



DIMENSIONAMENTO DE UM REATOR DE PIRÓLISE PARA PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO

JOEL SAMPAIO PINTO

Outubro de 2021



DIMENSIONAMENTO DE UM REATOR DE PIROLÍSE PARA PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO



Outubro de 2021

Autor: Joel Sampaio Pinto

Orientação: Eng^a Albina Sá Ribeiro; Eng^a Maria Paula Neto Pimenta

Dissertação Submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em
Engenharia Química, ramo opcional Energia e Biorrefinaria

Agradecimentos

Durante todo o meu percurso académico, foram várias as pessoas que me apoiaram e me ajudaram a tornar tudo possível. A todas elas devo o meu eterno “obrigado” – com destaque para alguns elementos essenciais:

Aos meus pais, à minha irmã e ao meu cunhado pelo apoio incondicional neste e em todos os percursos da minha vida. Sem eles chegar a este momento não seria possível.

A ti Sofia, por teres sido imprescindível em todos os momentos realmente importantes.

Às minhas orientadoras, Doutora Albina Sá Ribeiro e Doutora Maria Paula Neto Pimenta, pela disponibilidade académica e pessoal na ajuda da realização e conclusão desta tese.

Aos meus colegas, por me proporcionaram um excelente ambiente académico e social. Por fim, a todas as pessoas que me fizeram, de alguma maneira, crescer e aprender a todos os níveis.

Resumo

O objetivo deste trabalho foi o dimensionamento de um reator de leito fluidizado circulante para a pirólise de biomassa, com a finalidade de produzir bio-óleo. Como forma de aumentar eficiência energética do processo e torná-lo o mais autossuficiente possível, incorporou-se uma câmara de combustão para a queima do carbonizado produzido.

A metodologia utilizada para dimensionar o reator permitiu garantir as condições ótimas para a produção do bio-óleo, como a temperatura, e o tempo de residência, mas respeitando as restrições impostas pela hidrodinâmica do leito.

O reator foi dimensionado segundo dados experimentais do trabalho de Park *et al.* (2019) [1] para realizar os balanços de massa. Tendo em conta esses dados, a biomassa alimentada ao reator será o serrim com um caudal mássico, em base total, de 4 kg/h; o rendimento em bio-óleo previsto é de 60 %; e por sua vez, prevê-se um rendimento em gases de 25% e 15% em carbonizado (em base total).

Com a finalidade de otimizar a produção de bio-óleo, o *riser* do reator opera a 500°C e os gases circulam nestas condições num tempo de residência médio de 0,48 segundos. O meio fluidizante foi o ar que circula no *riser* a uma velocidade superficial de 4,77 m/s. Os sólidos inertes circulam pelo reator com um fluxo mássico de 28,6 kg/(m²·s).

O reator foi dimensionado com um diâmetro de 3,5 cm e uma altura de 2 metros. Considera-se um diâmetro demasiado reduzido, podendo afetar a estabilidade da operação do reator. A câmara de combustão foi dimensionada com um diâmetro de 9 cm e uma altura de 0,4 metros.

Foram ainda dimensionados um ciclone para a separação das partículas sólidas dos gases/vapores produzidos, e um distribuidor de ar.

Palavras-chave: leito fluidizado circulante, pirólise, bio-óleo, serrim

Abstract

The objective of this work was to design a circulating fluidized bed reactor for biomass pyrolysis, with the intent to produce bio-oil. As a way to raise the energetic self-sufficiency and reach an autothermal operation, a char combustion chamber was incorporated in the reactor.

The reactor design methodology ensured the optimal conditions for bio-oil production, like reaction temperature, and residence time, but also respecting the restrictions imposed by the bed's hydrodynamics.

The reator was designed according to experimental data from Park's *et al.*(2019) work [1] to perform the mass balances. Taking this dat into account, the selected biomass was sawdust, and it was fed into the reactor with a mass flow rate of 4 kg/h. The yield predicted for bio-oil is 60 %; 25% for gases and 15% for char (total base).

With the intent to optimize bio-oil production, the reactor's riser operates at 500 °C and the gases flow in these conditions with an average residence time of 0,48 seconds. The selected fluidizing medium was air, which flows at a superficial velocity of 4,77 m/s in the riser. The inert solids flow through the reactor with a mass flux of 28,6 kg/(m²·s).

The riser was dimensioned with a diameter of 3,5 cm and a height of 2 m. It was considered an excessively small diameter, which can affect the reactor's operation. The combustion chamber was dimensioned with a 9 cm diameter and a 0,4 m of height.

A cyclone and an air distributor were also dimensioned as auxiliary equipment.

Keywords: Circulating fluidized bed, pyrolysis, bio-oil, sawdust

Nomenclatura

Lista de símbolos

Símbolos	Definição	Unidades
A	Área	m^2
A_R	Área da secção reta do <i>riser</i>	m^2
A_{Ent}	Área de entrada do ciclone	m^2
Ar	Número de Arquimedes	Adimensional
$c_{p,i}(T)$	Calor específico do componente i , em função da temperatura, T	$\frac{kJ}{kg \cdot K}$
C_D	Coefficiente de arraste	Adimensional
D_C	Diâmetro interno da câmara de combustão	m
D_{Cicl}	Diâmetro do ciclone	m
d_p	Diâmetro da partícula	m
d_p^*	Diâmetro da partícula adimensional	Adimensional
D_R	Diâmetro do <i>riser</i>	m
E	Excesso/défi ce de energia para o processo global	Adimensional
g	Aceleração da gravidade	m/s^2
G_S	Fluxo mássico de sólidos recirculados	$\frac{kg}{m^2 \cdot s}$
$G_{s,d}$	Fluxo mássico de sólidos para o regime de “ <i>dense suspension upflow</i> ”	$\frac{kg}{m^2 \cdot s}$
G_S^*	Capacidade de arrastamento de saturação do gás fluidizante	$\frac{kg}{m^2 \cdot s}$
H	Altura do leito	m
$H_{i,j}$	Entalpia específica do componente i , na corrente j	$kJ/kmol$
$h_{f,i}^o$	Entalpia de formação do componente i	$kJ/kmol$
H_{mf}	Altura mínima de fluidização	m
L_C	Altura da câmara de combustão	m
L_R	Altura do <i>riser</i> acima do ponto de alimentação da biomassa	m
$\dot{m}_{i,j}$	Caudal mássico do componente i , na corrente j	kg/h

Símbolos	Definição	Unidades
MM_i	Massa molar do componente i	kg/kmol
$\dot{m}_s$	Caudal mássico de sólidos recirculados	kg/s
n_i	Caudal molar do componente i	kmol/h
P	Pressão no sistema	Pa
$\dot{Q}$	Trocas de calor entre o sistema e a vizinhança	kJ/h
$\dot{Q}_{\text{perdas,C}}$	Perdas de calor na câmara de combustão	kJ/h
$\dot{Q}_{\text{perdas,R}}$	Perdas de calor no <i>riser</i>	kJ/h
$\dot{Q}_{\text{perdas}}$	Perdas de calor no sistema global	kJ/h
Q_T	Caudal volumétrico total de gases no <i>riser</i>	m ³ /s
R	Constante dos gases perfeitos	$\frac{\text{m}^3 \cdot \text{kPa}}{\text{kmol} \cdot \text{K}}$
$Re_{p,mf}$	Número de <i>Reynolds</i> nas condições de fluidização mínima	Adimensional
Re_{se}	Número de <i>Reynolds</i> nas condições de fluidização crítica	Adimensional
T_i	Temperatura da corrente i	K
t_{res}	Tempo de residência aparente dos gases/vapores produzidos	s
u_{mf}	Velocidade mínima de fluidização	m/s
u_t	Velocidade terminal	m/s
u_t^*	Velocidade terminal adimensional	Adimensional
U_{se}	Velocidade crítica	m/s
$\overline{u_R}$	Velocidade média dos gases no <i>riser</i>	m/s
$\overline{u_C}$	Velocidade média dos gases na câmara de combustão	m/s
u_{ms}	Velocidade mínima de <i>slugging</i>	m/s
V_R	Volume operacional do reator	m ³
v_t'	Velocidade terminal de partículas com 2,7 vezes o diâmetro médio das partículas	m/s
$\dot{W}$	Trabalho fornecido ou realizado pelo sistema	kJ/h

Letras gregas

Símbolos	Definição	Unidades
ϕ_s	Esfericidade da partícula	Adimensional
ε_b	Porosidade do leito	Adimensional
ε_{mf}	Porosidade do leito nas condições de fluidização mínima	Adimensional
ρ_p	Massa volúmica das partículas sólidas	kg/m ³
ρ_g	Massa volúmica do fluido	kg/m ³
μ_g	Viscosidade dinâmica do fluido	Pa·s
Δp	Queda de pressão	Pa
Δp_{dist}	Queda de pressão pelo distribuidor	Pa
Δp_{leito}	Queda de pressão pelo leito	Pa
ΔH_{pir}	Calor necessário para converter a biomassa nas suas diferentes fases	kJ/h
ΔH_{Comb}	Calor libertado pela combustão do carbonizado, em condições de referência (1 atm e 25 °C)	kJ/h

Lista de abreviaturas

BP – *British Petroleum Company*

GEE – Gases de efeito de estufa

CFC - Clorofluorocarbonetos

Índice geral

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract.....	vii
Nomenclatura.....	ix
Lista de símbolos.....	ix
Letras gregas.....	xi
Lista de abreviaturas	xi
Índice de figuras	xv
Índice de tabelas	xvii
1 Introdução	1
1.1 Panorama energético Mundial	1
1.2 Bioeconomia	6
1.3 Enquadramento do trabalho	7
1.4 Objetivos do trabalho	8
1.5 Estrutura do relatório	8
2 Biomassa.....	11
2.1 Composição química.....	12
2.2 Caracterização da biomassa	16
Composição da biomassa	18
2.3 Processos de conversão da biomassa	20
3 Pirólise	25
3.1 Produtos da pirólise	25
3.2 Tipos de pirólise.....	27
3.3 Parâmetros que influenciam a pirólise.....	28
3.4 Tecnologias de pirólise	35
4 Reator de leito fluidizado circulante.....	41

4.1	Escolha do reator	42
4.2	Classificação de Geldart para partículas sólidas	44
4.3	Hidrodinâmica	45
5	Dimensionamento do reator.....	55
5.1	Balanço de massa.....	55
5.2	Balancos de energia	58
5.3	Dimensionamento do <i>riser</i>	65
5.4	Dimensionamento da câmara de combustão.....	69
5.5	Sistema de recuperação de sólidos.....	71
5.6	Sistema de recirculação de sólidos	73
5.7	Distribuidor de ar	75
6	Conclusões e sugestões de trabalho futuro	77
7	Referências bibliográficas	79
	Anexos.....	83
	Anexo A - Determinação da composição elementar do carbonizado.....	83
	Anexo B – Balanço de massa à câmara de combustão.....	88
	Anexo C – Constantes para o cálculo da capacidade térmica	91
	Anexo D - Cálculo do calor de pirólise	92
	Anexo E – Balanço de energia	96
	Anexo F - Determinação do caudal volumétrico e das propriedades dos gases ao longo do reator.....	102
	Anexo G – Determinação do tempo de residência e da velocidade do gás no <i>riser</i> 105	
	Anexo H – Hidrodinâmica do <i>riser</i>	106
	Anexo I – Hidrodinâmica da câmara de combustão	110
	Anexo J – Dimensionamento do distribuidor de ar.....	113
	Anexo K – Dimensionamento do ciclone.....	115

Índice de figuras

Figura 1.1– Projeção da evolução do consumo de energia primária global (biliões de toneladas equivalentes de petróleo), vista de três perspetivas diferentes, presente no Outlook energético da BP em 2019. [1]	1
Figura 1.2 – Número de anos restante de petróleo, carvão e gás natural, baseado nas reservas conhecidas e dos níveis anuais de produção em 2015. Nota: Estes valores mudam com o tempo à medida que novas reservas são descobertas e o valor anual de produção varia. [2].....	2
Figura 1.3 – Evolução da concentração de CO ₂ na atmosfera (ppm) , e das emissões antropogénicas de CO ₂ (biliões de toneladas) [4]	4
Figura 1.4 – Conceito de “Trias Energetica”. [3]	5
Figura 1.5 – Funcionamento de uma refinaria de petróleo e de uma Biorrefinaria [7]....	7
Figura 2.1 – Diferentes tipos de biomassa (adaptado) [10].....	11
Figura 2.2 - Estrutura de uma cadeia de celulose [12].	13
Figura 2.3 - Possíveis unidades monoméricas presentes nas hemiceluloses [12].	13
Figura 2.4 – Estrutura química de uma pequena porção do polímero da lignina. [5]	14
Figura 2.5 – Exemplos de moléculas obtidas através de processos de extração da biomassa.(adaptado) [10].....	15
Figura 2.6- Os vários tipos de análises que se podem efetuar à biomassa para a determinação da sua composição.	19
Figura 2.7 – Fluxograma descritivo dos processos termoquímicos e biológicos de conversão da biomassa.[10].....	20
Figura 3.1 – Distribuição relativa dos produtos da pirólise da madeira de pau-rosa (esquerda) e de abeto (direita), em função da temperatura de pirólise (adaptado de [11]).	29
Figura 3.2 - Rendimentos obtidos para bio-óleo, carbonizado e gases como função do tamanho médio das partículas de biomassa. Temperatura de pirólise: 500 °C (adaptado de [19]).	32
Figura 3.3 – Efeito do caudal volumétrico do caudal de azoto nos rendimentos relativos da pirólise de biomassa (adaptado de [21]).	34
Figura 3.4 – Reator de pirólise de cone rotativo [22].....	37
Figura 3.5 – Funcionamento de um reator ablativo [9].	38
Figura 3.6-Pirólise a vácuo da biomassa [9].....	39

Figura 3.7 – Reator de parafuso Auger para pirólise de biomassa [24].	40
Figura 4.1 - Exemplo geral de uma configuração de um reator de leito fluidizado circulante (adaptado de [26]).	41
Figura 4.2 – Comparação entre várias tecnologias de pirólise [27].	43
Figura 4.3 – Classificação de Geldart para fluidização com ar a 20 °C, à pressão atmosférica (adaptado de [25]).	45
Figura 4.4 – Regimes de escoamento para leitos fluidizados gás-sólido (adaptado de [25]).	46
Figura 4.5- Identificação gráfica da velocidade mínima de fluidização, U_{mf} , baseada na interseção de duas linhas (adaptado de [25]).	47
Figura 4.6 – Efeito do aumento da velocidade superficial do gás no desvio padrão da pressão a diferentes alturas no leito (o valor máximo corresponde à velocidade de transição para o regime turbulento) (adaptado de [26]).	49
Figura 4.7 – Um leito em fluidização rápida com vários aglomerados de sólidos em movimentos ascendentes e descendentes [26].	52
Figura 4.8 – Características do transporte pneumático, (a), e da fluidização rápida, (b) (adaptado de [26]).	54
Figura 5.1 – Balanço de massa geral.	56
Figura 5.2 - Balanço geral de massa e de energia.	59
Figura 5.3 – Representação esquemática da câmara de combustão.	61
Figura 5.4 – Representação esquemática do riser.	62
Figura 5.5 – Pontos do sistema em que se determinaram o caudal volumétrico da fase gasosa.	67
Figura 5.6 – Ciclone de eixo vertical, entrada tangencial, e uma descarga de gás axial ascendente (escoamento inverso) (adaptado de [9]).	72
Figura 5.7 – Tipos mais comuns de válvulas não mecânicas [25].	74
Figura D.1 – A decomposição termoquímica da biomassa (de acordo com Ioannis Boukis [29]).	92

Índice de tabelas

Tabela 2.1 -Comparação das características da biomassa antes e após a torrefação. [10]	21
Tabela 2.2 – Reações de gasificação típicas (25°C). [9]	22
Tabela 3.1 – Composição típica do bio-óleo. [9]	26
Tabela 3.2 – Variação do rendimento em bio-óleo com o tempo de residência, <i>tres</i> , a 500°C [20].	33
Tabela 5.1 - Análise próxima e última da amostra de serrim, realizada por Park et Al [34].	56
Tabela 5.2 – Percentagem mássica elementar do bio-óleo crude [34].	57
Tabela 5.3 – Composição volumétrica dos gases não-condensáveis obtidos [34].	57
Tabela 5.4 - Composição elementar obtida para o carbonizado [34].	57
Tabela 5.5 – Resultados obtidos através da realização dos balanços de energia.	64
Tabela 5.6 – Parâmetros obtidos através do procedimento de dimensionamento do riser.	69
Tabela 5.7 – Parâmetros obtidos através do procedimento de dimensionamento da câmara de combustão	71
Tabela 5.8 – Dimensões determinadas para o ciclone.	72
Tabela 5.9 – Comparação entre válvulas mecânicas e não-mecânicas [29].	74
Tabela A.1 - Determinação do caudal molar de cada componente presente no gás.	84
Tabela A.2 - Determinação da composição elementar do gás.	84
Tabela A.3 – Caudal mássico elementar da biomassa.	85
Tabela A.4 - Caudal mássico elementar do bio-óleo crude.	86
Tabela A.5 – Caudal mássico dos vários componentes do bio-óleo.	87
Tabela B.1- Balanço de massa à câmara de combustão.	89
Tabela B.2 – Caudal e composição mássica da corrente dos gases não- condensáveis.	90
Tabela B.3 – Caudal e composição mássica da corrente de vapores condensáveis.	90
Tabela C.1 - Constantes para o cálculo da capacidade térmica, c_p (c_p em kJ/·kmol·K, T em K) [36].	91
Tabela E.1 – Calores de formação utilizados para o cálculo do calor libertado pela combustão do carbonizado e as respetivas referências.	99

Tabela E.2- Quadro resumo com todos os dados necessários para a realização dos balanços de energia.....	100
Tabela F.1 - Valores referentes ao caudal volumétrico os gases à entrada da câmara de combustão (Ponto A), bem como a massa volúmica e a viscosidade dinâmica ponderada.	103
Tabela F.2 - Valores referentes ao caudal volumétrico os gases à entrada do riser (Ponto B), bem como a massa volúmica e a viscosidade dinâmica ponderada.	103
Tabela F.3 - Valores referentes ao caudal volumétrico os gases à saída do riser (Ponto C), bem como a massa volúmica e a viscosidade dinâmica ponderada.	104
Tabela H.1 - Propriedades dos sólidos inertes.....	106
Tabela J.1 - Relação entre o número de Reynolds e o coeficiente de arraste [33].	113
Tabela K.1 - Proporções normalizadas de um ciclone do tipo Swift [26].	115

1 Introdução

Neste capítulo é feita uma contextualização da situação energética atual, a nível mundial, bem como da transição da economia baseada em combustíveis fósseis para a bioeconomia, onde surge o aproveitamento da biomassa natural como uma solução para se atingir um desenvolvimento mais sustentável.

