

(11) Número de Publicação: PT 564796 E

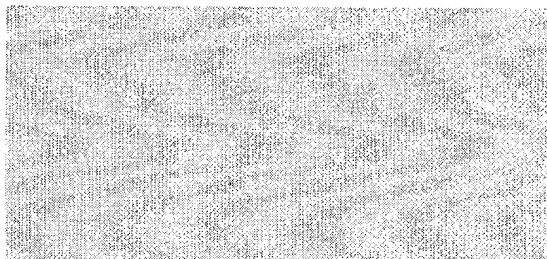
(51) Classificação Internacional: (Ed. 6)
H01M008/06 A

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de depósito: 1993.02.25	(73) Titular(es): HANNELORE BINSMAIER GEB. GALLIN-AST GROTTENWEG 4 D-85253 ERDWEG-GROSSBERGHOFEN DE
(30) Prioridade: 1992.03.13 DE 4207975 1992.08.20 DE 4227485 1992.10.16 DE 4235017	
(43) Data de publicação do pedido: 1993.10.13	(72) Inventor(es): WOLF JOHNSEN, DR. DE
(45) Data e BPI da concessão: 2000.01.19	(74) Mandatário(s): JORGE BARBOSA PEREIRA DA CRUZ RUA DE VÍTOR CORDON 10-A 3/AND. 1200 LISBOA PT

(54) Epígrafe: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ENERGIA A PARTIR DE BIOMASSA

(57) Resumo:





FOLHA DO RESUMO

PAT. INV. ☐	MOD. UTI. ☐	MOD. IND. ☐	DES. IND. ☐	TOP. SEMIC. ☐	CLASSIFICAÇÃO INTERNACIONAL (51)
N.º Objectos ☐ N.º Desenhos ☐					
N.º 564796 (11) DATA DO PEDIDO ____/____/____ (22)					
REQUERENTE (71) HANNELORE BINSMAIER, GEB. GALLIN-AST, alemão residente em D-85253 Erdweg-Grossberghofen, Alemanha (NOME E MORADA)					
CÓDIGO POSTAL _____					
INVENTOR(ES) / AUTOR(ES) (72) WOLF JOHNSEN, residente na Alemanha					
REIVINDICAÇÃO DE PRIORIDADE(S) (30)					
DATA DO PEDIDO		PAÍS DE ORIGEM		N.º DO PEDIDO	
13.03.92		Alemanha		4207975	
20.08.92		Alemanha		4227485	
16.10.92		Alemanha		4235017	
EPIGRAFE (54) "PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ENERGIA ELÉCTRICA A PARTIR DE BIOMASSA"					
COLAR FIGURA					
RESUMO (max. 150 palavras) (57) A presente invenção refere-se a processos para a produção de energia eléctrica a partir de biomassa (1) que combinam as seguintes características. É empregue biomassa (1) que se encontra suficientemente livre de enxofre inerente á biomassa. Num reactor de oxidação (2) é produzido um gás combustível (7) da biomassa por oxidação parcial. Neste processo, são ajustadas uma relação de massa oxigénio/biomassa e uma temperatura de fase de gás assegurando um gás combustível virtualmente livre de azoto e óxidos. Após o gás combustível ter sido liberto de materiais em suspensão num separador (8), é convertido em energia eléctrica, em células combustíveis (10) que têm um ânodo (11) poroso, um cátodo (12) poroso e um electrólito (14) apropriado.					

NÃO ESCREVER NAS ZONAS SOMBREADAS



DESCRIÇÃO

" PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE ENERGIA ELÉCTRICA A PARTIR DE BIOMASSA "

A invenção refere-se a um processo para a produção de energia eléctrica a partir de plantas C_4 em biomassa, em especial de plantas C_4 em cana, perenes. Como biomassa é designado no geral todas as denominadas matérias primas regenerativas, quer dizer aquelas matérias primas que se podem reconstituir por via biológica com uma taxa de produção que corresponde aproximadamente à taxa de consumo, ao contrário das matérias primas fósseis que se formam muito mais lentamente do que são consumidas. Uma biomassa pode ser proporcionada principalmente com a estrutura celular ainda intacta ou com a estrutura desintegrada, por exemplo como pó fino. A biomassa pode também surgir como, o denominado, lixo orgânico/biológico. A biomassa contém essencialmente os elementos dióxido de carbono, hidrogénio, oxigénio e azoto.

A produção de energia directamente a partir de hidrogénio por meio de células combustíveis é bem conhecido. As células combustíveis possuem em relação a dispositivos térmicos a vantagem de não estarem sujeitos às limitações termodinâmicas básicas do rendimento do ciclo de *Carnot*.

As células combustíveis são teoricamente capazes de praticamente transformar o calor da queima da reacção de hidrogénio com oxigénio que produz água, totalmente em energia eléctrica. Daí na prática poderem ser obtidos com as células combustíveis, sem dificuldades especiais, rendimentos nitidamente mais elevados do que com os dispositivos térmicos. Isto pressupõe todavia que os



catalisadores das células combustíveis não estejam envenenados através de tóxicos do catalisador, os quais podem estar possivelmente contidos no hidrogénio.

O hidrogénio molecular não se encontra disponível como matéria prima, tendo que ser obtido de matérias primas que contêm hidrogénio. A produção de hidrogénio a partir de água por meio de electrólise normal, consome mais corrente do que pode ser produzida com o hidrogénio, não podendo por isso ser considerada. A dissociação catalítica da água em hidrogénio e oxigénio é muito lenta e proporciona, com elevado dispêndio, somente poucas quantidades, motivo esse porque uma utilização comercial não é atraente.

Há muito, bem conhecida, é a produção do denominado gás de síntese a partir do carvão, o qual no essencial contém hidrogénio e monóxido de carbono e os anexos necessários para isso. Este processo é designado como gaseificação de carvão. Numa denominada reacção *watershift*, o monóxido de carbono pode ser transformado no gás de síntese, sob adição de vapor de água, e com temperatura elevada, em hidrogénio e dióxido de carbono.

Basicamente, é possível a utilização de gás de síntese para o funcionamento das células combustíveis, tendo todavia na prática surgido enormes desvantagens. Em primeiro lugar o carvão contém em regra enxofre inerente à matéria prima, o qual é arrastado como composto de enxofre em forma de gás de síntese. Os compostos de enxofre são todavia em regra tóxicos, em elevado grau, do catalisador, os quais podem desactivar irreversivelmente o catalisador de uma célula combustível e assim a célula combustível em si. No restante, os gases de enxofre são um dos motivos das emissões indesejadas devido à protecção do meio ambiente. Em segundo lugar, a produção de gás de síntese a partir de carvão, é no geral especialmente cara e dispendiosa, dado que



se acumulam as despesas por exemplo da extracção mineira subterrânea, do processo de gaseificação do carvão e da necessária dessulfuração.

No artigo de Edward I. Wan "*Technical and Economic Assessment of Biomass based on Fuel Cell Power Systems*" (*Energie Biomass Wastes*, banda 9, 1985, páginas 1343 a 1368) refere-se entre outras coisas à vaporização de substâncias formadas de madeira. O gás do produto que surge deste modo é sujeito a uma denominada "reacção *watershift*" através da qual é formado hidrogénio adicional. Além disso, esta comparação indica a possibilidade de produzir electricidade com o gás do produto por meio de uma célula combustível. Além disso, uma corrente bifurcada do gás anteriormente mencionado, pode ser queimada para a produção de vapor de água.

