temperatura do processo de cogaseificação. Este comportamento pode ter ocorrido devido à alta quantidade de vapor de água injetado, para assim, obter a faixa de temperatura ideal do reator de leito fluidizado. El-Rub *et al* (2004) mostra que utilizando uma fração alta de vapor de água, ocorre elevação do teor de H₂ em temperatura baixas (600 °C). Segundo RADWAN (2012) a temperatura do gaseificador afeta a velocidade de reação e a composição do produto, resultando um maior teor de H₂. Mas, segundo ABCM a conversão de CM diminui com o aumento da temperatura (acima de 900 °C) que, por consequência, promove a fusão da escória (cinza). Então, para esse trabalho torna-se positivo que as maiores frações de H₂ encontrarem-se nas faixas de temperatura de 700 a 900°C.

A partir da análise realizada na Figura 2, foram selecionadas as duas misturas entre o CM e a CA que obtiveram a maior fração de H₂ no *syngas*. Tais misturas foram: Mistura 1 (M1), 89% CM e 11% CA; Mistura 2 (M2), 77% CM e 23% CA. Deste modo, realizou-se uma análise em relação aos parâmetros de entrada (vazão de ar e de vapor de água), as composições de H₂ e CO no *syngas* e temperatura, para assim, determinar a mistura ideal para o processo de produção do hidrogênio. A Figura 4 apresenta a variação do H₂ e do CO em relação à vazão de ar e vapor de água na entrada do reator.

Figura 4 – Composição do *syngas* em relação a vazão de ar e vapor.



Mistura 1 (M1) - 89% CM e 11% CA; Mistura 2 (M2) - 77% CM e 23% CA; S/F – Vazão de Vapor/Combustível

Na Figura 4(a), nota-se que as maiores composições de H_2 corresponde as menores faixas de Ar/Combustível (M1: entre 0,3 a 0,6 e M2: entre 0 a 0,42). Porém, estas localizam-se em regiões de temperaturas inferiores a $710\text{ }^\circ\text{C}$. Por isso, foram consideradas para avaliação deste trabalho, as faixas de Ar/Combustível de (M1: 0,7 a 1,2 e M2: entre 0,6 a 1,0) que estão dentro da faixa de temperatura de operação do gaseificador de leito fluidizado.

Na Figura 4(b), aumentando a vazão de ar, notou-se que a relação S/F igual a 0,43 a composição do CO diminuiu. Porém, quando se utilizou a relação S/F igual a 1,0, ocorreu um aumento da composição de CO. Mas, mesmo ocorrendo esse aumento de CO, a fração deste componente para as duas misturas permaneceu abaixo de 10 % nas faixas de temperatura de operação do gaseificador de leito fluidizado.

Estimou-se que a mistura M2 foi mais promissora ao processo de produção de hidrogênio. Obteve-se altos teores de H_2 (19 a 28 %) e baixos teores de CO (4,0 a 8,5 %) utilizando uma relação S/F igual a 1,0 e um menor teor de CM na mistura do combustível.

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 Ar/Combustível e relação S/F apresentam grande influência na composição do *syngas*.

A mistura de 77% de CM e 23 % de CA mostrou-se a mais promissora para a obtenção de um *syngas* enriquecido em hidrogênio, pois possui altos teores de H_2 (19 a 28 %) e baixos teores de CO (4 a 8,5 %).

5. NOMENCLATURA

CA – Casca de Arroz

CM – Carvão Mineral

Q (kJ/h) – Corrente de energia

S/F (Nm^3/kg) – Vazão vapor/combustível

6. REFERENCIAS

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.
- 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.