O presente trabalho é enquadrado nesse panorama geral, são referidos os objetivos do mesmo e, por último, é apresentada a estrutura do relatório.

1.1 Panorama energético Mundial

Nos últimos séculos, desde a revolução industrial, o mundo tem vindo a sofrer alterações dramáticas devido, nomeadamente, à contribuição crescente dos combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural) para o abastecimento energético da sociedade moderna. O crescimento rápido da população global, o desenvolvimento das economias, e os padrões elevados de qualidade de vida, têm causado um aumento enorme no consumo de energia global, que tem sido respondido em grande parte, pela utilização dos combustíveis fósseis.

A Figura 1.1 mostra a projeção, presente no Outlook energético da BP (*British Petroleum Company*), em 2019 para a evolução do consumo de energia primária no mundo até 2040:

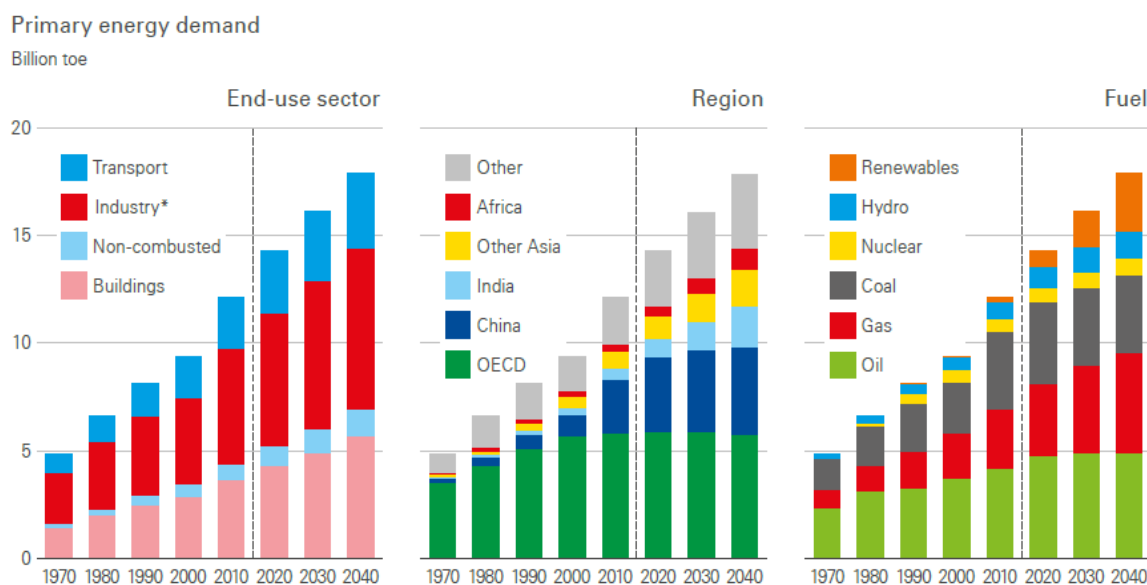


Figura 1.1– Projeção da evolução do consumo de energia primária global (biliões de toneladas equivalentes de petróleo), vista de três perspetivas diferentes, presente no Outlook energético da BP em 2019. [2]

Uma das principais questões que emerge da interpretação da Figura 1.1, é se a humanidade conseguirá assegurar um desenvolvimento sustentável num futuro próximo, face a este contínuo aumento das necessidades energéticas globais. Neste contexto, a sustentabilidade do abastecimento de energia é de extrema importância, sendo um dos fatores económicos mais importantes para assegurar e melhorar os padrões de vida da população atual e das gerações futuras.

1.1.1 Sustentabilidade socioeconómica

A Figura 1.2 apresenta informação acerca do tempo previsto para o esgotamento das reservas de combustíveis fósseis, com base nas taxas anuais de produção energética medidas em 2015:

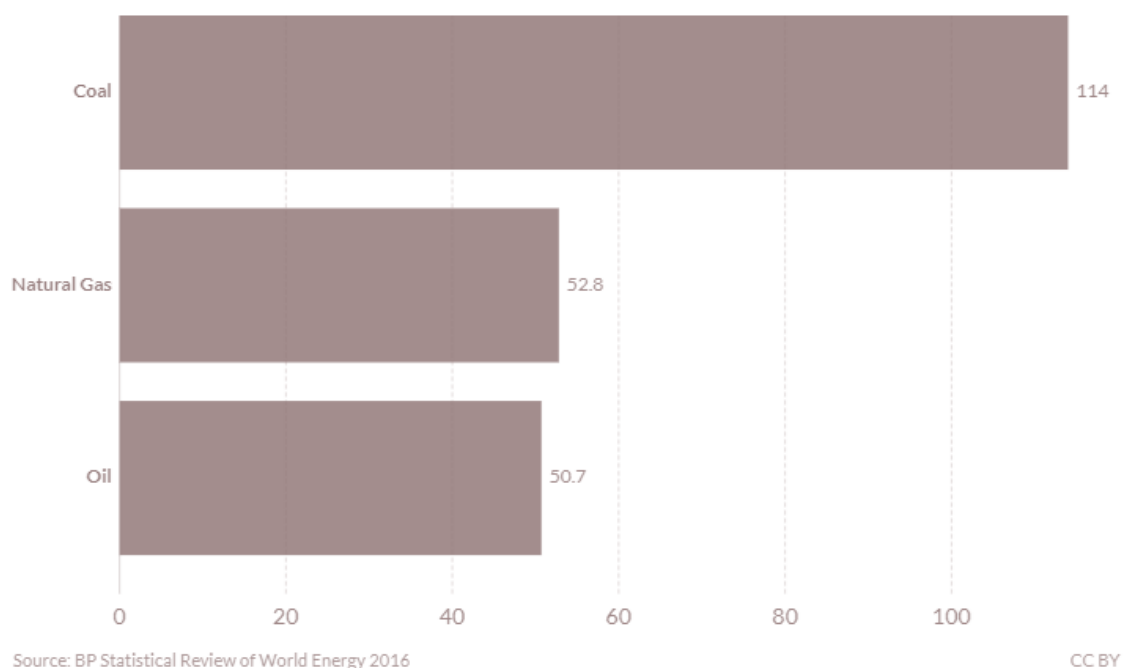


Figura 1.2 – Número de anos restante de petróleo, carvão e gás natural, baseado nas reservas conhecidas e dos níveis anuais de produção em 2015. Nota: Estes valores mudam com o tempo à medida que novas reservas são descobertas e o valor anual de produção varia. [3]

A uma escala global, observa-se que as reservas de petróleo e de gás-natural se irão esgotar nos próximos 50 anos, apesar de o carvão ainda se encontrar disponível por um tempo substancialmente superior (mais de 100 anos). A descoberta de novas reservas no futuro é possível, mas isso não afasta a realidade de que a utilização destes combustíveis não é sustentável, às taxas de consumo de energia atuais. Os combustíveis fósseis não se regeneram num intervalo de tempo aceitável para cumprir as exigências de um desenvolvimento sustentável. Descobrir e desenvolver soluções energéticas alternativas capazes de responder às necessidades energéticas é de extrema importância.

Quanto à evolução dos preços dos combustíveis fósseis, não só a sua disponibilidade é de extrema importância, mas também o é a evolução do mercado energético, que depende fortemente de fatores políticos. Bem antes do esgotamento dos combustíveis fósseis, prevê-se que o período de escassez crescente provocará um aumento da procura por parte dos países, e consequentemente, um aumento do preço dos combustíveis. Para as economias mundiais, o desenvolvimento do custo dos combustíveis é também de importância primária. O mercado dos combustíveis é bastante volátil, sendo que a mínima flutuação de preços, normalmente bastante difícil de prever, têm um grande impacto na economia global. A oferta e procura irá determinar a evolução do preço de cada fonte de combustível, em que o desenvolvimento de uma estrutura de mercado é também essencial: uma situação de oligopolia é mais vantajosa em detrimento de uma situação de monopólio. A este respeito, a diversificação das fontes de combustível nos fornecedores é vantajoso pois evita situações de manipulação de preços e de cortes súbitos no fornecimento [4].

A autossuficiência no que concerne à energia é normalmente considerada como uma meta a longo prazo por vários países para um desenvolvimento económico sustentável. No entanto, nem todos os países têm acesso a certos recursos nos seus territórios em quantidades suficientes para responder a tais metas. Outros países em contrapartida terão excesso desses mesmos recursos, logo o alívio de barreiras comerciais ajudará a mitigar esta discrepância estrutural. No contexto da sustentabilidade económica, um bom equilíbrio comercial entre países deve ser desenvolvido em relação ao abastecimento energético [4].

A sustentabilidade social também se insere no contexto energético. Uma estrutura de abastecimento energético organizada e eficiente está na base para o bem-estar da população na sociedade moderna, a par do saneamento básico e solo fértil para agricultura. Aqui associado, infere-se que boas infraestruturas de abastecimento energético estão na base da melhoria da qualidade de vida da população. A criação de emprego também pode ser possível com o desenvolvimento de infraestruturas energéticas, e certas formas de produção e distribuição de energia podem contribuir significativamente para a criação de emprego [4].

1.1.2 Sustentabilidade ecológica

A estrutura de abastecimento energético não deve comprometer o desenvolvimento e regeneração do ambiente, de uma perspetiva local e global. Um dos maiores problemas neste aspeto é o aquecimento global, cuja responsabilidade deve ser atribuída aos gases de efeito estufa (GEE) libertados pela queima de combustíveis fósseis. O GEE mais destacado é o CO_2 , cuja concentração na atmosfera têm aumentado drasticamente desde a revolução industrial. Também o CH_4 , N_2O e alguns clorofluorcarbonetos (CFC) têm vindo a sofrer este efeito, mas com menor intensidade. Em termos de contribuição para o aquecimento global, o CO_2 é o mais poderoso devido ao seu elevado tempo de vida na atmosfera (pode permanecer por dezenas de milhares de anos) (ver Figura 1.3) [4]. Outros poluentes mais relevantes estão relacionados com as emissões locais de precursores de chuvas ácidas: os NO_x (NO e NO_2) e os SO_x (SO_2 e SO_3). Estes compostos gasosos estão na origem da formação de ácido nítrico e ácido sulfúrico em gotas de vapor de água condensado do ar atmosférico.

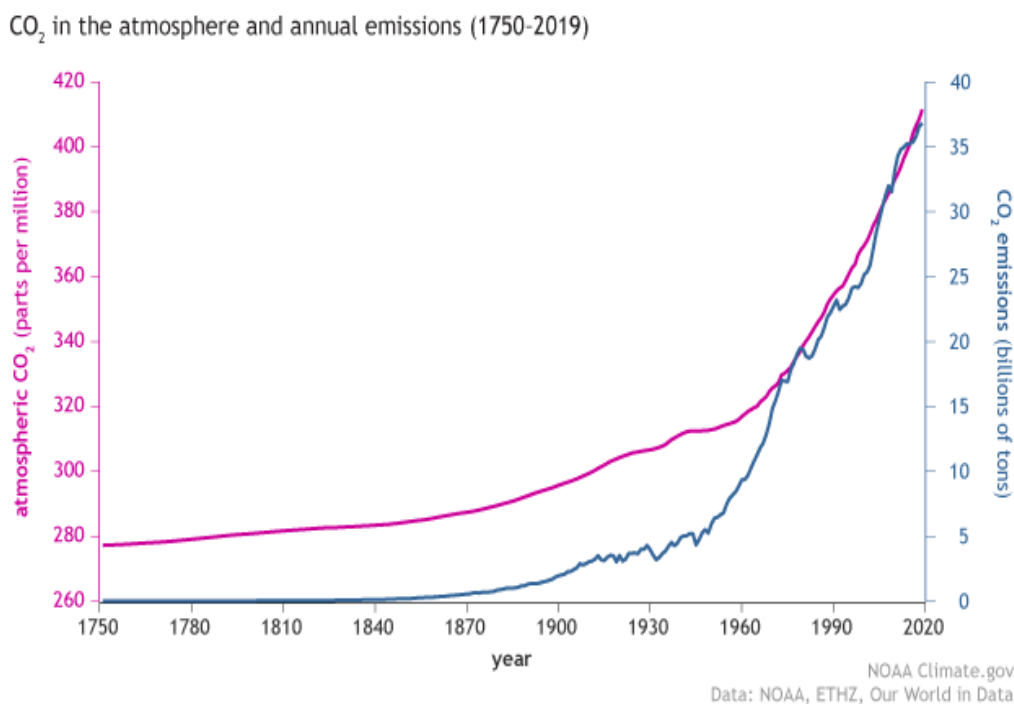


Figura 1.3 – Evolução da concentração de CO_2 na atmosfera (ppm), e das emissões antropogénicas de CO_2 (bilhões de toneladas) [5].

Estima-se que a temperatura média global do planeta tem vindo a aumentar cerca de $0,5^\circ\text{C}$ desde meados do século XX devido à exploração agressiva dos recursos por parte do Homem, relacionado com a emissão de GEE. Outros fenómenos estão relacionados com a destruição da camada de ozono, principalmente devido à emissão de

clorofluorcarbonetos (CFC) relacionado com o degelo nos polos terrestres e com a consequente subida no nível médio dos oceanos.

Tal como foi discutido atrás, a utilização dos combustíveis fósseis coloca pressão sobre o nosso ecossistema global ao contribuir para o aquecimento global e para a emissão de poluentes. Por outro lado, as reservas de combustíveis fósseis são finitas. Há essencialmente três formas de contornar este desafio global, e todas elas requerem inovação tecnológica drástica nas respetivas tecnologias [4]:

- Melhoria drástica dos sistemas de conversão energética, associado à redução dos consumos por parte da população e à moderação do crescimento populacional;
- As fontes de energia renováveis devem ser usadas de forma a substituir as fontes não-renováveis tais como os combustíveis fósseis;
- Utilização limpa (balanço de emissões de poluentes geral nulo) dos combustíveis fósseis nas próximas décadas, utilizando tecnologias como a captura e armazenagem de carbono. A própria energia nuclear também reduz drasticamente as emissões de CO₂, mas a geração de energia nuclear está associada à criação de resíduos radioativos resultantes do processo de fissão nuclear com diversos problemas associados.

O princípio que está por detrás da utilização destas três estratégias é chamada da “Trias Energetica”:

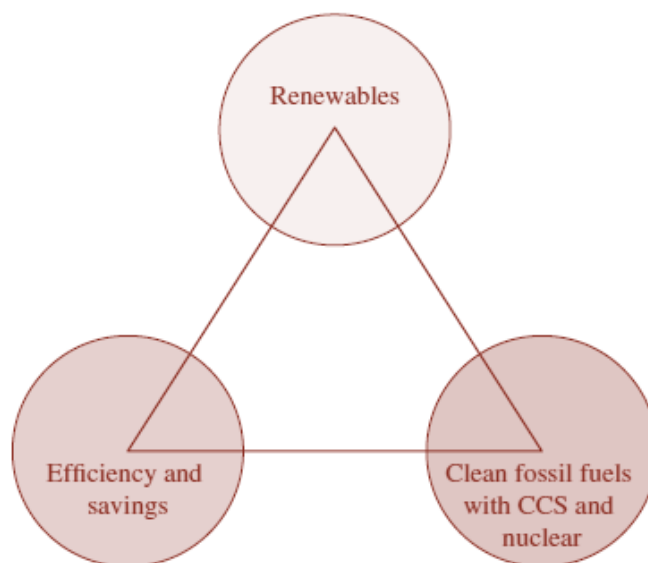


Figura 1.4 – Conceito de “Trias Energetica”. [4]

De acordo com o segundo ponto da Trias Energética, apresenta-se, de seguida, as principais fontes de energias renováveis:

- Energia solar (tecnologias solar térmica e fotovoltaica);
- Energia eólica;
- Energia hídrica;
- Energia das ondas;
- Energia azul (energia osmótica);
- Energia geotérmica;
- Bioenergia (do aproveitamento da biomassa).

A presente dissertação foca-se no aproveitamento desta última forma de energia: a bioenergia que resulta da conversão da biomassa.

1.2 Bioeconomia

A biomassa não é uma base sustentável apenas para a produção de energia. De forma semelhante, pode ser utilizada como matéria-prima para a indústria química. As colheitas base para a produção de biomassa crescem de forma renovável e na maioria dos climas que existem no globo, o que faz da biomassa uma boa alternativa para a produção de combustíveis e produtos químicos [6].

Os produtos químicos com origem biológica são uma parte integrante daquilo que tem vindo a ser designado como bioeconomia. Esta é definida como sendo uma economia que utiliza os recursos biológicos da terra e do mar, bem como os resíduos, como fatores de produção de alimentos para consumo humano e animal e de produção industrial e de energia [7].