B. Rohland compara no seu artigo "*Hydrogen and fuel cells - the clean energy system*" (*Journal of Power Sources*, 37 (1992), Janeiro, páginas 271 a 277, células combustíveis de hidrogénio e células combustíveis líquidas. Neste contexto, é também referida a produção de electricidade a partir de biogás produzido através de vaporização, encontrando-se no caso presente também previsto a dessulfuração.

I

É objectivo da presente invenção proporcionar de um modo simples e seguro, energia eléctrica a partir de matérias primas baratas regeneráveis e, na verdade, com um elevado rendimento e com baixa emissão de substâncias perigosas.

II.



Para atingir este objectivo, a invenção ensina um processo para a produção de energia eléctrica a partir de plantas C_4 como biomassa, em especial de plantas em cana C_4 perenes com baixo conteúdo de enxofre inerente à matéria prima, que contêm essencialmente os elementos carbono, hidrogénio, oxigénio e azoto, com ajuda de células combustíveis, caracterizado pela combinação das seguintes características:

- a) a biomassa é gaseificada num reactor de oxidação alotérmica, com um meio de gaseificação que contém essencialmente vapor de água, transformando-se num gás combustível, que contém monóxido de carbono e hidrogénio.
- b) o gás combustível retirado do reactor de oxidação é libertado num separador de materiais em suspensão.
- c) num reactor *watershift*, o gás combustível liberto dos materiais em suspensão, é transformado, sob adução de vapor de água e calor, num gás combustível, convertido a partir de hidrogénio e dióxido de carbono.
- d) para a produção de energia eléctrica são utilizadas células combustíveis que apresentam um ânodo poroso, um cátodo poroso e um electrólito que contém ácido fosfórico.

sendo que o calor para a reacção de gaseificação, é conduzido para o reactor de oxidação por meio de um gás portador de calor, através de um permutador de calor, encontrando-se no reactor de oxidação a relação de quantidade do oxigénio/biomassa e a temperatura da fase do gás ajustados de modo a que o gás combustível se precipite praticamente livre de óxido de azoto.

As plantas C_4 deixam-se, tal como é sabido, cultivar rápida e



economicamente e praticamente não apresentam enxofre. De acordo com o dicionário de química "RÖMPP", 9 edição, banda 1, página 540, as plantas C_4 são plantas que durante a fotossíntese formam um composto com quatro átomos C como produto de acolhimento do dióxido de carbono. Isto implica um enriquecimento do dióxido de carbono nas plantas e, conseqüentemente, um forte crescimento.

Das plantas C_4 fazem parte milho, cana de açúcar, assim como vários géneros de milhos.

Este processo apresenta no essencial todas as propriedades e vantagens do processo com um electrólito de um sal carbonato fundido. Ao contrário, a célula combustível é todavia colocada em funcionamento a uma temperatura comparativamente menor. No total, o rendimento com um electrólito ácido é um pouco menor do que com um electrólito de um sal carbonato fundido. Isto é todavia compensado porque, devido à temperatura de funcionamento comparativamente baixa, os eventuais efeitos de corrosão dos eléctrodos são melhor dominados. Deste modo é alcançada uma segurança especial, dado que, por exemplo, se pode evitar uma aglomeração da armação de suporte das estruturas dos poros dos eléctrodos. Como electrólito, são preferidos ácido sulfúrico ou ácido fosfórico. Estes dois ácidos, em especial ácido fosfórico, possuem com somente pouca adição de água, um ponto de ebulição relativamente elevado, de modo que as células combustíveis podem funcionar a temperaturas o mais possível elevadas, por exemplo 160°C.

No global, a temperatura de funcionamento das células combustíveis com electrólitos ácidos é todavia ainda tão baixa que é benéfica uma actividade catalítica especial dos eléctrodos para a produção de electricidade a partir do gás combustível. Como catalisadores, deverão ser considerados



essencialmente ligações ou ligas de ouro e platina. A maioria dos outros metais não suportam o ataque corrosivo do ácido sulfúrico e, em especial, do ácido fosfórico. A actividade catalítica da platina encontra-se em regra acima da do ouro. Os catalisadores de platina podem ser envenenados pelo monóxido de carbono. Por isso, numa forma de realização preferida do processo com electrólito ácido, o gás combustível é tratado num reactor *watershift* sob adução de vapor de água e de calor para conversão de monóxido de carbono em hidrogénio e dióxido de carbono. Deste modo, encontra-se também garantida a utilização optimizada do valor calorífico do gás combustível.

Numa forma de realização adicional preferida do processo de acordo com a invenção, com electrólitos ácidos, a célula combustível é colocada a funcionar a uma temperatura acima de 130°C, sendo utilizado um catalisador de platina-ródio. Sob estas condições, podem ser toleradas certas quantidades de monóxido de carbono no gás combustível. Numa forma de realização adicional do processo de acordo com a invenção com electrólitos ácidos, a célula combustível é colocada em funcionamento a uma temperatura abaixo de 130°C, sendo utilizado um catalisador de platina com óxidos de molibdénio ou de volfrâmio. Esta forma de realização encontra-se igualmente caracterizada por uma tolerância em relação ao monóxido de carbono no gás combustível.

Vantajosamente, no processo de acordo com a invenção, são utilizadas plantas C_4 como biomassa. Os representantes típicos são as plantas de cana C_4 perenes. As plantas C_4 deixam-se plantar rápida e economicamente e praticamente não apresentam vestígios de enxofre.

O processo de acordo com a invenção, pode funcionar relativamente à oxidação parcial no reactor de oxidação, sob diversas formas de



realização. Em especial, pode ser executada uma queima parcial directa da biomassa no reactor de oxidação. Numa forma de realização, a qual é especialmente importante, a oxidação parcial é executada sob adução de calor produzido externamente e com um meio gaseificante que contém essencialmente vapor de água. Este processo é conhecido em outro contexto como gaseificação alotérmica. A adução de calor produzido externamente é necessário numa gaseificação alotérmica, dado que a reacção da biomassa com vapor de água transformando-se em gás combustível, no global é endotérmica. O calor para a oxidação parcial pode neste caso, de preferência ser produzido através de queima da biomassa ou da gás combustível. Vantajosamente, o calor para a oxidação parcial é lançado por meio de um gás portador de calor normal através de um permutador de calor no reactor de oxidação.

Numa outra forma de realização do processo de acordo com a invenção, a oxidação parcial é executada sem adução de calor produzido externamente e com um meio de gaseificação que contém essencialmente vapor de água e oxigénio molecular ou ar. Este processo em outro contexto é conhecido como gaseificação autotérmica. Neste caso, têm lugar com a quota-parte de oxigénio molecular no meio de gaseificação, reacções de oxidação exotérmica, pelo que "*in situ*" se forma o calor necessário para a reacção endotérmica de vapor de água e biomassa.

