

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAMO OPTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA NA INDÚSTRIA QUÍMICA



Produção de Hidrogénio através da Gasificação da Biomassa

Tiago Serra Pinho

Outubro 2011

Orientação: Doutor Luís Silva
Co-Orientação: Doutora Albina Ribeiro

Agradecimentos

Embora uma tese de mestrado seja, pelo terminar de um ciclo que representa, um trabalho individual, há contributos de natureza diversa que não posso e não devo deixar de realçar. É por este motivo que gostaria de expressar os meus sinceros agradecimentos:

Aos meus pais por todos os sacrifícios que fizeram, sem os quais não teria sido possível prosseguir os meus estudos, e por todo o incentivo nesta difícil etapa que é a realização da tese de mestrado.

Aos meus orientadores Doutor Luís Silva e Doutora Albina Ribeiro pela ajuda e partilha de conhecimentos constante durante a realização da tese de mestrado.

Ao Doutor Gilberto Pinto pela ajuda prestada.

Ao meu tio José Manuel Pinho pela importante ajuda na compreensão do código FORTRAN.

À Bárbara Borlido pela sua amizade, paciência e motivação que tanto me ajudaram durante a realização da tese de mestrado.

Ao João Gonçalves, Alexandra Balaia e Vânia Silva pela companhia, ajuda e bons momentos passados no laboratório, que tanto me ajudaram a enfrentar com uma atitude positiva as contrariedades encontradas.

A todos os meus amigos que não foram mencionados acima e que, de forma direta ou indireta, possibilitaram a realização deste trabalho.

Resumo

A procura de uma forma limpa de combustível, aliada à crescente instabilidade de preços dos combustíveis fósseis verificada nos mercados faz com que o hidrogénio se torne num combustível a considerar devido a não resultar qualquer produto poluente da sua queima e de se poder utilizar, por exemplo, desperdícios florestais cujo valor de mercado não está inflacionado por não pertencer à cadeia alimentar humana.

Este trabalho tem como objetivo simular o processo de gasificação de biomassa para produção de hidrogénio utilizando um gasificador de leito fluidizado circulante. O oxigénio e vapor de água funcionam como agentes gasificantes. Para o efeito usou-se o simulador de processos químicos ASPEN Plus. A simulação desenvolvida compreende três etapas que ocorrem no interior do gasificador: pirólise, que foi simulada por um bloco RYIELD, combustão de parte dos compostos voláteis, simulada por um bloco RSTOIC e, por fim, as reações de oxidação e gasificação do carbonizado “*char*”, simuladas por um bloco RPLUG.

Os valores de rendimento dos compostos após a pirólise, obtidos por uma correlação proposta por Gomez-Barea, et al. (2010), foram os seguintes: 20,33% “*char*”, 22,59% alcatrão, 36,90% monóxido de carbono, 16,05% m/m dióxido de carbono, 3,33% metano e 0,79% hidrogénio (% em massa).

Como não foi possível encontrar valores da variação da composição do gás à saída do gasificador com a variação da temperatura, para o caso de vapor de água e oxigénio, optou-se por utilizar apenas vapor na simulação de forma a comparar os seus valores com os da literatura. Às temperaturas de 700, 770 e 820°C, para um “*steam-to-biomass ratio*”, (SBR) igual a 0,5, os valores da percentagem molar de monóxido de carbono foram, respetivamente, 56,60%, 55,84% e 53,85%, os valores de hidrogénio foram, respetivamente, 17,83%, 18,25% e 19,31%, os valores de dióxido de carbono foram, respetivamente, 16,40%, 16,85% e 17,93% e os valores de metano foram, respetivamente, 9,00%, 8,95% e 8,83%.

Os valores da composição à saída do gasificador, à temperatura de 820°C, para um SBR de 0,5 foram: 53,85% de monóxido de carbono, 19,31% de hidrogénio, 17,93% de dióxido de carbono e 8,83% de metano (% em moles). Para um SBR de 0,7 a composição à saída foi de 54,45% de monóxido de carbono, 19,01% de hidrogénio, 17,59% de dióxido de carbono e 8,87% de metano. Por fim, quando SBR foi igual a 1 a composição do gás à saída foi de 55,08% de monóxido de carbono, 18,69% de hidrogénio, 17,24% de dióxido de carbono e 8,90% de metano.

Os valores da composição obtidos através da simulação, para uma mistura de ar e vapor de água, ER igual a 0,26 e SBR igual a 1, foram: 34,00% de monóxido de carbono, 14,65% de hidrogénio, 45,81% de dióxido de carbono e 5,41% de metano.

A simulação permitiu-nos ainda dimensionar o gasificador e determinar alguns parâmetros hidrodinâmicos do gasificador, considerando que a reação “*water-gas shift*” era a limitante, e que se pretendia obter uma conversão de 95%. A velocidade de operação do gasificador foi de 4,7m/s e a sua altura igual a 0,73m, para um diâmetro de 0,20m.

Abstract

The research taking place to find a clean energy source combined with the volatility of the fossil fuels' price on the market makes hydrogen a good alternative due to the fact of the non pollutant products that result from its combustion and the possibility of using forest waste whose market value isn't inflated since it isn't part of the human chain food.

The objective of this thesis is the simulation of the biomass gasification process using a circulating fluidized bed gasifier and oxygen and vapor as gasifying medium. For this purpose a chemical process simulator ASPEN Plus was used. The developed simulation encompasses three stages: pyrolysis, modeled by a RYIELD block, volatiles combustion modeled by a RSTOIC block and the char oxidation and gasification reactions, modeled by a RPLUG block.

The yield values of the components after pyrolysis, determined by a correlation proposed by Gomez-Barea, et al. (2010), were 20,33%wt char, 22,59%wt tar, 36,90%wt carbon monoxide, 16,05%wt carbon dioxide, 3,33%wt methane and 0,79%wt hydrogen.

Considering that values of syngas composition at different temperatures, at the conditions described before, they were not found in the consulted literature. It was decided to validate the simulation using only vapor as the gasifying medium. At 700, 770 and 820°C the carbon monoxide values were, respectively, 56,50%, 55,84% and 83,85%, the hydrogen values were 17,83%, 18,25% e 19,31%, respectively, the carbon dioxide values were 16,40%, 16,85% and 17,93%, respectively, and the methane values were 9,00%, 8,95% and 8,83%, respectively.

The composition of the syngas with a SBR equal to 0,5 was 53,85% carbon monoxide, 19,31% hydrogen, 17,93% carbon dioxide and 8,83% methane. For a SBR equal to 0,7 the syngas composition was 54,45% carbon monoxide, 19,01% hydrogen, 17,59% carbon dioxide and 8,87% methane. Finally, when SBR was set to 1 the syngas composition was 55,08% carbon monoxide, 18,69% hydrogen, 17,24% carbon dioxide and 8,90% methane.

The syngas composition when ER and SBR were set to 0,26 and 1, respectively, was 34,00% carbon monoxide, 14,65% hydrogen, 45,81% carbon dioxide and 5,41% methane.

The developed simulation also allowed the sizing of the gasifier and the study of some of the hydrodynamic parameters. The gasifier operational velocity was 4,7m/s and its height was 0,73m, considering a 0,20m diameter.

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Biomassa vs. Carvão.....	1
1.2	Gasificação	3
1.2.1	Agentes gasificantes.....	4
1.2.2	Pré-Aquecimento e Secagem.....	5
1.2.3	Pirólise	5
1.2.4	Reações de Gasificação e Combustão do “Char”	5
1.3	Tipos de gasificadores.....	9
1.3.1	Gasificadores de fluxo arrastado.....	10
1.3.2	Gasificadores de Leito fixo/móvel.....	11
1.3.3	Gasificador de leito fluidizado.....	11
1.4	Fluidização.....	13
1.4.1	Partículas de Geldart.....	13
1.4.2	Velocidade mínima de fluidização e terminal	14
1.4.3	Dimensionamento da gasificador	15
1.4.4	Dimensionamento do distribuidor	16
1.4.5	Tempo de residência	17
1.5	Modelação e Simulação	17
1.5.1	Modelo de Equilíbrio Termodinâmico	18
1.5.2	Modelo Cinético	18
1.5.3	Modelo de Dinâmica de Fluidos Computacional	19
1.5.4	Modelo de Redes Neurais	20
1.6	Justificação do Trabalho.....	20
2	Simulação do Processo.....	23
2.1	Componentes.....	23
2.2	Propriedades físicas.....	24
2.3	Esquema da simulação	26
2.4	Condições de operação da simulação	28
3	Resultados.....	37
3.1	Gasificação	37
3.2	Hidrodinâmica.....	43

4 Conclusões e sugestões de trabalhos futuros.....	45
Bibliografia	49
Anexos	53
Anexo A – Dados necessários para desenvolver a simulação	55
Anexo B – Exemplo de Cálculo	57
Anexo C – Resultados experimentais	63

Índice de tabelas

<i>Tabela 1.1 – Reações típicas de gasificação</i>	6
<i>Tabela 1.2 – Expressões para o coeficiente (φ) da biomassa adaptadas de expressões para o carvão</i>	8
<i>Tabela 1.3 – Expressões da Cinética utilizadas nas reações do “char”, (1.2) a (1.5), e do enxofre, (1.11)</i>	8
<i>Tabela 1.4 – Expressões da Cinética utilizadas nas reações da fase gasosa</i>	9
<i>Tabela 2.1 – Componentes utilizados na simulação</i>	24
<i>Tabela 2.2 – Blocos utilizados na simulação do gasificador de leito fluidizado e respetiva função</i>	27
<i>Tabela 2.3 – Análise imediata e elementar da biomassa utilizada na simulação (Gomez-Barea, et al. 2010)</i>	29
<i>Tabela 2.4 – Valores de conversão dos componentes na desvolatilização da biomassa</i>	29
<i>Tabela 2.5 – Especificações de entrada impostas para as correntes da simulação</i>	30
<i>Tabela 2.6 – Condições de operação dos blocos utilizados na simulação</i>	31
<i>Tabela 3.1 – Valores de velocidade e altura do gasificador ($D = 0,20m$)</i>	44
<i>Tabela A 1 – Valores das constantes utilizadas na expressão (1.1) para a madeira (Gomez-Barea, et al. 2010)</i>	55
<i>Tabela A 2 – Valores de C_{or}, consoante o valor do número de Reynolds</i>	55
<i>Tabela C 1 - Valores da composição do gás obtidos pela simulação e os valores da literatura, às temperaturas de 700, 770 e 820°C e com SBR=1</i>	63
<i>Tabela C 2 - Valores da composição do gás obtidos pela simulação e os valores da literatura, à temperatura de 820°C e com SBR=0,5</i>	63
<i>Tabela C 3 - Valores da composição do gás obtidos pela simulação e os valores da literatura à temperatura de 820°C, com SBR=0,7</i>	64
<i>Tabela C 4 - Valores da composição do gás obtidos pela simulação e os valores da literatura à temperatura de 820°C, com SBR=1,0</i>	64
<i>Tabela C 5 - Valores da composição do gás obtidos pela simulação e os valores da literatura à temperatura de 820°C, com SBR=1,4 e ER=0,26</i>	64

Índice de figuras

<i>Figura 1.1 – Classificação dos diferentes tipos de biomassa [adaptado de (Basu 2010)]</i>	2
<i>Figura 1.2 – Classificação dos gasificadores [adaptado de (Basu 2010)]</i>	10
<i>Figura 1.3 - Esquema representativo de um gasificador de leito fluidizado circulante [adapt. de (Basu 2010)]</i> ..	13
<i>Figura 1.4 – Classificação das partículas de Geldart e principais aplicações (van Ommen e Naoko 2010)</i>	14
<i>Figura 2.1 – Esquema da simulação do gasificador de leito fluidizado</i>	26
<i>Figura 2.2 – Design conceptual da sequência de cálculos e reciclo de cálculo</i>	34
<i>Figura 3.1 – Representação dos valores, experimentais e da literatura (Rapagnà, Jand e Foscolo 2000), referentes à percentagem de monóxido de carbono no gás vetor</i>	38
<i>Figura 3.2 – Representação dos valores, experimentais e da literatura (Rapagnà, Jand e Foscolo 2000), referentes à percentagem de hidrogénio no gás vetor</i>	38
<i>Figura 3.3 – Representação dos valores, experimentais e da literatura (Rapagnà, Jand e Foscolo 2000), referentes à percentagem de dióxido de carbono no gás vetor</i>	39
<i>Figura 3.4 – Representação dos valores, experimentais e da literatura (Rapagnà, Jand e Foscolo 2000), referentes à percentagem de metano no gás vetor</i>	40
<i>Figura 3.5 - Representação dos valores da composição do gás, da simulação e da literatura (Rapagnà, Jand e Foscolo 2000), à temperatura de 820°C, com SBR=0,5</i>	41
<i>Figura 3.6 - Representação dos valores da composição do gás, da simulação e da literatura (Rapagnà, Jand e Foscolo 2000), à temperatura de 820°C, com SBR=0,7</i>	41
<i>Figura 3.7 - Representação dos valores da composição do gás, da simulação e da literatura (Rapagnà, Jand e Foscolo 2000), à temperatura de 820°C, com SBR=1,0</i>	42
<i>Figura 3.8 - Representação dos valores da composição do gás, da simulação e da literatura (Siedlecki e de Jong 2011), à temperatura de 820°C, com SBR=1,4 e ER=0,26</i>	43

Nomenclatura

Abreviatura	Nome	Unidades
a_0	Constante	
a_1	Constante	
a_2	Constante	
Ar	Número de Arquimedes	
C_D	Coeficiente de arrasto	
$C_{d,or}$	Coeficiente de orifício	
C_i	Concentração do composto i	mol/m ³
D	Diâmetro do gasificador	m
d_{bvs}	Diâmetro das bolhas	m
d_p	Diâmetro da partícula	m
dp	Diâmetro da partícula	m
\bar{d}_p	Diâmetro da partícula médio	m
ER	“Equivalent Ratio”	
f	Conversão de biomassa no momento em que a pirólise é concluída	
g	Aceleração da gravidade	m ² /s
H_f	Altura de fluidização	m
H_{mf}	Altura mínima de fluidização	m
$k_{d,ash}$	Constante de difusividade nas cinzas	g/(cm ² .atm.s)
k_{dif}	Constante de difusividade no filme de gás	g/(cm ² .atm.s)
k_s	Constante da reação à superfície	g/(cm ² .atm.s)
L	Altura após o distribuidor	m
n	Constante	
N_{or}	Número de orifícios	
P_i	Pressão parcial do componente i	atm e Pa
P_t	Pressão total	atm e Pa
P_t	Pressão total	atm
r_c	Dimensão do núcleo não reagido	m
Re_{mf}	Número de Reynolds nas condições mínimas de fluidização	
Re_p	Número de Reynolds da partícula	
r_i	Velocidade da reação	kmol/(m.s)
r_p	Dimensão de toda a partícula	m
SBR	“Steam to biomass ratio”	

T	Temperatura	K
t	Tempo	s
TDH	“Transport disengagement height”	m
T_{gasif}	Temperatura no interior do gasificador	K
U_f	Velocidade de operação	m/s
U_{mf}	Velocidade mínima de fluidização	m/s
U_{mf}^*	Velocidade mínima de fluidização à temperatura ambiente	m/s
U_{or}	Velocidade do fluido ao passar no orifício	m/s
U_t	Velocidade terminal	m/s
ω_g	Massa molecular do fluido	g/mol
x	Conversão de biomassa em qualquer momento após a conclusão da pirólise	
Δp_b	Queda de pressão no distribuidor	Pa
α	Factor de correlação	
ε	Fração de vazio	
ε_{mf}	Fração de vazio nas condições mínimas de fluidização	
ρ_i	Máxima volúmica do composto i	g/cm ³
φ	Coeficiente estequiométrico na reação R5	
μ_i	Viscosidade do composto i	Pa.s

1 Introdução

Um dos grandes desafios que a Humanidade enfrentará, durante as próximas décadas, será o de encontrar uma forma de combustível, limpa, que consiga substituir os combustíveis fósseis de forma parcial ou, idealmente, na sua totalidade. É neste cenário que o hidrogénio toma uma importância relevante uma vez que da sua queima resulta apenas água não havendo, por isso, emissão de agentes nocivos para o ambiente. Este facto, aliado à crescente preocupação com o aquecimento global e instabilidade política de alguns países produtores de petróleo (que provocam grande instabilidade no preço dos combustíveis fósseis), impulsionaram a aposta na gasificação de biomassa.

Alguns dos processos, que podem ser utilizados na produção de H₂, são: eletrólise da água, “reforming” de gás natural (ou outros hidrocarbonetos) utilizando vapor, processos fotobiológicos ou gasificação de biomassa e pirólises, sendo este último o escolhido como alvo de estudo neste trabalho.

1.1 Biomassa vs. Carvão

A biomassa foi definida, durante a Convenção sobre a alteração climática no enquadramento das Nações Unidas (*“United Nations Framework Convention on Climate Change”*) (UNFCCC 2005), como sendo:

“Material orgânico não fossilizado e biodegradável, que teve como origem plantas, animais ou microrganismos. Também deve incluir produtos, produtos derivados, resíduos ou desperdício provenientes da agricultura, floresta e indústrias relacionadas, bem como frações orgânicas não fossilizadas e biodegradáveis de desperdício industrial e municipal.”

De toda a biomassa existente apenas 5% pode ser potencialmente recolhida para a produção de energia. No entanto, esta quantidade é suficiente para conseguir produzir cerca de 26% da necessidade energética mundial (IFP - Innovation Energy Environment 2007).

No caso português, de acordo com o 5º inventário florestal nacional elaborado pela Direcção Nacional de Gestão de Florestas (2010), existem, aproximadamente, 5,5 milhões de hectares ocupados por florestas e matos, que correspondem a 61% do território nacional. De acordo com dados da ADENE / INETI (2001) a produção de biomassa nacional ascende aos 6,5 milhões de toneladas dos quais 2 milhões são obtidos através dos resíduos. Essa mesma fonte diz que o potencial disponível de resíduos da floresta e da transformação da madeira (ITM), para produção de energia, ascende a 2,2 milhões de toneladas.