No passado recente, o conceito de biorrefinaria, análogo às refinarias de petróleo, tem emergido. O termo biorrefinaria refere-se a uma instalação (ou rede de instalações) que combina a produção de biocombustíveis e produtos químicos com a produção de energia [6]. Na Figura 1.5 encontra-se simplificados os processos análogos da biorrefinaria e da refinaria tradicional de petróleo:

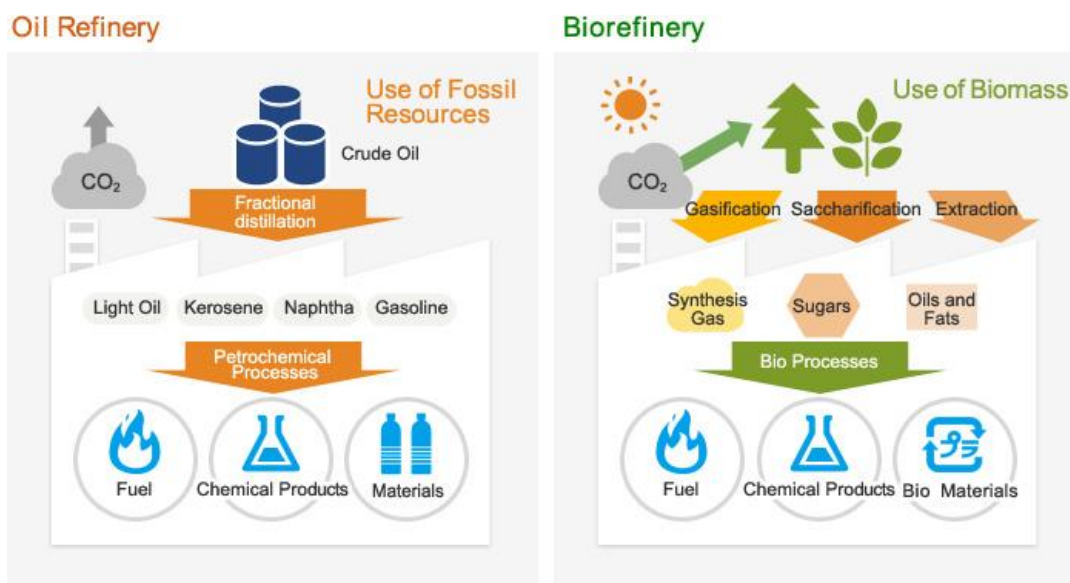


Figura 1.5 – Funcionamento de uma refinaria de petróleo e de uma Biorrefinaria [8].

De acordo com a *Joint European Biorefinery Vision* para 2030, uma porção significativa das necessidades gerais para produtos químicos, energia e materiais será concretizada pelo uso da biomassa como matéria-prima, em 2030 [9]:

- Estima-se que 30 % da produção geral de produtos químicos terá origem biológica (para polímeros e químicos de valor acrescentado, esta percentagem pode mesmo ultrapassar os 50%);
- 25% das necessidades de energéticas para a transportação será fornecida por biocombustíveis, com os combustíveis de elevado desempenho a ocupar uma porção significativa;
- 30 % da geração de calor e eletricidade da Europa terá origem na biomassa.

O bio-óleo, produto relevante para a presente dissertação, é um óleo renovável mais “limpo” que os óleos minerais não-renováveis resultantes da refinação de combustíveis fósseis. Desta forma, o bio-óleo oferece uma alternativa mais “verde” em várias aplicações onde o óleo derivado da indústria petroquímica é usado, tanto para a produção de energia, mas também como matéria-prima para a produção de produtos químicos [10].

1.3 Enquadramento do trabalho

Neste quadro de desenvolvimento sustentável, onde se pretende adaptar aos consumos de energia e produtos químicos atuais, emerge a biomassa como uma possível solução para fazer face aos desafios da trias energética e da transição de uma economia

baseada em combustíveis fósseis, para uma bioeconomia. A presente dissertação debruça-se sobre uma tecnologia particular de converter a biomassa em energia ou em produtos químicos: a pirólise.

1.4 Objetivos do trabalho

O objetivo deste trabalho é o dimensionamento de um reator de pirólise de leito fluidizado circulante. Pretende-se fazer o dimensionamento do reator e dos equipamentos associados, de modo a favorecer a produção preferencial de bio-óleo.

1.5 Estrutura do relatório

O presente relatório encontra-se organizado em seis capítulos. No capítulo 1 são apresentados os objetivos do trabalho, e é feita a contextualização do mesmo no tema abordado.

No capítulo 2 é feita uma descrição geral da biomassa. São referidas algumas formas de classificar a biomassa; é descrita, de forma sucinta, a composição química típica da biomassa; referem-se os vários parâmetros sobre os quais uma biomassa pode ser caracterizada; e por último explicam-se, sucintamente, os vários processos termoquímicos de conversão da biomassa.

No capítulo 3 entra-se com algum detalhe no processo de pirólise. Inicia-se este capítulo, fazendo-se uma descrição geral da pirólise, evidenciando as principais características que a distinguem, bem como os produtos principais do processo e os diferentes tipos de pirólise. De seguida, é feito um estado da arte acerca dos parâmetros que influenciam a pirólise, utilizando informação de artigos científicos relevantes para este estudo. Por fim é feita a recolha de informação acerca das várias tecnologias de pirólise relevantes no presente mercado.

O capítulo 4 incide-se, em particular, sobre o reator de leito fluidizado circulante, começando por evidenciar o seu potencial para a produção de bio-óleo, através da pirólise, e comparando-o com as restantes tecnologias já referenciadas. Por fim, o estudo incide-se na hidrodinâmica dos leitos fluidizados circulantes, e em que regime de fluidização estes se inserem.

No capítulo 5 encontra-se a realização do dimensionamento do reator começando com os balanços de massa e de energia necessários, e com a determinação das dimensões dos vários equipamentos e subequipamentos do reator.

Após todos estes capítulos, encontra-se no capítulo 6 as conclusões retiradas deste trabalho e sugestões para trabalhos futuros. Por fim, encontra-se a bibliografia utilizada e os anexos contendo todos os cálculos efetuados bem como alguns dados utilizados para a realização dos cálculos.

2 Biomassa

Existem inúmeras definições na literatura acerca da biomassa. Segundo a Diretiva 2001/77/EC de 27 de setembro de 2001, a biomassa é definida como sendo: “a fração biodegradável de produtos e resíduos da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), da floresta e das indústrias conexas, bem como a fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos”.

Sendo uma fonte de energia renovável e sustentável, a biomassa é constantemente formada através da interação de dióxido de carbono, ar, água, solo e radiação solar com as plantas através da fotossíntese.

De forma indireta, a energia libertada da combustão da biomassa é energia solar que ficou armazenada como energia química. A queima da biomassa “devolve” à atmosfera o dióxido de carbono que a própria biomassa absorveu no passado recente, fechando-se desta forma o ciclo do carbono, sem que haja acumulação na atmosfera. Desde que a biomassa seja regenerada e recolhida para utilização, o ciclo pode ser mantido em equilíbrio indefinidamente. Desta forma, o balanço global de GEE lançados para a atmosfera pela queima da biomassa é nula.

A Figura 2.1 representa os três tipos diferentes de biomassa: biomassa lenhocelulósica, plantações energéticas e resíduos orgânicos.

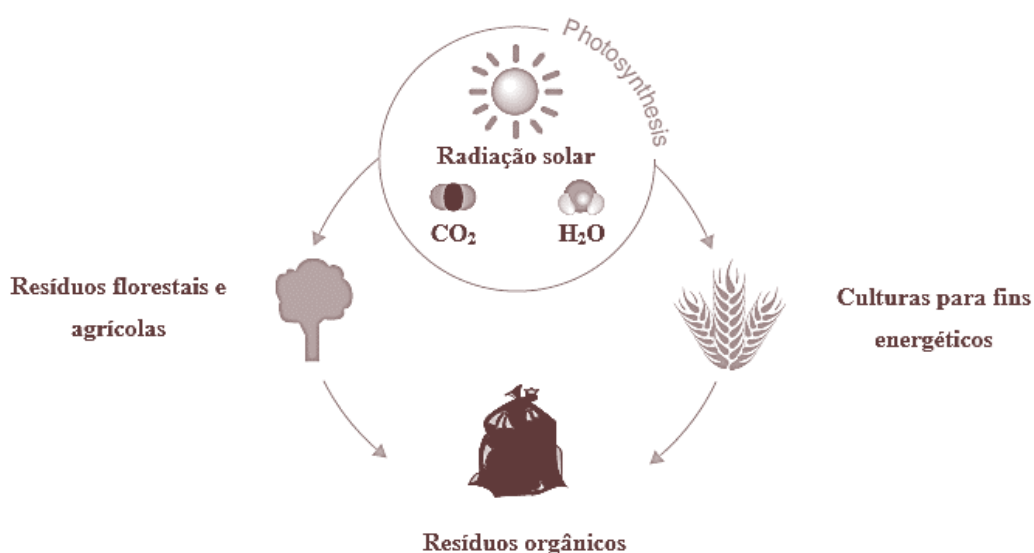


Figura 2.1 – Diferentes tipos de biomassa (adaptado) [11].

2.1 Composição química

Em termos de composição elementar, a biomassa é constituída essencialmente por carbono, hidrogénio e oxigénio, cujo conteúdo total ultrapassa, de forma geral, os 95 % em massa. O restante é composto por azoto e enxofre, normalmente derivados de proteínas residuais do protoplasma criadas nos estágios primordiais do crescimento das células [12]. Em quantidades residuais, a biomassa contém ainda elementos metálicos inorgânicos, principalmente potássio, cálcio, alumínio, sódio, magnésio, ferro e cobre, sobre a forma de compostos inorgânicos.

A biomassa lenhocelulósica consiste principalmente em três componentes: celulose (35 -50 %(m/m)), hemicelulose (12 – 25 %(m/m)) e lignina (15 – 30 %(m/m)). Estes componentes reorganizam-se entre si na parede celular da biomassa, onde a celulose e a hemicelulose são suportadas pela lignina [6]. A ligação entre as moléculas de celulose e hemicelulose ou lignina é feita principalmente por pontes de hidrogénio. As ligações entre a hemicelulose e a lignina são essencialmente ligações covalentes e pontes de hidrogénio. Para além destes três componentes, a biomassa contém também alguns compostos livres, de baixo peso molecular, designados extrativos, que podem ser extraídos com solventes orgânicos polares ou não-polares. Por último, a biomassa contém ainda alguns sais inorgânicos metálicos, principalmente metais alcalinos e alcalinoterrosos [12].

Celulose

A celulose é o polímero orgânico mais abundante na natureza e o grande responsável pela maior parte das propriedades da biomassa lenhocelulósica, sendo o principal componente estrutural das paredes celulares vegetais. É um homopolissacarídeo, com várias unidades de celobiose (dímero de glucose) repetidas em cada cadeia. A sua fórmula genérica é $(C_6H_{10}O_5)_n$, sendo n o grau de polimerização que pode variar entre 6000 – 8000 para fibra de madeira, e pode chegar aos 14000 para fibra de algodão . Apresenta um baixo número de ramificações. Os múltiplos grupos hidroxilo da molécula de glucose formam pontes de hidrogénio entre si, dando à celulose uma elevada rigidez e cristalinidade [6]. Na Figura 2.2 encontra-se representada a estrutura molecular da celulose:

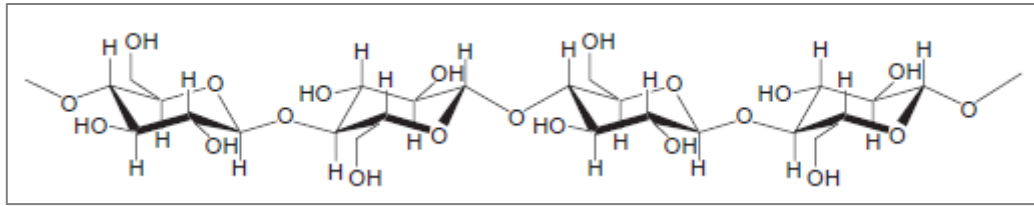


Figura 2.2 - Estrutura de uma cadeia de celulose [13].

Hemicelulose

A celulose e a lignina encontram-se combinados na parede celular das plantas com a ajuda de um conjunto de glicanos, designados por hemicelulose. Esta distribui-se de forma cruzada pelas várias camadas da parede celular. Ao contrário da celulose, a hemicelulose é um polímero bastante ramificado e amorfo, o que lhe confere uma maior reatividade química. Apresenta um grau de polimerização bastante inferior, relativamente à da celulose, variando entre 100 – 200. Apresenta uma composição química mais complexa. A hemicelulose consiste numa mistura de pentoses (xilose, arabinose), hexoses (glucose, manose, galactose), ácidos urónicos (ácido glucorónico) e desoxihexoses (ramnose). Destas, a xilose é o monómero presente em maior quantidade [6]. A Figura 2.3 apresenta algumas unidades monoméricas possíveis da hemicelulose:

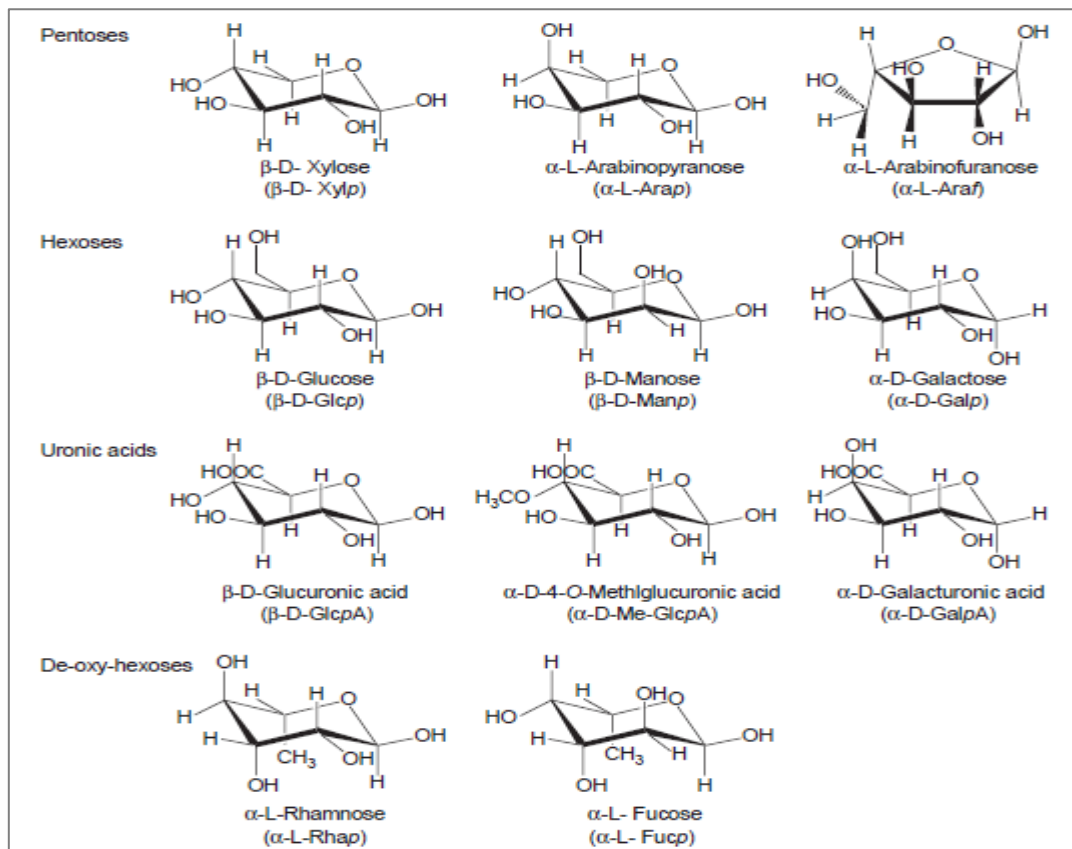


Figura 2.3 - Possíveis unidades monoméricas presentes nas hemiceluloses [13].

Lignina

A lignina é o terceiro componente principal da biomassa lenhocelulósica. Apresenta uma estrutura tridimensional bastante complexa e amorfa, preenchendo os espaços vazios entre a celulose e a hemicelulose, ver Figura 2.4. Contém bastantes compostos aromáticos e é hidrofóbica, quando comparando com a celulose e hemicelulose. A complexidade, a variabilidade da sua composição, e a sua resistência a ataques químicos tornam a sua utilização bastante complicada [6].

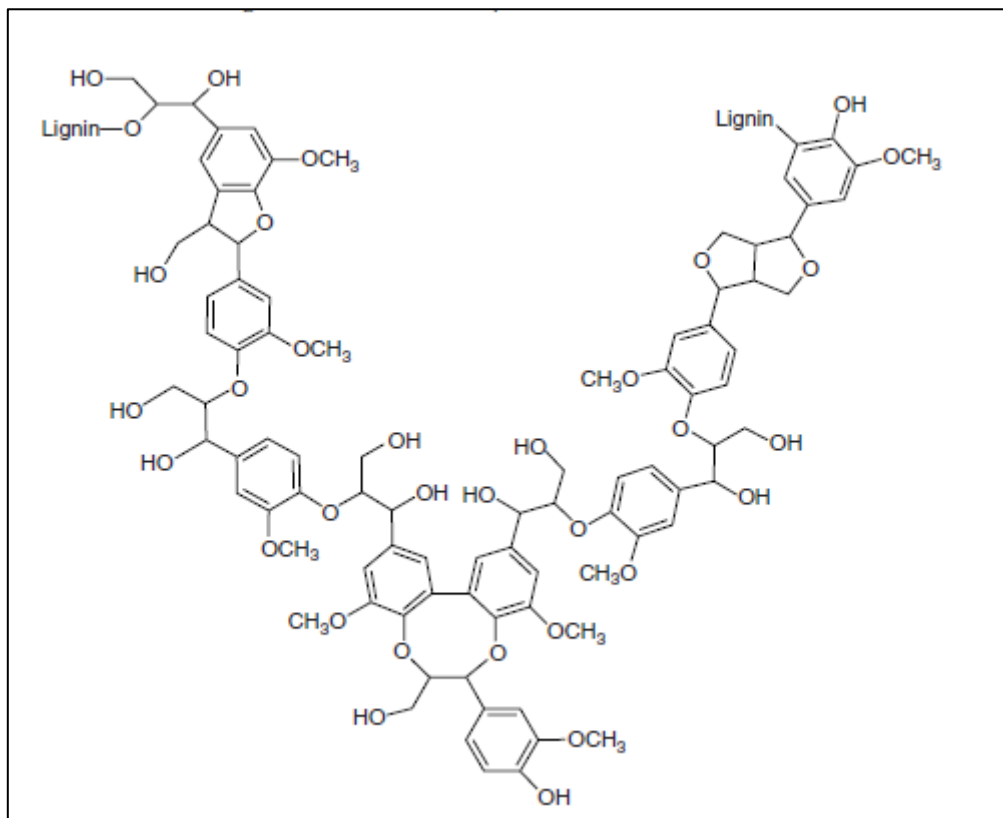


Figura 2.4 – Estrutura química de uma pequena porção do polímero da lignina. [6]

Extrativos

Os extrativos são substâncias pertencentes a várias classes de compostos químicos pelo que é difícil classificá-los exaustivamente.

