

RECENTES AVANÇOS NA LITERATURA DE REACTORES TERMOQUÍMICOS PARA PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS SOLARES**Miranda M.*, Bulfin B.****

* Laboratório Nacional de Energia e Geologia, Estrada Paço do Lumiar 22, 1649-038 Lisboa, Portugal,

miguel.miranda@lneg.pt

** ETHzurich - Department of Mechanical and Process Engineering, Sonneggstrasse 3, 8092 Zürich, Switzerland,

bulfinb@ethz.ch<https://doi.org/10.34637/cies2020.1.2055>**RESUMO**

Este trabalho visa apresentar os principais resultados obtidos na revisão da literatura científica sobre “reactores termoquímicos para produção de combustíveis solares com recurso à energia solar de concentração”. Esta informação resulta da participação do LNEG no projeto SFERA-III mais especificamente na Subtask 8.2 - Protocols for monitoring and evaluating the performance of solar reactors. Para tal foram analisadas detalhadamente mais de 200 publicações científicas, desenvolvido um formulário personalizado em Visual Basic for Applications (VBA), desenvolvida uma base de dados em Excel para manipulação, organização e sistematização da informação. Esta informação foi agrupada em função das áreas: a) gaseificação, b) pirólise e c) reacções redox. Para cada área, a informação foi sistematizada considerando o tipo de trabalho: i) Experimental (E), ii) Modelação (M), iii) Simulador Solar (SS) e iv) Modelação em Simulador Solar (M+SS). Foi ainda desenvolvida uma análise estatística para os parâmetros experimentais temperatura, pressão, tempo, concentração solar e número de ciclos.

PALAVRAS-CHAVE: Revisão Bibliográfica, Reactores, Combustíveis Solares, Energia Solar de Concentração

ABSTRACT

The purpose of this work is to present the main results obtained in the review of the scientific literature on the topic of thermochemical reactors for the production of solar fuels using solar energy of concentration. This information results from LNEG's participation in the SFERA-III project, more specifically in the Subtask 8.2 - Protocols for monitoring and evaluating the performance of solar reactors. For that, more than 200 scientific publications were thoroughly analyzed, developed a customized form in Visual Basic for Applications (VBA), and developed an Excel database in order to organize accordingly all information. This information was then grouped according to the following main areas: a) gasification, b) pyrolysis, and c) redox reactions. For each area, the information was structured considering the type of work: i) Experimental (E), ii) Modeling (M), iii) Solar Simulator (SS) and iv) Modeling in Solar Simulator (M + SS). A statistical analysis was also carried out for the experimental parameters temperature, pressure, time, solar concentration and number of cycles.

KEYWORDS: Literature Review, Solar Reactors, Solar Fuels, Solar Energy Concentration

INTRODUÇÃO

O consumo de energia tem vindo consecutivamente a aumentar desde os meados do século passado resultado de um acentuado desenvolvimento industrial, económico e social. Consequentemente, a necessidade de desenvolver novas fontes e de energia renovável tem vindo a materializar-se como questão prioritária na maioria dos países industrializados. Os combustíveis nas suas mais variadas tipologias são globalmente considerados como um dos transportadores de energia mais polivalentes e actualmente utilizados na economia global moderna estando. Assim, a reforma deste sector é fundamental não só na componente de diversidade de produção e utilização de diferentes tipos de combustíveis, no impacto ambiental resultante da sua produção/utilização, como também, na implementação de um sistema regulatório mais adequado através do desenvolvimento de políticas mais direccionados ao sector (desenvolvimento de medidas regulatórias de apoio visando a criação de uma base sustentável de mercado).

No entanto, o papel no debate social e tomada de decisões para as diferentes opções de produção de combustíveis (nomeadamente no tipo e custos de produção, cotas de exploração e preço de mercado, emissões poluentes e segurança) são ainda alguns dos aspectos que terão de ser definidos. Independentemente do tipo de combustível produzido e o recurso energético necessário à sua produção, a energia solar de concentração (CSP) apresenta-se como uma fonte renovável de elevado potencial para conversão de energia solar em energia térmica e química de ampla gama de aplicações podendo, deste modo, ser facilmente integrado nos processos de produção.

Actualmente têm vindo a ser desenvolvidos alguns estudos que visam monitorizar e avaliar o desempenho da produção de combustíveis solares por via de diferentes processos termoquímicos, nomeadamente a gaseificação, a pirólise e a reacções redução-oxidação (*redox*), objectivando a padronização de procedimentos de teste de materiais quimicamente activos, bem como a definição de valores padrão de mérito para avaliação de desempenho na produção de combustíveis em reactores solares. A padronização de procedimentos e a definição de métricas específicas para a avaliação da produção de combustíveis solares permitirá potenciar a utilização das infra-estruturas já existentes dado que facilita a comparação directa de resultados na produção de combustíveis solares de diferentes tipos e origens, em diferentes instalações, processos termoquímicos e condições de operação.