Contrariamente aos combustíveis fósseis (categoria que engloba o carvão), a biomassa não necessita de milhões de anos para se desenvolver, já que resulta da interação entre CO₂, ar, água, solo e a luz solar com as plantas e animais. Após a morte de um organismo, a biomassa é decomposta por microrganismos em componentes elementares como H₂O, CO₂ e na sua energia potencial. Como a quantidade de CO₂ que é libertado durante o processo de decomposição ou da combustão da biomassa já foi absorvido anteriormente (enquanto os organismos estavam vivos), considera-se que a combustão de biomassa não aumenta a quantidade de CO₂ terrestre, ao contrário do carvão. Por estes motivos (capacidade de se reproduzir e de não libertar mais CO₂ do que absorveu) a biomassa torna-se atrativa como fonte de energia (gás de síntese) ou de compostos químicos de base (biorrefinação).

Na Figura 1.1 é feita uma distinção dos tipos de biomassa, tendo em atenção se estes são primários (vêm diretamente de plantas ou animais) ou se resultam de resíduos (florestais, urbanos, etc.).

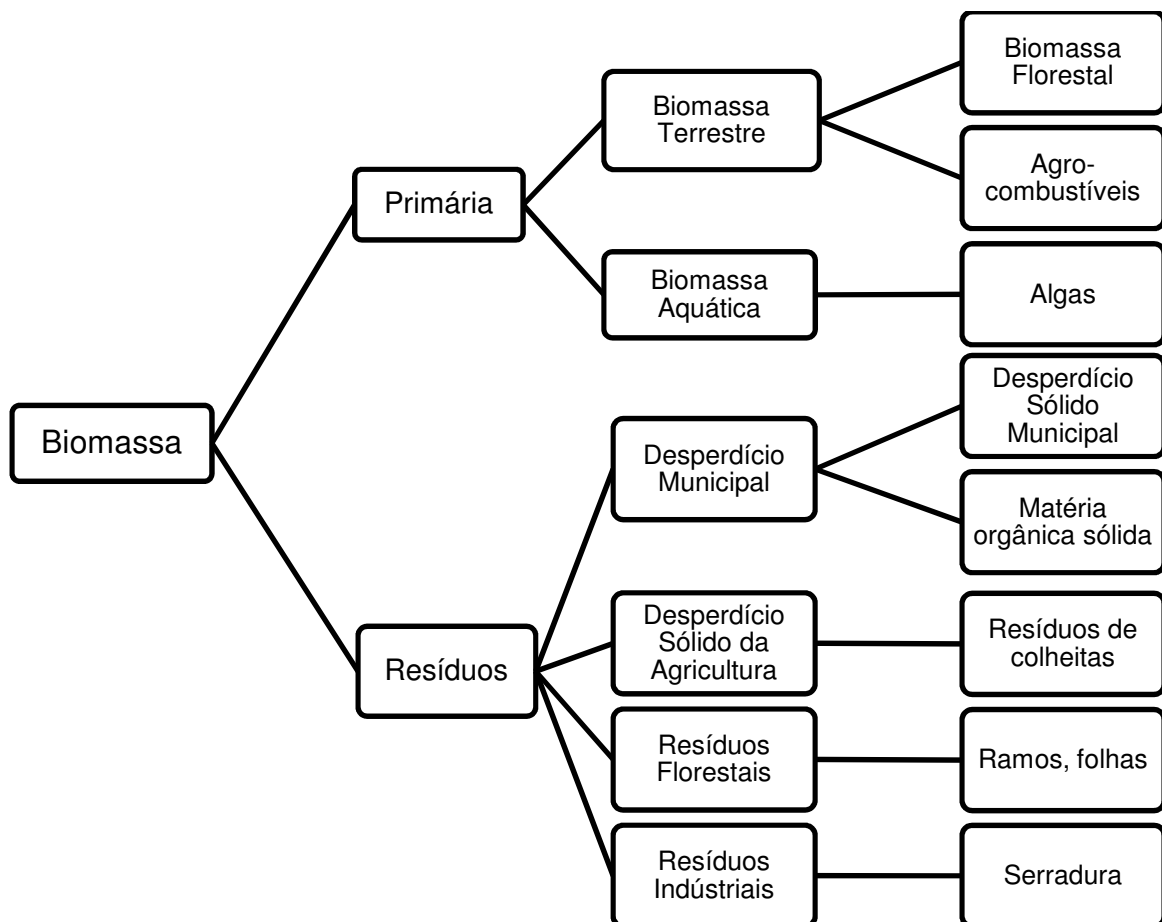


Figura 1.1 – Classificação dos diferentes tipos de biomassa [adaptado de (Basu 2010)]

A lenhocelulose representa uma grande porção da biomassa. Este material é a parte fibrosa e sem amido das plantas e os seus três principais constituintes são: celulose,

hemicelulose e lenhina. Ao contrário dos hidratos de carbono ou do amido, a lenhocelulose não faz parte da cadeia alimentar humana, pois não é facilmente digerível, e desse modo a sua utilização como fonte de biogás ou biocombustível não é ameaçada pela distribuição mundial de comida.

De forma a definir as propriedades físicas e químicas, bem como as qualidades, como combustível, da biomassa ou do carvão utilizam-se dois tipos de análise:

- Imediata, onde consta a humidade, matéria volátil, cinzas e o conteúdo fixo de carbono de um combustível;
- Elementar, que fornece dados relativos à composição química (percentagem mássica de carbono, hidrogénio, oxigénio, azoto, enxofre e cinzas, em base seca) e o poder calorífico superior dos combustíveis.

Geralmente, os teores de oxigénio e metais alcalinos bem como a relação hidrogénio/carbono na biomassa são superiores à do carvão enquanto este último apresenta teores de enxofre e cinzas superiores.

É importante referir ainda que, da utilização do carvão como matéria-prima para a gasificação, resulta a obtenção de uma quantidade superior de energia calorífica, proveniente da combustão que ocorre no interior do gasificador, mas os alcatrões formados, durante a pirólise, apresentam uma menor reatividade.

A utilização da biomassa pode também ser alargada à biorrefinação que, apesar de ter vindo a ser estudada há bastante tempo, volta a ganhar especial importância pois tem como objetivo a obtenção de uma vasta gama de compostos químicos, semelhantes aos que se obtêm hoje com a utilização de petróleo bruto. As principais tecnologias, utilizadas na obtenção desses mesmos compostos, são: Refinação ou pré-tratamento da biomassa; Conversão termoquímica (gasificação, pirólise, melhoramento hidrotérmico); Fermentação e bioconversão; Separação e melhoramento do produto.

Os principais tipos de biorrefinarias são: Refinaria baseada na produção de gases de síntese; Refinaria baseada na pirólise; Refinaria baseada no melhoramento hidrotérmico; Refinaria baseada na fermentação. A refinaria baseada na produção de gases de síntese é um processo multifuncional que permite a obtenção de materiais, compostos químicos, combustíveis, energia e/ou calor através da biomassa (Demirbas 2010).

1.2 Gasificação

A gasificação é um processo químico que converte materiais carbonosos, como a biomassa, em combustíveis gasosos ou compostos químicos que podem ser utilizados na produção de outras formas de combustível. Este processo requer a utilização de um agente gasificante que pode ser gasoso (ar, oxigénio, vapor subcrítico ou uma mistura dos anteriores) ou vapor supercrítico.

Atualmente, a gasificação de combustíveis fósseis é mais comum do que a de combustíveis não fósseis. Esta apenas converte uma potencial forma de combustível noutra. Existem três motivos principais para tal transformação:

- Aumentar o poder calorífico do combustível rejeitando componentes não combustíveis, tais como o azoto ou a água;
- Remover enxofre e azoto para que quando o combustível seja queimado estes não sejam libertados para a atmosfera;
- Reduzir a razão mássica Carbono – Hidrogénio (C/H) no combustível.

A gasificação da biomassa envolve, também, a remoção de oxigénio do combustível de forma a aumentar a sua densidade energética.

Uma gasificação vulgar geralmente envolve as seguintes etapas:

- Pré-aquecimento e secagem;
- Pirólise;
- Gasificação do carbonizado “*char*” (carbonizado);
- Combustão.

Apesar de estas etapas serem frequentemente modelizadas em série, não existe um limite específico entre elas chegando mesmo, por vezes, a sobreporem-se.

1.2.1 Agentes gasificantes

Os agentes gasificantes reagem com carbono sólido e hidrocarbonetos pesados convertendo-os em moléculas de peso molecular baixo, como CO e H₂. Os principais agentes gasificantes usados na gasificação são:

- Ar
- Vapor de água
- Oxigénio

O calor libertado e a composição do gás no gasificador são fortemente influenciados pela natureza e quantidade de agente gasificante utilizado.

Assim, se o agente gasificante utilizado for o oxigénio ou ar, os teores em CO e CO₂ irão depender da razão O₂/biomassa. Quando a quantidade de oxigénio excede um determinado valor (estequiométrico), o processo passa de gasificação para combustão, obtendo-se então “gases de combustão” em vez de um gás com valor combustível e que se designa simplesmente de “combustível”. Isto resulta numa diminuição do conteúdo em hidrogénio e num aumento dos compostos à base de carbono tais como CO e sobretudo CO₂ no gás produzido.

Com a utilização de vapor como agente gasificante, o gás produzido contém uma maior quantidade de hidrogénio por unidade de carbono.

A escolha do agente gasificante, tal como foi dito anteriormente, afeta o calor libertado no gás produzido. A gasificação em que se utiliza o oxigénio, é a que apresenta um maior valor de calor libertado no produto final (gás), seguindo-se o vapor e, por fim, o ar.

1.2.2 Pré-Aquecimento e Secagem

Numa primeira fase, a biomassa é aquecida o que faz com que o seu conteúdo de humidade baixe significativamente pois, em alguns casos, a biomassa chega a ter mais de 90% de humidade.

A última secagem da biomassa ocorre quando esta é introduzida no gasificador ao receber calor, proveniente da zona mais quente do gasificador, que se propaga em sentido descendente.

1.2.3 Pirólise

Nesta etapa não é adicionado qualquer agente externo ocorrendo a quebra de hidrocarbonetos complexos em moléculas gasosas de menores dimensões (condensáveis ou não condensáveis) sem que a reação química com o ar, gás ou qualquer outro agente gasificante seja assinalável.

Quando a pirólise é efetuada de forma lenta, o produto sólido formado apresenta uma composição próxima do carbono puro, havendo uma maior formação de “char”. No caso de a pirólise ser realizada de forma rápida, podemos esperar uma maior quantidade de hidrocarbonetos líquidos na composição do produto final.

Nesta simulação, a quantidade de cada produto, após pirólise é determinada com base na expressão proposta por Gomez-Barrea, et al. (2010):

$$f(T) = a_0 + a_1 \left(\frac{T}{T_{ref}} \right) + a_2 \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^2 \quad (1.1)$$

com a temperatura em °C e a $T_{ref}=500^\circ\text{C}$, para uma pressão de 1atm. A composição de “char” e alcatrão é expressa em percentagem mássica enquanto as percentagens dos compostos gasosos é expressa em percentagem volúmica. As constantes a_0 , a_1 e a_2 encontram-se na Tabela A 1.

1.2.4 Reações de Gasificação e Combustão do “Char”

A etapa que ocorre após a pirólise envolve a reação entre os hidrocarbonetos, presentes no combustível, com vapor, dióxido de carbono, oxigénio e hidrogénio presentes no reator. De todas as reações, a mais importante diz respeito ao “char”, que resulta da pirólise, e é composto quase na totalidade por carbono, apresentando ainda uma pequena quantidade de hidrogénio e oxigénio.

A gasificação do “char” da biomassa envolve várias reações que dependem do tipo de agente gasificante presente aquando da reação.

Como a maioria das reações de gasificação do “char” são endotérmicas, é necessário que uma pequena parte do “char” queime (1.5) de forma a fornecer energia suficiente para que etapas como o aquecimento, a secagem e a pirólise possam ocorrer no gasificador.

Na Tabela 1.1 estão presentes as reações que ocorrem durante a gasificação do “char”.

Tabela 1.1 – Reações típicas de gasificação

Tipo de Reação		Reação Química
Reações do Carbono		
R1 (Boudouard)	(1.2)	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$
R2 (Água-Gás)	(1.3)	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$
R3 (Hidrogasificação)	(1.4)	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$
Reações de Oxidação		
R5	(1.5)	$C + \frac{1}{\varphi} O_2 \leftrightarrow 2 \left(1 - \frac{1}{\varphi}\right) CO + \left(\frac{2}{\varphi} - 1\right) CO_2$
R6	(1.6)	$CO + 0,5 O_2 \leftrightarrow CO_2$
R7	(1.7)	$CH_4 + 2 O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2 H_2O$
R8	(1.8)	$H_2 + 0,5 O_2 \leftrightarrow H_2O$
“Water-shift Reaction”		
R9	(1.9)	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$
“Reforming” por Vapor		
R10	(1.10)	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3 H_2$
Reação do Enxofre		
R11	(1.11)	$S + H_2 \leftrightarrow H_2S$

As reações do “char” com componentes gasosos presentes na fase gasosa estão numeradas, na tabela acima, como (1.2) a (1.5) e (1.11). De forma a descrever a cinética dessas reações utiliza-se o modelo da diminuição do núcleo não reagido (“unreacted-core shrinking model”) devido ao facto de:

- Um gasificador real geralmente apresenta uma temperatura elevada de funcionamento o que nos permite considerar que as reações que envolvem o “char” e o gás ocorrem à superfície;

- Como as dimensões das partículas sólidas admitidas ao gasificador são bastante reduzidas, considera-se que as colisões que ocorrem entre as mesmas são pouco frequentes e, assim, assume-se que a camada de cinzas formada permanece na partícula durante a reação.

Assim sendo, neste modelo, os efeitos da difusão na camada de cinzas, a difusão no filme do gás e a reação química concorrem entre si, sendo a expressão geral da velocidade expressa por:

$$r_{C-i} = \frac{1}{\frac{1}{k_{dif}} + \frac{1}{k_s Y^2} + \frac{1}{k_{d.ash}} \left(\frac{1}{Y} - 1 \right)} (P_i - P_i^*) \quad (1.12)$$

$$k_{d.ash} = k_{dif} \cdot \varepsilon^n \quad (1.13)$$

$$Y = \frac{r_c}{r_p} = \left(\frac{1-x}{1-f} \right)^{1/3} \quad (1.14)$$

Em que

k_{dif} é a constante de difusão do filme de gás, g/cm².atm.s;

k_s é a constante da reação à superfície, g/cm².atm.s

$k_{d.ash}$ é a constante de difusão na camada de cinzas, g/cm².atm.s;

ε é a fração de vazios nas cinzas;

n é um valor constante compreendido entre 2 e 3;

r_c é o raio do núcleo não reagido;

r_p é o raio de toda a partícula, incluindo a camada de cinzas;

f é a conversão de biomassa no momento em que a pirólise é concluída;

x é a conversão de biomassa em qualquer momento após a conclusão da pirólise, compreendida entre f e 1;

$(P_i - P_i^*)$ é a pressão parcial efetiva do componente i considerando a reação que ocorre em sentido inverso, atm.

r_{C-i} é a velocidade de reação, g_{Carbono}/cm²_{biomassa}.s

As expressões utilizadas para descrever as leis de velocidade neste trabalho, encontram-se nas Tabelas 1.2 a 1.4.