Uma gaseificação autotérmica ou alotérmica é basicamente conhecida do documento "*Stahl und Eisen*" ("Aço e Ferro"), banda 110, 1990, nr. 8, páginas 131 a 136, todavia noutro contexto. A gaseificação autotérmica e alotérmica conhecida até aqui refere-se à produção de gás combustível a partir de carvão. Este documento não dá todavia qualquer indicação até que ponto um gás combustível pode ser produzido autotérmica ou alotérmica da biomassa.



III.

Uma solução independente e autónoma do problema técnico referido no início, ensina um processo para a produção de energia eléctrica a partir de plantas C_4 , em especial de plantas C_4 perenes com baixo conteúdo de enxofre inerente à matéria prima, que no essencial compreendem os elementos carbono, hidrogénio, oxigénio e azoto, por meio de células combustíveis, caracterizada pela combinação das seguintes características:

- a) a biomassa é gaseificada num reactor de oxidação alotérmica, com um meio de gaseificação que contém essencialmente vapor de água, transformando-se num gás combustível, que contém monóxido de carbono e hidrogénio.
- b) o gás combustível retirado do reactor de oxidação é libertado num separador de materiais em suspensão.
- c) num reactor *watershift*, o gás combustível liberto dos materiais em suspensão, é transformado, sob adução de vapor de água e calor, num gás combustível, convertido a partir de hidrogénio e dióxido de carbono.
- d) para a produção de energia eléctrica, são utilizadas células combustíveis que apresentam um ânodo poroso, um cátodo poroso e um electrólito que contém um sal carbonato fundido.

A biomassa que contém pouco ou praticamente nenhum enxofre inerente à matéria prima, apresenta muito pouca quantidade de proteínas. Estas são, no geral, plantas com uma elevada percentagem de celulose ou lenhcelulose. O ser suficientemente livre de enxofre inerente à matéria prima quer dizer que a percentagem de enxofre é tão baixa, que não tem lugar, nem um



envenenamento do catalisador da célula combustível, nem uma emissão inadmissível de enxofre. Se ela for mais elevada, pode-se colocar no meio uma dessulfuração com ajuda de uma medida de dessulfuração normal. Num reactor de oxidação é tratada uma biomassa a elevada temperatura com oxigénio e/ou oxigénio do ar e/ou vapor de água. A energia pode também ser produzida autotermicamente no reactor de oxidação através de incineração parcial directa da biomassa ou ser aduzida alotermicamente de modo indirecto. No reactor de oxidação, tem lugar uma oxidação parcial da biomassa convertendo-se num gás combustível, que contém hidrogénio e monóxido de carbono. A relação de quantidade de oxigénio/ biomassa e a temperatura da fase do gás no reactor de oxidação são neste caso de tal modo escolhidos, que devido à termodinâmica das relações por um lado, a oxidação da biomassa não passa para além do produto de reacção hidrogénio ou que hidrogénio ligado em água seja reduzido a hidrogénio molecular, não podendo por outro lado o azoto inerente à matéria prima e/ou o azoto do ar ser oxidado no reactor de oxidações, transformando-se em óxido de azoto. Em caso de utilização de vapor de água no meio de gaseificação, pode surgir no gás combustível, dióxido de carbono juntamente com monóxido de carbono. Deverá ser entendido, que no dimensionamento da relação de quantidade entre oxigénio/biomassa e da temperatura das fases do gás no reactor de oxidação, os desvios que surgem durante um funcionamento contínuo, têm que ser considerados em relação ao equilíbrio termodinâmico de um modo conhecido na técnica do processo. Como materiais em suspensão, são designadas partículas cuja dimensão e densidade permitem que elas sejam arrastadas na corrente do gás combustível. Os materiais em suspensão podem provir de biomassa não incinerada mas também ser partículas de cinzas. Como ânodo é designado eventualmente o eléctrodo activo cataliticamente da célula combustível, ao longo do qual o gás combustível desliza sendo oxidado sob emissão de electrões. Como cátodo é designado eventualmente o eléctrodo activo catalítico ou célula combustível ao longo da qual o gás combustível desliza sendo reduzido sob



recepção de electrões. O meio de combustão tem que conter dióxido de carbono para conversão, com oxigénio, em iões de carbonato, no cátodo. Como porosa é designada uma estrutura de eléctrodos, que garante por um lado um contacto de todas as três fase de gás combustível ou meio de combustão, eléctrodos ou catalisador assim como electrólito, por outro lado todavia, por exemplo através de efeito de forças capilares, impede um transbordar dos electrólitos num compartimento de gás combustível ou compartimento de gás de meio de combustão. O conceito de poroso compreende por isso também estruturas em rede com largura de malha apropriada.

A invenção baseia-se na percepção que um gás combustível, da oxidação parcial de biomassa, pode ser utilizado para produção de energia, com eficácia especialmente elevada, nas células combustíveis e, na verdade, sob a condição que o processo para a produção do gás combustível seja adaptado a este fim de utilização do gás combustível. A aplicação de biomassa, que se encontra suficientemente livre de enxofre inerente à matéria prima, garante sem medidas adicionais que por um lado as células combustíveis possam funcionar de modo duradouro e em segurança sem envenenamento dos catalisadores, e que por outro lado não dimanem quaisquer emissões perturbadoras com conteúdo de enxofre. Em todo o processo, a adaptação dos parâmetros de funcionamento do reator de oxidação ao conteúdo de azoto relativamente elevado da biomassa garante que, apesar desta quota-parte de azoto extremamente elevada, praticamente não é liberto quaisquer óxido de azoto perturbador. Devido à protecção ambiental, os óxidos de azoto são tão indesejados quanto as emissões que contêm enxofre. A libertação de materiais em suspensão do gás combustível, que podem surgir durante a oxidação parcial de biomassa numa dimensão cada vez maior, tem como efeito por um lado, que os poros dos eléctrodos das células combustíveis não possam ser entupidos de um modo perturbador com a consequente redução da superfície específica e assim densidade de corrente reduzida, e por outro lado



sem que seja impedida uma emissão de partículas perturbadoras de todo o processo. A separação das materiais em suspensão pode ser executada de modo normal, por exemplo por meio de um pré-filtro. As células combustíveis com um electrólito de um sal carbonato fundido caracterizam-se por um rendimento especialmente elevado e uma potência específica elevada devido à temperatura de funcionamento comparativamente elevada. Uma vantagem adicional deste género de células combustíveis em ligação com a produção de energia eléctrica a partir de um gás de combustão de biomassa, é constituída por o monóxido de carbono não ser somente perturbador para a catálise, mas também igualmente como o hidrogénio, ser utilizado para a produção de energia eléctrica. Neste caso, o monóxido de carbono e iões de carbonato no ânodo reagem sob emissão de electrões, convertendo-se em dióxido de carbono. No global, é alcançado através da combinação das características da invenção, um efeito sinérgico considerável, o qual é caracterizado por, com um rendimento especialmente elevado e com elevada segurança, de uma matéria prima muito barata e regenerativa, se poder produzir energia eléctrica com praticamente nenhuma emissão de compostos de enxofre, óxidos de azoto e partículas. Os produtos finais do processo de acordo com a invenção, são essencialmente água inócua, e na produção convencional de energia, o inevitável dióxido de carbono. Além disso, é produzido calor. Este pode, em especial no processo alotérmico, ser reintroduzido no processo.