REACTORES E COMBUSTÍVEIS SOLARES

Uma possível abordagem passa por uma análise dos reactores considerando a natureza física dos produtos finais (combustíveis solares) dado que a diversidade das matérias-primas ou materiais de uso final (diferentes tipos de resíduos) com potencial para conversão termoquímica podem impactar consideravelmente na configuração dos reactores e, consequentemente, na natureza física e química do combustível produzido (ex. produção de hidrogénio, gás de síntese e outros hidrocarbonetos líquidos e sólidos). Devido à sua natureza física e química e considerando as actuais configurações e tecnologias existentes nos processos de refinação petroquímica, alguns destes combustíveis podem ser directamente integrados neste tipo de processos com benefícios económicos e ambientais (utilização do hidrogénio como um constituinte fundamental no processo de refinação) (Miranda et al., 2015). De fato, os combustíveis líquidos sintéticos obtidos por via do gás sintético produzido em processos termoquímicos com recurso a energia solar apresentam-se como um meio promissor de energia renovável e sustentável.

Independentemente de como comparar e avaliar a produção de combustíveis solares, a concepção de reactores é uma das etapas fundamentais do processo. De forma genérica os reactores podem ser classificados de acordo com a sua tipologia como sendo: i) reactores descontínuos (*batch*) e ii) reactores contínuos (Ronald et al., 1998) ou considerando o modelo de integração de calor (energia solar de concentração) no meio reaccional (Figura 1) (Elvira et al., 2016).

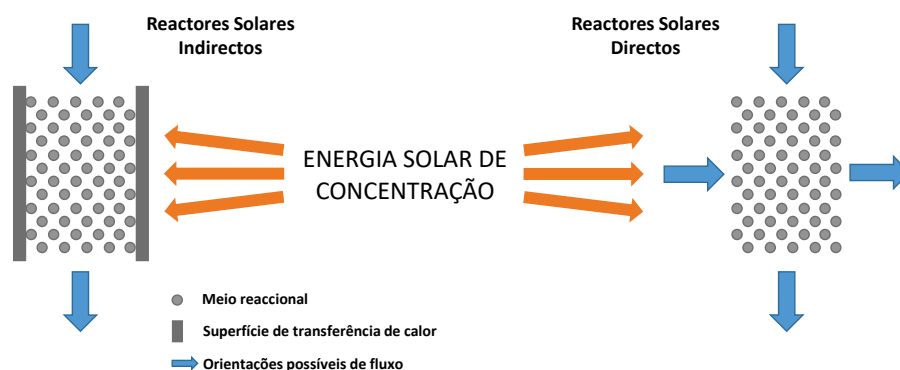


Fig. 1. Classificação genérica de reactores solares considerando o modelo de integração de calor no meio reaccional

Para além das classificações existentes e usadas como estruturas genéricas representativas dos modelos de reactores, estes também podem ser classificados de acordo com a natureza física do combustível produzido dado que, processos específicos podem resultar em configurações de reactores distintos. Alguns aspectos que refletem bem estas diferenças estão relacionadas com o modo de irradiação do reactor (directo ou indirecto), o tipo e o material utilizado no meio reaccional, as condições de operação e, ainda, a necessidade de utilizar um fluido de transferência de calor para distribuir adequadamente a temperatura no reator.

Para além do anteriormente referido, ao considerar diferentes processos termoquímicos (gaseificação, pirólise ou reacções *redox*), a natureza física dos compostos produzidos (gasosos, líquidos ou sólidos) podem originar fenómenos distintos no meio reaccional. As condições de operação e as condições específicas de transferência de massa e energia no meio reaccional são factores críticos no desenho de reactores solares (Koepl et al., 2017).

METODOLOGIA

Considerando os Indicadores de Desempenho (ID) definidos como sendo: i) qualidade do combustível produzido e seletividade do processo (composição e pureza), ii) estabilidade cíclica a longo prazo para materiais e estruturas, iii) produção específica de combustível (conversão em massa) e iv) eficiência energética solar do combustível (conversão em energia) para a produção de combustíveis solares por via dos processos termoquímicos, foram analisadas mais de 200 publicações e definidas as principais áreas de pesquisa como sendo: a) gaseificação, b) pirólise e c) reacções *redox*. Posteriormente e para uma mais adequada sistematização da informação, foram desenvolvidos dois subgrupos designados de “tipo de trabalho” e “parâmetros experimentais” para cada uma das áreas de pesquisa. O organigrama da revisão bibliográfica referente às áreas de pesquisa e subgrupos definidos é apresentado na Figura 2 (Miguel and Azevedo, 2020).