Tabela 1.2 – Expressões para o coeficiente (ϕ) da biomassa adaptadas de expressões para o carvão

d_p (cm)	ϕ	Referência
<0,005	$\frac{2Z + 2}{Z + 2}$	
0,005 – 0,1	$\frac{2Z + 2 - \frac{Z(d_p - 0,005)}{0,095}}{Z + 2}$	$Z = \frac{[CO]}{[CO_2]} = 4,3e^{-\frac{3390}{T}}$ (Porteiro, et al. 2006) (Wen e Chaung 1979)
>0,1	1,0	

Tabela 1.3 - Expressões da Cinética utilizadas nas reações do “char”, (1.2) a (1.5), e do enxofre, (1.11)

Reação	k_{dif} (g/cm ² .atm.s)	k_s (g/cm ² .atm.s)	$P_i - P_i^*$	Referência
(1.2)	$\frac{7,45 \times 10^{-4} \left(\frac{T}{2000}\right)^{0,75}}{P_t \cdot d_p}$	$247e^{\left(-\frac{21060}{T}\right)}$	P_{CO_2}	(Wen e Chaung 1979)
(1.3)	$\frac{10 \times 10^{-4} \left(\frac{T}{2000}\right)^{0,75}}{P_t \cdot d_p}$	$247e^{\left(-\frac{21060}{T}\right)}$	$P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO}}{K_{eq}}$	$K_{eq} = e^{\frac{17,644 - 30260}{1,8T}}$ (Wen e Chaung 1979)
(1.4)	$\frac{1,33 \times 10^{-3} \left(\frac{T}{2000}\right)^{0,75}}{P_t \cdot d_p}$	$0,12e^{\left(-\frac{17921}{T}\right)}$	$P_{H_2} - \sqrt{\frac{P_{CH_4}}{K_{eq}}}$	$K_{eq} = \frac{0,175}{34173} e^{\frac{18400}{1,8T}}$ (Wen e Chaung 1979)
(1.5)	$\frac{0,292\phi \left(\frac{4,26}{T}\right) \left(\frac{T}{1800}\right)}{P_t \cdot d_p}$	$8710e^{\left(-\frac{17967}{T}\right)}$	P_{O_2}	(Wen e Chaung 1979)
(1.11)	$\frac{1,33 \times 10^{-3} \left(\frac{T}{2000}\right)^{0,75}}{P_t \cdot d_p}$	$0,12e^{\left(\frac{17921}{T}\right)}$	$P_{H_2} - \frac{P_{H_2S}}{K_{eq}}$	$K_{eq} = e^{-5,0657 - \frac{18557,7225}{T}}$ (Wen e Chaung 1979)

Tabela 1.4 – Expressões da Cinética utilizadas nas reações da fase gasosa

Reação	Velocidade reação	Unidades	Referência
(1.6)	$30,9e^{\left(\frac{-9,976 \times 10^5}{T}\right)} \cdot C_{CO} \cdot C_{O_2}$	mol/m ³ .s	(Wen e Chaung 1979)
(1.7)	$3,552 \times 10^{11} \times e^{\left(\frac{-9,304 \times 10^5}{T}\right)} \cdot C_{CH_4} \cdot C_{O_2}$	mol/m ³ .s	(Wen e Chaung 1979)
(1.8)	$8,3 \times 10^5 \times e^{\left(\frac{-9,976 \times 10^5}{T}\right)} \cdot C_{H_2} \cdot C_{O_2}$	mol/m ³ .s	(Wen e Chaung 1979)
(1.9)	$F_w \times 2,77$ $\times 10^5 (x_{CO} - x_{CO}^*) \cdot e^{\left(\frac{-27760}{1,987 \cdot T}\right)} \cdot P_t^{0,5 - \frac{P_t}{250}} \cdot e^{\left(-8,91 + \frac{5553}{T}\right)}$	$x_{CO} = \frac{P_{CO}}{P_t}$ $x_{CO}^* = \frac{1}{P_t} \cdot \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_{eq} P_{H_2O}}$ $K_{eq} = e^{\left(-3,6893 + \frac{7234}{1,8 \cdot T}\right)}$	mol/m ³ .s (Wen e Chaung 1979)
(1.10)	$312 \times e^{\left(\frac{-30000}{1,987 \cdot T}\right)} \cdot \left(C_{CH_4} - \frac{C_{CO} \cdot C_{H_2}^3}{K_{eq} \cdot C_{H_2O}}\right)$	mol/[s.(g cinzas)]	(Wen e Chaung 1979)

1.3 Tipos de gasificadores

Os gasificadores são, essencialmente, classificados consoante o tipo de contacto gás-sólido que apresentam e agente gasificante utilizado. O tipo de contacto gás-sólido que cada gasificador apresenta, permitiu o estabelecimento de três grandes grupos:

- Leito fixo/móvel
- Leito fluidizado
- Fluxo arrastado

Cada um dos grupos, referidos anteriormente, encontra-se ainda dividido em pequenos subgrupos como é mostrado na Figura 1.2.

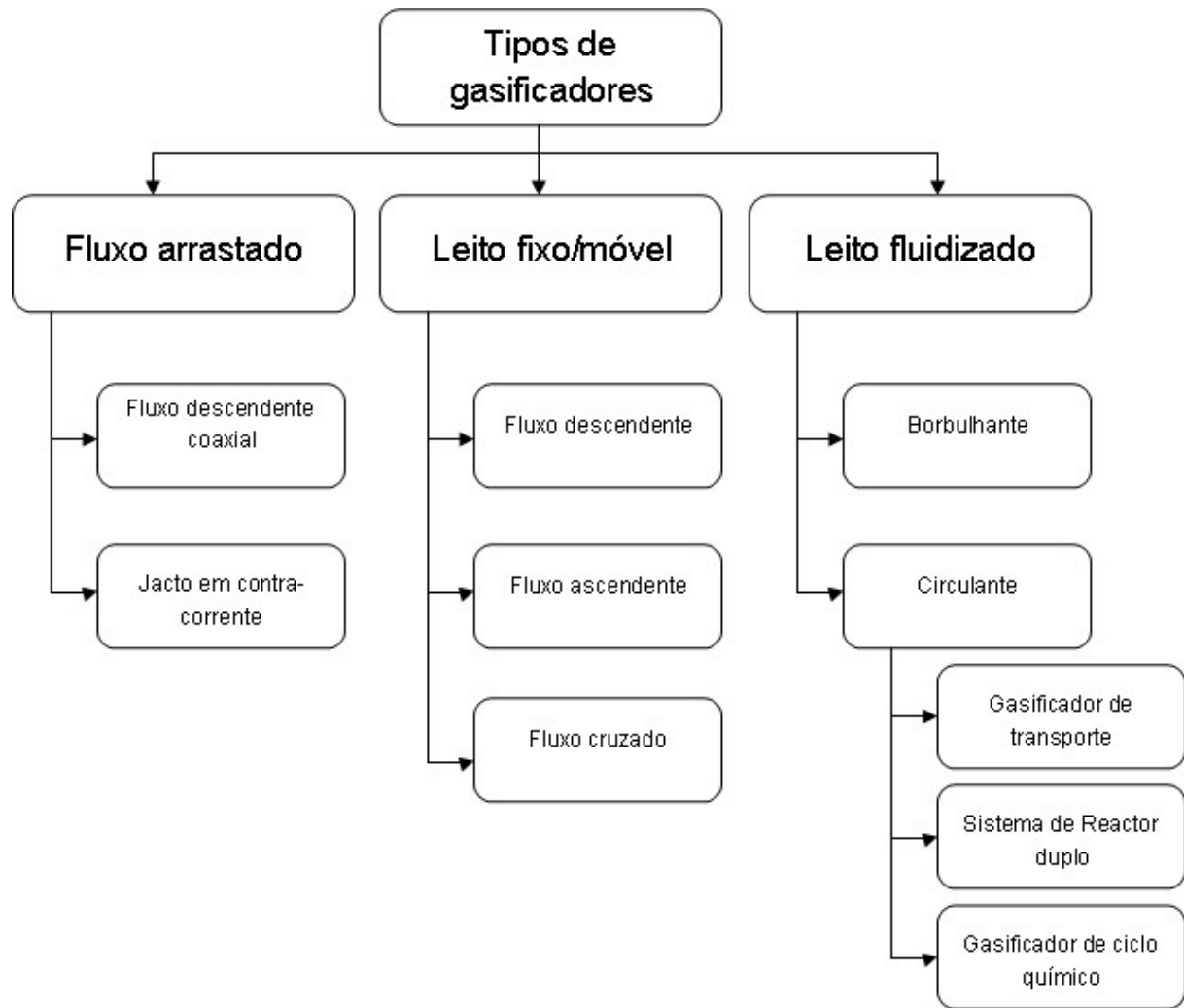


Figura 1.2 – Classificação dos gasificadores [adaptado de (Basu 2010)]

1.3.1 Gasificadores de fluxo arrastado

Trata-se de um reator em que o combustível em pó (<75 μm) é arrastado pelo agente gasificante a alta pressão (20 -70 bar). A utilização deste tipo de gasificadores, quando se recorre à biomassa como combustível é questionável por diversos motivos. Como o seu tempo de residência é bastante curto (alguns segundos) a biomassa teria de ter um tamanho de partícula bastante reduzido para que o grau de conversão fosse significativo, o que não é fácil de alcançar devido à natureza fibrosa. A biomassa que contenha CaO, e que não seja alcalina, apresenta cinzas com um ponto de fusão elevado havendo, por isso, uma maior necessidade de oxigénio no sentido de gerar mais calor. Já as cinzas da biomassa, cujo pH seja alcalino, apresentam uma temperatura de fusão bastante mais baixa do que a do carvão, permitindo baixar a quantidade de oxigénio necessária para que se atinja uma temperatura superior à de fusão das cinzas. No entanto, a biomassa com elevado teor de humidade é bastante agressiva para com o gasificador, o que leva à redução do tempo de vida do seu isolamento refratário.

Estes motivos fazem com que este equipamento não seja mais utilizado na gasificação da biomassa, apesar de facilmente destruírem alcatrão devido às elevadas temperaturas, que se forma em grande quantidade quando é utilizada biomassa como matéria-prima, e que é, habitualmente, um dos grandes problemas da gasificação de biomassa.

Neste tipo de gasificadores, o gás e o combustível viajam ao longo do reator em co-corrente. A sua hidrodinâmica é semelhante à das caldeiras de carvão pulverizado, onde o carvão é admitido ao queimador, utilizando parte do ar de combustão, mas com uma geometria bastante diferente. Os gasificadores de fluxo arrastado podem ainda ser divididos em dois subgrupos: fluxo descendente com alimentação pelo topo e fluxo ascendente com alimentação lateral.

1.3.2 Gasificadores de Leito fixo/móvel

No caso dos gasificadores de leito fixo (ou também denominados de leito móvel), o combustível encontra-se sobre uma grelha (daí a designação de fixo). Os gasificadores de leito fixo/móvel são relativamente baratos (pequenos tamanhos), pelo que são utilizados em todo o mundo, em diversas aplicações de pequena escala.

Tanto a mistura como a troca de calor são bastante limitadas o que torna difícil a obtenção uniforme do combustível, temperatura e composição do gás ao longo da secção transversal do gasificador. Assim, os combustíveis que sejam suscetíveis a aglomerarem-se podem fazê-lo facilmente durante a gasificação. Este é um dos motivos que torna este tipo de gasificadores pouco eficaz quando se utiliza biomassa (ou carvão) com alto índice de endurecimento em unidades de elevada capacidade.

Existem três tipos de gasificadores de leito fixo/móvel: 1) fluxo ascendente, 2) Fluxo descendente e 3) Fluxo cruzado.

1.3.3 Gasificador de leito fluidizado

A uniformidade de temperaturas e obtenção de uma mistura uniforme são algumas das características mais importantes deste tipo de gasificadores. A obtenção de um leito fluidizado resulta da utilização de sólidos granulares, mantidos numa condição semi-suspensa (estado fluidizado), quando atravessados pelo agente gasificante a uma velocidade apropriada. Estes gasificadores são relativamente insensíveis à qualidade do combustível devido à excelente mistura gás-sólido bem como à grande inércia do leito (Basu, 2006). É também importante salientar que, devido à uniformidade de temperaturas deste gasificador, o risco de se obter uma aglomeração de combustível é reduzido.

Como um dos objetivos deste estudo é aproveitar a biomassa que provém de desperdício florestal, não só por permitir maximizar a produção de hidrogénio (quando comparada com o carvão) mas também por existir em abundância em Portugal, a escolha

recai sobre o gasificador de leito fluidizado. Este tipo de gasificadores encontra-se ainda subdividido em dois subgrupos: borbulhante e circulante.

1.3.3.1 Gasificador de leito fluidizado borbulhante

Este tipo de gasificadores requer que a biomassa, alimentada a um leito de material quente, apresente um tamanho inferior a 10 mm. Estes leitos são fluidizados recorrendo a um agente gasificante (vapor, ar ou oxigénio) ou combinando-os de forma a obter uma maior produção de hidrogénio. A cinza resultante da decomposição do combustível (biomassa) é facilmente retirada pela base do leito. A temperatura do leito, no caso da utilização de biomassa, é mantida abaixo dos 900°C de forma a evitar a aglomeração do combustível (biomassa) com as cinzas.

1.3.3.2 Gasificador de leito fluidizado circulante

O gasificador de leito fluidizado circulante (LFC) é recomendado quando o combustível utilizado é a biomassa, devido ao longo tempo de residência que ele proporciona. Geralmente, este tipo de gasificadores, incluem um ascensor (que funciona como reator), um ciclone e um dispositivo de reciclagem de sólidos.

Apesar de o gasificador borbulhante ser semelhante ao LFC, o primeiro apresenta reciclagem limitada de sólidos bem como uma hidrodinâmica completamente diferente uma vez que, no caso do LFC, as partículas encontram-se dispersas por todo o ascensor, o que permite um elevado tempo de residência para o gás bem como para as partículas de pequenas dimensões. A velocidade de fluidização, no caso do LFC, é muito superior (3.5-5.5 m/s) do que quando se utiliza leito borbulhante (0,5-1,0 m/s), que faz com que uma grande quantidade de sólidos migre para fora do ascensor do LFC, sendo posteriormente recuperados e reenviados para a base do ascensor. A razão de reciclagem de sólidos e a velocidade de fluidização, no ascensor, são suficientemente elevadas de forma a manter o ascensor numa condição hidrodinâmica especial, conhecida como leito fluidizado rápido. O ascensor pode operar a temperaturas compreendidas entre 800 e 1000°C, dependendo do combustível e da sua aplicação.

A Figura 1.3 ilustra o funcionamento de um gasificador de leito fluidizado circulante (LFC).

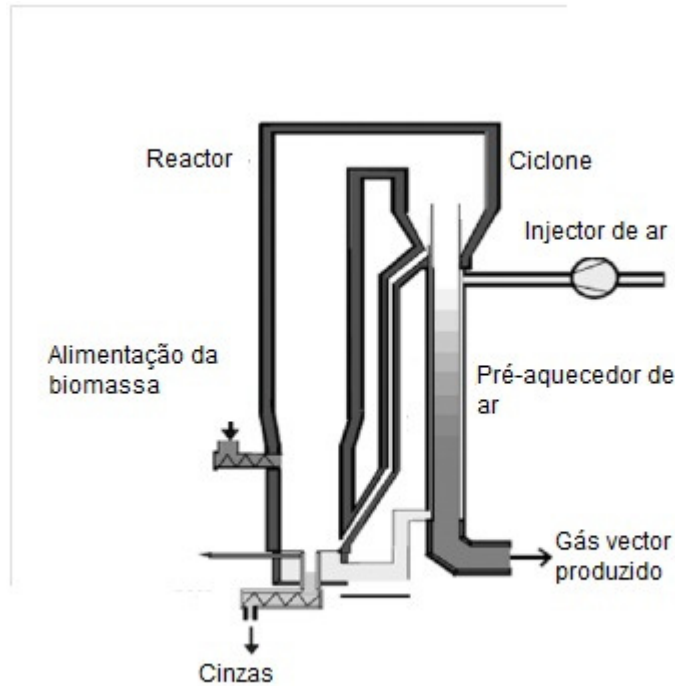


Figura 1.3 - Esquema representativo de um gasificador de leito fluidizado circulante [adapt. de (Basu 2010)]

O gás quente, proveniente do gasificador, atravessa um ciclone que separa a maioria das partículas sólidas que este transporta, fazendo-as regressar à base do ascensor completando-se assim o ciclo.

1.4 Fluidização

1.4.1 Partículas de Geldart

Conhecer o tipo de partículas é importante pois permite saber como será a sua fluidização. Geldart propôs uma classificação que se tornou bastante utilizada, e que faz a distinção das partículas consoante o tipo de fluidização que ocorre à temperatura ambiente. Na Figura 1.4 é apresentada uma adaptação desta classificação de forma a realçar o tipo de partículas mais utilizada em diversos processos, sendo que as partículas do grupo B são particularmente relevantes para este trabalho.

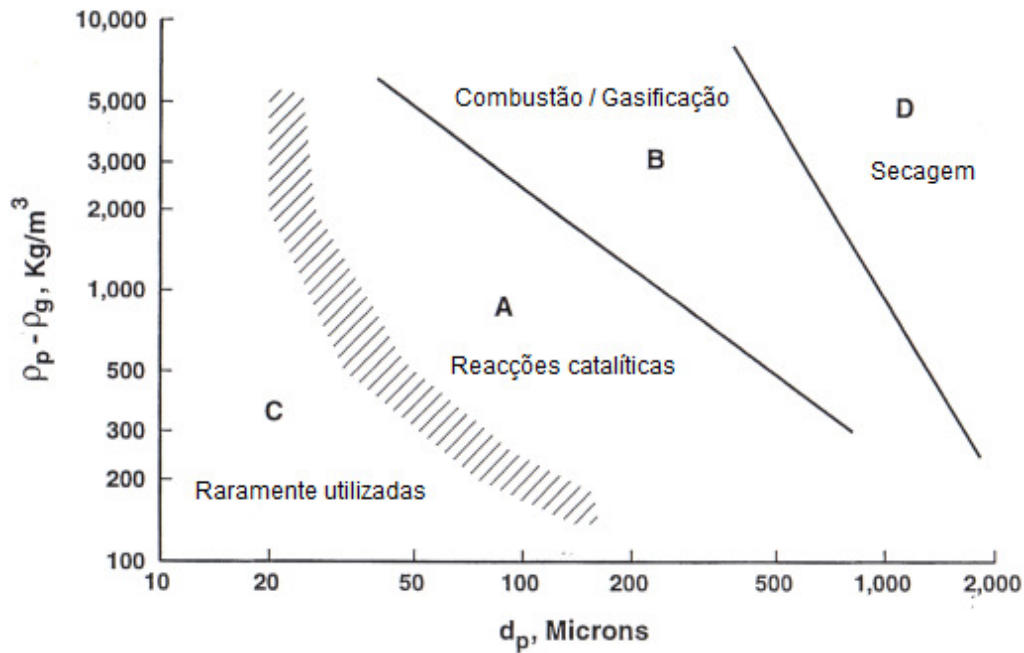


Figura 1.4 – Classificação das partículas de Geldart e principais aplicações (van Ommen e Naoko 2010)

1.4.2 Velocidade mínima de fluidização e terminal

A velocidade terminal de uma partícula é uma propriedade intrínseca e resulta de um equilíbrio de forças entre a resistência que o fluido exerce sobre a partícula e o seu peso aparente. A expressão utilizada para o cálculo da velocidade terminal foi:

$$U_t = \sqrt{\frac{4d_p(\rho_s - \rho_g)g}{3\rho_g C_D}} \quad (1.15)$$

onde U_t é a velocidade terminal da partícula, ρ_s e ρ_g são a massa volúmica média do sólido e gás, respetivamente, g é a aceleração da gravidade e C_D é o coeficiente de arrasto. Este coeficiente, pode ser calculado pelas expressões (Kunii e Levenspiel 1991):

$$\begin{aligned} C_D &= \frac{24}{Re_p} & Re_p < 2 \\ C_D &= \frac{18}{Re_p^{0,6}} & 2 \leq Re_p \leq 500 \\ C_D &= 0,44 & 500 < Re_p \leq 200000 \end{aligned} \quad (1.16)$$

onde Re_p é o número de Reynolds da partícula e pode ser calculado por:

$$Re_p = \frac{\rho_g U_t \bar{d}_p}{\mu_g} \quad (1.17)$$

Onde μ_g é a viscosidade do fluido.