Os processos para a oxidação parcial térmica de biomassa, transformando a mesma num gás combustível são basicamente conhecidos. Um funcionamento com produção directa de energia ou medidas especiais necessárias para isto, não são até agora conhecidas.

Numa forma de realização preferida do processo de acordo com a invenção, o sal carbonato fundido é formado essencialmente de sal carbonato de



metal alcalino e aluminato de metal alcalino, apresentando o sal carbonato fundido à temperatura ambiente das células combustíveis, propriedades fluídicas pastosas. Sal carbonato de metal alcalino quando fundido apresenta uma condutividade de iões muito boa. As temperaturas de fusão são neste caso comparativamente baixas. Especialmente baixa é a temperatura de fusão de uma mistura eutética de sais carbonatos de lítio, sódio e potássio. A adição de aluminato de metal alcalino tem dois efeitos. Por um lado deixa-se produzir uma massa pastosa à temperatura de funcionamento das células combustíveis, dado que o pó de aluminato de metal alcalino não é derretido. Um electrólito com consistência pastosa permite colocar exigências relativamente baixas à estrutura dos poros dos electrólitos, sem que seja colocado em perigo a captura do electrólito. Em segundo lugar, parece que os metais alcalino-aluminato actuam como tampão de dióxido de carbono.

Numa forma de realização especialmente vantajosa e amiga do ambiente do processo de acordo com a invenção, é retirado para o reciclador, dióxido de carbono do gás de escape da combustão, que sai do lado do ânodo, sendo introduzido no meio de combustão que afluí no lado do cátodo. Uma célula combustível com um electrólito de um sal carbonato fundido, desenvolve dióxido de carbono do lado do ânodo, tanto da oxidação de hidrogénio, como também da oxidação de monóxido de carbono. Por outro lado, é necessário do lado do cátodo no meio de combustão, dióxido de carbono para que possam ser formados iões de carbonato com oxigénio. Se o meio de combustão por exemplo tiver que ser formado com ar, é necessário a adição de dióxido de carbono. Através de reciclagem do dióxido de carbono, este dióxido de carbono necessário pode ser ganho do gás combustível. Esta reciclagem conduz a um equilíbrio material optimizado, à economia de uma fonte de dióxido de carbono de outro modo necessária, e emissões globais de dióxido de carbono do processo o mais possível baixas. Pode ser realizado um circuito de dióxido de carbono neutro em relação



ao ambiente, no qual a biomassa que tornou a crescer, em especial plantas C_4 , se encontram incluídas.

IV.

Uma solução adicional do problema técnico que está na origem da invenção é dada através de um processo para a produção de energia eléctrica a partir de plantas C_4 em biomassa, em especial de plantas de cana C_4 perenes com um baixo conteúdo de enxofre inerente à matéria prima, que contêm essencialmente os elementos carbono, hidrogénio, oxigénio e azoto, por meio de células combustíveis, caracterizado pela combinação das seguintes características:

- a) a biomassa é gaseificada num reactor de oxidação alotérmica, com um meio de gaseificação que contém essencialmente vapor de água, transformando-se num gás combustível, que contém monóxido de carbono e hidrogénio.
- b) o gás combustível retirado do reactor de oxidação é libertado num separador de materiais em suspensão.
- c) num reactor *watershift*, o gás combustível liberto dos materiais em suspensão, é transformado, sob adução de vapor de água e calor, num gás combustível convertido a partir de hidrogénio e dióxido de carbono.
- d) para a produção de energia são utilizadas células combustíveis que apresentam um ânodo poroso, um cátodo poroso e um electrólito sólido de um óxido metálico, com a condição de que as células combustíveis funcionem a pelo menos 800°C.



Também aqui se pode, na produção de gás combustível, trabalhar autotérmica- ou alotermicamente.

Devido à temperatura de funcionamento muito elevada das células combustíveis com um electrólito fixo de um óxido metálico, não é somente desnecessário um efeito catalítico dos eléctrodos, sendo também proporcionadas sem problemas taxas de reacção muito elevadas do gás combustível no ânodo e um meio de combustão no cátodo, dado que a energia térmica dos gases se encontra consideravelmente acima da energia da activação das reacções de dissociação heterogéneas. As taxas de reacção elevadas possibilitam por seu lado elevada potência eléctrica específica das células combustíveis. Por isso, as células combustíveis numa forma de realização preferida da invenção funcionam a pelo menos 1000°C, de preferência a pelo menos 1200°C. Temperaturas de funcionamento tão elevadas podem ser obtidas sem problemas, se os materiais do ânodo, do cátodo e do electrólito, em relação ao seu coeficiente de dilatação térmico, se encontrarem ajustados de modo normal ou adaptados um ao outro. Deverá ser entendido que, para os materiais do ânodo e do cátodo, são escolhidos também materiais suficientemente à prova de corrosão.

Pode ser obtida uma elevada condutividade de iões do electrólito fixo, quando como electrólito é utilizada uma mistura de óxido de zircónio e óxido de cálcio ou de óxido de zircónio e óxido de ítrio. Uma elevada condutibilidade de iões em ligação com uma elevada taxa de reacção nos eléctrodos, garante uma potência específica especialmente elevada das células combustíveis. Numa forma de realização adicional, é aqui vantajosamente utilizado, como material do ânodo, um metal cerâmico, de preferência de óxido de zircónio com níquel ou cobalto. Como material do cátodo é aplicado vantajosamente LaNiO_3 ou óxido de índio dopado.



Para a redução de monóxido de carbono possivelmente perturbador no gás combustível, o gás combustível pode ser tratado num reactor *watershift* sob adução de vapor de água e de calor, para a transformação de monóxido de carbono em hidrogénio e dióxido de carbono. Um conteúdo de hidrogénio eventualmente perturbador do gás de combustão, pode ser diminuído por o gás combustível directamente antes da produção de energia eléctrica ser conduzido através de um reformador com um catalisador, de preferência com um catalisador de metal de transição, de maior preferência com um catalisador de níquel, em que o catalisador é colocado a funcionar ao mesmo nível de temperatura que as células combustíveis.

São obtidas potências específicas muito elevadas das células combustíveis quando são utilizadas células combustíveis cujo cátodo, electrólito e ânodo se encontram colocados em camadas em técnica de filme fino sobre um portador poroso inerte. Devido à pequena espessura de camada do electrólito sólido, a resistência interna das células combustíveis é muito baixa. Deverá entender-se que a porosidade do portador é uma porosidade aberta para permitir o ingresso do gás no eléctrodo implantado directamente.

As células combustíveis com um electrólito sólido de um óxido metálico, são em si conhecidos da prática, sendo aplicadas todavia quase exclusivamente nas viagens espaciais, em que o gás combustível é hidrogénio que é levado junto, o qual anteriormente foi obtido e armazenado de modo convencional.