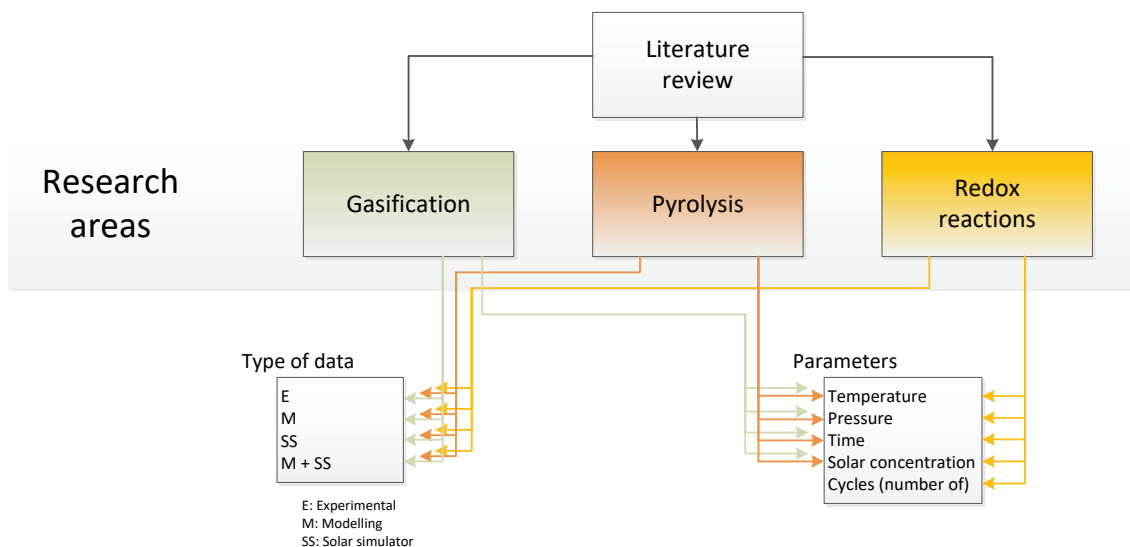


Fig. 2. Estrutura conceptual da revisão bibliográfica das principais áreas de pesquisa e definição dos subgrupos de informação “tipo de trabalho” e “parâmetros experimentais”

No subgrupo “parâmetros experimentais”, e tendo em vista a análise estatística dos dados, considerou-se toda a informação reportada nas publicações relativamente às condições experimentais de temperatura, pressão, tempo, concentração solar e ciclos. Esta informação corresponde um valor específico, ou a um intervalo de valores, do parâmetro experimental em análise e ao qual se denominou de “total de entradas”.

Relativamente ao subgrupo “tipo de trabalho”, este foi definido com a seguinte estrutura:

→ Experimental (E), que corresponde aos trabalhos publicados onde se divulgam estudos baseados na avaliação de condições experimentais usando radiação solar direta ou indirecta;

→ Modelação (M), que corresponde aos trabalhos publicados onde se divulgam estudos baseados na avaliação de condições experimentais e também desenvolveram modelos teóricos que descrevem, entre outros, o efeito das condições experimentais, desenho e desempenho do reactor, desenvolvimento de modelos cinéticos, condições de transferência de energia ou massa e formação de produtos de reacção;

→ Simulador Solar (SS), que corresponde aos trabalhos publicados onde se divulgam estudos baseados na avaliação de condições experimentais em instalações solares interiores com recurso a um conjunto de lâmpadas destinadas a simular energia solar concentrada;

→ Modelação em Simulador Solar (M + SS), que corresponde aos trabalhos publicados onde se divulgam estudos baseados na avaliação de condições experimentais e também desenvolveram modelos teóricos que descrevem, entre outros, o efeito das condições experimentais, desenho e desempenho do reactor, desenvolvimento de modelos cinéticos, condições de transferência de energia ou massa e formação de produtos de reacção em instalações solares interiores com recurso a um conjunto de lâmpadas destinadas a simular energia solar concentrada.

Considerando a significativa quantidade e diversidade de informação encontrada e a necessidade de organizar e agrupar de forma sistemática tendo em vista o apoio à definição dos critérios de semelhança, desenvolveu-se um formulário personalizado em *Visual Basic for Applications* (VBA) (Figura 3). Este formulário permite não só gerar automaticamente uma base de dados em Excel como também uma melhor e mais fácil manipulação da informação.