A velocidade mínima de fluidização é calculada utilizando a seguinte expressão:

$$U_{mf} = \frac{Re_{mf}\mu_g}{\bar{d}_p\rho_g} \quad (1.18)$$

Onde Re_{mf} é o número de Reynolds nas condições mínimas de fluidização e é calculado pela expressão (Maroufi, Khoshandam e Kumar 2010):

$$Re_{mf} = \sqrt{\frac{Ar}{0,75\alpha C_D}} \quad (1.19)$$

Onde Ar é o número de Arquimedes e α é um factor de correlação e podem ser calculados utilizando as seguintes expressões:

$$Ar = \frac{\bar{d}_p^3\rho_f(\rho_p - \rho_f)g}{\mu_f^2} \quad (1.20)$$

$$\alpha = \varepsilon_{mf}^{-4,7} \quad (1.21)$$

Para calcular a fração de vazio nas condições de fluidização mínima, utilizaram-se as expressões (Maroufi, Khoshandam e Kumar 2010):

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon_{mf}^2}{1 - \varepsilon_{mf}} &= 0,5 & Ar < 2 \\ \frac{\varepsilon_{mf}^2}{1 - \varepsilon_{mf}} &= 0,5Ar^{-0,11} & 2 \leq Ar \leq 20000 \\ \frac{\varepsilon_{mf}^2}{1 - \varepsilon_{mf}} &= 0,18 & Ar > 20000 \end{aligned} \quad (1.22)$$

1.4.3 Dimensionamento da gasificador

A altura do leito é influenciada pelo diâmetro do gasificador e pela sua carga. Para o seu cálculo é necessário calcular a altura do leito nas condições mínimas de fluidização através da expressão seguinte:

$$H_{mf} = \frac{V_{aparente\ carga}}{\frac{\pi}{4}D^2} \quad (1.23)$$

A altura do leito fluidizado pode ser calculada pela expressão:

$$\frac{H_f}{H_{mf}} = \left[1 + \frac{21,4(U_f - U_{mf}^*)^{0,738} d_p^{1,006} \rho^{0,376}}{U_{mf}^{*0,937} \left(\omega_g \frac{P}{P_a}\right)^{0,126}} \right] \quad (1.24)$$

De acordo com Ramirez e tal. (2007), a relação anterior terá que estar compreendida entre 1,2 e 1,4.

Para o cálculo da altura total do leito (H_t) é ainda necessário calcular a altura necessária para que, caso haja arrastamento de partículas, estas não saiam do gasificador (TDH) ou seja, “*transport disengagement height*” (Zona de desagregação) recorrendo à expressão proposta por Horio et al. (Rhodes 2008):

$$TDH = 4,47d_{Bvs}^{0,5} \quad (1.25)$$

O diâmetro das bolhas (d_{Bvs}), no caso das partículas de classe B segundo Geldart, pode ser calculado utilizando a expressão proposta por Darton et al. (Rhodes 2008):

$$d_{Bvs} = \frac{0,54}{g^{0,2}} (U_f - U_{mf})^{0,4} (L + 4N^{-0,5})^{0,8} \quad (1.26)$$

Após calcular H_f e TDH, a altura total do leito é igual à soma das duas parcelas:

$$H_t = H_f + HTD \quad (1.27)$$

1.4.4 Dimensionamento do distribuidor

Para o dimensionamento do distribuidor é necessário calcular, em primeiro, a queda de pressão na coluna pela equação (1.28) tendo em atenção que o valor da queda de pressão do distribuidor (Δp_{dist}) deve ser 20 a 40% do valor da queda de pressão na coluna, calculada pela expressão (1.28):

$$\frac{\Delta p_b}{H_{mf}} = (1 - \varepsilon_{mf})(\rho_p - \rho_g)g \quad (1.28)$$

Em seguida é necessário calcular o número de Reynolds para o gás a montante do distribuidor, recorrendo à expressão:

$$Re = \frac{DU_f\rho_g}{\mu_g} \quad (1.29)$$

Selecionando-se o respetivo coeficiente de orifício, $C_{d,or}$, na Tabela A 2 (Anexo A).

Determina-se, então, a velocidade do gás através do orifício considerando a temperatura e a massa volúmica nas condições do gás a montante do distribuidor:

$$U_{or} = C_{d,or} \left(\frac{2\Delta p_{dist}}{\rho_g} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.30)$$

Por último, calcula-se o número de orifícios por unidade de área do distribuidor pela expressão:

$$U_f = \frac{\pi}{4} d_{or}^2 U_{or} N_{or} \quad (1.31)$$

onde d_{or} é o diâmetro do orifício.

1.4.5 Tempo de residência

Para o cálculo do tempo de residência consideram-se as reações de Boudouard e de água-gás, como sendo as mais importantes de todas as reações que ocorrem na zona de gasificação. Assim sendo, o tempo de residência pode ser calculado por balanço material ao “char”, impondo uma conversão de 0,95, sugerida por Groeneweld and Van Swaaij (Stoppiello 2009):

$$\frac{dX}{dt} = \frac{2,88 \times 10^{7,5}}{(T_{gasif})^{0,7}} \cdot e^{\left(\frac{217}{R \cdot T_{gasif}}\right)} \cdot (p_{CO_2} + p_{H_2O})^{0,7} \cdot (1 - X_C) \quad (1.32)$$

Com o tempo, t , em segundos, a temperatura do gasificador, T_{gasif} , em K e a pressão parcial dos compostos, p_i , em Pa.

1.5 Modelação e Simulação

A simulação, ou modelação matemática, apesar de não permitir uma previsão totalmente precisa, relativamente ao desempenho do gasificador, providencia uma análise qualitativa de situações que podem ocorrer, como por exemplo, alterações nas matérias-primas ou nas condições de operação. Esta análise permite ao projetista ou ao responsável pela central energética, otimizar as condições de operação ou o “layout” da central, recorrendo a dados experimentais de uma central piloto ou da própria central. Pode também ser utilizada para identificar condições de operação limite ou perigosas, bem como limites de operação indesejados, caso existam.

Souza-Santos (2004) diz-nos que uma simulação nunca poderá ser um substituto de bons dados experimentais, particularmente nos casos de sistemas gás-sólido como é a gasificação, uma vez que um modelo matemático, por mais sofisticado que seja, é inútil se não conseguir reproduzir os resultados obtidos durante a normal operação do gasificador, com um grau de incerteza aceitável. Ainda assim, um bom modelo permite:

- Determinar as condições ótimas de operação;
- Identificar áreas de perigo ou preocupação, durante a operação;
- Obtenção de informação em condições extremas de operação (temperatura/pressão elevada) onde é difícil realizar ensaios experimentais;
- Obtenção de informação para uma gama alargada de condições de operação (que não seriam possíveis de replicar experimentalmente);

- Melhor interpretação dos resultados experimentais e análise de comportamento anormal do gasificador, caso ocorra.
- Auxiliar no “scale-up” do gasificador bem como na alteração de matéria-prima.

Os modelos de simulação do gasificador podem ser classificados num dos seguintes grupos:

- Equilíbrio termodinâmico;
- Cinético;
- Dinâmica de fluidos computacional;
- Redes neuronais artificiais.

1.5.1 Modelo de Equilíbrio Termodinâmico

O modelo de equilíbrio termodinâmico prevê o rendimento máximo que o reagente pretendido consegue atingir num sistema reativo (Li, et al. 2001).

O cálculo do equilíbrio termodinâmico é independente da conceção do gasificador, sendo, portanto, conveniente no estudo da influência do combustível e dos parâmetros do processo. Apesar do equilíbrio químico e termodinâmico poderem não ser atingidos no interior do gasificador, este modelo providencia ao projetista uma previsão razoável do rendimento máximo que um determinado produto é capaz de atingir. No entanto, não é capaz de prever a influência de parâmetros hidrodinâmicos ou geométricos, como a velocidade de fluidização ou variáveis de projeto, como a altura do gasificador.

O equilíbrio químico é calculado de uma das seguintes formas:

- Constantes de equilíbrio;
- Minimização da energia livre de Gibbs.

Do ponto de vista termodinâmico, o estado de equilíbrio apresenta a conversão máxima para uma determinada condição de reação. A velocidade da reação é irrelevante e não ocorrem alterações com o tempo (Li, et al. 2001). Um modelo de equilíbrio é eficaz a temperaturas elevadas (>1500K), onde é capaz de mostrar tendências úteis na variação das condições de operação (Altafini, Wander e Barreto 2003).

1.5.2 Modelo Cinético

Na realidade, as reações ocorrem no gasificador apenas durante um período de tempo limitado e, assim sendo, é necessário considerar as cinéticas da reação de forma a prever a variação do produto do gasificador em função do tempo de residência.

Um modelo cinético fornece dados relativos à produção de gás e composição do produto que é possível obter no gasificador após um determinado tempo (finito). Assim, este modelo envolve parâmetros como velocidade de reação, tempo de residência de partículas e hidrodinâmica do reator. Para baixas temperaturas de reação, a velocidade de reação é lenta, sendo o tempo de residência necessário para uma conversão completa bastante longo. Assim sendo, o modelo cinético é o mais adequado e preciso para temperaturas baixas (<800 °C) (Altafini, Wander e Barreto 2003). No caso de temperaturas mais elevadas, onde a velocidade de reação é mais rápida, o modelo de equilíbrio poderá ser mais útil.

O modelo cinético apresenta duas componentes: cinéticas de reação e hidrodinâmica do reator.

As cinéticas de reação devem ser resolvidas em simultâneo com a hidrodinâmica do leito e com os balanços mássico e energético de forma a obterem-se os rendimentos do gás, alcatrão e “char” a uma determinada condição de operação.

Com o decorrer da gasificação, a perda de massa resultante é manifestada pela redução de tamanho sem alteração da densidade ou pela redução da densidade sem alteração do tamanho ou ainda ambos. Em todos os casos a variação é expressa relativamente à área da superfície externa do “char”. Alguns modelos, que consideram a reação de “char”, podem definir uma velocidade de reação com base no volume do reator, havendo assim três formas de definir a reação de gasificação do “char” para a biomassa: modelo da diminuição do núcleo, modelo de diminuição da partícula e modelo da velocidade de reação volumétrica.

O modelo cinético considera o processo de mistura física e, portanto, requer conhecimentos da hidrodinâmica do reator, podendo esta ser definida nos seguintes termos:

- Adimensional (reator tipo perfeitamente agitado);
- Unidimensional (reator tipo escoamento pistão);
- Bidimensional;
- Tridimensional.

Ao contrário de outros modelos, o modelo cinético é sensível ao processo de contacto gás-sólido envolvido no gasificador, variando caso estejamos na presença de leito fixo/móvel, fluidizado ou fluxo arrastado.

1.5.3 Modelo de Dinâmica de Fluidos Computacional

Este tipo de modelos resolve, em simultâneo, um conjunto de equações para a conservação de massa, energia, quantidade de movimento e espécies ao longo de uma região do gasificador. Assim, estes modelos fornecem parâmetros de temperatura, concentração, entre outros, dentro do reator. Se a hidrodinâmica do reator for conhecida, é

capaz de disponibilizar uma previsão bastante precisa da temperatura e composição do gás em todo o reator.

O código do modelo de dinâmica de fluidos computacional inclui, geralmente, um conjunto de submodelos para a sequência de operações como a vaporização dos componentes voláteis da partícula de biomassa, a sua pirólise e oxidação do “*char*”.

No caso do leito fluidizado habitualmente são utilizadas as equações de Euler-Lagrange. A fase discreta é atribuída ao fluxo de partículas (modelo Lagrangeano) e a fase contínua ao gás (modelo Eulereano).

Um modelo de fluidos múltiplos, mais conhecido como o modelo de dois fluidos e que designa duas fases ou componentes, é outro tipo de abordagem de dinâmica de fluidos computacional e utiliza, como métodos para diferenciação, as diferenças finitas, elementos finitos e volumes finitos. Já existe software comercial que permite resolver numericamente as equações resultantes da discretização.

1.5.4 Modelo de Redes Neurais

Este tipo de análise é uma ferramenta relativamente nova de simulação para a modelação de um gasificador. Funciona de forma semelhante a um operador experiente que utiliza o conhecimento adquirido ao longo de anos de experiência para prever o comportamento do gasificador numa determinada condição de operação.

Kalogirou (2001) refere que este tipo de modelo utiliza uma arquitetura rápida de três camadas escondidas de neurónios: uma para receber os dados de entrada (*input*), outra para processar esses mesmos dados e outra para entregar os dados de saída (*output*).

A camada que recebe os dados de entrada (*input*) apresenta dois valores associados: entradas (*inputs*) e peso/importância (*weight*), sendo estes últimos os responsáveis pela transferência de dados entre as camadas.

1.6 Justificação do Trabalho

Tal como foi dito no princípio, há uma crescente necessidade de encontrar um substituto para os combustíveis fósseis, enquanto fonte energética, surgindo a biomassa como uma boa alternativa devido às características descritas acima. Neste sentido, torna-se particularmente relevante perceber qual a influência que a utilização da biomassa, enquanto matéria-prima, poderá ter no processo de gasificação.

Como na realidade nem todos os testes são exequíveis, a simulação do processo apresenta-se como uma alternativa viável desde que consiga reproduzir resultados experimentais, obtidos durante o normal funcionamento, com um grau de incerteza

aceitável. É, portanto, objetivo principal deste trabalho desenvolver uma simulação capaz de reproduzir um processo de gasificação em leito fluidizado circulante de forma a providenciar resultados qualitativos aceitáveis e, assim, ser uma alternativa viável aos testes realizados com gasificadores reais.

Mathieu e Dubuisson (2002) desenvolveram uma simulação para um gasificador de leito fluidizado utilizando madeira como matéria-prima. O modelo desenvolvido baseava-se na minimização da energia livre de Gibbs e simulava as etapas da pirólise, combustão e gasificação que ocorrem no interior do gasificador. Os autores realizaram uma análise de sensibilidade e retiraram as seguintes conclusões: após uma determinada temperatura crítica do ar torna-se ineficiente o seu pré-aquecimento; o enriquecimento em oxigénio do ar, até um determinado valor, apresenta benefícios; da pressão de operação resulta apenas um ligeiro benefício na eficiência do processo.

Mansaray, et al. (2000) também recorreram ao simulador Aspen Plus para modelar um gasificador de leito fluidizado com duplo distribuidor utilizando casca de arroz como matéria-prima, desenvolvendo dois modelos termodinâmicos: o primeiro utilizava uma abordagem de equilíbrio global e não considerava a complexidade da hidrodinâmica do leito fluidizado; o segundo modelo considerava a hidrodinâmica complexa do leito fluidizado. Os modelos foram capazes de prever a temperatura do reator, composição do gás, poder calorífico superior do gás e a conversão de carbono em diversas condições de operação (altura do leito, velocidade de fluidização, concentração de oxigénio no agente gasificante e teor de humidade da casca de arroz).

Com o intuito de melhor compreensão, do trabalho realizado, no primeiro capítulo são abordados diversos temas que pretendem servir como fundamento para as escolhas que foram tomadas ao longo do trabalho. Os primeiros tópicos são dedicados a breves comparações entre a biomassa e o carvão (muito utilizado na gasificação) e dos diversos tipos de agentes gasificantes, apresentando-se uma justificação para a sua escolha. No tópico seguinte é feita uma introdução à gasificação enquanto processo que permite a transformação de um combustível sólido num gás vetor, capaz de sofrer combustão e ser utilizado, por exemplo, num motor de combustão interna ou turbina a gás, seguindo-se uma descrição das várias tecnologias de gasificação disponíveis. Por último são apresentadas vantagens e limitações, inerentes à utilização de simulações, procedendo-se também à sua classificação e descrição.

O capítulo 2 será dedicado à explicação de todas as considerações e escolhas efetuadas que permitiram realizar esta simulação, nomeadamente os componentes utilizados, os modelos selecionados para calcular as propriedades da biomassa

(componente não convencional), o tipo de equipamento considerado na simulação da gasificação, o modelo de equações de estado escolhido, condições de operação da simulação,

No capítulo 3 será feita uma comparação entre os resultados obtidos através da simulação, descrita no capítulo 2, e os valores obtidos da literatura.

O capítulo 4 apresentará as principais conclusões e irá propor formas de melhoria do trabalho desenvolvido.

2 Simulação do Processo

A simulação realizada teve como base a solução disponibilizada com a versão 7.2 e que modela a cinética dos gasificadores de fluxo arrastado da Texaco (Aspen Plus Model for Entrained Flow Coal Gasifier 2010). Tal como na versão de base, esta simulação apresenta as seguintes características:

- Modela o processo em estado estacionário;
- Considera os processos químicos e físicos principais, que ocorrem no interior do gasificador (pirólise, combustão de compostos voláteis e gasificação do “char”).
- As cinéticas para a gasificação do “char” foram consideradas;
- Assume-se que a fase gasosa apresenta um escoamento do tipo pistão;
- A queda de pressão no interior do gasificador é considerada como sendo desprezável;
- Considera-se que as partículas de biomassa são esféricas e apresentam tamanho uniforme;
- A camada de cinzas formada permanece na partícula durante a reação tendo como referência o modelo de diminuição do núcleo não reagido;
- A temperatura no interior da biomassa é considerada como uniforme.

No entanto, como se utilizou biomassa em vez do carvão usado na simulação original, considerou-se que a única diferença ao nível da cinética verificada entre estes compostos seria nas constantes cinéticas das reações que ocorrem à superfície da partícula do “char”, já que a biomassa apresenta uma maior reatividade relativamente ao carvão (Basu 2010), e que as restantes variáveis teriam comportamentos idênticos.