O processo de acordo com a invenção, pode ser processado em relação à oxidação parcial no reactor de oxidação sob diversas formas de realização. Numa forma de realização, a oxidação parcial é executada por adução de calor produzido externamente e com um meio de gaseificação que contém



essencialmente vapor de água. Este processo é conhecido em outro contexto como gaseificação alotérmica. O calor para a oxidação parcial pode neste caso ser produzido de preferência através de incineração da biomassa ou do gás combustível. Vantajosamente, o calor para a oxidação parcial é introduzido por meio de um gás portador de calor, normal, através de um permutador de calor, no reactor de oxidação. Numa outra forma de realização do processo de acordo com a invenção, a oxidação parcial é executada sem adução de calor externo produzido e com um meio gaseificante, essencialmente com vapor de água, e oxigénio molecular ou ar. Este processo é conhecido, noutro contexto, como gaseificação autotérmica. Neste caso, têm lugar com a quota-parte de oxigénio molecular no meio gaseificante, reacções de oxidação exotérmica, através das quais "*in situ*" se forma o calor necessário para a reacção endotérmica de vapor de água e biomassa.

Numa forma de realização adicional, tem lugar termicamente no processo de acordo com a invenção, a oxidação parcial da biomassa no reactor de oxidações, por exemplo com ar como meio gaseificante. A utilização de ar como meio gaseificante é possível sem dificuldade, desde que sejam observadas as restrições termodinâmicas relativamente às relações de quantidade do oxigénio/biomassa. O ar encontra-se disponível em todo o lado e é barato.

V

De seguida, a invenção será pormenorizadamente descrita, tomando como referencia os desenhos que representam os exemplos de realização. As figuras representam:

Figura 1 esquema de um dispositivo para execução do processo de acordo com a invenção com um electrólito de um sal carbonato fundido,



Figura 2 esquema de um dispositivo para execução do processo de acordo com a invenção com um electrólito que contém ácido fosfórico e o esquema de um dispositivo para execução do processo de acordo com a invenção e uma célula combustível "*Solid Oxid*".

De acordo com a figura 1, é produzido de plantas, em especial de plantas C_4 uma biomassa 1 fragmentada e seca. A biomassa 1 é introduzida num compartimento de reacção 4 de um reactor de oxidação 2 através de um tubo 3. De um dispositivo de alimentação de meio de gaseificação é introduzido ar 5 como meio de gaseificação. A oxidação da biomassa no compartimento de reacção 4 do reactor de oxidação 2, através do ar introduzido e adução de calor é de tal modo comandada, ou de tal modo regulada, que só tem lugar uma oxidação parcial da biomassa 1 convertendo-se em hidrogénio e em monóxido de carbono, e por praticamente não se formarem óxidos de azoto. A isso, os sensores e elementos de ajuste normais podem ser ajustados, os quais devido à visibilidade não se encontram representados. Biomassa 1 fixa, em parte ou totalmente oxidada, é retirada do desvio de cinzas 6. Hidrogénio e monóxido de carbono são retirados como gás combustível com a conduta de recolha de gás combustível 7 e conduzidos para um separador 8. No separador 8, o gás combustível é liberto de materiais em suspensão, os quais são conduzidos separados na conduta de recolha de materiais em suspensão 9. O gás combustível liberto dos materiais em suspensão é depois conduzido para um ânodo 11 de uma célula combustível 10. Do dispositivo de fornecimento de ar 22 é retirado o ar, primeiro enriquecido com dióxido de carbono e depois conduzido como meio de combustão para um cátodo 12 das células combustíveis 10. Entre o ânodo 11 e o cátodo 12, encontra-se proporcionado um electrólito 14 de uma mistura de carbonatos metal-alcálicos e aluminato metal-alcálico, o qual é mantido a uma temperatura de cerca de 650°C. Os ânodos 11 e os cátodos 12 apresentam poros 13 abertos, que



possibilitam um contacto do electrólito 14 com o gás combustível ou seja do meio de combustão, compreendendo todavia com segurança o electrólito pastoso. No cátodo 12 reagem dióxido de carbono e oxigénio sob acolhimento de electrões do cátodo, transformando-se em iões de carbonato, os quais são dissolvidos no electrólito. Os iões de carbonato caminham para o ânodo 11 e reagem com o hidrogénio do gás combustível, transformando-se em água e dióxido de carbono, e com o monóxido de carbono do gás combustível, transformando-se em dióxido de carbono, sob emissão de electrões no ânodo 11. A tensão que surge de seguida entre o ânodo negativo 11 e o cátodo positivo 12, é conduzida para um alternador e conversor de tensão 18, sendo transformada numa tensão de rede normal. O gás de escape combustível que se forma no ânodo, é conduzido para uma saída de escape 16, através de um reciclador 17 de dióxido de carbono. Aqui, é retirado dióxido de carbono do gás combustível no reciclador de dióxido de carbono 17, e conduzido no meio de combustão que se introduz no lado do cátodo. O gás do meio de combustão que se forma no lado do cátodo é conduzido directamente para a saída de escape 16.

No processo de acordo com a figura 2, a biomassa 1 é transformada num gás combustível de acordo com o processo representado na figura 1 e liberto dos materiais em suspensão. Em relação a isto, é referida a descrição da figura 1. Referencias com o mesmo número nas duas figuras correspondem aos mesmos dispositivos. O processo adicional com um electrólito ácido é de seguida pormenorizadamente descrito. O gás combustível liberto de materiais em suspensão é introduzido em primeiro lugar num reactor *watershift* 20'. Neste reactor *watershift* é, além disso, conduzido vapor de água, de uma fonte de vapor quente 19', em quantidade suficiente e com a temperatura necessária, de modo que o monóxido de carbono do gás combustível é transformado numa reacção *watershift* em hidrogénio e monóxido de carbono. Forma-se um gás combustível com hidrogénio e dióxido de carbono como componentes principais, os quais



num separador de água 21' são libertos do vapor de água excedente e/ou água da reacção *watershift*. O gás combustível até aqui tratado e liberto de água é depois conduzido para um ânodo 11' de uma célula combustível 10'. Do dispositivo de fornecimento de ar 22' é retirado ar e conduzido para a célula combustível 10' como meio de combustão de um cátodo 12'. Entre o ânodo 11' e o cátodo 12' encontra-se proporcionado um electrólito 14' de ácido fosfórico com 10% de água, o qual é mantido a uma temperatura de cerca de 150°C. A ânodo 11' e o cátodo 12' apresentam poros abertos 13', que possibilitam um contacto do electrólito 14' com o gás combustível ou seja com o meio de combustão, compreendendo todavia o electrólito 14 devido ao ajuste apropriado das tensões de superfície. No ânodo 11', o hidrogénio do gás combustível é dissolvido no ânodo 11' como protão no electrólito 14' sob emissão de electrões. Os protões caminham para o cátodo 12' e reagem com o oxigénio do meio de combustão sob recepção de electrões do cátodo 12' convertendo em água. O ânodo 11' e o cátodo 12' apresentam uma superfície activa catalítica de platina. Pelo menos no ânodo 11' a platina encontra-se em liga com ródio. A tensão contínua que se encontra proporcionada entre o ânodo 11' negativo e o cátodo 12' positivo, é delineada para um alternador e conversor de tensão 18' e transformado numa tensão de rede normal. O gás de escape combustível, que sai do lado do ânodo, que praticamente só contém dióxido de carbono da reacção *watershift*, assim como o gás de escape do meio de combustão que sai do lado do cátodo, o qual além das partes constituintes de ar contém simplesmente água, podem escapar sem problemas através de uma saída de escape.