Vários dos produtos químicos de origem biológica, atualmente utilizados provêm dos extrativos presentes na biomassa que podem ser removidos por processos de extração. A maioria destes compostos químicos tradicionalmente extraídos da biomassa são metabolitos secundários tais como triglicerídeos, terpenos, compostos fenólicos, taninos, carotenóides, esteróis e flavonóides. Na Figura 2.5 encontram se exemplos de moléculas obtidas através de processos de extração da biomassa:

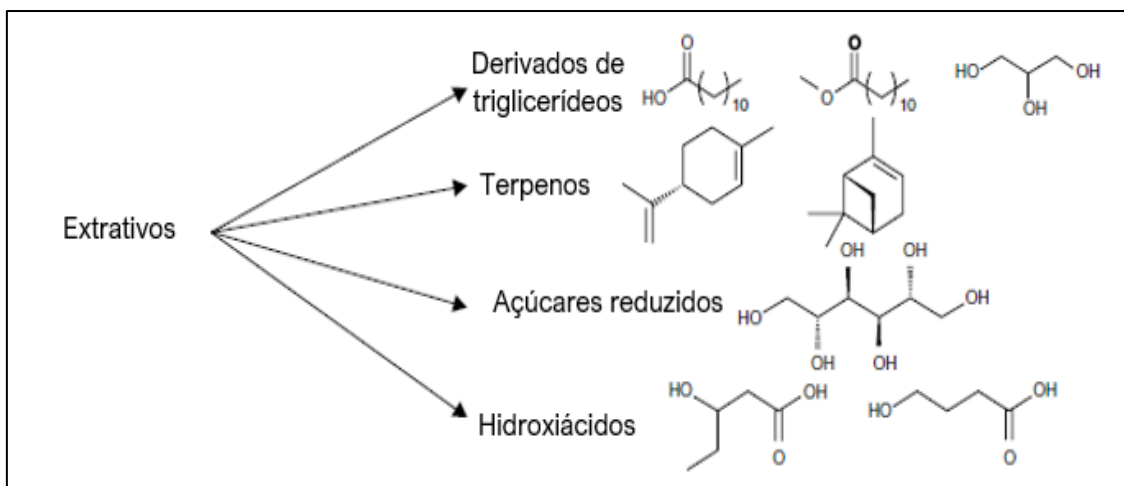


Figura 2.5 – Exemplos de moléculas obtidas através de processos de extração da biomassa.(adaptado) [11]

Conteúdo inorgânico

Como já foi referido, a biomassa contém quantidades residuais de sais inorgânicos. Os elementos mais frequentes são o potássio, cálcio, sódio, magnésio, sílica, fósforo e enxofre, mas também pode incluir quantidades vestigiais de alumínio, titânio, vanádio, manganês, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, molibdénio, prata, bário, etc. A biomassa de origem florestal contém baixas quantidades de cinzas, comparado com as restantes [12].

Estudos mostraram que as cinzas contidas no tronco de biomassas florestais, eram principalmente óxidos de cálcio, constituindo mais de 70 %, seguido de óxidos de potássio, magnésio e sódio [14].

Composição química da biomassa florestal

Wang e Luo [12] realizaram uma análise de Van Soest para medir o conteúdo em celulose, hemicelulose, lignina, extrativos e cinzas não-solúveis em ácido, para várias biomassas de diferentes tipos: florestal, agrícola, plantas herbáceas, e plantas aquáticas (algas marinhas) [12].

Foi verificado que para as duas biomassas florestais estudadas, o conteúdo em celulose, hemicelulose, e lignina constituíam mais de 90%, em massa, dos quais a celulose era o principal constituinte. A mesma contribuição esmagadora dos três componentes foi verificada para as biomassas de origem em resíduos agrícolas e em plantas herbáceas, mas com um maior conteúdo em celulose e hemicelulose e menor em lignina. No entanto, a biomassa florestal apresenta, por norma, menor conteúdo em cinzas e extrativos que as restantes espécies de biomassa [12].

2.2 Caracterização da biomassa

Um combustível que pertence a um determinado grupo com características específicas terá um comportamento idêntico, independentemente da sua origem. Como tal, quando uma nova biomassa está a ser considerada para ser gasificada ou qualquer outro processo de conversão, deve-se efetuar a sua caracterização, e depois, inferindo-se acerca das suas propriedades enquadradas naquele grupo, pode-se prever o seu potencial de conversão.

Algumas das propriedades físicas da biomassa afetam o seu comportamento perante a pirólise e a gasificação. Por exemplo, a permeabilidade é um fator importante na pirólise. Elevada permeabilidade permite que os gases condensáveis fiquem retidos nos poros, aumentando o seu tempo de residência no reator, e permitindo que estes sofram craqueamento secundário em gases não condensáveis e carbonizado, diminuindo o seu rendimento em bio-óleo. Por exemplo no caso da madeira, os poros são, na generalidade, orientados longitudinalmente. Como tal, a condutividade e difusividade térmica nesta direção é diferente das restantes direções. Esta anisotropia estrutural afeta a conversão termoquímica da madeira. Um processo de densificação como a torrefação diminui esta anisotropia, alterando desta forma a permeabilidade da biomassa e o seu potencial de conversão.

Massa volúmica

A massa volúmica é um parâmetro importante para qualquer sistema de conversão de biomassa. Para biomassa granular, pode-se definir três tipos de massas volúmicas características: massa volúmica real, aparente e aparente do leito.

❖ Massa volúmica real

A massa volúmica real é a massa por unidade de volume ocupado pelo conteúdo sólido da biomassa. Pode ser calculado, dividindo a sua massa total pelo volume real ocupado pelo conteúdo sólido:

$$\rho_{\text{real}} = \frac{\text{massa total da biomassa}}{\text{volume sólido da biomassa}}$$

❖ Massa volúmica aparente

A massa volúmica aparente tem em conta o volume total ocupado pela partícula de biomassa, incluindo os poros intersticiais:

$$\rho_{\text{aparente}} = \frac{\text{massa total da biomassa}}{\text{volume aparente das partículas de biomassa}}$$

O volume dos poros da biomassa pode ser expresso em termos de uma fração do seu volume total, conhecido como a sua porosidade intrínseca, ϵ_p , podendo-se estabelecer a seguinte relação:

$$\rho_{\text{aparente}} = \rho_{\text{real}} \times (1 - \epsilon_p)$$

❖ Massa volúmica aparente do leito (*bulk density*)

A massa volúmica do leito tem em conta, para além do vazio intersticial das partículas da biomassa, os vazios entre as várias partículas de biomassa quando estas se agrupam num leito:

$$\rho_{\text{bulk}} = \frac{\text{massa total da biomassa}}{\text{volume do leito ocupado pela biomassa}}$$

O volume dos espaços vazios entre as várias partículas de biomassa empacotadas pode ser expresso como fração do volume total do leito, conhecida como a porosidade do leito, ϵ_b , podendo-se estabelecer a seguinte relação:

$$\rho_{\text{bulk}} = \rho_{\text{aparente}} \times (1 - \epsilon_b)$$

As propriedades termodinâmicas são, naturalmente, importantes para a conversão termoquímica da biomassa. Nesta secção procede-se à descrição de algumas propriedades termodinâmicas da biomassa.

Condutividade térmica

As partículas de biomassa são sujeitas a condução de calor ao longo da sua estrutura fibrosa, o que influencia o seu comportamento perante a pirólise. Desta forma, a condutividade térmica da biomassa é um parâmetro importante neste contexto. [10].

Ao contrário dos materiais metálicos, a biomassa é altamente anisotrópica. A condutividade térmica ao longo das fibras é diferente da que as atravessa perpendicularmente. A condutividade térmica depende, também, do conteúdo de humidade, porosidade e temperatura. Ao longo do processo de pirólise, a condutividade térmica também varia, à medida que se atingem novos níveis de conversão.

Poder calorífico

O poder calorífico da biomassa é a quantidade de energia que a biomassa liberta quando sofre combustão completa com excesso de oxigénio. É uma das propriedades mais importantes para caracterizar a biomassa no que diz respeito à conversão da biomassa em energia. Comparado com a maioria dos combustíveis fósseis, o poder calorífico da biomassa é baixo, particularmente em base volumétrica, devido à sua baixa massa volúmica e ao seu elevado conteúdo em oxigénio [10].

Temperatura de ignição

A temperatura de ignição é uma propriedade importante para qualquer combustível, pois a combustão do combustível torna-se autossustentável apenas quando a sua temperatura supera a temperatura de ignição.

Quando um combustível é aquecido de forma externa, a velocidade da reação exotérmica de combustão aumenta, resultando num aumento proporcional do calor libertado. Acima de uma certa temperatura, a potência térmica gerada pela reação exotérmica de combustão iguala ou excede a potência térmica perdida para a vizinhança. Quando isto acontece, a combustão torna-se autossustentável. A temperatura mínima para que ocorra a igualdade das velocidades acima descritas, designa-se por temperatura de ignição [10].

A temperatura de ignição é, na generalidade, mais baixa quanto maior for o conteúdo em matéria volátil. As partículas de biomassa, contendo um maior conteúdo de matéria volátil que o carvão, apresentam uma temperatura de ignição significativamente mais baixa [10].

Composição da biomassa

O projeto de um sistema de conversão de biomassa precisa, necessariamente, da composição do combustível, bem como o seu conteúdo energético. A Figura 2.6 indica, resumidamente, os vários tipos de análises que se podem efetuar:

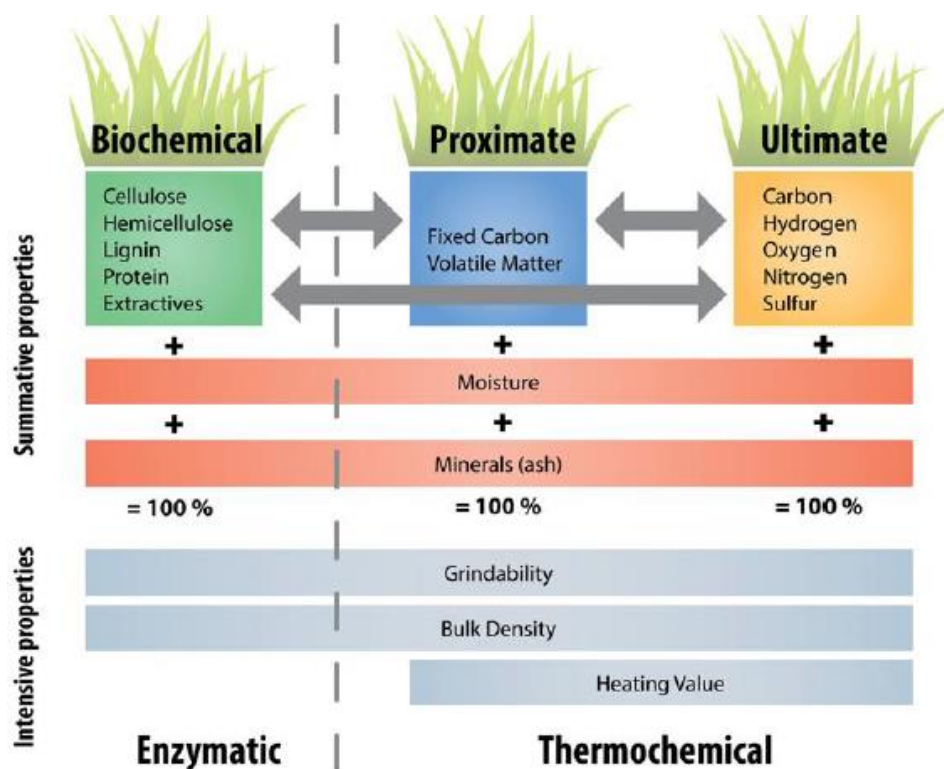


Figura 2.6- Os vários tipos de análises que se podem efetuar à biomassa para a determinação da sua composição.

2.2.2 Análise última

Numa análise última, a composição do combustível é expressa em termos do seu conteúdo elementar exceto o seu teor de humidade e conteúdo inorgânico.

Uma análise última típica será, em base total:

$$C + H + O + N + S + \text{humidade} + \text{cinzas} = 100\%$$

Em que as várias letras maiúsculas representam as percentagens em massa dos respetivos elementos químicos. Nem todos os combustíveis contêm estes elementos químicos em específico, e outros podem conter mais elementos que não foram aqui referenciados. Por exemplo, a vasta maioria da biomassa pode não conter enxofre (S). A humidade do combustível e o conteúdo inorgânico são determinados separadamente. Desta forma, o conteúdo em oxigénio e hidrogénio que resulta da análise última, diz respeito apenas ao conteúdo destes elementos presentes nos compostos orgânicos do combustível [10].

2.2.3 Análise próxima

A análise próxima determina a composição da biomassa em termos de humidade (H), matéria volátil (V), cinzas, e carbono fixo (C).

2.3 Processos de conversão da biomassa

Os processos termoquímicos têm sido estudados e utilizados há alguns séculos. Exemplos de pirólise e gasificação de carvão podem ser datados desde o século XIX. No entanto, o desenvolvimento de tecnologias termoquímicas para o processamento da biomassa é relativamente recente. Através de diversas tecnologias de conversão, a biomassa pode ser transformada em vários produtos químicos, materiais, biocombustíveis e energia.

A conversão direta da biomassa é bastante ineficiente. O seu elevado teor em lignina e polissacarídeos dá à biomassa uma natureza fibrosa, difícil de processar. O pré-tratamento da biomassa ajuda a torná-la mais suscetível à conversão, alterando as propriedades físicas e a sua composição química. O pré-tratamento atua de essencialmente de três formas: remover conteúdo inorgânico, como rochas e metais; a reduzir o elevado teor de humidade superficial; e reduzir o tamanho das partículas. A biomassa pré-tratada pode ser eficientemente convertida nos produtos desejados através de duas plataformas: termoquímica e biológica (ver Figura 2.7).

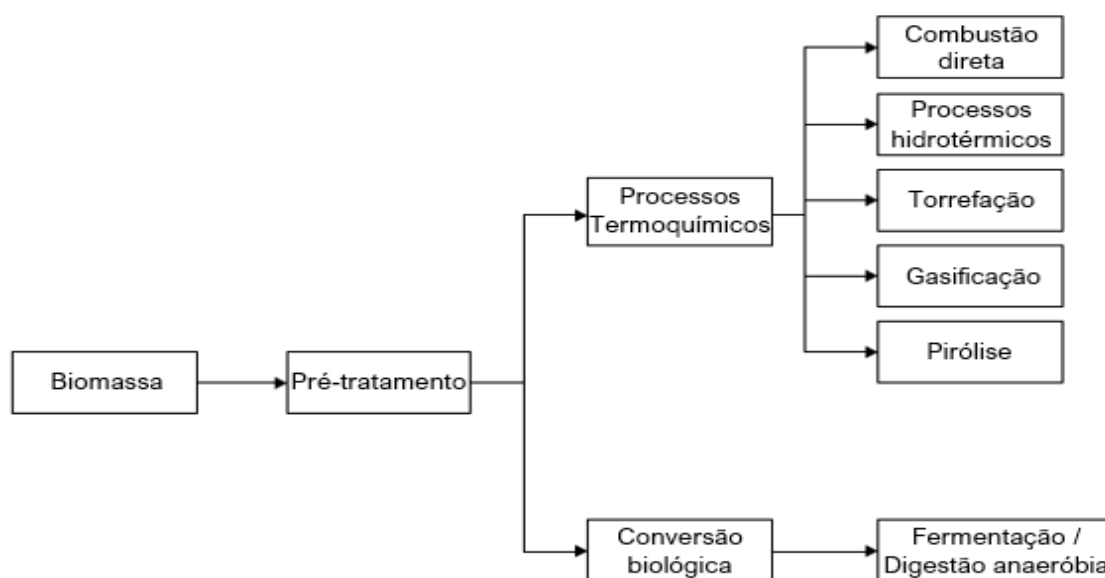
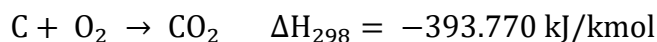


Figura 2.7 – Fluxograma descritivo dos processos termoquímicos e biológicos de conversão da biomassa.[11]

Combustão direta

A combustão direta é uma das mais antigas formas de produção de energia. A biomassa pode sofrer combustão direta, tendo como principais produtos da reação CO_2 e H_2O . A principal reação é a oxidação do carbono a CO_2 :



Processos hidrotérmicos

Usam-se processos hidrotérmicos quando a biomassa tem um teor de humidade superior a 60 %. Nestes processos, água quente pressurizada é utilizada na conversão de substratos húmidos. A pressão é mantida num valor alto, para que a água esteja no estado líquido ou supercrítico.

De acordo com a temperatura de operação pode considerar-se:

- Se $180 < T < 250 \text{ }^\circ\text{C}$ – Carbonização hidrotérmica (HTC) – o produto principal é o *hydrochar* (produto sólido);
- Se $250 < T < 373 \text{ }^\circ\text{C}$ – Liquefação (HTL) – o produto principal é a fase líquida que se forma;
- Se a pressão e a temperatura tiverem valores acima das condições críticas da água ($373,95 \text{ }^\circ\text{C}$ e $22,06 \text{ MPa}$) o processo é denominado de gasificação hidrotérmica (HTG) ou gasificação supercrítica (SCWG).