2.1 Componentes

O Aspen Plus apresenta uma base de dados composta por diversos elementos e compostos químicos. No entanto, compostos como a biomassa ou o “char” não fazem parte dessa base de dados pelo que, de forma a utilizar esses compostos na simulação, foi necessário criá-los.

Como os componentes que representam a biomassa e o “char” não participam no cálculo do equilíbrio de fases, ambos os compostos são modelados como sendo do tipo não convencional (NC). No capítulo 2.2 será explicado como serão calculadas a entalpia e densidade dos compostos não convencionais.

As espécies químicas presentes na simulação encontram-se na Tabela 2.1, apresentada em seguida.

Tabela 2.1 - Componentes utilizados na simulação

Identificação	Tipo	Nome do composto	Fórmula Química
O2	CONV	Oxigénio	O ₂
CO	CONV	Monóxido de Carbono	CO
H2	CONV	Hidrogénio	H ₂
CO2	CONV	Dióxido de Carbono	CO ₂
H2O	CONV	Água	H ₂ O
H2S	CONV	Sulfureto de Hidrogénio	H ₂ S
N2	CONV	Azoto	N ₂
CH4	CONV	Metano	CH ₄
C6H6 (*)	CONV	Benzeno	C ₆ H ₆
C	SOLID	Carbono	C
S	SOLID	Enxofre	S
BIOMASS	NC	-	-
CHAR1 (*)	NC	-	-
CHAR2 (*)	NC	-	-
ASH	NC	-	-

Nota: O alcatrão formado durante a pirólise é representado como sendo benzeno; o CHAR1 representa a fase sólida que resulta da pirólise à pressão de 1 atm; o CHAR2 representa a fase sólida após a pirólise e correção de pressão (para a pressão de operação).

2.2 Propriedades físicas

O modelo escolhido para o cálculo das propriedades físicas, para os componentes do tipo MIXED convencionais e do tipo CISOLID, foi o de Redlich-Kwong-Soave (RK-SOAVE) para a equação de estado para gases, já que é recomendado para misturas com polaridade média-baixa (por exemplo hidrocarbonetos e gases leves, como dióxido de carbono, ácido sulfídrico e hidrogénio) e na ausência de fase líquida. É particularmente

adequado quando se utilizam temperaturas e pressões elevadas como em aplicações de processamento de hidrocarbonetos.

Para o cálculo das propriedades da biomassa (entalpia e densidade) foram utilizados os modelos HCOALGEN e DCOALIGT, respetivamente. Apesar de o nome dos modelos poder indiciar que são específicos para carvão estes podem ser utilizados também para a determinação da biomassa, já que ambas as matérias-primas são caracterizadas segundo os mesmos parâmetros (análise imediata, próxima e de enxofre), tal como foi referido no capítulo 1.1.

Para se utilizar o modelo HCOALGEN, na determinação das propriedades dos componentes não convencionais (NC), é necessário definir três atributos: análise imediata (denominada de PROXANAL no Aspen Plus), elementar (denominada de ULTANAL no Aspen Plus) e de enxofre (denominada de SULFANAL no Aspen Plus). No caso do modelo DCOALIGT é apenas necessário conhecer a análise elementar (ULTANAL) e de enxofre (SULFANAL). Os valores para as diversas análises utilizadas na simulação encontram-se na Tabela 2.3 e foram obtidos recorrendo aos resultados experimentais de Gomez-Barea, et al (2010).

O Aspen Plus permite a escolha do modelo que pretendemos utilizar no cálculo das propriedades dos componentes não convencionais tendo-se escolhido a correlação de Boie para o cálculo da entalpia, a correlação baseada no calor de combustão para a determinação do calor de formação padrão, a correlação de Kirov para a determinação da capacidade calorífica e para a definição de um estado de referência foram considerados os estados dos elementos à temperatura de 298,15K e 1atm.

2.3 Esquema da simulação

Na Figura 2.1 encontra-se esquematizada a simulação do gasificador de leito fluidizado circulante desenvolvida.

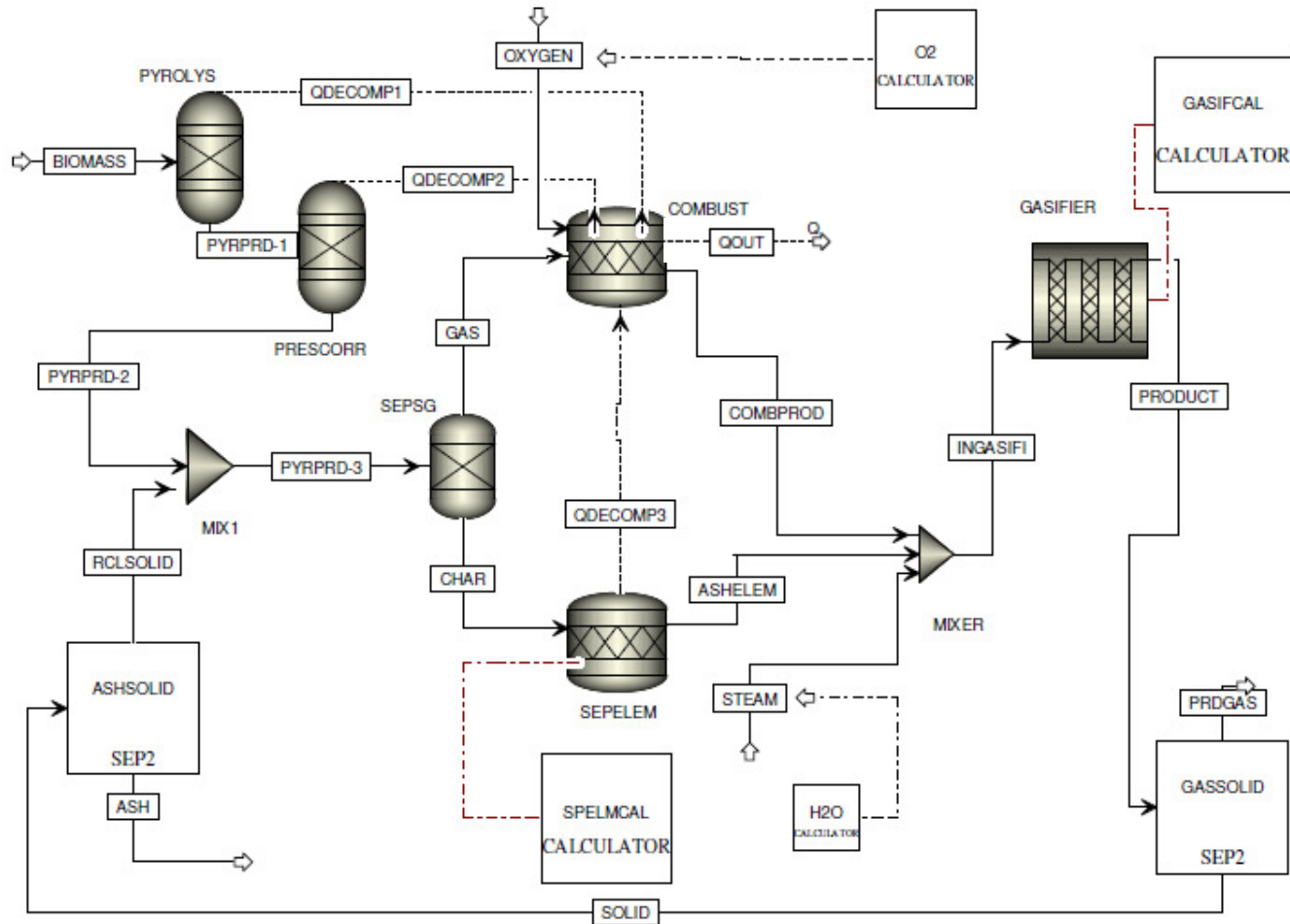


Figura 2.1 – Esquema da simulação do gasificador de leito fluidizado

A simulação pode ser decomposta em três etapas, que correspondem às diferentes transformações que ocorrem no interior do gasificador. Em primeiro ocorre a pirólise ou desvolatilização (PYROLYS e PRESCORR), seguindo-se a combustão de compostos voláteis (COMBUST) e, por fim, dá-se a gasificação e combustão de uma parte do “char” (GASIFIER). A Tabela 2.2 apresenta a explicação da função que cada peça de equipamento utilizada desempenha na simulação.

Tabela 2.2 – Blocos utilizados na simulação do gasificador de leito fluidizado e respetiva função

Bloco	Tipo	Função
PYROLYS	RYield	Simula a pirólise da biomassa tendo como base a conversão dos componentes recorrendo a uma correlação que foi obtida através de resultados experimentais (1.1)
PRESCORR	RYield	Corrige o valor da percentagem obtida de cada produto para uma pressão de operação diferente da utilizada no bloco PROLISYS (1 atm)
MIX1	Mixer	Mistura a corrente de reciclagem com a corrente à saída do bloco da correção de pressão
SEPSG	Sep2	Separa os componentes gasosos do “char”
COMBUST	RStoic	Simula a combustão dos componentes gasosos e alcatrões
SEPELEM	RStoic	Decompõe o “char” em C, H ₂ , O ₂ , N ₂ , S e cinzas de forma a facilitar a implementação das reações gás-sólido no bloco GASIFIER
MIXER	Mixer	Mistura as correntes de entrada do bloco GASIFIER
GASIFIER	RPlug	Simula as reações de gasificação e combustão do “char” que ocorrem no interior do gasificador
GASSOLID	Sep2	Simula um ciclone separando o gás produzido das partículas sólidas
ASHSOLID	Sep2	Separa as cinzas de parte dos compostos sólidos que não reagiram e que são enviados de novo para o gasificador
SPELMCAL	Calculator	Calcula os coeficientes estequiométricos dos componentes envolvidos nas reações do bloco SEPELEM
GASIFCAL	Calculator	Calcula o tempo de residência do sólido e utiliza as expressões de fluidização para dimensionar o gasificador
O2	Calculator	Calcula a quantidade de oxigénio a utilizar na simulação
H2O	Calculator	Calcula a quantidade de vapor de água a utilizar na simulação

O artigo de onde foram retirados os valores das análises imediata e última também disponibilizava uma correlação para prever a conversão dos compostos após pirólise, pelo que se optou por uma peça de equipamento (RYIELD) que permitisse introduzir esses valores na simulação.

O bloco PRESCORR foi mantido na atual simulação, apesar da maioria dos gasificadores de leito circulante comerciais operarem a pressões próximas da atmosférica. No entanto, alguns estudos demonstram que a utilização de uma pressão mais elevada pode ser benéfica para o processo de gasificação [(Mathieu e Dubuisson 2002) e (Fiaschi e Michelini 2001)] o que poderá justificar a sua permanência na presente simulação.

A opção de utilizar um bloco RStoic para simular a combustão dos componentes gasosos e alcatrões após a pirólise deve-se ao facto de a temperatura de operação ser muito elevada o que faz com que as reações de combustão ocorram de forma praticamente instantânea, consumindo todo o oxigénio introduzido no gasificador ou libertado na etapa de pirólise.

O bloco utilizado para simular as reações de gasificação do carbono, proveniente do “*char*”, deve ser capaz de descrever a sua cinética pois, ao contrário das reações de combustão, estas não são tão rápidas e reversíveis, podendo ocorrer em qualquer sentido dependendo da temperatura de operação do gasificador. A escolha do RPlug para simular esta etapa da gasificação deve-se ao facto de o gás no interior do gasificador apresentar um escoamento do tipo pistão (Basu 2010).

Como nesta simulação admitiu-se partículas de tamanho uniforme, recorreu-se a blocos simples do tipo Sep2 para simular a separação que ocorre no ciclone, à saída do gasificador.

2.4 Condições de operação da simulação

Neste ponto serão referidos todos os dados introduzidos na simulação (inputs) necessários para simular um gasificador circulante de leito fluidizado.

O tipo de biomassa considerado para esta simulação foi “pellet” de madeira. Os valores da composição elementar e imediata deste material encontram-se na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Análise imediata e elementar da biomassa utilizada na simulação (Gomez-Barea, et al. 2010)

Análise Imediata		Análise elementar		Análise ao Enxofre	
Elemento	Valor (%m/m)	Elemento	Valor (%m/m, base seca)	Elemento	Valor (%m/m, base seca)
Humidade (base húmida)	6,28	C	49,47	Piritoso	0,02
Carbono (base húmida)	17,16	H	5,79	Sulfacto	0,02
Compostos voláteis (base húmida)	75,89	N	2,03	Orgânico	0,02
Cinzas (base húmida)	0,67	Cl	0		
		S	0,06		
		O	41,94		
		Cinzas	0,71		

Os valores de conversão considerados na simulação foram calculados recorrendo à expressão proposta por Gomez-Barea, et al. (2010) e encontram-se na Tabela 2.4. Os valores das constantes, utilizadas nessa mesma expressão para o tipo de biomassa utilizado, encontram-se na Tabela A 1.

Tabela 2.4 – Valores de conversão dos componentes na desvolatilização da biomassa

Composto	Conversão (%m/m)
“Char”	20,33
Alcatrão	22,59
CO	36,90
CO₂	16,05
CH₄	3,33
H₂	0,79

Como geralmente os gasificadores comerciais não operam a uma pressão tão baixa torna-se necessário corrigir o valor da quantidade de matéria volátil obtida para a pressão de funcionamento nas condições reais de operação. Para tal recorreu-se à expressão que Anthony e Howard propuseram (1979):

$$V_2 = V_1 \cdot (1 - a \cdot \ln P_t) \quad (2.1)$$

V_1 – quantidade total de matéria volátil a 1atm;

V_2 – quantidade total de matéria volátil à pressão de funcionamento de gasificador real;

P_t – pressão no gasificador;

a – constante

Esta expressão foi inserida num bloco RYield, a que se deu o nome de PRESCOR, na forma de uma sub-rotina externa FORTRAN (USRPRES). A simulação base que suporta este trabalho já inclui esta sub-rotina para uma pressão de 24 atm. Como o gasificador de leito circulante que se pretende simular apresenta uma pressão próxima da atmosférica (1,05 atm), foi necessário editar a sub-rotina original. Como não foi possível encontrar um novo valor da constante “a” para a biomassa, considerou-se o mesmo valor utilizado para o carvão ($a=0,066$) sabendo que se estava a introduzir uma possível fonte de erro na simulação.

Após alteração do ficheiro de extensão .f efetuou-se a compilação com o recurso ao software Intel Fortran 11 descarregando expressamente para o efeito a versão 11.1.048.

No entanto, havia ainda a necessidade de utilizar um software de ligação (“*linker*”) de forma a aglutinar os diversos ficheiros necessários, e que foram previamente compilados, obtendo um ficheiro com o formato .dll tornando a simulação executável.

Os dados de entrada necessários para a simulação do gasificador circulante de leito fluidizado são apresentados na Tabela 2.5. Considerou-se que a biomassa entra no gasificador após pré-aquecimento e à pressão atmosférica, o oxigénio entra à temperatura ambiente e com a pressão de operação do gasificador e o vapor entra com uma temperatura bastante superior à sua temperatura crítica e à pressão de funcionamento do gasificador.

Tabela 2.5 – Especificações impostas para as correntes de entrada da simulação

Corrente	Tipo	Pressão (atm)	Temperatura (K)	Caudal (kg/min)
Biomass	NC	1,0	373	6,14
Oxygen	MIXED	1,05	298	0 (*)
Steam	MIXED	1,05	696,57	0 (*)

(*) Este valor foi introduzido apenas porque o simulador utilizado (Aspen Plus) necessita que todas as características das correntes (temperatura, pressão, caudal e composição) sejam preenchidas antes de ser possível executar a simulação. Na realidade o caudal de oxigénio e vapor admitido ao sistema foi regulado por um código FORTRAN recorrendo a blocos de cálculo (O2 e H2O para o oxigénio e vapor, respetivamente).

As relações utilizadas para calcular a quantidade de oxigénio (ER) e vapor de água (SBR) são apresentadas em seguida.

$$ER = \frac{\dot{n}_{\text{oxigénio}}}{(\dot{n}_{\text{oxigénio}})_{\text{est. nec.}}} \quad (2.2)$$

$$SBR = \frac{\dot{m}_{\text{vapor}} + \dot{m}_{\text{humidade}}}{\dot{m}_{\text{biomassa}} \left[1 - (\%H_2O_{\text{biomassa}})_{bh}/100 \right]} \quad (2.3)$$

Todas as peças de equipamento apresentam uma pressão de operação próxima da atmosférica (1,05 atm) havendo apenas a variação da temperatura de funcionamento consoante a etapa de gasificação. Foi considerado que a etapa da pirólise ocorria à temperatura mais baixa do interior do gasificador enquanto a combustão de compostos voláteis ocorria a uma temperatura superior uma vez que é a responsável por fornecer a energia suficiente para que as restantes reações ocorram no interior do gasificador.

De forma a ser possível definir uma temperatura de funcionamento do bloco COMBUST houve a necessidade de introduzir uma corrente de saída de calor. O valor do calor trocado por esta corrente pode refletir uma dissipação de calor ou, pelo contrário, a introdução de calor ao sistema.

A Tabela 2.6 apresenta as condições de funcionamento dos blocos considerados na simulação, quando se pretendeu estudar o efeito da relação vapor – biomassa, e determinar o seu efeito na composição do gás produzido.