De seguida são indicados balanços materiais da oxidação parcial da biomassa transformada em gás combustível de um exemplo de realização da invenção com gaseificação alotérmica. Foi respectivamente aplicada uma biomassa que contém 29,4 Vol-% de carbono, 48,3 Vol-% de hidrogénio, 21,9 Vol-% de oxigénio, 3,0 Vol-% de azoto e 0,3Vol-% de enxofre. A gaseificação



alotérmica embora tenha lugar a 750°C, é efectuada todavia a pressões diferentes, e na verdade a 40 bar, a 10 bar e a 2 bar. A gaseificação alotérmica a 40 bar resultou num gás de combustão com 47 Vol-% de hidrogénio, 11,6 Vol-% de monóxido de carbono, 28,3 Vol-% de dióxido de carbono e 12,7% de metano. A quantidade líquida de gás era de 1,27 m³/Kg de biomassa (pressão normal). A gaseificação alotérmica a 10 bar resultou num gás combustível com 57,6 Vol-% de hidrogénio, 15,8 Vol-% de monóxido de carbono, 22,8 Vol-% de dióxido de carbono e 3,6 Vol-% metano. A quantidade líquida de gás era de 1,67 m³/Kg de biomassa (pressão normal). A gaseificação alotérmica a 2 bar resultou num gás combustível com 61,4 Vol-% de hidrogénio, 17,6 Vol-% de monóxido de carbono, 20,7 Vol-% de dióxido de carbono e 0,3 Vol-% de metano. A quantidade líquida de gás era de 1,84 m³/Kg de biomassa (pressão normal). As análises de gás tiveram lugar em equilíbrio termodinâmico. Em todos os casos, o gás combustível estava praticamente livre de azoto. Os óxidos de enxofre só eram perceptíveis em pouca quantidade, os quais também em funcionamento prolongado não influenciaram a potência das células combustíveis. Para o funcionamento de uma célula combustível em electrólito com ácido fosfórico, foi necessário na gaseificação alotérmica um reactor *watershift* comparativamente pouco dispendioso, dado que o gás combustível na saída do reactor de oxidação já contém relativamente pouco monóxido de carbono e relativamente muito dióxido de carbono. Possivelmente, na forma de realização da invenção com gaseificação alotérmica e electrólito com ácido fosfórico, pode-se dispensar totalmente de um reactor *watershift*. Deverá ser entendido que o calor que se liberta no âmbito da invenção, pode ser realimentado de modo apropriado no processo de acordo com a invenção.

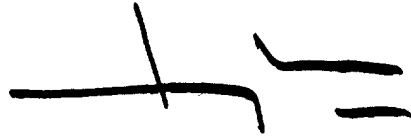
Na forma de realização de acordo com a figura 3, a gaseificação é executada como as figuras 1 e 2 descrevem. O gás combustível já liberto do modo descrito dos materiais em suspensão, é depois introduzido num reactor



watershift 20". Neste reactor 20" *watershift* é, além disso, introduzido vapor de água em quantidade suficiente de uma fonte de vapor quente 19" e com a temperatura necessária. Forma-se um gás combustível com hidrogénio e dióxido de carbono como componentes principais, os quais num separador de água 21" é liberto de vapor de água e/ou água *watershift* da reacção excedente. O gás combustível tratado deste modo e liberto de água, é primeiro conduzido através de um separador de dióxido de carbono 23" e de seguida através de um reformador 24" com um catalisador 25" de níquel. Dado que o reformador 24" se encontra construtivamente ligado á célula combustível 10", a temperatura do catalisador 25" é praticamente igual à temperatura da célula combustível 10", de cerca de 1000°C. O gás combustível que sai do reformador 24" e que se encontra liberto de resíduos de hidrocarbonetos, escoia então através dos ânodos 11" das células combustíveis 10". De um dispositivo de alimentação 22" é retirado ar e introduzido como meio de combustão do cátodo 12" na célula combustível 10". O ânodo 11" pode, por exemplo, ser constituído por um metal cerâmico com óxido de zircónio e cobalto. Como material do cátodo deverá ser considerado LaNiO_3 . O electrólito 14" apresenta no exemplo de realização óxido de zircónio e óxido de ítrio. O ânodo 11" e o cátodo 12" apresentam como poros, perfurações 13", que possibilitam um contacto do electrólito 14" com o gás combustível ou com o meio de combustão. No ânodo 11" o hidrogénio do gás combustível é incinerado sob reacção com iões de oxigénio do electrólito 14", transformando-se em água. Os iões de oxigénio são obtidos do meio de combustão no cátodo 12", sendo transportados para o ânodo através do electrólito 14". A tensão contínua que se encontra entre o ânodo negativo 11" e o cátodo positivo 12" é conduzida para um alternador e conversor de tensão 18", sendo transformada numa tensão de rede normal. O gás combustível que sai do lado do ânodo contém praticamente somente água, contendo o gás de escape do meio de combustão que sai do lado do cátodo essencialmente azoto. Os dois podem sem problema escapar através de

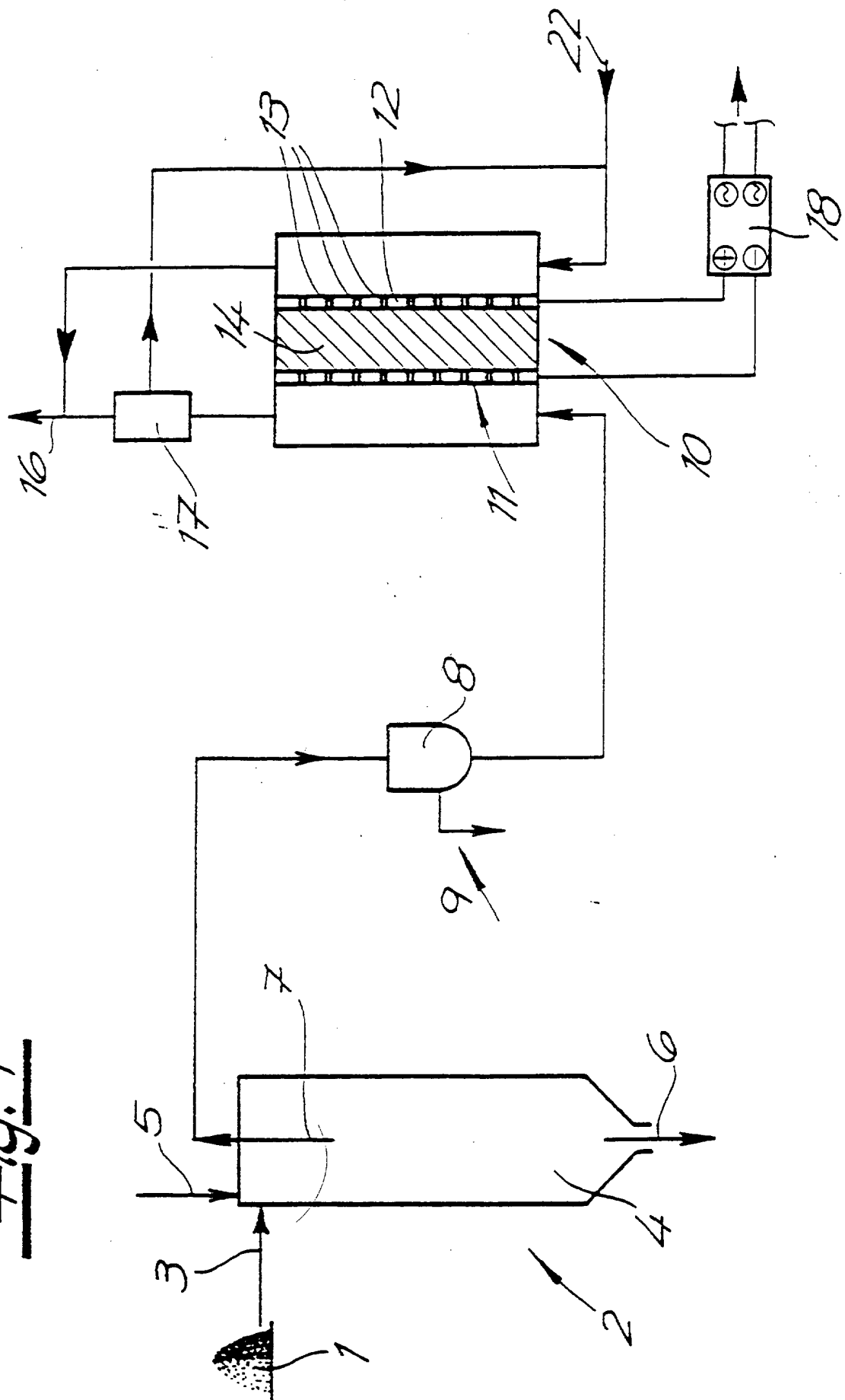
uma saída de escape 16".