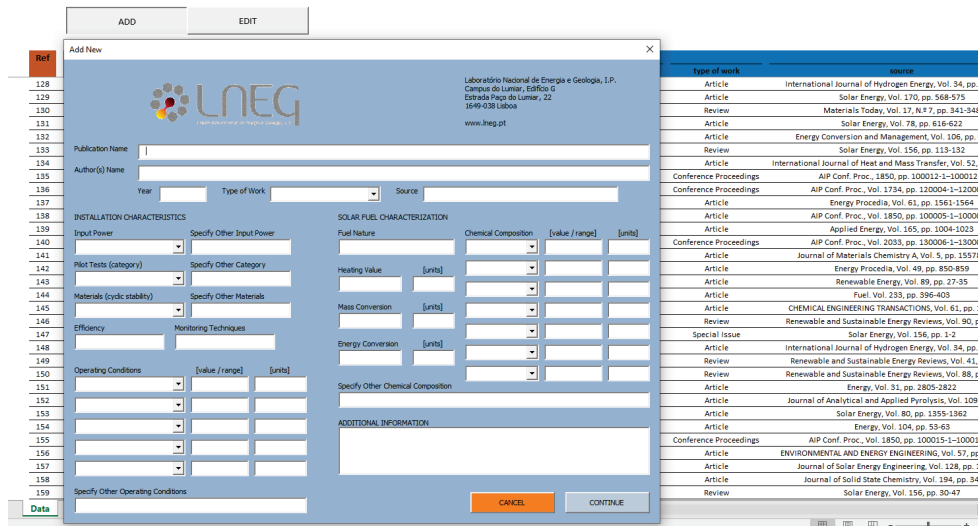


Fig. 3. Interface gráfica relativa à revisão bibliográfica (*Visual Basic for Applications*)

RESULTADOS

Considerando a estrutura conceptual da revisão bibliográfica apresentada na Figura 2 e para a área de pesquisa gaseificação, os resultados obtidos para o tipo de trabalho E, M, SS e M+SS, desagregados por ano de publicação são apresentados na Figura 4. Para esta área de pesquisa a revisão bibliográfica revelou um total de 119 publicações entre 2003 e 2019, embora com maior incidência nos anos de 2008, 2015, 2017 e 2018 (respectivamente com 10, 12, 17 e 18 publicações/ano). Deste universo foram publicados 68 estudos referentes ao tipo de trabalho E (dos quais 11 no ano de 2015 e 14 em 2017), 27 estudos referentes ao tipo de trabalho M (com 14 publicações equitativamente repartidas pelos anos de 2008 e 2018), 18 outros estudos referentes ao trabalho tipo SS (com 5 publicações em 2018) e cerca de 6 estudos para o trabalho tipo M+SS (registado apenas para os anos de 2005, 2018 e 2019).

Considerando ainda a área de pesquisa gaseificação, na Figura 5 são apresentados os resultados obtidos para o parâmetro experimental temperatura. De acordo com a informação obtida, verificou-se uma maior incidência na realização de trabalho experimental (número total de 86 entradas), das quais 53 correspondem ao tipo de trabalho E, 18 ao tipo M, 10 ao tipo SS e 5 ao tipo M+SS. Relativamente à gama de temperaturas apresentadas nos estudos, estas variam entre os 140 °C e os 1577 °C para o tipo E, entre os 127 °C e os 1773 °C para o tipo M, entre 500 °C e os 1500 °C para o tipo SS e 300 °C a 1177 °C para os trabalhos classificados como M+SS.

Ainda no âmbito da área de pesquisa gaseificação e considerando o parâmetro experimental pressão, a revisão bibliográfica revelou a publicação de 16 estudos, dos quais 11 são afectos ao tipo de trabalho E, 2 ao tipo M e 3 ao tipo SS, nos anos de 2003, 2010 a 2011 e 2014 a 2018. A gama de valores de pressão reportada nos diversos estudos e para o tipo de trabalho E variou entre 0.1 MPa a 30 MPa, entre 0.02 MPa a 1 MPa para o tipo M e de 0.1 MPa a 3 MPa para o tipo SS (este último apenas no ano de 2018). Não se encontraram publicações referentes ao tipo de trabalho M+SS. O número total de entradas considerado para este parâmetro foi de 19.

No que diz respeito ao parâmetro experimental tempo, foram encontradas cerca de 33 publicações entre 2005 e 2019, das quais 15 pertencem ao tipo de trabalho E, 8 ao tipo M, 7 ao tipo SS e apenas 3 ao tipo M+SS. Destaca-se que a gama de tempos variou entre alguns segundos (Z'Graggena et al., 2007; Müller et al., 2017; Palumbo et al., 2015) e os 720 min (Piatkowski et al., 2011), este último através da gaseificação de material carbonáceo para produção de gás de síntese, a temperaturas de 1217 °C e quando submetido a fluxos radiativos até 2560 sois.

Relativamente ao parâmetro experimental concentração, foram publicados 19 estudos, 1 em 2003 (Zedtwitz e Steinfeld, 2003) sobre gasificação de carvão para produção de gás de síntese através da utilização de energia solar concentrada como fonte de alta temperatura de processo e os restantes entre 2006 e 2018. Destas publicações, 12 são referentes ao tipo de trabalho E, 6 ao tipo M (entre 2006 e 2011) e apenas 1 do tipo SS (em 2018). Não foram encontradas nenhuma publicações referentes ao tipo de trabalho M+SS. Os níveis de concentração solar apresentados nos estudos variam entre 150 sois e os 10000 sois na componente experimental, entre 842 sois e 5000 sois em trabalhos de modelação e entre os 879 sois e os 1266 sois em instalações de simulação solar.