Torrefação

A torrefação é um processo térmico de transformação da biomassa, em que esta é aquecida lentamente, em ambiente inerte ou na presença de quantidades limitadas de oxigénio, até uma gama de temperatura entre $200\text{-}300 \text{ }^\circ\text{C}$. É caracterizado por velocidades de aquecimento lentas ($< 50 \text{ }^\circ\text{C/min}$), para formar preferencialmente sólidos, com rendimentos energético e mássico mais interessantes que a biomassa original, podendo-se comparar com o carvão fóssil [11] (

Tabela 2.1).

Tabela 2.1 -Comparação das características da biomassa antes e após a torrefação. [11]

Biomassa original	Biomassa torrificada
Baixa massa volúmica	Elevada massa volúmica
Elevado teor em humidade	Seca e hidrofóbica
Difícil de triturar	Fácil de triturar
Baixa densidade energética	Elevada densidade energética
Biodegradável	Não-biodegradável
Transporte dispendioso	Fácil transportação

Gasificação

A gasificação é um processo termoquímico que converte a biomassa em gás, o qual é formado principalmente por CO e H₂, através da oxidação parcial da biomassa na presença de um agente oxidante. As condições processuais da gasificação são semelhantes à da pirólise, no entanto a gasificação dá-se a temperaturas ligeiramente mais elevadas, dos 700 aos 1000 °C, otimizando desta forma o rendimento em gás (pode chegar aos 85%). O gás obtido pode ser usado para a produção de eletricidade ou de produtos químicos, tais como metanol, dimetiléter, álcool, ácidos orgânicos e poliésteres [11].

A Tabela 2.2 resume as principais reações que ocorrem num processo de gasificação:

Tabela 2.2 – Reações de gasificação típicas (25°C). [10]

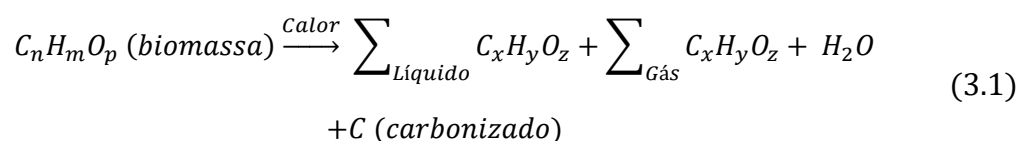
Tipo de reação	Reação
Reações de oxidação	$C + 0,5 O_2 \rightarrow CO \left(-111 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$
	$C + O_2 \rightarrow CO_2 \left(-394 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$
	$CO + 0,5 O_2 \rightarrow CO_2 \left(-284 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$
	$CH_4 + 2 O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2 H_2O \left(-803 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$
	$H_2 + 0,5 O_2 \rightarrow H_2O \left(-242 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$
Reações de redução	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2 \left(+131 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$
	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \left(-41,2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$
	$C + 2 H_2 \rightarrow CH_4 \left(-74,8 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$
Reações de redução	$C + CO_2 \leftrightarrow 2 CO \left(+172 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$
Reações de metanação	$2CO + 2H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2 \left(-247 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$
	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O \left(-206 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$
	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O \left(-165 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right)$
“Reforming” com vapor	$C_n H_m + n H_2 O \xrightarrow{\text{Catalisador}} (n + \frac{m}{2}) H_2 + n CO$
“Reforming” com dióxido de carbono	$C_n H_m + n CO_2 \xrightarrow{\text{Catalisador}} 2n CO + (\frac{m}{2}) H_2$

Como resultado, uma mistura gasosa contendo CO , CO_2 , CH_4 , H_2 e H_2O é produzida, juntamente com impurezas como alcatrão, carbonizado, e compostos de enxofre e azoto. Como resultado o gás passa por vários processos a jusante de forma a ser purificado, tais como barreiras filtrantes, ciclones, limpeza do gás quente, e “*scrubbing*” húmido.

3 Pirólise

A pirólise consiste na decomposição térmica da biomassa num intervalo extenso de produtos, com a total ausência de agentes oxidantes, ou em quantidades limitadas sem permitir a gasificação [10]. O produto líquido é o principal interesse da pirólise. Este capítulo pretende explicar os aspetos básicos deste processo.

A pirólise envolve o aquecimento rápido da biomassa alimentada até uma temperatura máxima, conhecida como a temperatura de pirólise, na qual é mantida por um período de tempo especificado, produzindo gases não-condensáveis, carbonizado sólido, e produto líquido. A composição dos produtos depende de vários fatores, entre eles a velocidade de aquecimento, e a temperatura de pirólise. O produto inicial da pirólise contém carbonizado sólido e gases condensáveis. Estes últimos podem sofrer novo craqueamento em gases não-condensáveis (CO, CO₂, CH₄, H₂ e H₂O), líquido e mais carbonizado. A equação geral do processo de pirólise pode ser expressa da seguinte forma:



3.1 Produtos da pirólise

Conforme mencionado, a pirólise envolve a fratura e despolimerização das moléculas complexas que fazem parte da biomassa, em moléculas de menores dimensões. O produto resultante divide-se essencialmente em três tipos:

1. Carbonizado (*Biochar*);
2. Gás não-condensável (hidrocarbonetos leves).
3. Bio-óleo (alcatrão, hidrocarbonetos pesados, água);

Carbonizado

O carbonizado é o produto secundário sólido da pirólise. É composto essencialmente por carbono, mas também contém oxigénio, hidrogénio e cinzas. O rendimento neste produto é maior na pirólise lenta, com velocidades de aquecimento e temperaturas de pirólise mais baixas (400°C), não excedendo, no entanto os 35 % [10].

Este produto apresenta propriedades bastante interessantes, nomeadamente, a sua capacidade para sequestrar carbono atmosférico, mantendo-o aprisionado na sua estrutura de forma estável. Isto não acontece com carvão resultante da queima de resíduos florestais, cujo conteúdo em carbono é libertado eventualmente para a atmosfera sob a forma de CO_2 ou CH_4 . Para além desta aplicação, o carbonizado pode ser usado nos solos, reduzindo as perdas de nutrientes, o uso de fertilizantes e melhorando a retenção de água, o arejamento e o cultivo da terra. Apresenta, também, grandes capacidades de permuta iónica [10].

Gases não-condensáveis

O craqueamento térmico da biomassa produz, inicialmente, gases condensáveis (vapor), carbonizado, e gases não condensáveis (gás primário). Os vapores, que são constituídos por hidrocarbonetos relativamente pesados podem condensar após a arrefecerem, produzindo líquido; ou podem sofrer craqueamento secundário a temperaturas elevadas, originando mais carbonizado e gases não condensáveis. Os gases não-condensáveis, são hidrocarbonetos de baixo peso molecular que não condensam por arrefecimento (exemplos: CO_2 , CO , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_6H_6) [10].

Os gases não-condensáveis podem ser limpos para a produção de gás de síntese, mas podem também ser reutilizados no próprio processo: recirculando-os para o reator atuando como meio fluidizante ou como transportadores de calor [10].

Bio-óleo

O bio-óleo é a fração líquida resultante da pirólise. É um líquido orgânico, preto-acastanhado, altamente oxigenado e com grandes quantidades de água (25%). A composição do bio-óleo depende da biomassa que lhe deu origem, bem como do processo usado e as das condições de operação [10]. A Tabela 3.1 apresenta a composição típica do bio-óleo.

Tabela 3.1 – Composição típica do bio-óleo. [10]

Grupo de compostos	Componentes	% (m/m)
Água		20 – 30
Fragmentos da lignina	Lignina pirolítica insolúvel	15 – 30
Aldeídos	Formaldeído, acetaldeído, hidroxiacetaldeído, glioxal, metilglioxal	10 – 20

Grupo de compostos	Componentes	% (m/m)
Ácidos carboxílicos	Ácido fórmico, acético, propiónico, butírico, pentanóico, hexanóico, glicólico	10 – 15
Hidratos de carbono	β -D-glucopiranosil- (1-4) -1,6 anidro-D-glucopiranoose, oligossacarídeos, 1-6 anidroglucofuranose	5 – 10
Fenóis	Fenol, cresol, guaiacol, siringol	2 – 5
Furfurais		1 – 4
Álcoois	Metanol, etanol	2 – 5
Cetonas	Acetol (1-hidroxi-2-propanona), ciclopentanona	1 - 5

3.2 Tipos de pirólise

A pirólise pode-se dividir em dois tipos, de acordo com a velocidade a que é realizado o aquecimento: pirólise lenta se o tempo necessário para aquecer a biomassa até à temperatura de pirólise for bastante maior que o tempo da reação, e vice-versa.

Pirólise lenta

A pirólise lenta é usada principalmente para a produção de carbonizado e é dividida em dois tipos: carbonização e torrefação. Em ambos os processos são adotados tempos de residência longos, da ordem dos minutos. A torrefação já foi abordada no capítulo 2.4.

A carbonização é um processo de pirólise lenta, em que a produção de carbonizado é o principal objetivo. A biomassa é aquecida lentamente na ausência de oxigénio até uma temperatura relativamente baixa (400 °C) durante um período de tempo extenso de modo a que os gases condensáveis sofram craqueamento secundário e terciário para maximizar o rendimento em carbonizado [10].

Pirólise rápida

Por outro lado, existem processos de pirólise rápida cujos tempos de residência são mais curtos que os necessários para a pirólise rápida habitual. Estes processos são a pirólise *flash* e a pirólise ultrarrápida.

3.3 Parâmetros que influenciam a pirólise

O produto da pirólise depende de diversos parâmetros, nomeadamente, características da biomassa, das condições de operação e o tipo de reator utilizado. Estes parâmetros podem ser alterados conforme se pretenda mudar os rendimentos relativos de sólido, líquido ou gás.

Temperatura de reação

Durante a pirólise, a partícula de biomassa é aquecida a uma velocidade pré-definida desde a temperatura de entrada até à temperatura de operação do reator de pirólise. Esta afeta tanto a composição, como o rendimento do produto.

Na literatura, parece existir um consenso de que a temperatura ótima para maximizar a produção de bio-óleo se situa entre os 400 e os 550 °C. No entanto, vários estudos indicam que quantidades bastante significativas de bio-óleo podem ser produzidas fora deste intervalo, especialmente entre os 350 e 450 °C e entre os 550 e 600°C [15].

Em termos gerais, a pirólise da biomassa procede a uma velocidade relativamente baixa, para temperaturas menores que 400°C, onde os produtos são principalmente carbonizado e gases não-condensáveis. No intervalo de temperaturas de 450 a 600 °C, o rendimento em bio-óleo aumenta numa primeira fase, mas diminui após atingir um máximo, cuja temperatura depende das condições experimentais e da biomassa utilizada. A principal razão da existência de um máximo para o rendimento em bio-óleo reside no facto de este sofrer decomposição secundária quando a temperatura atinge valores elevados, diminuindo o seu rendimento. A produção de gases não-condensáveis aumenta com o aumento da temperatura e torna-se no produto principal quando a temperatura ultrapassa os 650 °C, aproximadamente. O rendimento em carbonizado decresce gradualmente com o aumento da temperatura, estabilizando num valor constante para temperatura mais elevadas [12].

Como exemplo apresenta-se a variação da distribuição dos produtos de pirólise de madeira de pau-rosa e de abeto, em função da temperatura de reação na Figura 3.1:

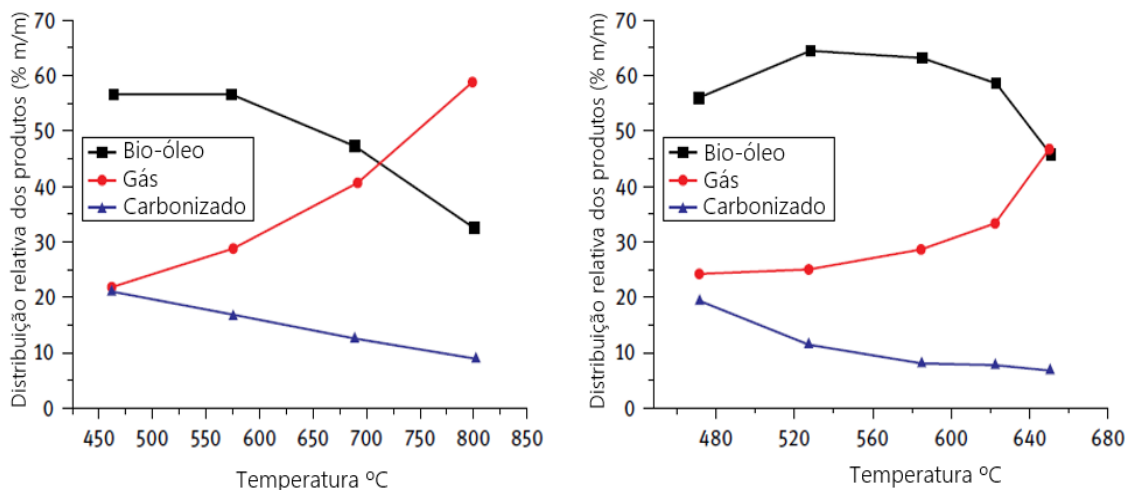


Figura 3.1 – Distribuição relativa dos produtos da pirólise da madeira de pau-rosa (esquerda) e de abeto (direita), em função da temperatura de pirólise (adaptado de [12]).

Ngo e Kim [16] realizaram a pirólise rápida de madeira de pinheiro num reator aumentando a temperatura do reator desde 550 a 750 °C, para um caudal de gás de arraste fixo de 20 mL/min. Foi verificado que os rendimentos em gases não-condensáveis aumentaram significativamente desde 35,4 a 67,3 %, mas os rendimentos em líquido foram reduzidos de 43,2 a 18,4 % [16].

Westerhof *et al.* [15] estudaram a influência da temperatura do reator na pirólise rápida de madeira de pinheiro, desta vez num reator de leito borbulhante. Neste trabalho experimental, o intervalo de temperaturas foi de 330 a 580 °C, com todos os outros parâmetros mantidos aproximadamente constantes. De forma a assegurar a completa conversão da biomassa em todo o intervalo de temperaturas, mesmo a temperaturas mais baixas que necessitam de tempos de residência maiores, foi utilizado um tempo médio de residência de 20 a 25 minutos [15].

Nestas condições, verificou-se que o rendimento em bio-óleo manteve-se aproximadamente constante entre 450 e 530 °C, atingindo o valor máximo de 47% (base húmida). No entanto indicia-se uma tendência para o rendimento diminuir tanto para temperaturas baixas como temperaturas altas: o rendimento à temperatura mais baixa, 330 °C foi 35 % (base húmida); o rendimento à temperatura mais alta, 580 foi de 41 % (base húmida). Para além disso, verificou-se que rendimento em gases não-condensáveis aumenta uniformemente com a temperatura do reator, enquanto que o rendimento em carbonizado diminui drasticamente a temperaturas mais baixas do intervalo, devido ao aumento da conversão da lignina, mas torna-se aproximadamente constante após 500 °C [15].

Noutro estudo realizado por Onay e Koçkar [17], foi analisado a influência da temperatura de pirólise, do caudal de gás de arraste (azoto) e do tamanho das partículas nos rendimentos dos produtos da pirólise de sementes de colza (*Brassica napus L.*), num reator *free-fall* à pressão atmosférica. Um dos estudos conjugou o efeito da temperatura de pirólise juntamente com o tamanho das partículas. Os vários tamanhos de partículas foram obtidos através de peneiras com redes de tamanhos diferentes. É importante referir que o tamanho das redes definem apenas o diâmetro máximo das partículas que conseguem passar pela rede, mas não oferece informação acerca da espessura das partículas que atravessam. A temperatura de pirólise foi variada de 400 a 700 °C, enquanto que o tamanho das partículas variou desde o intervalo $d_p < 0,224$ a $d_p > 1,8$ mm. O caudal do gás de arraste foi mantido a 100 cm³/min [17].

De um modo geral, verificou-se que a o rendimento em bio-óleo aumentou com o aumento da temperatura da pirólise de 400 a 600 °C e diminuiu de 600 a 700 °C, para todos os diâmetros de partículas. Inversamente, o rendimento em carbonizado diminuiu continuamente, possivelmente devido a uma maior decomposição primária a temperaturas mais altas, ou por decomposição secundária dos resíduos primários de carbonizado. O menor rendimento em bio-óleo foi 55,3 %, obtido para as partículas de maior diâmetro, $d_p > 1,8$ mm, à temperatura de 400 °C. O maior rendimento em bio-óleo foi 75,3 %, obtido para as partículas de menor diâmetro, $d_p < 0,224$ mm, à temperatura de 600 °C [17]. Mais uma vez, confirma-se que a temperatura de pirólise que maximiza a produção de bio-óleo se situa entre os 350 e 600 °C.

Velocidade de aquecimento

A velocidade de aquecimento é um parâmetro importante na definição da composição e rendimento do produto da pirólise. De uma forma geral, uma velocidade de aquecimento baixa irá prolongar o tempo de residência da biomassa na zona de temperaturas baixas, atrasando a chegada das zonas mais internas das partículas à temperatura de pirólise. Disto resulta um aumento da produção de carbonizado devido à desidratação e das reações de *cracking* da celulose e da lignina. Por outro lado, uma velocidade de aquecimento elevada, bastante utilizada na pirólise da biomassa, é benéfica para aumentar o rendimento em bio-óleo e reduzir a produção de carbonizado [12].

Klinger *et al.* [18] examinaram o efeito da velocidade de aquecimento na pirólise da biomassa num reator aquecido com um reator de microondas. O aquecimento da biomassa com radiação microondas oferece uma hipótese melhor de controlar as velocidades internas de aquecimento das partículas de grandes dimensões, através da absorção de energia por perda dielétrica, do que é oferecida pelo aquecimento por convecção e radiação. Deste modo, a uniformização da temperatura interna das partículas de biomassa será bastante mais eficiente, mesmo para partículas de dimensões elevadas. Neste estudo, utilizaram velocidades de aquecimento controladas num intervalo de 1,5 a 48 °C/s (90 a 2880 °C/min), na pirólise de madeira de tulipeiro e *switchgrass* (*Panicum Virgatum*) [18].