Lisboa, 18 de Abril de 2000

A handwritten signature in black ink, consisting of a horizontal line with a vertical stroke intersecting it, followed by a series of loops and horizontal strokes.

JORGE CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 14
1200 LISBOA

Fig. 1



11

Fig. 2

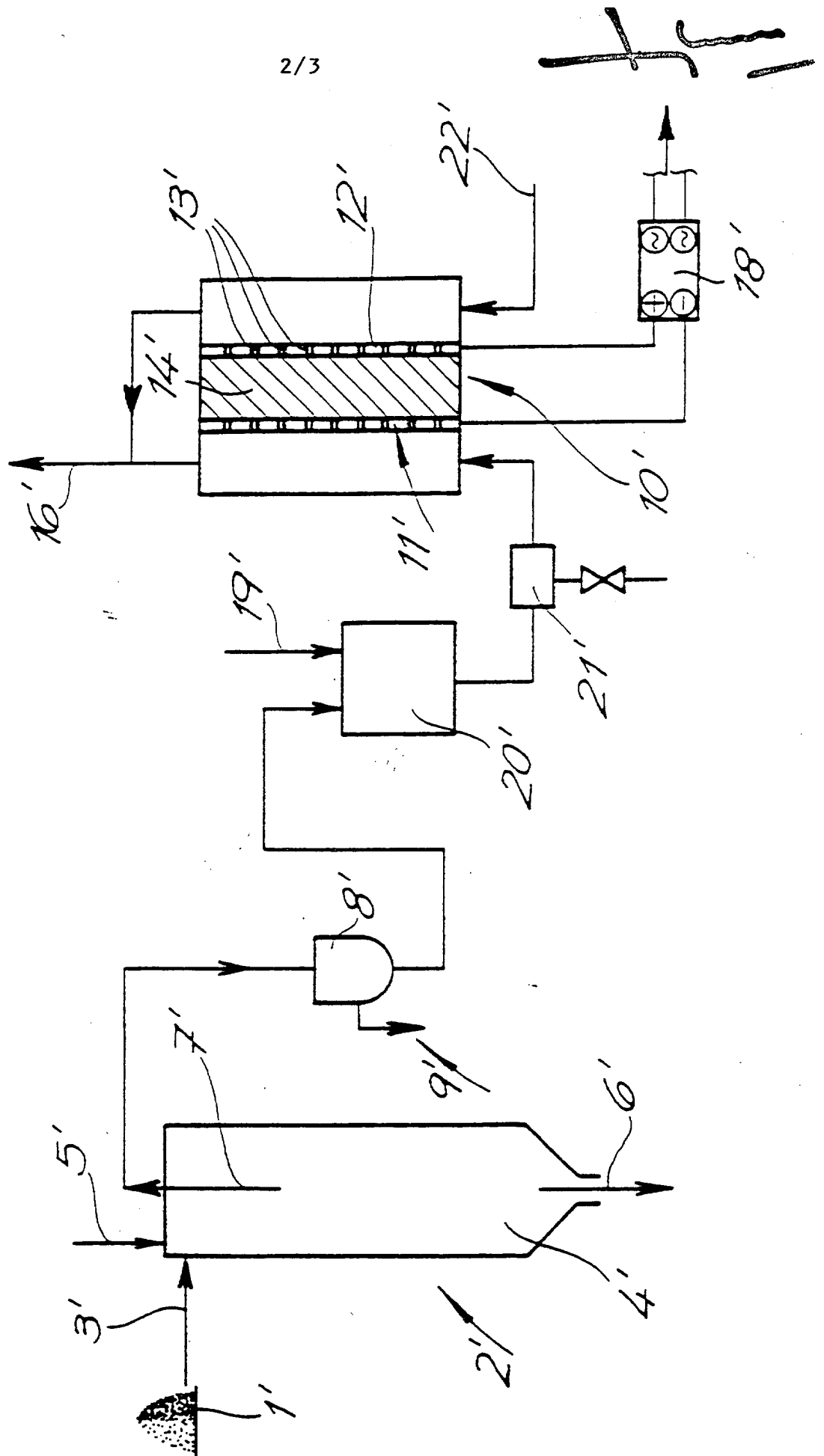
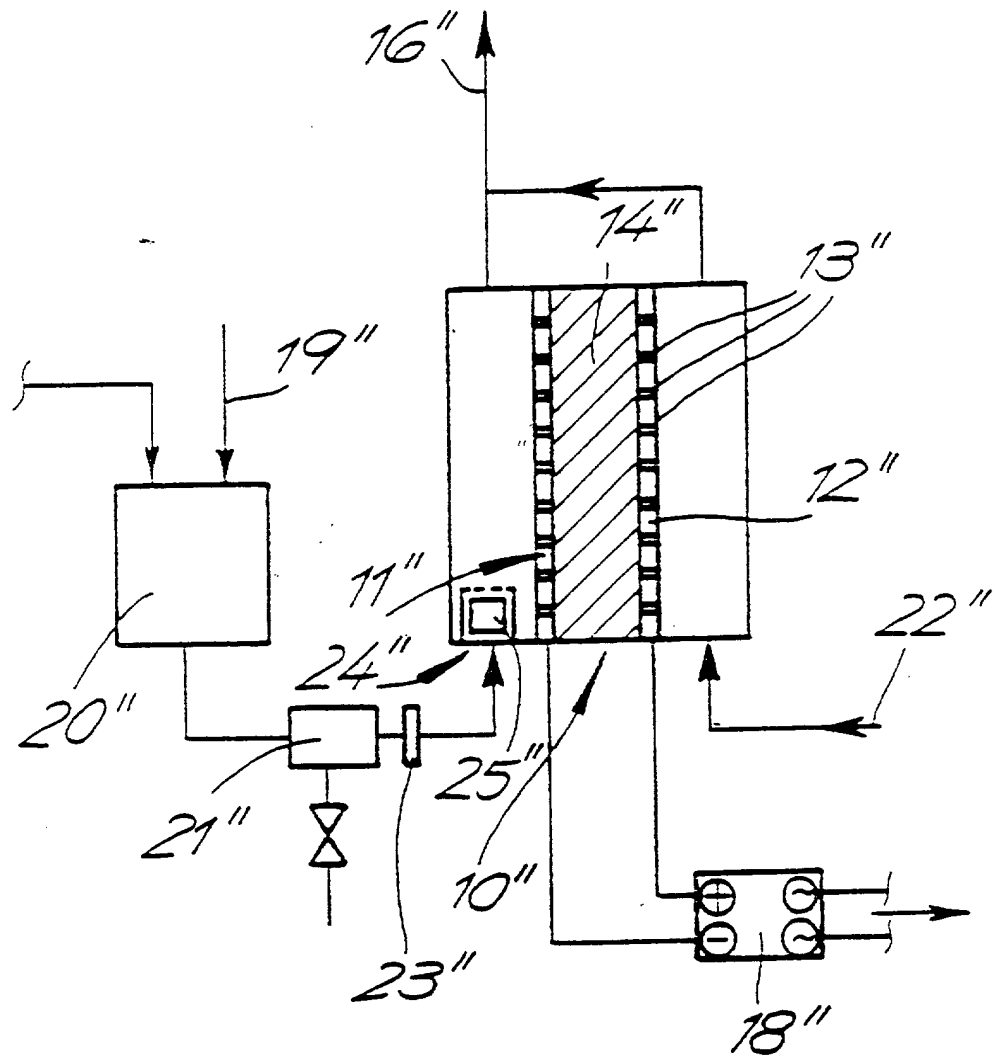