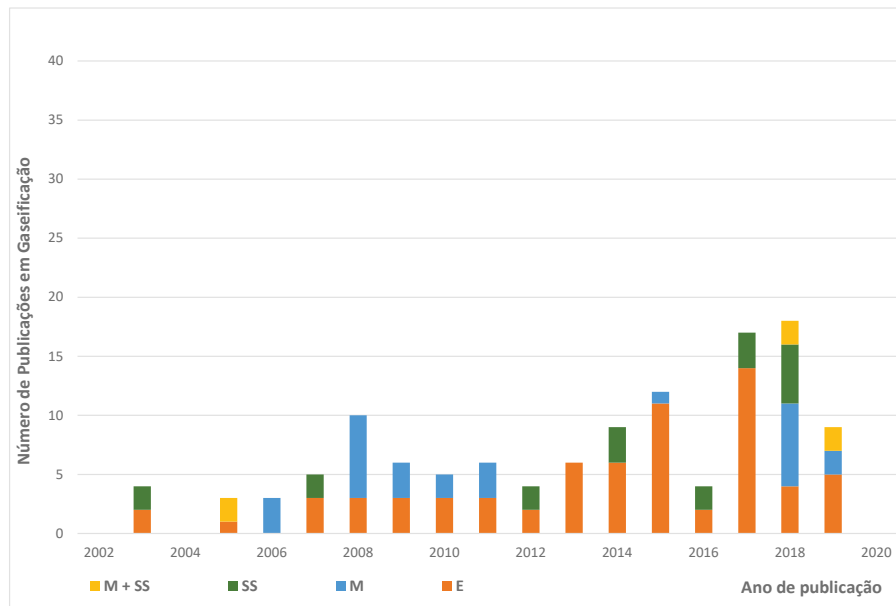


Fig. 4. Publicações na área de gaseificação agrupadas de acordo com o tipo de trabalho E, M, SS e M+SS (número total de publicações: 119)

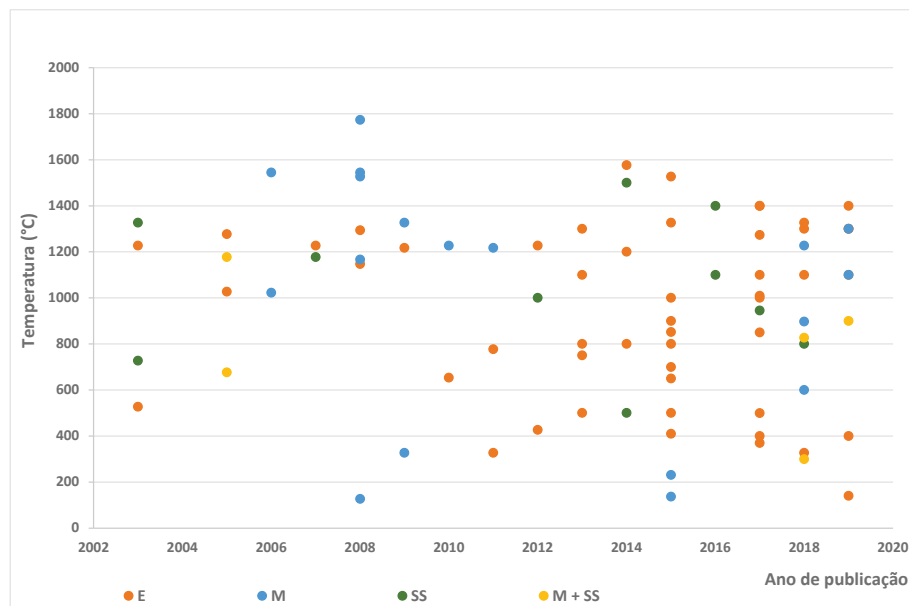


Fig. 5. Publicações na área de gaseificação para o parâmetro experimental temperatura (agrupadas de acordo com o tipo de trabalho E, M, SS e M+SS (número total de entradas: 86)

Considerando igualmente a estrutura conceptual da revisão bibliográfica apresentada na Figura 2, os resultados obtidos para o tipo de trabalho E, M, SS e M+SS, relativos à área de pirólise e desagregados por ano de publicação são apresentados na Figura 6. Para o presente caso apenas se encontraram 28 estudos, publicados entre 2014 e 2018, dos quais 19 referentes ao tipo de trabalho E, 5 ao M, 3 ao SS e apenas 1 ao tipo M+SS (todos publicados em 2018).