Tabela 2.6 – Condições de operação dos blocos utilizados na simulação no estudo da influência da razão vapor – biomassa

Bloco	Temperatura (°C)			Pressão (atm)
	Caso 1	Caso 2	Caso 3	
PYROLYS	700	700	700	1
PRESCORR	700	700	700	1,05
MIX1	-	-	-	1,05
SEPSG	-	-	-	1,05
COMBUST	820	820	820	1,05
SEPELEM	820	820	820	1,05
MIXER	-	-	-	1,05
GASIFIER	820	820	820	1,05
GASSOLID	-	-	-	1,05
ASHSOLID	-	-	-	1,05
ER	0	0	0	
SBR	0,5	0,7	1,0	

As condições de funcionamento dos blocos utilizados, para estudar-se a influência da temperatura na variação da composição do gás à saída do sistema, encontra-se na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 – Condições de operação dos blocos utilizados na simulação no estudo da influência da temperatura

Bloco	Temperatura (°C)			Pressão (atm)
	Caso 4	Caso 5	Caso 6	
PYROLYS	700	700	700	1
PRESCORR	700	700	700	1,05
MIX1	-	-	-	1,05
SEPSG	-	-	-	1,05
COMBUST	700	770	820	1,05
SEPELEM	700	770	820	1,05
MIXER	-	-	-	1,05
GASIFIER	700	770	820	1,05
GASSOLID	-	-	-	1,05
ASHSOLID	-	-	-	1,05
ER	0	0	0	
SBR	1,0	1,0	1,0	

Na Tabela 2.8 encontram-se as condições de temperatura e pressão do sistema bem como a relação vapor – biomassa e razão estequiométrica de oxigénio, utilizadas para estudar a influência da utilização de oxigénio e vapor na composição do produto final da gasificação.

Tabela 2.8 – Condições de operação dos blocos utilizados na simulação no estudo da influência da utilização, em simultâneo, de uma fonte de oxigénio e vapor

Bloco	Temperatura (°C)	Pressão (atm)
	Caso 7	
PYROLYS	700	1
PRESCORR	700	1,05
MIX1	-	1,05
SEPSG	-	1,05
COMBUST	820	1,05
SEPELEM	820	1,05
MIXER	-	1,05
GASIFIER	820	1,05
GASSOLID	-	1,05
ASHSOLID	-	1,05
ER	0,26	
SBR	1,4	

Considerou-se que as expressões para as resistências do filme à volta das partículas (k_{dif}) e no interior das cinzas ($k_{d,ash}$), bem como as expressões da cinética das reações do “char” são idênticas no caso do carvão e da biomassa. No entanto, como a reatividade das partículas de “char” da biomassa é superior à verificada nas partículas de carvão, os resultados poderão vir afetados de erro.

Também as reações que envolvem os componentes gasosos não sofreram alterações uma vez que se considerou não serem influenciadas pelas propriedades do “char”.

A cinética das reações envolvidas no bloco GASIFIER tiveram que ser introduzidas no simulador utilizando um ficheiro em código FORTRAN externo (USRKIN) uma vez que não existe opção no “flowsheet” do simulador para introduzir correlações cinéticas que sejam influenciadas pelo tamanho da partícula. Tal como no caso do bloco PRESCORR, recorreu-se ao ficheiro .f disponibilizado pela versão 7.2 do simulador Aspen Plus (Aspen Plus Model for Entrained Flow Coal Gasifier 2010).

Foi ainda necessário definir a sequência com que os cálculos seriam realizados uma vez que, com a introdução de uma corrente de reciclo para simular o leito fluidizado circulante, o simulador não entrava em conta com os valores das variáveis entretanto produzidas, isto é, o Aspen Plus realizava os cálculos referentes aos blocos PYROLYS e PRESCORR e avançava diretamente para o bloco GASIFIER sem realizar os cálculos

intermédios referentes aos blocos COMBUST e SEPELEM. Na ausência destes valores, a simulação não produzia qualquer resultado, culminando numa mensagem de erro.

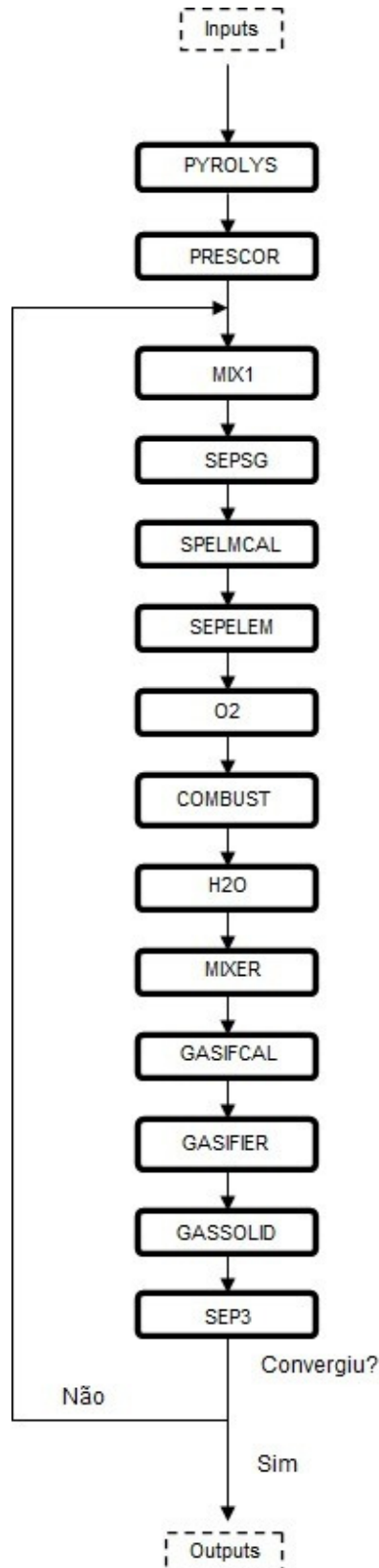


Figura 2.2 – Design conceptual da sequência de cálculos e reciclo de cálculo

A sequência admitida tinha ainda que obedecer a algumas regras já que o simulador impõe a utilização de uma variável de convergência, sensibilidade, otimização ou regressão para indicar o início e o final do ciclo tendo-se optado pela criação de uma variável de convergência referente à corrente de saída do bloco MIX1 (RCLSOLID) e que nos indicava a quantidade de carbono sólido que era reciclado no sistema.

3 Resultados

Neste tópico serão abordados os resultados obtidos na simulação realizada. De forma a validar os resultados obtidos através do simulador, estes foram posteriormente comparados a valores reais da composição do gás vetor à saída de um gasificador de leito circulante, obtidos através de consulta de literatura.

3.1 Gasificação

A ideia inicial deste trabalho, para além de maximizar a produção de hidrogénio, era a de tentar simular a produção de um gás vetor com um elevado poder calorífico e para o conseguir era necessário utilizar um agente gasificante que não diluísse o gás produzido. A escolha recaiu sobre a utilização de oxigénio, na combustão de parte dos compostos voláteis de forma a gerar energia suficiente para que as etapas endotérmicas de gasificação pudessem ocorrer, em conjunto com o vapor de água no sentido de maximizar a produção de hidrogénio. No entanto, como não foi possível encontrar valores experimentais de gasificadores LFC que respeitassem as condições de operação acima referidas, optou-se pela utilização de ar em vez de oxigénio (apesar de se saber que o gás final veria o seu poder calorífico ser bastante reduzido) em conjunto com vapor de água. Contudo, uma vez mais não foram encontrados valores na literatura que mostrassem a influência da temperatura na composição do gás produzido nestas novas condições de operação. Decidiu-se então que, para se verificar o efeito que a temperatura tinha na composição do gás produzido, se iria simular o processo utilizando apenas vapor de água como meio fluidizante (ver Tabela 2.6).

As figuras apresentadas abaixo comparam os valores obtidos através da simulação e os da literatura (Rapagnà, Jand e Foscolo 2000) a diferentes temperaturas para o caso da utilização de vapor como meio fluidizante (SBR=1).

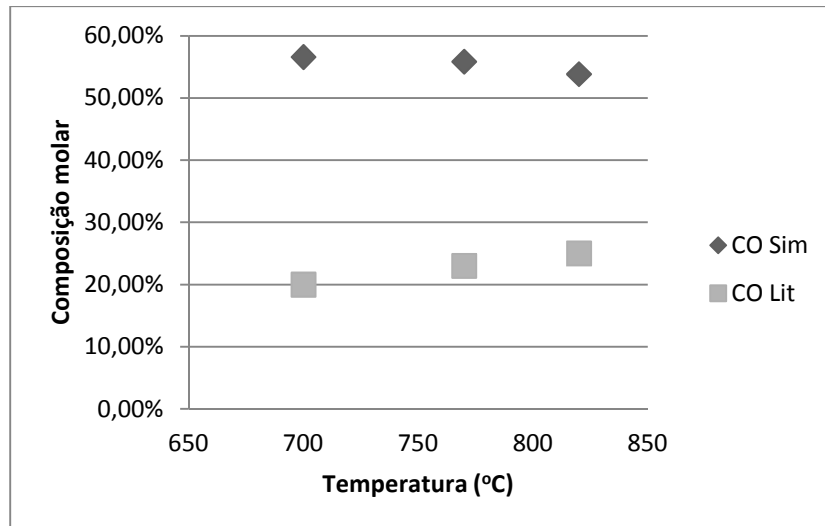


Figura 3.1 – Representação dos valores, experimentais e da literatura (Rapagnà, Jand e Foscolo 2000), referentes à percentagem de monóxido de carbono no gás vetor

Os valores da composição de monóxido de carbono, obtidos pela simulação, no gás vetor à saída do gasificador, às temperaturas de 700, 770 e 820°C foram, respetivamente, 56,60%, 55,84% e 53,85% enquanto que os valores da literatura, para as mesmas temperaturas, são 20,0%, 23,0% e 25,0%.

O comportamento da variação do teor em monóxido de carbono obtido pela simulação com a variação da temperatura é oposto ao encontrado na literatura, apresentando um desvio médio, relativamente aos valores da literatura, de 32,8%.

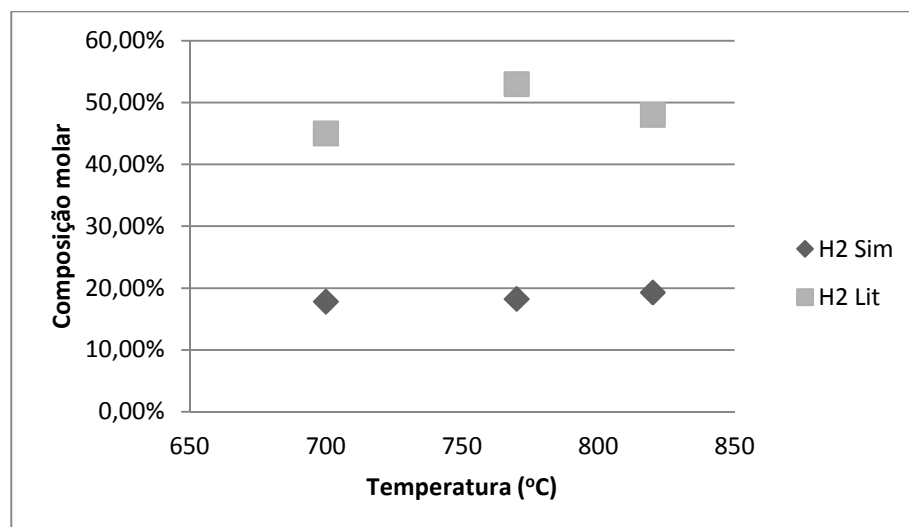


Figura 3.2 – Representação dos valores, experimentais e da literatura (Rapagnà, Jand e Foscolo 2000), referentes à percentagem de hidrogénio no gás vetor

A composição de hidrogénio, obtida pela simulação, no gás vetor à saída do gasificador, às temperaturas de 700, 770 e 820°C foi, respetivamente, 17,83%, 18,25% e

19,31% enquanto os valores da literatura, para as mesmas temperaturas, são 45,0%, 53,0% e 48,0%. O desvio médio verificado é de 30,2% relativamente aos valores encontrados na literatura.

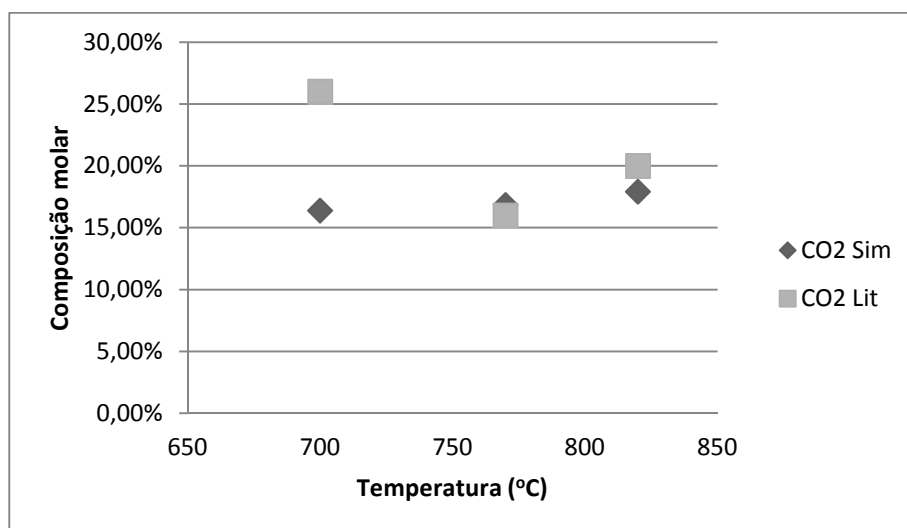


Figura 3.3 – Representação dos valores, experimentais e da literatura (Rapagnà, Jand e Foscolo 2000), referentes à percentagem de dióxido de carbono no gás vetor

Os valores da percentagem de dióxido de carbono, obtidos pela simulação, no gás vetor à saída do gasificador, às temperaturas de 700, 770 e 820°C foram, respetivamente, 16,40%, 16,85% e 17,93% enquanto os valores da literatura, para as mesmas temperaturas, são 26,0%, 16,0% e 20,0%.

Os valores da percentagem do dióxido de carbono com a variação da temperatura obtidos pela simulação apresentam um desvio máximo de 9,6% à temperatura de 700°C, podendo caracterizar-se como próximos dos valores experimentais.

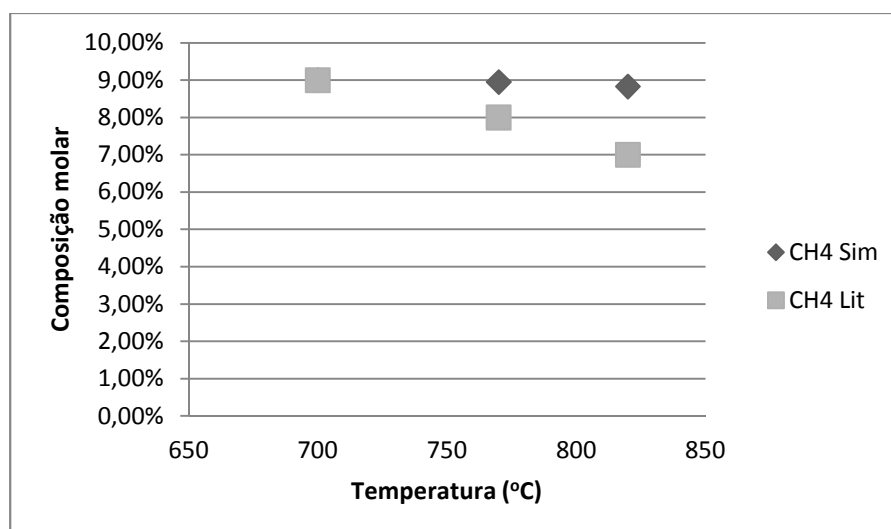


Figura 3.4 – Representação dos valores, experimentais e da literatura (Rapagnà, Jand e Foscolo 2000), referentes à percentagem de metano no gás vetor

Os valores da composição de metano no gás vetor à saída do gasificador, obtidos pela simulação às temperaturas de 700, 770 e 820°C foram, respetivamente, 9,00%, 8,95% e 8,83% enquanto que os valores da literatura, para as mesmas temperaturas, são 9,0%, 8,0% e 7,0%.

Os valores da percentagem do metano com a variação da temperatura obtidos pela simulação apresentam um comportamento decrescente, à semelhança do observado na literatura. Mais ainda, os valores obtidos pela simulação apresentam um desvio médio, relativamente aos da literatura, de 0,93%.

Como é possível verificar pelos resultados apresentados nas figuras acima, à exceção dos valores dos teores em hidrogénio e monóxido de carbono no gás vetor, os restantes valores obtidos através da simulação apresentam resultados concordantes aos observados na literatura.

O comportamento da composição do gás vetor com a variação da razão entre o caudal de vapor e o caudal de biomassa (SBR), obtida para a situação onde apenas se utiliza vapor na gasificação, é apresentado nas Figuras Figura 3.5, Figura 3.6 e Figura 3.7.

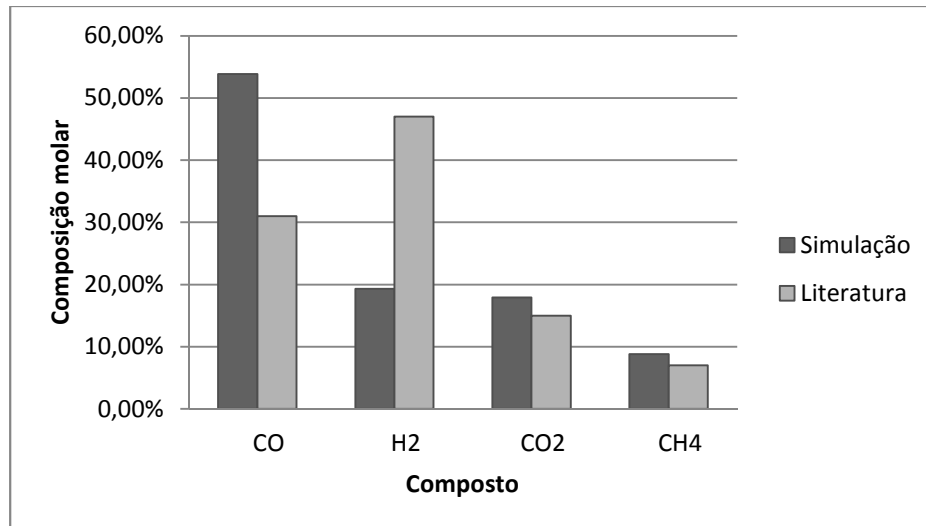


Figura 3.5 - Representação dos valores da composição do gás, da simulação e da literatura (Rapagnà, Jand e Foscolo 2000), à temperatura de 820°C, com SBR=0,5

O gás vetor à saída do gasificador apresenta uma composição de 53,85% de monóxido de carbono, 19,31% de hidrogénio, 17,93% de dióxido de carbono e 8,83% de metano obtidos através da simulação enquanto os valores da literatura são 31,0% de monóxido de carbono, 47,0% de hidrogénio, 15,0% de dióxido de carbono e 7,0% de metano. Quando se comparam os valores das composições obtidas pela simulação e literatura, verifica-se um desvio de 22,9% e 27,7%, respetivamente, no CO e H₂. Por outro lado, os valores experimentais e bibliográficos do CO₂ e CH₄ são mais concordantes (desvio de 2,9% e 1,8%, respetivamente).