Verificou-se que até 10 °C/s, o rendimento em bio-óleo aumentou com o aumento da temperatura: 53 a 66 % para a madeira de tulipeiro e 52 a 59 % para a *switchgrass*. Isto vai de acordo com o que é esperado: aquecimento rápido a altas temperaturas favorece a conversão da biomassa em líquido. No entanto, após esta subida inicial, para velocidades superiores a 10 °C/s, verificou-se uma ligeira diminuição do rendimento em bio-óleo, tornando-se constante. Uma possível razão para estes resultados neste intervalo, pode ser o aquecimento não-uniforme da biomassa devido à intensa absorção da energia das microondas, sem que haja tempo para que a temperatura da biomassa se equilibre [18].

Noutros estudos efetuados sobre a mesma matéria indicam um intervalo ótimo para velocidades de aquecimento mais baixas, entre 0,5 e 5 °C/s. Num estudo da pirólise de sementes de açafraão-bastardo num reator de leito fixo, Onay verificou um aumento de 47 para 54 % do rendimento em massa de bio-óleo, ao aumentar a velocidade de aquecimento de 1,7 a 5 °C/s, para a temperatura ótima que maximizou a produção de bio-óleo obtida: 600 °C. No entanto a uma velocidade de aquecimento de 13 °C/s não provocou qualquer alteração no mesmo parâmetro, mantendo-se nos 54 % [19].

Tamanho das partículas

A composição, tamanho, forma e estrutura física da biomassa pode exercer alguma influência no produto da pirólise através do seu efeito na velocidade de aquecimento. Partículas mais finas de biomassa oferecem menor resistência à transferência de massa dos gases condensáveis que se formam no seu interior e que escapam para a vizinhança sem sofrerem degradação secundária. Aumenta-se, desta

forma, o rendimento em líquido. Partículas de maiores dimensões, por outro lado, ficam retidas na partícula e têm tempo para sofrerem degradação secundária. Também o gradiente de temperaturas que se cria dentro das partículas de elevadas dimensões pode influenciar os rendimentos relativos [10].

No que diz respeito ao tamanho das partículas, é necessário ter em mente não apenas a maximização da produção de bio-óleo, mas também os custos que acarretam os processos de redução do tamanho das partículas, considerando que estes processos seriam energeticamente dispendiosos, dada a natureza fibrosa e complexa da biomassa.

Shen *et al.* [20] estudaram o efeito do tamanho das partículas na pirólise rápida de madeira de *Eucalyptus loxophleba* num reator de leito fluidizado a 500 °C. Foram preparadas oito amostras de biomassas com intervalos diferentes de tamanho de partículas. Na preparação, as amostras foram trituradas com um moinho e separadas por tamanhos por nove peneiras com redes de tamanho entre 0,180 e 5,60 mm. Mais uma vez, o tamanho das redes apenas indica o diâmetro máximo das partículas fibrosas que atravessam a rede, mas não indica qualquer informação acerca da espessura da partícula [20]. Na Figura 3.2 encontram-se representados os resultados experimentais obtidos do rendimento mássico dos produtos da pirólise em função do tamanho médio das partículas:

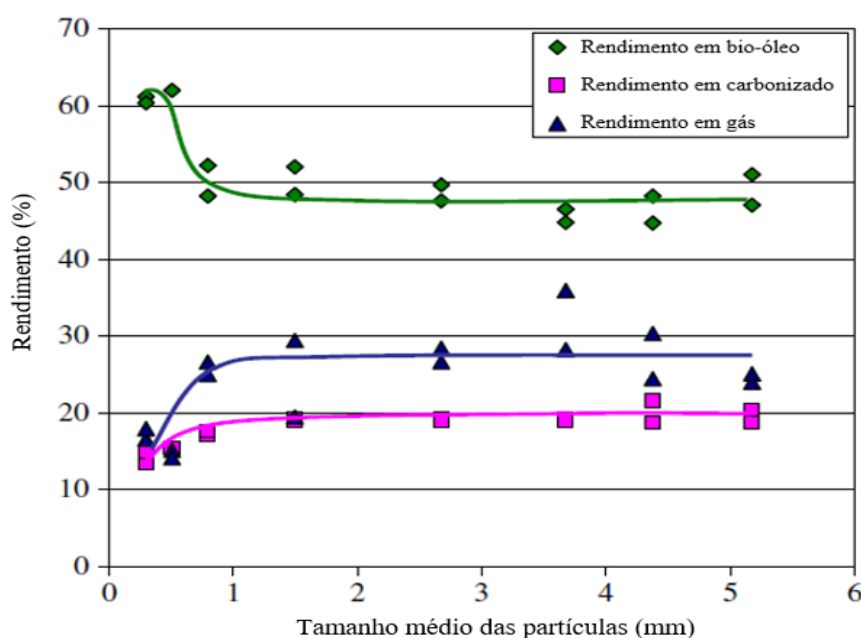


Figura 3.2 - Rendimentos obtidos para bio-óleo, carbonizado e gases como função do tamanho médio das partículas de biomassa. Temperatura de pirólise: 500 °C (adaptado de [20]).

Os dados da Figura 3.2 podem ser divididos em duas partes: até 1,5 mm, o rendimento em bio-óleo diminui (cerca de 12 a 14 %), enquanto que os rendimentos em

gases e carbonizado aumentam; para tamanhos de partículas superiores a 1,5 mm, os rendimentos estabilizam [20].

Retomando ao estudo realizado por Onay e Koçkar [17], foca-se agora na influência do diâmetro das partículas na pirólise de sementes de colza. Para as várias temperaturas de pirólise estabelecidas, verificou-se que a conversão em bio-óleo diminuiu continuamente à medida que se aumentou o diâmetro das partículas de $d_p < 0,224$ para $d_p > 1,8$ mm. Conclui-se que, para as sementes de colza, um diâmetro de partículas entre 0,224 e 0,6 mm será razoável para maximizar a produção de bio-óleo, assumindo um compromisso entre a maximização do rendimento em bio-óleo e os custos associados à redução do tamanho das partículas [17].

Tempo de residência

O tempo de residência da biomassa apresenta duas vertentes: o tempo de residência da fase sólida e o tempo de residência da fase gasosa, sendo este último o mais usado.

O tempo de residência afeta significativamente o rendimento em bio-óleo. Se por um lado, baixos tempos de residência tornam a conversão da biomassa incompleta, por outro lado, elevados tempos de residência permitem que os gases condensáveis tenham tempo o suficiente para sofrerem degradação secundária, e dessa forma formar mais carbonizado e gases não-condensáveis, diminuindo o rendimento em bio-óleo [12].

O efeito do tempo de residência foi estudado por Scott e Piskorz (1984) [21], que mostraram que o rendimento em bio-óleo diminuiu rapidamente com o aumento do tempo de residência, tal como indicado na Tabela 3.2:

Tabela 3.2 – Variação do rendimento em bio-óleo com o tempo de residência, a 500°C [21].

Tempo de residência (s)	Rendimento em bio-óleo % (m/m)
0,38	57,5
0,44	57,5
0,54	53,1
0,64	51,7
0,68	50,0
1,07	45,2

Baseado nestes resultados, Scott e Piskorz (1984) especificaram tempos de residência da ordem dos 0,5 segundos para a produção ótima de líquidos a 500 °C (para partículas de pequenas dimensões, <595 µm).

Tal como está representado na Figura 3.3, um estudo da pirólise de madeira de abeto, aquecida com radiação infravermelha, mostrou que o rendimento em bio-óleo aumenta ligeiramente com o aumento do caudal volumétrico do gás de arraste, o que corresponde a um menor tempo de residência. Entretanto, o rendimento em gases não-condensáveis diminui ligeiramente e o rendimento em carbonizado manteve-se aproximadamente constante.

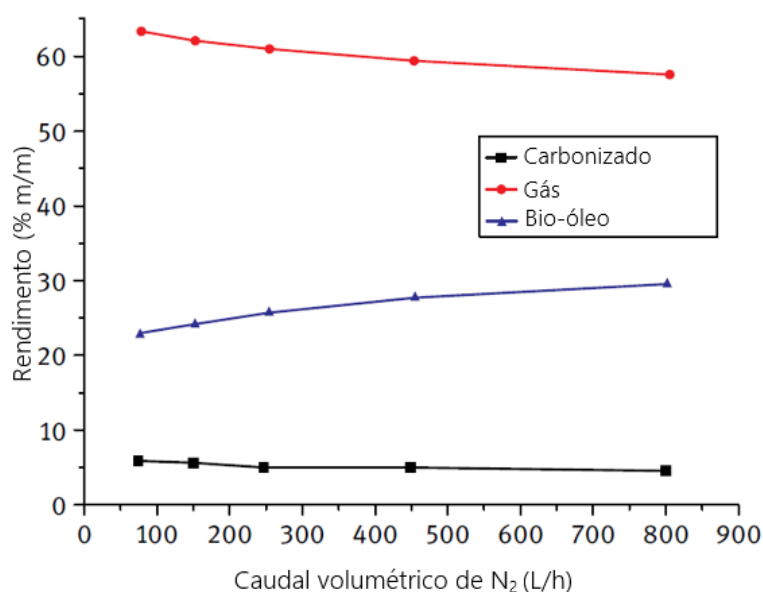


Figura 3.3 – Efeito do caudal volumétrico do caudal de azoto nos rendimentos relativos da pirólise de biomassa (adaptado de [22]).

Na segunda parte do trabalho experimental de Onay e Koçkar [17], foi estudado a influência do caudal do gás de arraste, diretamente ligado ao tempo de residência dos gases condensáveis, na pirólise de sementes de colza. Para este grupo de ensaios, foram utilizadas partículas de biomassa de diâmetro entre 0,425 e 0,6 mm, e uma temperatura de pirólise de 600 °C. O caudal de gás de arraste foi variado de 50 a 400 cm³/min. Os resultados obtidos mostraram que o aumento do caudal do gás de arraste de 50 a 400 cm³/min não surtiu grande efeito no rendimento de bio-óleo, tendo sido obtido o máximo de 74,9 % para 100 cm³/min.

Composição da biomassa

Em diferentes espécies de biomassa, a composição em celulose, hemicelulose e lignina varia, e as estruturas dos três componentes também variam devido às diversas unidades primárias e os diferentes tipos de ligação que podem efetuar entre eles. Para além disto, as interações entre os componentes da biomassa, o conteúdo inorgânico e os extrativos, também influenciam o comportamento geral da pirólise da biomassa. Como tal, os comportamentos das pirólises de diversas espécies de biomassas são diferentes, indicando que é necessário estudar a distribuição dos produtos, e as suas propriedades durante a pirólise de diversas espécies de biomassa [12].

3.4 Tecnologias de pirólise

Os reatores de pirólise têm vindo a ser usados desde tempos antigos para a produção de carvão. Estes operavam em modo *batch*, com um aquecimento lento e tempos de reação longos para favorecer a produção de carvão. Se o objetivo da pirólise era produzir a máxima quantidade de gás ou líquido, então a velocidade de aquecimento, a temperatura de pirólise, e a duração da pirólise teriam de ser manipuladas de acordo com as conversões relativas pretendidas. Os reatores de pirólise modernos priorizam a produção de líquido ou gás, e requerem um processo contínuo. Um número alargado de diferentes tipos de reatores de pirólise contínuos tem sido desenvolvidos no passado recente.

Reator de leito fixo

Os reatores de leito fixo operam em modo *batch*, e foram os primeiros a ser desenvolvidos. O calor necessário para a decomposição da biomassa pode ser fornecido por uma fonte externa ou permitindo uma combustão limitada dentro do reator. O produto pode fluir para fora do reator devido à expansão volumétrica enquanto o carbonizado permanece no reator. Nalguns projetos, um gás de arraste é utilizado para a remoção efetiva do gás produzido no reator. Este gás é necessariamente inerte e isento de oxigénio, ou com quantidades limitadas. O principal produto deste tipo de reatores é o carbonizado devido à velocidade de aquecimento baixa e ao longo tempo residência das partículas de biomassa no reator [10].

Reator de leito fluidizado borbulhante

Neste tipo de reatores, biomassa com dimensões adequadas (2 a 6 mm) é alimentada num leito borbulhante com areias quentes e outros sólidos. O leito é fluidizado com um gás inerte, normalmente gases de exaustão reciclados. O regime borbulhante

permite uma mistura eficiente entre as partículas sólidas existentes no leito, oferecendo um bom controlo e uniformização da temperatura. O tempo de residência das partículas sólidas é consideravelmente maior que o dos gases formados. O calor necessário para a pirólise pode ser fornecido através da queima de parte do gás produzido no leito, ou através da queima do carbonizado numa câmara à parte. O calor aqui formado é transportado pelos sólidos até ao reator principal. O produto da pirólise deste reator origina, tipicamente, cerca de 70 a 75 % de rendimento em bio-óleo, numa alimentação de madeira seca. O carbonizado formado no leito atua como catalisador do craqueamento secundário do vapor produzido, portanto a sua separação é importante de modo a maximizar o rendimento em bio-óleo. As partículas de carbonizado arrastadas pelo gás produzido, podem ser separadas por um, ou vários, estágios de ciclones. Uma vantagem dos reatores de leito borbulhante é que são relativamente fáceis de fazer o “*scale up*” [10].

Reator de cone rotativo

Neste processo, as partículas de biomassa são alimentadas na base de um cone rotativo (360 – 960 rotações/min), juntamente com um excesso de sólidos transportadores de calor. Esta mistura de sólidos é empurrada contra as paredes quentes do cone pela força centrífuga que este produz e é transportada, em espiral, para cima pela parede. Devido à excelente mistura entre os sólidos, a biomassa sofre um aquecimento rápido (5000 K/s) e pirolisa ao contactar com as paredes aquecidas do cone. O produto gasoso contendo vapores condensáveis sai por outro tubo, enquanto que os sólidos (carbonizado e areia) são vertidos para fora do cone, caindo num leito fluidizado que circunda o cone. O carbonizado é queimado neste leito, e a combustão ajuda a aquecer o próprio cone, bem como os sólidos que são reciclados até ao cone para fornecer o calor necessário à pirólise. Outras características típicas deste tipo de reatores são os tempos curtos de residência dos sólidos (0,5 s), e ainda mais curto tempo de residência dos gases formados (0,3 s). Nisto resultam rendimentos de líquido a rondar os 60, 70 % em base seca. A ausência do gás de transporte é outra vantagem do processo. No entanto a geometria complexa do sistema pode originar alguns problemas no que diz respeito ao “*scale up*” do projeto do reator [10].

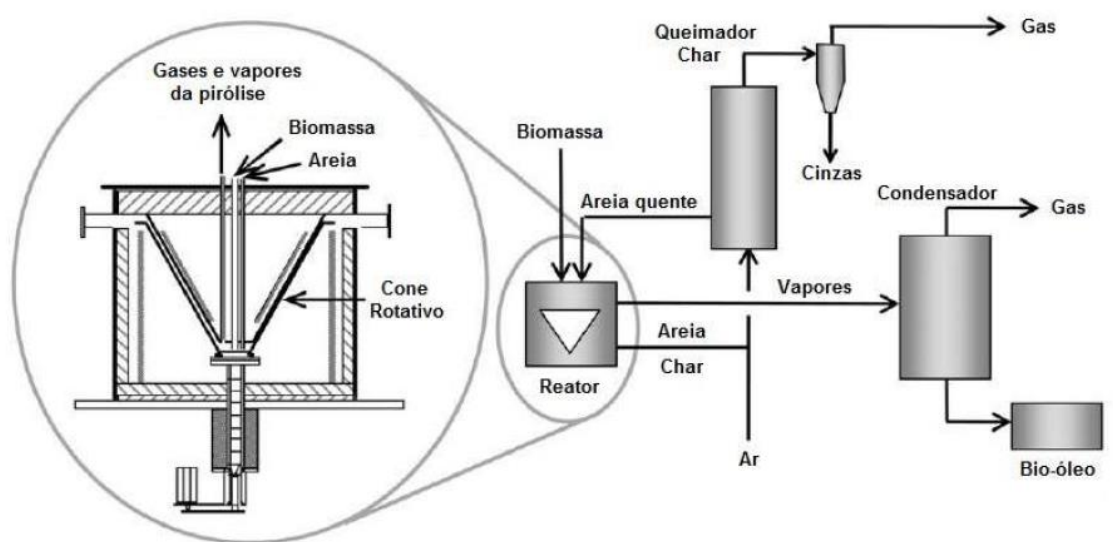


Figura 3.4 – Reator de pirólise de cone rotativo [23].

Reator ablativo

O reator ablativo envolve a criação de alta pressão entre as partículas de biomassa e a parede quente do reator (ver Figura 3.5). Como a biomassa movimenta-se em toda a parte do reator, forma-se um óleo residual, que age como lubrificante para a próxima carga de biomassa. O óleo formado evapora-se rapidamente formando vapor condensável que condensa originando bio-óleo. A taxa de reação é fortemente influenciada pela pressão da biomassa sobre a superfície aquecida, pela velocidade relativa da madeira em relação à superfície de transferência de calor e pela temperatura da superfície do reator.

Na pirólise ablativa, as taxas de reação não são limitadas pela transferência de calor através das partículas de biomassa, logo podem ser usadas partículas de maiores dimensões. No entanto, o processo é limitado pela taxa de fornecimento de calor ao reator em vez da taxa de absorção de calor pela biomassa, como acontece na generalidade dos reatores utilizados para pirólise de biomassa.

O carbonizado produzido pode ser separado por ciclones e filtros de vapor quente, do mesmo modo que nos reatores de leito fluidizado. Em resultado da elevada transferência de calor e curto tempo de residência, foram reportados rendimentos em bio-óleo tão elevados como 80 % [10], [23], [24].