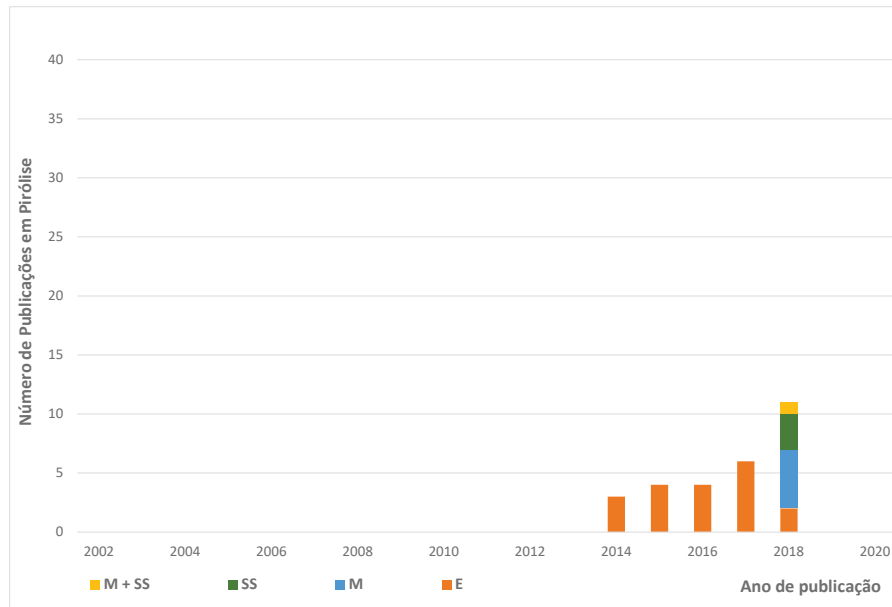


Fig. 6. Publicações na área de pirólise agrupadas de acordo com o tipo de trabalho E, M, SS e M+SS (número total de publicações: 28)

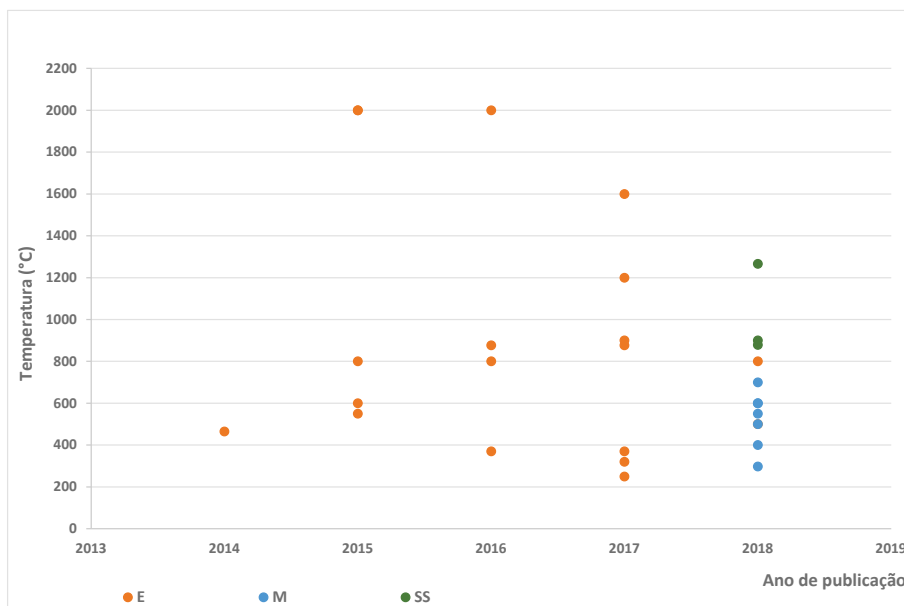


Fig. 7. Publicações na área de pirólise para o parâmetro experimental temperatura (agrupadas de acordo com o tipo de trabalho E, M, SS e M+SS (número total de entradas: 29)

No que diz respeito ao parâmetro experimental temperatura, os resultados obtidos são apresentados na Figura 7. De acordo com o total de publicações (15) e considerando apenas um número total de entradas de 29, a componente experimental continua a apresentar a maior quantidade de entradas. Assim, considerou-se um total de 19 entradas para o tipo E, seguido do tipo M com 7 entradas e apenas 3 entradas para o tipo de trabalho SS. As gamas de valores apresentadas para a temperatura variam entre 250 °C e os 2000 °C para o tipo E enquanto que, para o tipo de trabalho M variam entre 298 °C e 700 °C e para o tipo SS entre 879 °C e os 1266 °C.

Relativamente ao parâmetro experimental pressão, registou-se a publicação de 7 estudos (entre 2014 e 2018), 6 do tipo E (2014 a 2017) e 1 do tipo M (2018), este último propondo um modelo numérico de secagem de biomassa quando submetida a um elevado fluxo radiativo (Pozzobon et al., 2018). Os valores apresentados para este parâmetro experimental variam entre 0.04 MPa e os 1.8 MPa. No que diz respeito ao parâmetro experimental tempo, 4 estudos foram publicados, 3 dos quais são referentes ao tipo E (2014, 2017 e 2018) e 1 ao tipo M (2018). Os tempos apresentados variam entre os 53 min e os 230 min. Relativamente aos níveis de concentração solar, registou-se a publicação de 2 estudos em 2018 referentes aos tipos de trabalho SS e M+SS (respectivamente a 700 e 1788 sois).