Fig. 3



REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de energia eléctrica a partir de plantas C_4 como biomassa, particularmente de plantas em cana C_4 perenes com um baixo conteúdo de enxofre inerente à matéria prima, que contêm essencialmente os elementos carbono, hidrogénio, oxigénio e azoto por meio de células combustíveis, caracterizado pela combinação das seguintes características:

a) a biomassa é gaseificada num reactor de oxidação alotérmica, com um meio de gaseificação que contém essencialmente vapor de água, transformando-se num gás combustível, que contém monóxido de carbono e hidrogénio.

b) o gás combustível retirado do reactor de oxidação é libertado num separador de materiais em suspensão.

c) num reactor *watershift*, o gás combustível liberto dos materiais em suspensão, é transformado, sob adução de vapor de água e calor, num gás combustível, convertido a partir de hidrogénio e dióxido de carbono.

d) para a produção de energia eléctrica são utilizadas células combustíveis que apresentam um ânodo poroso, um cátodo poroso e um electrólito que contém ácido fosfórico.

sendo o calor para a reacção de gaseificação, conduzido para o reactor de oxidação por meio de um gás portador de calor, através de um permutador de calor, encontrando-se no reactor de oxidação a relação de quantidade de oxigénio/biomassa e a temperatura da fase do gás ajustados de modo a que o gás



combustível se precipite praticamente livre de óxido de azoto.

2. Processo para a produção de energia eléctrica a partir de plantas C_4 em biomassa, em especial de plantas C_4 perenes, as quais possuem um baixo conteúdo de enxofre inerente à matéria prima e que no essencial compreendem os elementos carbono, hidrogénio, oxigénio e azoto por meio de células combustíveis, caracterizado pela combinação das seguintes características:

a) a biomassa é gaseificada num reactor de oxidação alotérmica, com um meio de gaseificação que contém essencialmente vapor de água, transformando-se num gás combustível, que contém monóxido de carbono e hidrogénio.

b) o gás combustível retirado do reactor de oxidação é libertado num separador de materiais em suspensão.

c) num reactor *watershift*, o gás combustível liberto dos materiais em suspensão, é transformado, sob adução de vapor de água e calor, num gás combustível, convertido a partir de hidrogénio e dióxido de carbono.

d) para a produção de energia eléctrica são utilizadas células combustíveis que apresentam um ânodo poroso, um cátodo poroso e um electrólito que contém um carbonato fundido alcalino.

3. Processo para a produção de energia eléctrica a partir de plantas C_4 em biomassa, em especial de plantas de cana C_4 perenes, com um baixo conteúdo de enxofre inerente à matéria prima que contém essencialmente os elementos carbono, hidrogénio, oxigénio e azoto por meio de células combustíveis, caracterizado pela combinação das seguintes características:



a) a biomassa é gaseificada num reactor de oxidação alotérmica, com um meio de gaseificação que contém essencialmente vapor de água, transformando-se num gás combustível, que contém monóxido de carbono e hidrogénio.

b) o gás combustível retirado do reactor de oxidação é libertado num separador de materiais em suspensão.

c) num reactor *watershift*, o gás combustível liberto dos materiais em suspensão, é transformado, sob adução de vapor de água e calor, num gás combustível convertida a partir de hidrogénio e dióxido de carbono.

d) para a produção de energia eléctrica são utilizadas células combustíveis que apresentam um ânodo poroso, um cátodo poroso e um electrólito sólido de um óxido metálico, com a condição que as células combustíveis funcionem a pelo menos 800°C.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser empregue uma temperatura maior que 130°C e se trabalhar com um catalisador de platina/ródio, nas células combustíveis, durante a produção de energia eléctrica.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser empregue uma temperatura menor que 130°C e se trabalhar com um catalisador de platina compreendendo molibdénio e/ou óxidos de volfrâmio, nas células combustíveis, durante a produção de energia eléctrica.

6. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por o sal carbonato fundido ser substancialmente formado de sais carbonatos de metal alcalino, e aluminatos de metal alcalino, e em que o fundido devido à temperatura

de funcionamento da célula combustível, é transformado passando para um estado de fluidez pastosa.

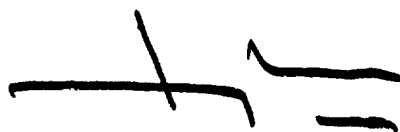
7. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por as células combustíveis funcionarem a pelo menos 1000°C, de preferência a pelo menos 1200°C.

8. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 3 ou 7, caracterizado por a mistura de óxido de zircónio e óxido de cálcio ou de óxido de zircónio e óxido de ítrio ser utilizada como electrólito.

9. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 3 a 8, caracterizado por ser utilizado como ânodo, um metal-cerâmico, compreendendo de preferência óxidos de zircónio com níquel ou cobalto.

10. Processo de acordo com qualquer das reivindicações 3 a 9, caracterizado por ser utilizado como cátodo LaNiO_3 ou óxido de índio dopado.

Lisboa, 18 de Abril de 2000



JORGE CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 14
1200 LISBOA