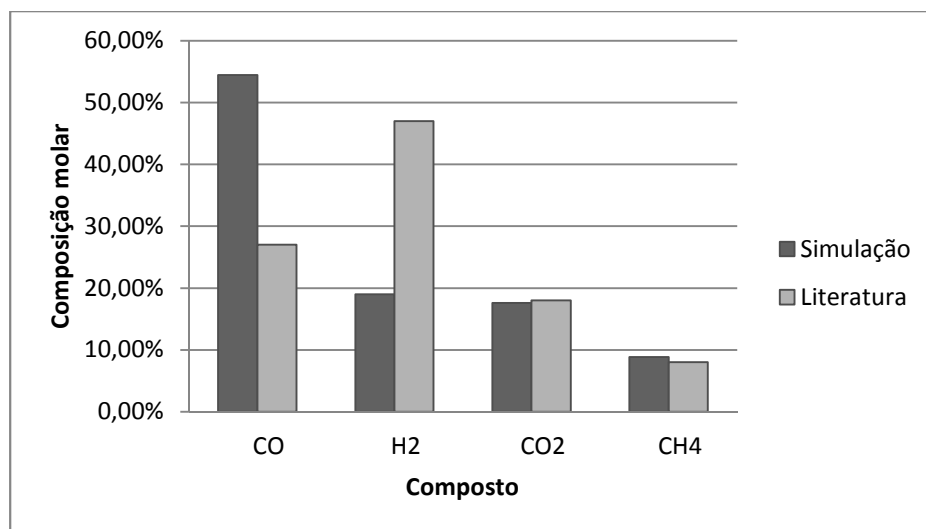


Figura 3.6 - Representação dos valores da composição do gás, da simulação e da literatura (Rapagnà, Jand e Foscolo 2000), à temperatura de 820°C, com SBR=0,7

O gás vetor à saída do gasificador apresenta como composição, obtida pela simulação, 54,45% de monóxido de carbono, 19,01% de hidrogénio, 17,59% de dióxido de

carbono e 8,87% de metano enquanto os valores da literatura são 27,0% de monóxido de carbono, 47,0% de hidrogénio, 18,0% de dióxido de carbono e 8,0% de metano. Tal como no caso anterior, o desvio verificado entre os valores da simulação e os da literatura para a composição do monóxido de carbono e do hidrogénio são os mais elevados (27,5% e 28,0%, respetivamente) enquanto a diferença entre os valores experimentais e bibliográficos do dióxido de carbono e metano são significativamente inferiores (desvio de 0,4% e 0,9%, respetivamente).

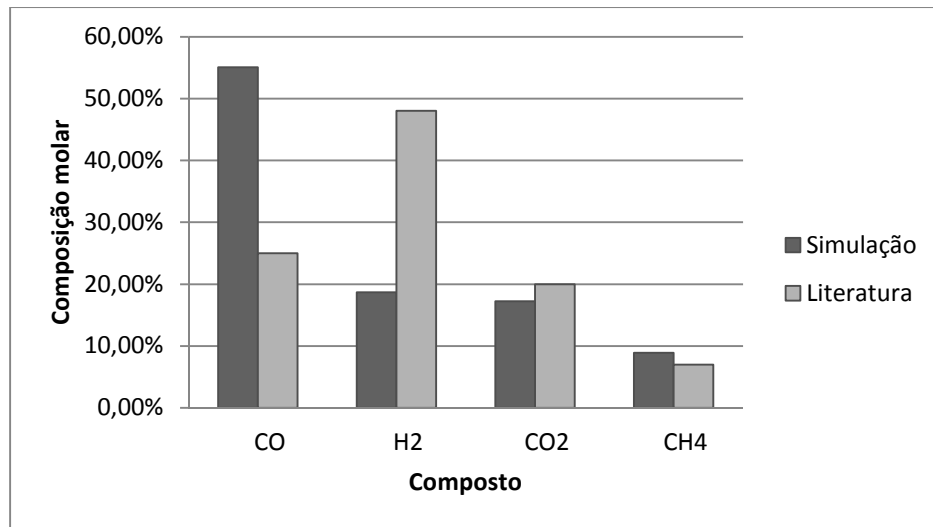


Figura 3.7 - Representação dos valores da composição do gás, da simulação e da literatura (Rapagnà, Jand e Foscolo 2000), à temperatura de 820°C, com SBR=1,0

O comportamento da composição, evidenciado na Figura 3.7, revela-nos que a diferença entre valores obtidos pela simulação e da literatura do monóxido de carbono continua a aumentar (30,1%) enquanto as diferenças verificada nos casos do dióxido de carbono e metano permanecem com os valores mais baixos (2,8% e 1,9%, respetivamente). Os valores do hidrogénio mantêm-se com um desvio próximo do verificado nos casos anteriores (29,3%). Os valores da composição obtidos pela simulação foram 55,08% de monóxido de carbono, 18,69% de hidrogénio, 17,24% de dióxido de carbono e 8,90% de metano enquanto os valores da literatura são, respetivamente, 25,0%, 48,0%, 20,0% e 7,0%.

A composição do gás vetor produzido a uma temperatura de 820°C e à pressão de 1,05 atm, utilizando ar e vapor como meio gasificante, é apresentada na Figura 3.8.

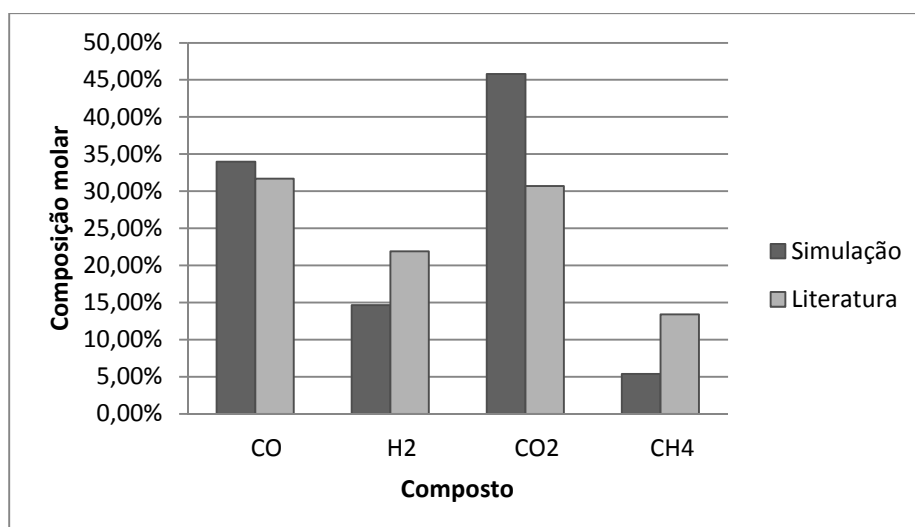


Figura 3.8 - Representação dos valores da composição do gás, da simulação e da literatura (Siedlecki e de Jong 2011), à temperatura de 820°C, com SBR=1,4 e ER=0,26

Os valores da composição obtidos através da simulação são 34,00% de monóxido de carbono, 14,65% de hidrogénio, 45,81% de dióxido de carbono e 5,41% de metano enquanto os valores da literatura são, respetivamente, 31,70%, 21,90%, 30,70% e 13,40%.

Após análise dos resultados apresentados acima é possível verificar que a simulação do gasificador de leito circulante apresenta um erro considerável no que respeita a composição à saída do gás vetor, com exceção do monóxido de carbono (2,30%). Nos restantes casos, o desvio foi significativo particularmente no caso do dióxido de carbono (7,25% para o hidrogénio, 15,11% para o dióxido de carbono e 7,99% para o metano).

Um motivo para a discrepância dos valores obtidos na simulação e os encontrados na literatura pode residir na utilização de dados cinéticos para o carvão quando se utiliza biomassa como matéria-prima, nomeadamente a cinética da reação “*water-gas shift*”. Não pode também deixar de ser considerada a possibilidade de a expressão encontrada para estimar a conversão dos compostos após pirólise não ser a mais indicada e, assim, influenciar a composição do gás de saída.

3.2 Hidrodinâmica

Um dos aspetos importantes da simulação é também a sua hidrodinâmica pois permite-nos dimensionar o gasificador de forma a obter a conversão pretendida. De forma a calcular as suas dimensões considerou-se que a etapa onde o tempo de residência seria mais elevado correspondia à gasificação do “char”. Os dados obtidos através da simulação encontram-se na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Valores de velocidade e altura do gasificador (D = 0,20m)

Número orifícios por unidade de área	$1,2 \times 10^5$
Velocidade mínima de fluidização (m/s)	0,57
Velocidade terminal (m/s)	2,5
Velocidade de operação (m/s)	4,7
Altura mínima de fluidização (m)	$7,9 \times 10^{-3}$
TDH (m)	0,72
Altura do gasificador (m)	0,73

Os gasificadores encontrados na literatura continham no leito, para além das partículas de biomassa e “char”, outros materiais (areia ou olivina). Como não foi encontrada qualquer expressão que relacionasse a quantidade de biomassa e o restante material, foi considerado, para o dimensionamento do gasificador, que este era apenas ocupado pelas partículas de biomassa e “char” presentes no seu interior. Como tal não foi possível validar os valores obtidos na Tabela 3.1.

4 Conclusões e sugestões de trabalhos futuros

Foi desenvolvida uma simulação para a gasificação da biomassa, com uma pressão de operação próxima da atmosférica, utilizando o simulador Aspen Plus. De forma a consegui-lo foi necessário combinar várias peças de equipamento e, quando necessário, utilizar expressões cinéticas e modelos hidrodinâmicos obtidos através da literatura.

Às temperaturas de 700, 770 e 820°C os valores de monóxido de carbono foram, respetivamente, 56,60%, 55,84% e 53,85%, os valores de hidrogénio foram, respetivamente, 17,83%, 18,25% e 19,32%, os valores de dióxido de carbono foram, respetivamente, 16,40%, 16,85% e 17,93% e os valores de metano foram, respetivamente, 9,00%, 8,95% e 8,83%. Os desvios médios verificados para as temperaturas estudadas foram 32,8% para o monóxido de carbono, 30,2% para o hidrogénio, 4,17% para o dióxido de carbono e 0,93% para o metano.

Os valores da composição à saída do gasificador para um SBR de 0,5 foram 53,85% de monóxido de carbono, 19,31% de hidrogénio, 17,93% de dióxido de carbono e 8,83% de metano. Para um SBR de 0,7 a composição à saída foi de 54,45% de monóxido de carbono, 19,01% de hidrogénio, 17,59% de dióxido de carbono e 8,87% de metano. Por fim, quando SBR foi fixado em 1 a composição do gás à saída foi de 55,08% de monóxido de carbono, 18,69% de hidrogénio, 17,24% de dióxido de carbono e 8,90% de metano.

Estes valores foram então comparados com os da literatura e foi possível verificar que, com o aumento da quantidade de vapor alimentada ao gasificador, seria de esperar um aumento na quantidade de hidrogénio e diminuição da quantidade de monóxido de carbono (valores da literatura), no entanto verificou-se o oposto na simulação. Já o comportamento dos restantes compostos era semelhante ao verificado nos dados da literatura no entanto os valores obtidos através da simulação estavam afetados de uma margem de erro considerável. Os desvios verificados para um SBR=0,5 foram 22,9% para o monóxido de carbono, 27,7% para o hidrogénio, 2,9% para o dióxido de carbono e 1,8% para o metano. Os desvios verificados para um SBR=0,7 foram 27,5% para o monóxido de carbono, 28,0% para o hidrogénio, 0,4% para o dióxido de carbono e 0,9% para o metano. Os desvios verificados para um SBR=1,0 foram 30,1% para o monóxido de carbono, 29,3% para o hidrogénio, 2,8% para o dióxido de carbono e 1,9% para o metano.

Os valores da composição obtidos através da simulação, para as condições de ER igual a 0,26 e SBR igual a 1, foram 34,00% de monóxido de carbono, 14,65% de hidrogénio, 45,81% de dióxido de carbono e 5,41% de metano.

Após comparação com os valores de literatura verificou-se que o monóxido de carbono foi o composto que apresentou menor desvio (2,30%) enquanto os desvios

verificados para os restantes compostos foram superiores (7,25% para o hidrogénio, 15,11% para o dióxido de carbono e 7,99% para o metano).

A hidrodinâmica do leito circulante da simulação apresenta como valores da velocidade mínima de fluidização, terminal e de operação obtidas 0,57m/s, 2,5m/s e 4,7m/s, respetivamente. A altura mínima de fluidização, TDH e altura total obtidas foram, respetivamente, 7,9mm, 0,72m e 0,73m.

Estes valores não puderam ser validados pois baseiam-se apenas no volume ocupado pelas partículas de biomassa e “char” enquanto os valores da hidrodinâmica encontrados na literatura estão influenciados pela presença de outros materiais inertes no leito do gasificador.

Os valores da composição indicados acima demonstram que a simulação desenvolvida não é capaz de reproduzir, de forma precisa, um gasificador de leito fluidizado circulante real. Uma explicação para o sucedido poderá ser a utilização da cinética proposta para o carvão quando a matéria-prima utilizada foi biomassa e que pode não ser a mais correta para esta situação, nomeadamente a da reação “*water-gas shift*”. Os valores obtidos para a pirólise podem também estar sujeitos a um erro considerável e assim ter tido uma influência negativa na composição final do gás vetor.

Relativamente aos valores da hidrodinâmica da simulação, estes poderão vir afetados de erro uma vez que não foi considerada a adição de outros materiais ao leito (por exemplo areia). Tal facto iria alterar as condições de fluidização uma vez que aumentaria a quantidade de material presente no interior do gasificador, para além de apresentar valores de esfericidade e de tamanho substancialmente diferentes das partículas de biomassa e “char”.

De forma a colmatar as falhas que a simulação evidencia neste momento seria importante desenvolver um trabalho à escala laboratorial de forma a conseguir-se uma descrição fiel dos dados cinéticos envolvidos no processo de gasificação da biomassa, nomeadamente as constantes cinéticas e constantes de difusão, no filme à volta das partículas e através das cinzas que se formam na camada exterior da partícula.

Seria também importante verificar se a expressão utilizada para descrever a progressão da conversão dos diversos compostos durante a pirólise é a mais adequada ou se será necessário encontrar uma nova relação para descrever esta etapa, bem como determinar o efeito que a variação da pressão provoca nomeadamente na percentagem de conversão durante a pirólise.

Ainda como matéria a trabalhar no futuro seria confirmar se as hipóteses tomadas na construção do esquema da simulação, nomeadamente a homogeneidade das temperaturas durante a combustão e gasificação, correspondem ao que se verifica na realidade.

Relativamente à questão da hidrodinâmica da simulação, é necessário validar experimentalmente os valores obtidos ou se, pelo contrário, será necessário encontrar novas expressões para calcular as dimensões de um gasificador de leito fluidizado circulante. Para tal é necessário verificar, entre outros aspetos, se é, de facto, a gasificação que necessita de um maior tempo de residência e determinar a relação entre a quantidade de biomassa admitida ao gasificador e a quantidade de material (por exemplo areia) presente no leito.

Bibliografia

ADENE / INETI. *Forum Energias Renováveis em Portugal - Relatório Síntese*. 2001. http://e-Geo.ineti.pt/geociencias/edicoes_online/diversos/energias_renov/indice.htm (acedido em 02 de 09 de 2011).

Altafini, C. R., P. R. Wander, e R. M. Barreto. *Prediction of the working parameters of wood waste gasifier through an equilibrium model*. Vol. 44, em *Energy Conversion and Management*, 2763-2777. 2003.

Arthur, J.R. "Reactions between carbon and oxygen." *Transactions of the Faraday Society* 47 (1951): 164-178.

Barrio, M., B. Gøbel, H. Rimes, U. Henriksen, J.E. Hustad, e L.H. Sørensen. "Steam Gasification of Wood Char and the Effect of Hydrogen Inhibition on the Chemical Kinetics." In *Progress in Thermochemical Biomass Conversion Vol.1*, 32-46. Oxford, UK: (ed A. V. Bridgwater), Blackwell Science Ltd, 2001.

In *Gasification and Pyrolysis*, de Prabir Basu, 117-165. Elsevier Inc., 2010.

Blasi, C.D. "Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars." In *Progress in Energy and Combustion Science* 35, 121-140. 2009.

DeGroot, W. F., e F. Shafizadeh. *Kinetics of gasification of Douglas fir and cottonweed chars by carbon dioxide*. Vol. 63, em *Fuel*, 210. 1984.

Demirbas, Ayhan. "Biorefineries - For Biomass Upgrading Facilities." 135. Londres: Springer, 2010.

Direcção Nacional de Gestão de Florestas. 2010. <http://www.afn.min-agricultura.pt/portal/ifn/resource/ficheiros/ifn/Apresenta-IFN5-AFN-DNGF-JP.pdf> (acedido em 02 de 09 de 2011).