À semelhança do anteriormente apresentado, os resultados obtidos relativos à área de reacções *redox* referentes ao tipo de trabalho E, M, SS e M+SS e desagregados por ano de publicação são apresentados na Figura 8. Para o presente caso foram contabilizadas 233 publicações entre 2004 e 2019 e, apesar do maior número, registou-se a mesma tendência quando comparado com as áreas de gaseificação e pirólise. Assim, foram consideradas 135 publicações para o tipo de trabalho E, 71 ao tipo M, 17 ao tipo SS e 10 ao tipo M+SS.

Relativamente ao parâmetro experimental temperatura (Figura 9) foram consideradas cerca de 260 entradas. Destas, cerca de 162 estão associadas ao tipo de trabalho E, 72 do tipo M e 13 para cada uns dos tipos SS e M+SS. As gamas de temperatura variaram entre 100 °C e 2377 °C (tipo E), entre 27 °C e 2727 °C (tipo M), entre 827 °C e 1627 °C (tipo SS) e entre 740 °C e 1977 °C (tipo M+SS).

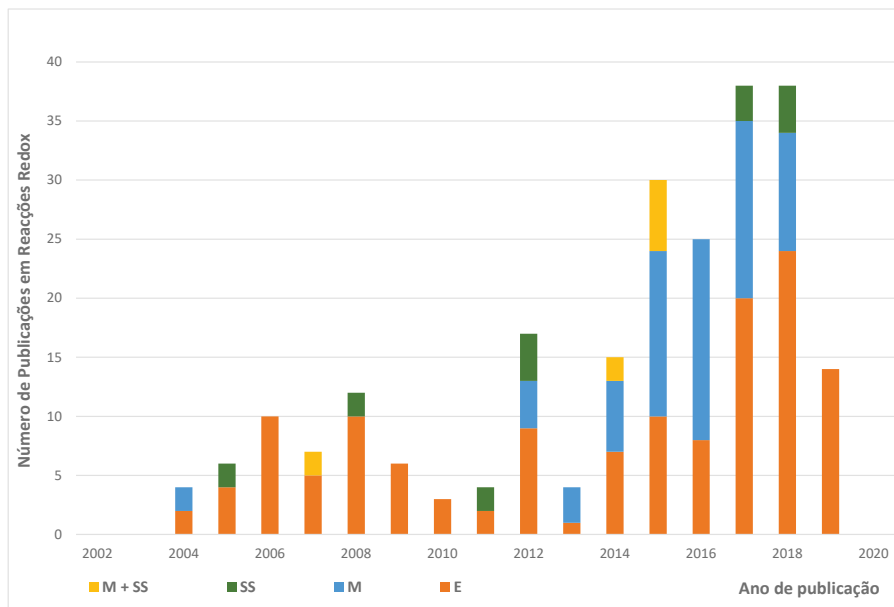


Fig. 8. Publicações na área de reacções *redox* agrupadas de acordo com o tipo de trabalho E, M, SS e M+SS (número total de publicações: 233)

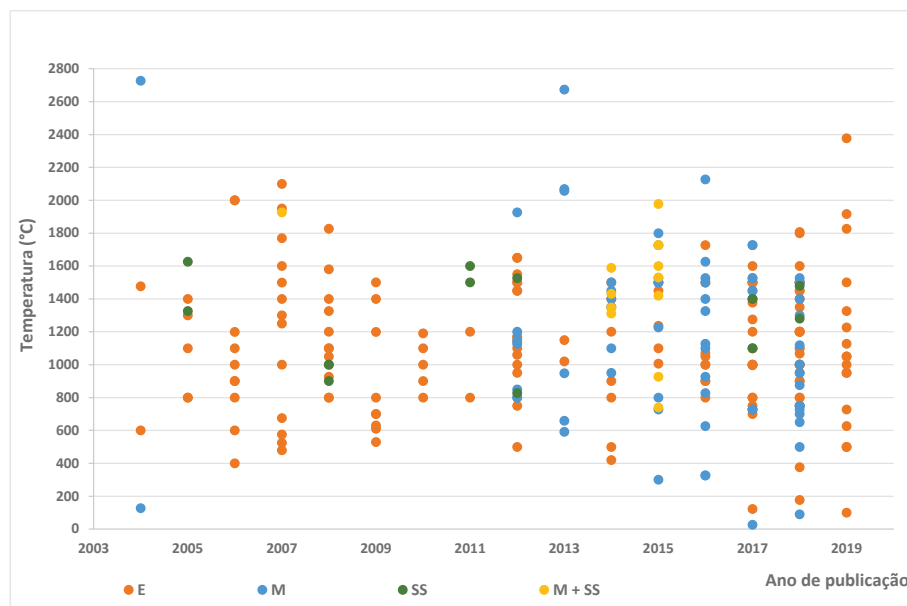


Fig. 9. Publicações na área de reacções *redox* para o parâmetro experimental temperatura (agrupadas de acordo com o tipo de trabalho E, M, SS e M+SS (número total de entradas: 260)