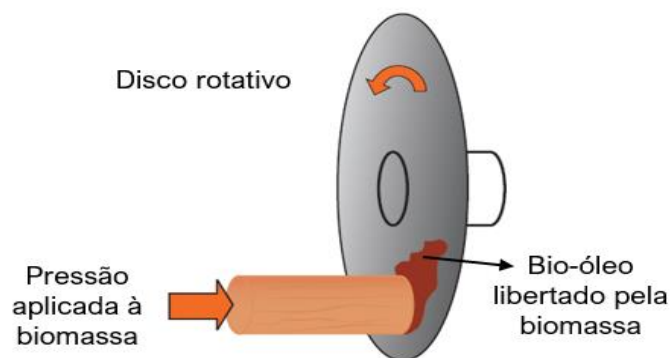


Figura 3.5 – Funcionamento de um reator ablativo [10].

Numa escala piloto, os resultados da pirólise ablativa cumprem os requerimentos de uma pirólise rápida eficiente. O rendimento em bio-óleo, com referido anteriormente, é bastante elevado e compara-se com as tecnologias de leito fluidizado mais bem sucedidas. O processo não utiliza um gás de arraste, de modo que o equipamento de processamento é menor e o sistema de reação mais intenso. Para além disso, a ausência do gás de fluidização aumenta substancialmente a pressão parcial dos vapores condensáveis, levando a uma recolha mais eficiente do produto líquido e um equipamento mais pequeno.

No entanto, a aplicabilidade comercial deste tipo de reatores é mínima, devido principalmente à presença de partes móveis que torna o projeto do reator bastante complexo e dificulta a possibilidade de *scale-up*.

Reator a vácuo

Na Figura 3.6 encontra-se representado um reator a vácuo. Este tipo de reatores contém um número de pratos circulares empilhados. O prato mais acima encontra-se a 200 °C, aproximadamente, enquanto que o de baixo encontra-se a 400 °C. A biomassa alimentada no prato de cima cai, por gravidade, pelos pratos em baixo, sucessivamente, através de raspadores. A biomassa é seca e sofre pirólise à medida que desce, prato a prato, no reator. Não é necessário nenhum gás de transporte neste tipo de reatores. Apenas o carbonizado resta quando a biomassa chega ao último prato na base do reator. Apesar de o tempo de residência dos vapores condensáveis ser bastante curto, as velocidades de aquecimento são relativamente baixas. Como resultado, o rendimento em bio-óleo é relativamente modesto, entre 35 e 50 % em base seca, com uma elevada conversão em *biochar*. [10].

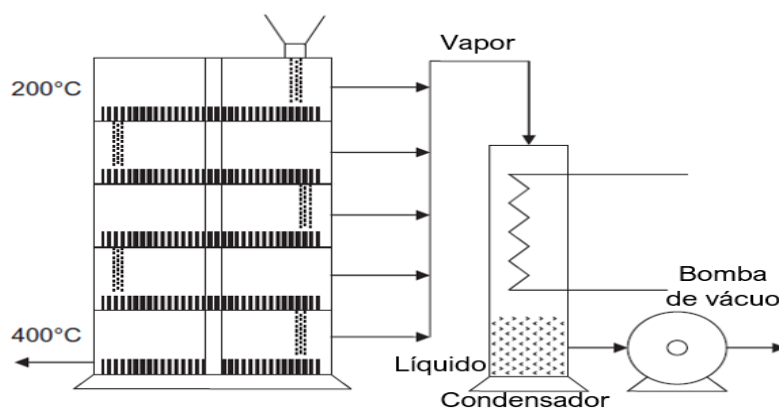


Figura 3.6-Pirólise a vácuo da biomassa [10].

O projeto deste tipo de reator é bastante complexo, principalmente devido ao elevado potencial de ocorrência de *fouling* na bomba de vácuo. Para além da complexidade e do custo elevado do processo de pirólise a vácuo, o problema mais significativo são as limitações em termos de transferência de calor. Roy *et al* (1988) reportou um coeficiente global de transferência de calor de, aproximadamente, $25 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$, o que é pelo menos uma ordem de magnitude mais baixo que os coeficientes encontrados na literatura de reatores de leito fluidizado e de leito arrastado. O calor é transferido principalmente por radiação, uma vez que a convecção torna-se negligenciável a pressões baixas, e a condução é limitada pela ocorrência contínua de mudanças de fase durante a decomposição térmica da biomassa nos diferentes compartimentos (pratos) do reator.

Existem pirolisadores a vácuo incorporados com dispositivos que ajudam na agitação e no transporte das partículas, potenciando a transferência de calor entre as partículas aquecidas pela superfície quente dos pratos e as partículas mais frias posicionadas em zonas mais afastadas dos pratos. Nesta configuração, podem-se atingir coeficientes globais de transferência de calor comparáveis com os reatores que utilizam um gás de arraste, no intervalo entre 70 e $250 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$ [22], [23].

Reator de parafuso

O reator de parafuso tem-se tornado numa tecnologia atraente devido ao seu potencial em relação à redução de custos operacionais associados à produção de bio-óleo. No interior do reator, a biomassa e sólidos quentes são misturados num parafuso sem-fim. O princípio de funcionamento deste reator consiste em permitir a contínua pirólise da biomassa que está em contacto direto com os sólidos quentes, responsáveis pela transferência de calor, sendo estes previamente aquecidos antes de entrar no reator. A

Figura 3.7 mostra um esquema de um reator de parafuso Auger. A alimentação da biomassa ocorre de forma contínua podendo-se atingir temperaturas de pirólise de 700 °C [23].

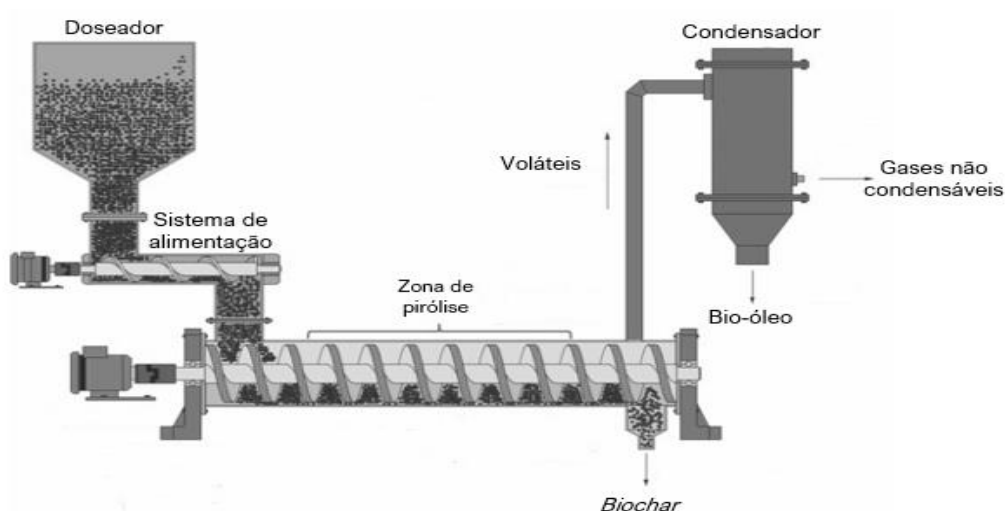


Figura 3.7 – Reator de parafuso Auger para pirólise de biomassa [25].

O capítulo seguinte debruça-se, de forma detalhada, acerca do reator que é objeto de estudo nesta dissertação: o reator de leito fluidizado circulante, sendo comparado com as restantes tecnologias aqui apresentadas.

4 Reator de leito fluidizado circulante

Um leito fluidizado circulante forma-se quando a velocidade superficial do gás numa coluna vertical é aumentada para além da velocidade terminal dos agregados de partículas num leito fluidizado, causando tanto arrastamento de partículas para fora da coluna que a recirculação contínua das mesmas até à base da coluna torna-se essencial para manter a suspensão gás-sólido dentro da coluna principal. O regime de escoamento presente é a fluidização rápida que, conforme será explicado na secção 4.3.1, corresponde a velocidades de gás superiores às correspondentes para os regimes borbulhante e turbulento [26].

Num *riser* de um reator de leito fluidizado circulante, os sólidos são alimentados continuamente na base do reator e carregados em sentido ascendente pelo gás a alta velocidade para manter a quantidade necessária de sólidos no reator. Os sólidos arrastados no topo da coluna são capturados e recirculados através de um sistema de recirculação. A configuração do reator de leito fluidizado circulante proposto está representada na Figura 4.1:

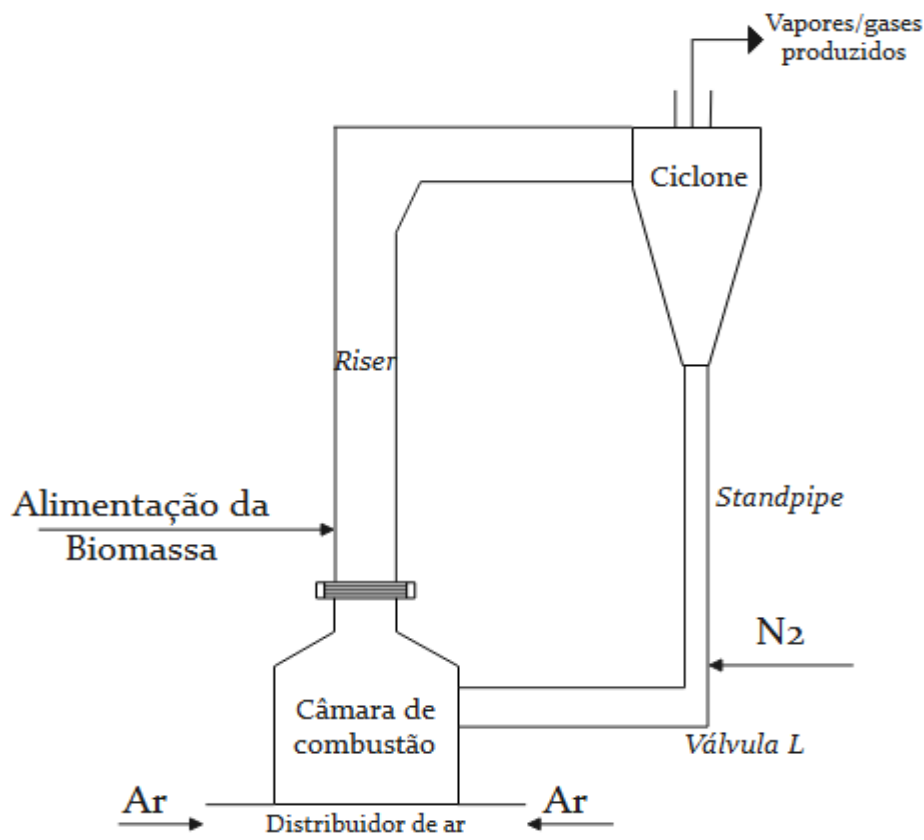


Figura 4.1 - Configuração do reator de leito fluidizado circulante proposto.

De um modo geral, um reator de leito fluidizado circulante consiste num *riser*, sobre o qual ocorre a fluidização rápida e onde decorre a pirólise da biomassa; num separador gás-sólido (o mais comum é o ciclone) para capturar os sólidos arrastados; um sistema de recirculação de sólidos, e uma válvula que realimenta os sólidos na coluna principal.

4.1 Escolha do reator

Uma revisão das diversas tecnologias para a pirólise da biomassa foi feita na secção 3.4, tendo sido indicadas as vantagens e as desvantagens de cada um dos reatores. As principais limitações das tecnologias examinadas incluíam:

- ❖ Transferência de calor para as partículas de biomassa inadequada (reator de leito fixo, reator a vácuo)
- ❖ Tempos de residência extensos dos gases/vapores produzidos (reator de leito fixo, reator de leito borbulhante)
- ❖ Potenciais dificuldades para o *scale-up* (cone rotativo, reator ablativo)
- ❖ Complexidade do projeto (cone rotativo, reator ablativo)
- ❖ Incorporação de partes móveis (cone rotativo, reator ablativo, reator de parafuso)

O candidato ideal a reator deve providenciar uma transferência de calor adequada para as partículas de biomassa, um bom potencial para o *scale-up* e baixos tempos de residência para o gás/vapor produzido.

Dentro dos vários reatores utilizados na indústria, os leitos fluidizados são os mais aplicados, sendo operados em modo borbulhante ou circulante: estes sistemas cumprem os requisitos básicos para a obtenção de elevados rendimentos em bio-óleo, uma transferência de calor rápida, e uma separação rápida dos vapores condensáveis do carbonizado. No entanto, comparado com os reatores convencionais, com velocidades de gás mais baixas como o reator de leito fluidizado borbulhante, os leitos fluidizados circulantes apresentam diversas vantagens [26]:

- ❖ Melhor contacto entre o gás e os sólidos devido à elevada velocidade
- ❖ Distribuição mais uniforme dos sólidos no leito devido a um menor *bypassing* do gás
- ❖ *Backmixing* axial de gás e sólidos reduzido

- ❖ Melhor capacidade produtiva devido à maior conversão em vapores/gases
- ❖ Controlo independente do tempo de residência dos gases e sólidos
- ❖ Taxas de transferência de calor intraparticular e interparticular excelentes
- ❖ Menor segregação de partículas
- ❖ Melhor controlo da circulação de sólidos para potenciar o reaquecimento dos sólidos inertes

Estas vantagens permitem aos leitos fluidizados circulantes permitem otimizar o tempo de residência do bio-óleo com velocidades de gás superiores, e uma separação das duas fases mais eficiente, mas ao mesmo tempo fornecer uma recirculação de sólidos de eficaz, potenciando as qualidades de transferência de calor do leito e permitindo aquecimentos bastante rápidos.

A Figura 4.2, que relaciona o nível de desenvolvimento da tecnologia com a sua atratividade no mercado, mostra que os leitos fluidizados circulantes apresentam o maior potencial a nível comercial:

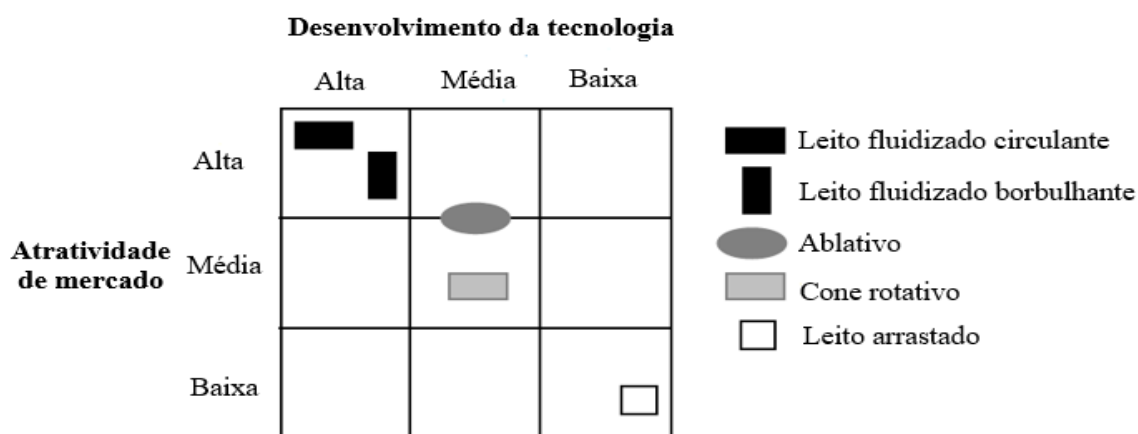


Figura 4.2 – Comparação entre várias tecnologias de pirólise [27].

Tendo isto em conta, ainda há muito que melhorar no desenvolvimento destas tecnologias para a pirólise da biomassa, condicionado principalmente pelo conhecimento da hidrodinâmica dos reatores e da cinética da pirólise da biomassa.

O reator dimensionado neste trabalho incorpora ainda, uma câmara de combustão que possibilita a utilização do conteúdo energético do carbonizado produzido no próprio processo, aproximando-o da autossuficiência energética.

Deste modo, o reator de leito fluidizado circulante, introduzido neste capítulo, foi selecionado como uma das configurações mais apropriadas para a pirólise rápida da biomassa.

4.2 Classificação de Geldart para partículas sólidas

Para ajudar na compreensão do subcapítulo seguinte, referente aos regimes hidrodinâmicos existentes para fluidização, apresenta-se nesta secção uma breve informação sobre a classificação de Geldart para partículas sólidas.

Em 1973, Geldart classificou as partículas sólidas em quatro grupos de acordo com as suas propriedades de fluidização à temperatura ambiente. A classificação de Geldart para partículas sólidas é agora extensivamente usada em vários setores que usam partículas sólidas. Inicialmente, Geldart propôs apenas dois grupos de partículas a que denominou grupo A e B, mas mais tarde acrescentou os grupos C e D. Esta classificação encontra-se representada na Figura 4.3. De seguida, apresenta-se as principais características de cada grupo de partículas:

- **Grupo C** – As partículas do grupo C são dominadas por forças coesivas interparticulares, e por isso elas não fluidizam facilmente, e tendem a formar fissuras por onde o gás flui. Um exemplo de partículas do grupo C é a farinha ou o cimento [26].
- **Grupo A** – Nas partículas do grupo A, as forças interparticulares tomam um papel importante, mas não dominante. Quando o caudal de gás a atravessar o leito for suficiente, este fluidiza, inicialmente, sem a formação de bolhas. Eventualmente, atinge-se a velocidade mínima do regime borbulhante, U_{mb} . As partículas deste grupo são ideais para fluidizar [26].
- **Grupo B** – Neste grupo de partículas, as forças entre as partículas são negligenciáveis. Ao contrário do grupo A, a formação de bolhas ocorre imediatamente, uma vez atingida a velocidade mínima de fluidização. As areias da praia são um bom exemplo de partículas deste grupo [26].
- **Grupo D** – Partículas grandes e densas que são difíceis de fluidizar, com grande “explosão” de bolhas e formação de canais preferenciais. Um exemplo de partículas deste grupo são os grãos de café [23].