Fiaschi, Daniele, e Marco Michelini. *A two-phase one-dimensional biomass gasification kinetics model*. Vol. 21, em *Biomass and Bioenergy*, 121-132. Elsevier Inc., 2001.

Galgano, Antonio, Colomba Di Blasi, Andrej Horvat, e Yehuda Sinai. *Experimental Validation of a Coupled Solid- and Gas-Phase Model for Combustion and Gasification of Wood Logs*. Vol. 10, em *Energy Fuels*, 2223–2232. ACS Publication, 2006.

Gomez-Barea, Alberto, Susanna Nilsson, Fernando Vidal Barrero, e Manuel Campoy. "Devolatilization of wood and wastes in fluidized bed." *Fuel Processing Technology*, 2010: 1627, 1628.

IFP - Innovation Energy Environment. "Potential biomass mobilization for biofuel worldwide, in Europe and in France, Panorama." *IFP Energies Nouvelles*. 2007.

http://www.ifpenergiesnouvelles.com/content/download/56045/1266567/version/6/file/IFP-Panorama07_07-Potentiel_biomasse_VA.pdf (acedido em 24 de 03 de 2011).

Jeon, S.K., C.S. Park, C.E. Hackett, e J.M. Norbeck. *Characteristics of steam hydrogasification of wood using a micro-batch reactor*. Vol. 86, em *Fuel*, 2817-2823. 2007.

Kalogirou, S. A. *Artificial neural networks in renewable energy systems applications: a review*. Vol. 5, em *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 373-401. 2001.

Li, X. T., J. R. Grace, A. P. Watkinson, C. J. Lim, e A. Ergüdenler. *Equilibrium modeling of gasification: a free energy minimization approach and it's application to a circulating bed coal gasifier*. Vol. 80, em *Fuel*, 195-207. 2001.

Loppinet-Serani, Anne, Cyril Aymonier, e François Cansell. "Current and Foreseeable Applications of Supercritical Water for Energy and the Environment." In *ChemSusChem*, 486-503. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.

Mansaray, K. G., A. M. Al-Taweel, F. Hamdullahpur, e V. I. Ugursal. *Mathematical Modeling of a Fluidized Bed Rice Husk Gasifier: Part I-Model Development*. Vol. 22, em *Energy Sources*, 83-98. Taylor and Francis Ltd., 2000.

Marcio, L. de Souza-Santos. "Solid fuels combustion and gasification." *CRC Press*, 2004.

Maroufi, S., B. Khoshandam, e R. V. Kumar. "Mathematical modelling of fluidized bed reactor for non-catalytic gas-solid reaction." *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2010: 1034-1043.

Mathieu, P., e R. Dubuisson. *Performance analysis of a biomass gasifier*. Vol. 43, em *Energy Conversion and Management*, 1291-1299. Elsevier Ltd., 2002.

Petersen, L., e J. Werther. *Experimental investigation and modeling of gasification of sewage sludge in the circulating fluidized bed*. Vol. 44 (7), em *Chemical Engineering and Processing: process intensification*, 717-736. 2005.

Porteiro, J., J. L. Míguez, E. Granada, e J. C. Moran. *Mathematical modelling of the combustion of a single wood particle*. Vol. 87, em *Fuel Processing Technology*, 169-175. Elsevier, 2006.

Probstein, R.F., e R.E. Hicks. In *Synthetic Fuels*, 63, 124. Dover Publications, 2006.

Ramírez, J. J., J. D. Martínez, e S. L. Petro. "Basic design of a fluidised bed gasifier for rice husk on a pilot scale." *Latin American Applied Research*, 2007: 295-306.

Rapagnà, S., N. Jand, e P. U. Foscolo. *Steam-gasification of biomass in a fluidised bed olivine particles*. Vol. 19, em *Biomass and Bioenergy*, 187-197. Elsevier Inc., 2000.

Reed, T.B. "Kinetics of char gasification above 500°C (Chapter 7)." In *Encyclopedia of Biomass Thermal Conversion*, II-289. Biomass Energy Foundation Press, 2002.

Rhodes, M. Cap. 7 em *Introduction to particle technology*. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2008.

Risnes, H., L. H. Sørensen, e J. E. Hustad. "CO₂ Reactivity of Chars from Wheat, Spruce and Coal, in Progress in Thermochemical Biomass Conversion." In *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*, 61-72. Oxford, UK: (ed A. V. Bridgwater), Blackwell Science Ltd, 2001.

Siedlecki, M., e W. de Jong. "Biomass gasification as the first hot step in clean syngas production process e gas quality optimization and primary tar reduction measures in a 100 kW thermal input steam-oxygen blown CFB gasifier." In *Biomass and Bioenergy*. Elsevier Inc., 2011.

Stoppiello, Giovanni. "Biomass Gasification - Process analysis and dimensioning aspects for downdraft units and gas cleaning lines." Tese de Doutorado, Agricultural Engineering, Alma Mater Studiorum – Università di Bologna, 2009.

UNFCCC. "Clarifications of definition of biomass and consideration of changes in carbon pools due to a CDM project activity, EB-20." 2005.

van Ommen, J. Ruud, e Ellis Naoko. "Fluidization." *JMBC/OSPT course Particle Technology*. 2010.

Wen, C. Y., e T. Z. Chung. *Entrainment coal gasification modeling*. Vol. 18, em *Ind. Eng. Chem. Process Dev.*, 684-695. 1979.

Yunus, Mohd K., Murni M. Ahmad, Abrar Inayat, e Suzana Yusup. "Simulation of Enhanced Biomass Gasification for Hydrogen Production using iCON." *World Academy of Science, Engineering and Technology*. 2010. 661-667.

Anexos

Anexo A – Dados necessários para desenvolver a simulação

A Tabela A 1 apresenta os valores das constantes, necessárias para o cálculo da conversão dos compostos durante a pirólise, recorrendo à expressão (2.1)

Tabela A 1 – Valores das constantes utilizadas na expressão (1.1) para a madeira (Gomez-Barea, et al. 2010)

Composto / fase	a0	a1	a2
“Char”	-15,03	50,58	-18,09
Alcatrões	-196,07	300,86	-103,34
Gás	311,10	-351,45	121,43
CO	240,53	-225,12	67,50
CO ₂	-206,86	267,66	-77,50
CH ₄	-168,64	214,47	-62,51
H ₂	234,97	-257,01	72,50

A Tabela A 2 apresenta a distribuição de valores do coeficiente de orifício consoante o número de Reynolds (Kunii e Levenspiel 1991).

Tabela A 2 – Valores de C_{or} consoante o valor do número de Reynolds

Re	100	300	500	1000	2000	>3000
C _{or}	0,68	0,70	0,68	0,64	0,61	0,60

Anexo B – Exemplo de Cálculo

$$\bar{d}_p = 100 \times 10^{-4} \text{ m}$$

$$g = 9,81 \text{ m/s}^2$$

$$\rho_s = 12 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_g = 0,35 \text{ kg/m}^3$$

$$\mu_g = 0,38 \times 10^{-4} \text{ Pa.s}$$

$$Ar = \frac{\bar{d}_p^3 \rho_f (\rho_p - \rho_f) g}{\mu_f^2} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow Ar = \frac{(100 \times 10^{-4})^3 \times 0,35 \times (12 - 0,35) \times 9,81}{(0,38 \times 10^{-4})^2} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow Ar = 2,8 \times 10^4$$

Como $Ar > 20000$

$$\frac{\varepsilon_{mf}^2}{1 - \varepsilon_{mf}} = 0,18 \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \varepsilon_{mf} = 0,53$$

Considerando, como estimativa inicial, $U_t = 0,5$ calcular o Re_p :

$$Re_p = \frac{\rho_g U_t \bar{d}_p}{\mu_g}$$

Em seguida calcular o valor do coeficiente de arrasto (C_D) por uma das expressões abaixo, dependentes do valor de Re calculado anteriormente:

$$C_D = \frac{24}{Re_p} \quad Re_p < 2$$

$$C_D = \frac{18}{Re_p^{0,6}} \quad 2 \leq Re_p \leq 500$$

$$C_D = 0,44 \quad 500 < Re_p \leq 200000$$

Calcular um novo valor de velocidade terminal (U_{t1}) para o valor de C_D obtido previamente:

$$U_{t1} = \sqrt{\frac{4d_p(\rho_s - \rho_g)g}{3\rho_g C_D}}$$

Calcular Re_{p1} e comparar com o valor de Re_p :

$$Re_{p1} = \frac{\rho_g U_{t1} \bar{d}_p}{\mu_g}$$

Se a diferença entre Re_p e Re_{p1} for superior a 0,02 considerar $Re_p = Re_{p1}$ e refazer os cálculos desde a determinação de C_D para este novo Re_p .

Se a diferença entre Re_p e Re_{p1} for igual ou inferior a 0,02, $Re_p = Re_{p1}$. O valor de C_D , U_t e Re_p obtido no final foram, respetivamente, 0,68, 2,5 e $2,4 \times 10^2$.

Para o cálculo de α e do número de Reynolds nas condições mínimas de fluidização utilizaram-se as seguintes expressões:

$$\alpha = \varepsilon_{mf}^{-4,7} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \alpha = 0,53^{-4,7} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \alpha = 20$$

$$Re_{mf} = \sqrt{\frac{Ar}{0,75\alpha C_D}} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow Re_{mf} = \sqrt{\frac{2,8 \times 10^4}{0,75 \times 20 \times 0,68}} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow Re_{mf} = 53$$

A velocidade mínima de fluidização (U_{mf}) é então calculada pela expressão:

$$U_{mf} = \frac{Re_{mf} \mu_g}{\bar{d}_p \rho_g} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow U_{mf} = \frac{53 \times 0,38 \times 10^{-4}}{100 \times 10^{-4} \times 0,35} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow U_{mf} = 0,57 \text{ m/s}$$

A velocidade de operação do gasificador considerada foi calculada pela seguinte expressão:

$$U_f = 2 \times (U_{mf} + 0,9 \times (U_t - U_{mf})) \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow U_f = 2 \times (0,57 + 0,9 \times (2,5 - 0,57)) \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow U_f = 4,7 \text{ m/s}$$

O cálculo do tempo de residência é efetuado através da expressão:

$$P_{CO_2} = 9,8 \times 10^3 \text{ Pa}$$

$$P_{H_2O} = 5,7 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$T_{\text{gasif}} = 1273 \text{ K}$$

$$R = 8,314$$

$$X_c = 0,95$$

$$t = \frac{1}{\frac{2,88 \times 10^{7,5}}{(T_{\text{gasif}})^{0,7}} \cdot e^{\left(\frac{217}{R \cdot T_{\text{gasif}}}\right)} \cdot (p_{CO_2} + p_{H_2O})^{0,7}} \cdot \ln(1 - X_c) \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow t = \frac{1}{\frac{2,88 \times 10^{7,5}}{(1273)^{0,7}} \cdot e^{\left(\frac{217}{8,314 \times 1273}\right)} \cdot (9,8 \times 10^3 + 5,7 \times 10^4)^{0,7}} \cdot \ln(1 - 0,95) \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow t = 1,7 \text{ s}$$

A altura mínima de fluidização é calculada pela expressão:

$$\dot{m}_{\text{biomassa}} = \frac{6,14}{60} = 0,102 \text{ kg/s}$$

$$V_{\text{aparente carga}} = \frac{\dot{m}_{\text{biomassa}} \times t}{\rho_{\text{biomassa}} \times \varepsilon_{mf}} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow V_{\text{aparente carga}} = \frac{0,102 \times 1,7}{1,3 \times 10^3 \times 0,53} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow V_{\text{aparente carga}} = 2,52 \times 10^{-4} \text{ m}^3$$

$$H_{mf} = \frac{V_{\text{aparente carga}}}{\frac{\pi}{4} D^2} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow H_{mf} = \frac{2,52 \times 10^{-4}}{\frac{\pi}{4} 0,2^2} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow H_{mf} = 7,9 \times 10^{-3} \text{ m}$$

De acordo com Ramirez e tal. (2007), a relação $\frac{H_{mf}}{H_f}$ deve estar compreendida entre 1,2 e 1,4 tendo-se escolhido o valor 1,3 neste trabalho.

$$H_f = 1,0 \times 10^{-2} \text{ m}$$

A queda de pressão do distribuidor deve ser 20 a 40% do valor da verificada na coluna, tendo-se considerado que o valor destas seria 30%:

$$\frac{\Delta p_b}{H_{mf}} = 0,3(1 - \varepsilon_{mf})(\rho_p - \rho_g)g \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \Delta p_b = 0,3 \times (1 - 0,53) \times (12 - 0,35) \times 9,81 \times 7,9 \times 10^{-3} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \Delta p_b = 0,13 \text{ Pa}$$

Considerando que o número de Reynolds do gás na coluna é igual a montante do distribuidor:

$$C_{d,or} = 0,7$$

A velocidade do gás nos orifícios do distribuidor é calculada pela expressão:

$$U_{or} = C_{d,or} \left(\frac{2\Delta p_{dist}}{\rho_g} \right)^{\frac{1}{2}} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow U_{or} = 0,7 \times \left(\frac{2 \times 0,13}{0,35} \right)^{\frac{1}{2}} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow U_{or} = 0,6 \text{ m/s}$$

O número de orifícios é então calculado pela expressão:

$$d_{or} = 0,9 \times \bar{d}_p = 90 \times 10^{-4}$$

$$U_f = \frac{\pi}{4} d_{or}^2 U_{or} N_{or} \Leftrightarrow$$

$$N_{or} = \frac{4,7}{\frac{\pi}{4} \times (90 \times 10^{-4})^2 \times 0,6} \Leftrightarrow$$

$$N_{or} = 1,2 \times 10^5$$

Considerando que $L=H_{mf}$, o diâmetro das bolhas é calculado pela expressão:

$$d_{Bvs} = \frac{0,54}{g^{0,2}} (U_f - U_{mf})^{0,4} (L + 4N^{-0,5})^{0,8} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow d_{Bvs} = \frac{0,54}{9,81^{0,2}} (4,7 - 0,57)^{0,4} (7,9 \times 10^{-3} + 4 \times (1,2 \times 10^5)^{-0,5})^{0,8} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow d_{Bvs} = 2,6 \times 10^{-2} \text{ m}$$

O cálculo da altura da zona de desagregação é feito pela expressão:

$$TDH = 4,47 d_{Bvs}^{0,5} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow TDH = 4,47 \times (2,6 \times 10^{-2})^{0,5} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow TDH = 0,72 \text{ m}$$

A altura total do leito resulta da soma da altura de fluidização (H_f) e da altura da zona de desagregação (TDH):

$$H_t = H_f + TDH \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow H_t = 1,0 \times 10^{-2} + 0,72 \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow H_t = 0,73 \text{ m}$$

Anexo C – Resultados experimentais

A Tabela C 1 compara os valores da composição do gás obtidos pela simulação e da literatura, representados nas Figuras 3.1 a 3.4, apresentando o respetivo desvio associado.

Tabela C 1 - Valores da composição do gás obtidos pela simulação e os valores da literatura, às temperaturas de 700, 770 e 820°C e com SBR=1

Composição do gás (% molar)												
Simulação					Literatura				Desvio (%)			
T (°C)	CO	H2	CO2	CH4	CO	H2	CO2	CH4	CO	H2	CO2	CH4
700	56,60	17,83	16,40	9,00	20,00	45,00	26,00	9,00	36,6	27,2	9,6	0,0
770	55,84	16,85	16,85	8,95	23,00	53,00	16,00	8,00	32,8	34,8	0,85	0,95
820	53,85	19,31	17,93	8,83	25,00	48,00	20,00	7,00	28,9	28,7	2,07	1,83
									32,8	30,2	4,17	1,83

A Tabela C 2 compara os valores da composição do gás obtidos pela simulação e da literatura, representados na Figura 3.5 apresentando o respetivo desvio associado.

Tabela C 2 - Valores da composição do gás obtidos pela simulação e os valores da literatura, à temperatura de 820°C e com SBR=0,5

Composição do gás (% molar)			
Componente	Simulação	Literatura	Desvio (%)
CO	53,85	31,0	22,9
H2	19,31	47,0	27,7
CO2	17,93	15,0	2,9
CH4	8,83	7,0	1,8

A Tabela C 3 compara os valores da composição do gás obtidos pela simulação e da literatura, representados Figura 3.6 apresentando o respetivo desvio associado.

Tabela C 3 - Valores da composição do gás obtidos pela simulação e os valores da literatura à temperatura de 820°C, com SBR=0,7

Composição do gás (% molar)			
Componente	Simulação	Literatura	Desvio (%)
CO	54,45	27,0	27,5
H2	19,01	47,0	28,0
CO2	17,59	18,0	0,4
CH4	8,87	8,0	0,9

A Tabela C 4 compara os valores da composição do gás obtidos pela simulação e da literatura, representados na Figura 3.7 apresentando o respetivo desvio associado.

Tabela C 4 - Valores da composição do gás obtidos pela simulação e os valores da literatura à temperatura de 820°C, com SBR=1,0

Composição do gás (% molar)			
Componente	Simulação	Literatura	Desvio (%)
CO	55,08	25,0	30,1
H2	18,69	48,0	29,3
CO2	17,24	20,0	2,8
CH4	8,90	7,0	1,9

A Tabela C 5 compara os valores da composição do gás obtidos pela simulação e da literatura, representados na Figura 3.8, apresentando o respetivo desvio associado.

Tabela C 5 - Valores da composição do gás obtidos pela simulação e os valores da literatura à temperatura de 820°C, com SBR=1,4 e ER=0,26

Composição do gás (% molar)			
Componente	Simulação	Literatura	Desvio (%)
CO	34,00	31,70	2,30
H2	14,65	21,90	7,25
CO2	45,81	30,70	15,11
CH4	5,41	13,40	7,99