Relativamente ao parâmetro experimental pressão e ainda para a área de reacções *redox*, verificou-se a publicação de 43 trabalhos, 21 para cada tipo de trabalho E e M e apenas 1 para o tipo SS. A gama de valores situa-se entre 10^{-5} MPa e 1 MPa. No que diz respeito ao parâmetro experimental tempo, foram publicados 48 estudos sendo que 29 são referentes ao tipo E, 9 ao tipo M, 6 ao tipo SS e 4 ao tipo M+SS. As variações registadas para este parâmetro vão desde 0.17 min até 60000 min, este último visando a produção de H₂ (Lorentzou et al., 2018). Relativamente aos

níveis de concentração solar, registaram-se 31 publicações das quais 15 correspondem ao tipo E, 13 ao tipo M, 1 ao tipo SS e 2 ao tipo M+SS. Os valores de concentração solar vão desde 72 sois a 10000 sois. No que diz respeito ao número de ciclos realizados, foram publicados 25 estudos maioritariamente em trabalho experimental (21), 1 trabalho do tipo M e 3 do tipo SS. O número de ciclos reportado nos estudos variou entre 3 ciclos a 2000 ciclos.

CONCLUSÕES

Este trabalho visa apresentar os principais resultados obtidos na revisão da literatura científica sobre reactores termoquímicos para produção de combustíveis solares com recurso à energia solar de concentração. Para tal foram analisadas detalhadamente mais de 200 publicações, desenvolvido um formulário personalizado em VBA, definidas as principais áreas de pesquisa (gaseificação, pirólise e reacções redox) e subgrupos (experimental, modelação, simulador solar e modelação em simulador solar). Foi ainda desenvolvida uma análise estatística para os parâmetros experimentais temperatura, pressão, tempo, concentração solar e número de ciclos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto SFERA III, que recebeu financiamento do programa de pesquisa e inovação Horizonte 2020 da União Europeia ao abrigo da convenção de subvenção n.o 823802. Este trabalho integra-se nas Actividades do Projecto de Infraestruturas “INIESC-Infraestrutura Nacional de Investigação em Energia Solar de Concentração” (ALT20-03-0145-FEDER-022113) com financiamento por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC) e co-financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER) do Programa Operacional Regional do Alentejo e do Programa Operacional Regional de Lisboa.

REFERÊNCIAS

Miranda M. and Azevedo P. (2020). Literature review on reactors towards solar fuel production through thermochemical processes, pp. 1-97, LEN-UEREE-2020-D5.1-IR.

Elvira T., Alfredo I., Javier P., Felipe R., José A.S. (2016). Methodology for thermal design of solar tubular reactors using CFD techniques. *International Journal of Hydrogen Energy*. 41, 19525-19538.

Miranda M., Cabrita I., Alvarez N., Gulyurtlu I. (2015) Integration of Polymeric-base Wastes into Petroleum Refineries, *Book of Advances in Petroleum Engineering II – Petrochemical*, Pant K.K., Sinha S., Bajpai S., Vol. 4, pp. 127-154. Chemical Technology Series, Studium Press LLC-USA (ISBN: 1-62699-043-3)

Ronald W.M., Charles A.M., Bradley A.S. (1998), *Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics*, John Wiley & Sons (ISBN: 9780471163398)

Koepf E., Alxneit I., Wieckert C., Meier A. (2017). A review of high temperature solar driven reactor technology: 25 years of experience in research and development at the Paul Scherrer Institute, *Applied Energy*. 188, 620-651.

Z'Graggena A., Hauetera P., Maag G., Vidal A., Romero M., Steinfeld A. (2007). Hydrogen production by steam-gasification of petroleum coke using concentrated solar power-III. Reactor experimentation with slurry feeding, *International Journal of Hydrogen Energy*. 32, 992-996.

Müller F., Pozivil P., van Eyk P.J., Villarrazo A., Haueter P., Wieckert C., Nathan G.J., Steinfeld A. (2017). A pressurized high-flux solar reactor for the efficient thermochemical gasification of carbonaceous feedstock, *Fuel*. 193, 432-443.

Palumbo A.W., Sorli J.C., Weimer A.W. (2015). High temperature thermochemical processing of biomass and methane for high conversion and selectivity to H₂-enriched syngas, *Applied Energy*. 157, 13-24

Zedtwitz P. v. e Steinfeld A. (2003). The solar thermal gasification of coal - energy conversion efficiency and CO₂ mitigation potential, *Energy*. 28, 441-456.

Pozzobon V., Salvador S., Bézian J.J. (2018). Biomass gasification under high solar heat flux: Advanced modelling, *Fuel*. 214, 300-313.

Lorentzou S., Zygogianni A., Pagkoura C. (2018) HYDROSOL-PLANT: Structured redox reactors for H₂ production from solar thermochemical H₂O splitting, *AIP Conference Proceedings 2033*, 130010/1-130010/11