Num reator de leito fluidizado circulante, os sólidos quentes circulam em circuito fechado transportando o calor da zona da combustão até ao *riser*, permitindo a pirólise da biomassa. Ao longo de todo o percurso, os sólidos atravessam diversos regimes hidrodinâmicos diferentes em diversas secções do reator. Para um dimensionamento eficaz e uma operação confiável num reator de leito fluidizado circulante, é essencial uma boa compreensão da hidrodinâmica do reator. Esta secção debruça-se sobre os vários regimes de fluidização, com ênfase na fluidização rápida.

Os leitos fluidizados gás-sólido podem ser operados em diferentes regimes de escoamento hidrodinâmicos desde leito fixo, regime borbulhante, regime de *slugging*, regime turbulento, fluidização rápida e transporte pneumático, tal como é indicado na Figura 4.4. Nem todos esses regimes podem ser observados em todos os sistemas porque alguns regimes também dependem do tamanho do equipamento utilizado. O regime de fluidização rápida será explicado com maior detalhe pois corresponde ao regime o qual permite a circulação de sólidos por um circuito externo ao *riser*, tal como acontece nos leitos fluidizados circulantes.

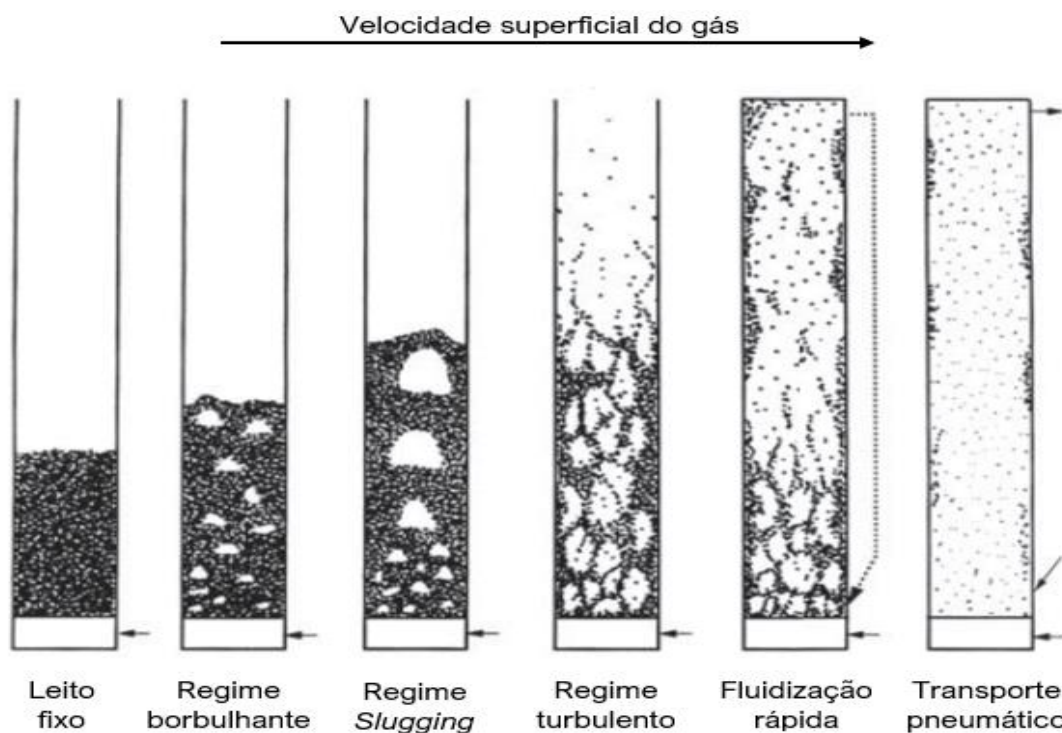


Figura 4.4 – Regimes de escoamento para leitos fluidizados gás-sólido (adaptado de [26]).

Leito fixo

Quando um fluido atravessa, em movimento ascendente, um leito de partículas sólidas finas num baixo caudal, o fluido passa através dos espaços vazios que existem entre as partículas estacionárias. Está-se perante um leito fixo. Com um aumento consecutivo no caudal do gás, o leito expande permitindo um maior espaço entre as partículas que se tornam mais livres de se moverem.

A fluidização ocorre quando a velocidade superficial do gás atinge a velocidade mínima de fluidização (u_{mf}), onde as partículas no leito encontram-se completamente suspensas no fluido. Esta velocidade é importante para determinar o caudal mínimo de fluido requerido para se atingir a fluidização numa dada coluna, e aparece também em diversas relações para prever outras propriedades dos leitos fluidizados [26].

Experimentalmente, a velocidade mínima de fluidização pode ser determinada através de uma coluna com dimensões adequadas e equipado com vários pontos de medição da pressão. Inicialmente, provoca-se a fluidização do leito até este estabilizar durante algum tempo, e depois reduz-se, aos incrementos, o caudal de gás, anotando-se a queda de pressão em cada incremento. Quando as partículas ficarem estáticas, o leito já não está fluidizado. Volta-se a aumentar, desta vez aos incrementos, o caudal de gás, anotando-se da mesma forma, a queda de pressão. Desta forma, pode-se construir um

gráfico similar ao apresentado na Figura 4.5, que relaciona a queda de pressão com a velocidade superficial do gás. Como indicado na figura, a velocidade mínima de fluidização pode ser determinada pela interseção de duas retas extrapoladas [26].

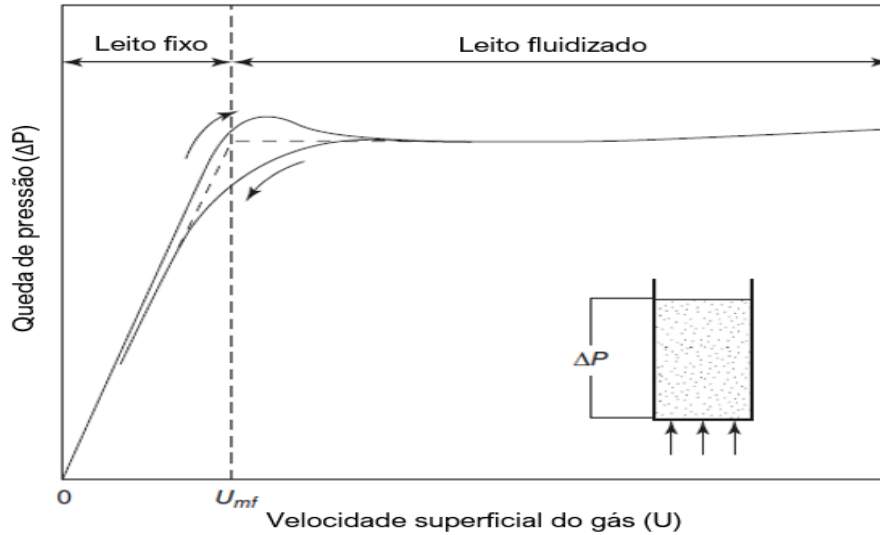


Figura 4.5- Identificação gráfica da velocidade mínima de fluidização, U_{mf} , baseada na interseção de duas linhas (adaptado de [26]).

Existem diversas correlações empíricas e semi-empíricas na literatura para prever a velocidade mínima de fluidização. As melhores correlações baseiam-se no facto de que na fluidização, a queda de pressão ao longo de um leito de partículas é igual ao peso aparente das partículas por unidade de área do leito [28]:

$$\text{Queda de pressão} = \frac{\text{Peso das partículas} - \text{Força de impulsão}}{\text{Área da secção reta do leito}} \quad (4.1)$$

Para um leito de partículas de massa volúmica ρ_p , fluidizado por um fluido de massa volúmica ρ_f , para formar um leito de altura H , porosidade ε_b , e área da secção reta transversal A :

$$\Delta p = \frac{HA(1 - \varepsilon_b)(\rho_p - \rho_f) \cdot g}{A} = H(1 - \varepsilon_b)(\rho_p - \rho_f) \cdot g \quad (4.2)$$

Esta equação caracteriza a reta horizontal representada na Figura 4.5. Por outro lado, a reta de declive positivo característica dos leitos fixos pode ser determinada pela equação de Ergun:

$$\frac{\Delta p}{H} = 150 \frac{(1 - \varepsilon_b)^2}{\varepsilon_b^3} \frac{\mu_g U}{(\phi_s d_p)^2} + 1,75 \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b^3} \frac{\rho_f U^2}{\phi_s d_p} \quad (4.3)$$

Segundo a Figura 4.5, graficamente ambas as equações interseccionam-se no ponto da velocidade mínima de fluidização, u_{mf} . Igualando a equação (4.2) com a equação (4.3), obtém-se:

$$\frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3 \Phi_S} Re_{p,mf}^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \Phi_S^2} Re_{p,mf} = Ar \quad (4.4)$$

Em que Ar é o número de Arquimedes, adimensional, dado por:

$$Ar = \frac{\rho_f g (\rho_p - \rho_f) d_p^3}{\mu^2} \quad (4.5)$$

Regime borbulhante

O regime borbulhante tem início aquando da formação da primeira bolha no leito, à medida que o fluxo de gás é aumentado lentamente. Para partículas do Grupo A de Geldart, devido às forças interparticulares, não há formação de bolhas até que a velocidade superficial do gás ultrapasse significativamente a velocidade mínima de fluidização. Até a ocorrência da primeira bolha está-se perante o regime de fluidização homogénea.

A velocidade mínima do regime borbulhante, u_{mb} , pode ser determinada experimentalmente por observação visual, ou através da medição da flutuação da pressão ou da porosidade do leito, pois a flutuação destes dois parâmetros apenas se torna significativa com o aparecimento de bolhas [26].

Para partículas secas e arredondadas, com cargas eletrostáticas desprezáveis, a velocidade mínima do regime borbulhante pode ser estimada através da correlação de Abrahamsen e Geldart [26]:

$$\frac{u_{mb}}{u_{mf}} = \frac{2300 \rho_g^{0,126} \mu_g^{0,523} \exp(0,716 F_{45})}{d_p^{0,8} g^{0,923} (\rho_p - \rho_g)^{0,934}} \quad (4.6)$$

Onde F_{45} é a fração mássica de sólidos com diâmetro inferior a 45 μm . A existência de um atraso na formação de bolhas nas partículas Geldart A significa que $u_{mb} \neq u_{mf}$, no entanto a formação de bolhas acontece no início da fluidização para as partículas Geldart B e D, onde $u_{mb}/u_{mf} = 1$. No entanto as condições de operação, nomeadamente a altas pressões e temperaturas, podem fazer com que partículas Geldart B apresentem uma

zona de fluidização homogénea, sem formação de bolhas, tendo assim um comportamento Geldart A [26].

Regime de *slugging*

À medida que a velocidade superficial do gás continua a aumentar, as bolhas formadas coalescem e originam bolhas de maiores dimensões. Quando o tamanho das bolas torna-se superior a aproximadamente um terço do diâmetro do equipamento, está-se perante um *slug* de gás [28].

Existem três condições necessárias para se verificar a formação de *slugs*, segundo Ioannis Boukis (1997) [29]:

1. A velocidade linear do gás fluidizante é superior à velocidade mínima de *slugging*, u_{ms}
2. A razão entre a altura e o diâmetro/largura do leito é suficientemente elevada
3. O tamanho de bolha máximo estável, $d_{b,max}$, é superior a 0,6 vezes o diâmetro da coluna

Regime turbulento

A fluidização turbulenta ocorre quando a coalescência das bolhas é dinamicamente equilibrada com a rutura das mesmas. A partir deste ponto, o aumento da velocidade superficial do gás aumenta a ocorrência da rutura das bolhas. A transição do regime borbulhante para o turbulento ocorre quando o desvio padrão das flutuações de pressão atinge o valor máximo para um aumento da velocidade do gás, tal como se encontra descrito na Figura 4.6 [26].

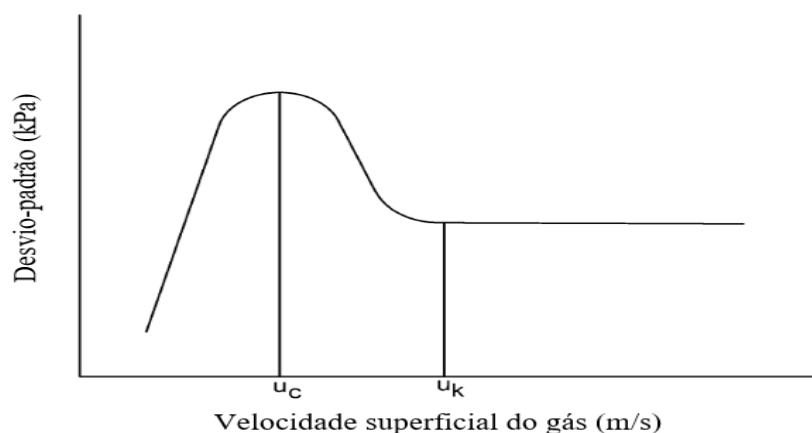


Figura 4.6 – Efeito do aumento da velocidade superficial do gás no desvio padrão da pressão a diferentes alturas no leito (o valor máximo corresponde à velocidade de transição para o regime turbulento) (adaptado de [30]).

A velocidade de transição para regime turbulento, U_c , pode ser prevista assumindo a existência de um máximo para o tamanho estável das bolhas de gás no leito.

Diversas correlações empíricas têm sido desenvolvidas para estimar a U_c , sendo que a maior parte são baseadas nas flutuações de pressão. Bi e Grace [31] recomendam duas equações:

$$Re_c = \frac{\rho_g U_c d_p}{\mu_g} = 0,565 Ar^{0,461} \quad (4.7)$$

$$\frac{U_c}{\sqrt{g d_p}} = \left(\frac{0,211}{D^{0,27}} + \frac{0,00242}{D^{1,27}} \right) \left(\frac{\mu_{g20}}{\mu_g} \right)^{0,2} \left[\left(\frac{\rho_{g20}}{\rho_g} \right) \left(\frac{\rho_p - \rho_g}{\rho_g} \right) \left(\frac{D}{d_p} \right) \right]^{0,27} \quad (4.8)$$

Na Figura 4.6 encontra-se representada uma segunda possível velocidade, U_k , utilizada para marcar a transição do regime borbulhante para o regime turbulento. Esta velocidade indica que as flutuações de pressão se estabilizaram num valor constante, o que significa que a coalescência e a rutura das bolhas também se estabilizaram [32].

Num leito em regime de fluidização turbulenta, o arrastamento dos sólidos aumenta exponencialmente com o aumento da velocidade superficial do gás. A não ser que as partículas arrastadas para fora do leito sejam eficientemente capturadas e reencaminhadas para a base do leito, este pode perder todas as suas partículas, tornando-se inviável manter-se o estado estacionário. Desta forma, a transição do regime turbulento para regimes com velocidades de gás superiores está relacionado com o arrastamento dos sólidos [33].

“Dense suspension upflow”

O regime de “*dense suspension upflow*” assinalado por Grace *et al.* (2020) [26], situa-se entre o regime turbulento e o regime de fluidização rápida. O conhecimento acerca deste regime é ainda bastante escasso, com poucos artigos científicos publicados [35]. Neste regime, as partículas sólidas sobem por toda a secção reta do reator, sem qualquer zona diluída (com poucos sólidos) na parte superior do reator [26], ao contrário do que acontece na fluidização rápida. Comparado com a fluidização rápida, este regime opera com fluxos mássicos de sólidos e concentrações de sólidos superiores, e não apresenta os mesmos aglomerados de partículas em movimento descendente, mesmo junto às paredes internas do reator. As partículas ascendem por toda a secção reta do reator diminuindo a dispersão axial do gás e também a segregação e aglomeração das partículas [26].

Fluidização rápida

Um leito em regime de fluidização rápida pode ser definido como uma suspensão gás-sólido a alta velocidade, onde as partículas arrastadas pelo gás fluidizante, acima da velocidade terminal de sedimentação das partículas, u_t , são capturadas e reencaminhadas para a base do leito [30].

A estas velocidades de gás, o arrastamento de sólidos torna-se bastante significativo, e a recirculação dos mesmos torna-se imperativo, ou em breve o leito ficará sem sólidos. Antes de considerar estas condições, é necessário saber estimar a velocidade terminal das partículas no fluido.

Quando uma partícula de tamanho d_p cai num fluido, a sua velocidade terminal de sedimentação pode ser estimada, pela mecânica de fluidos, pela expressão:

$$u_t = \left[\frac{4d_p(\rho_s - \rho_g)g}{3\rho_g C_D} \right]^{1/2} \quad (4.9)$$

Em que C_D corresponde ao coeficiente de arraste.

Para a determinação da velocidade terminal das partículas, introduzem-se dois parâmetros adimensionais: o diâmetro da partícula adimensional d_p^* , e a velocidade terminal das partículas adimensional, u_t^* :

$$d_p^* = d_p \left[\frac{\rho_g g (\rho_p - \rho_g)}{\mu_g^2} \right]^{1/3} = Ar^{1/3} \quad (4.10)$$

$$u_t^* = u_t \left[\frac{\rho_g^2}{\mu_g (\rho_p - \rho_g) g} \right]^{1/3} \quad (4.11)$$

Haider e Levenspiel apresentam a seguinte aproximação útil para a estimação direta da velocidade terminal das partículas, u_t [34]:

$$u_t^* = \left[\frac{18}{(d_p^*)^2} + \frac{2,335 - 1,744\phi_s}{(d_p^*)^{0,5}} \right]^{-1} \quad 0,5 < \phi_s < 1 \quad (4.12)$$

Em que ϕ_s representa a esfericidade das partículas sólidas.

No regime de fluidização rápida não existe uma superfície distinguível no topo do leito. Conforme indicado na Figura 4.7, ocorre a formação de alguns aglomerados de partículas que descem, por gravidade, maioritariamente perto das paredes internas do reator, enquanto que os gases e as partículas suspensas ascendem pela parte central do reator [26].

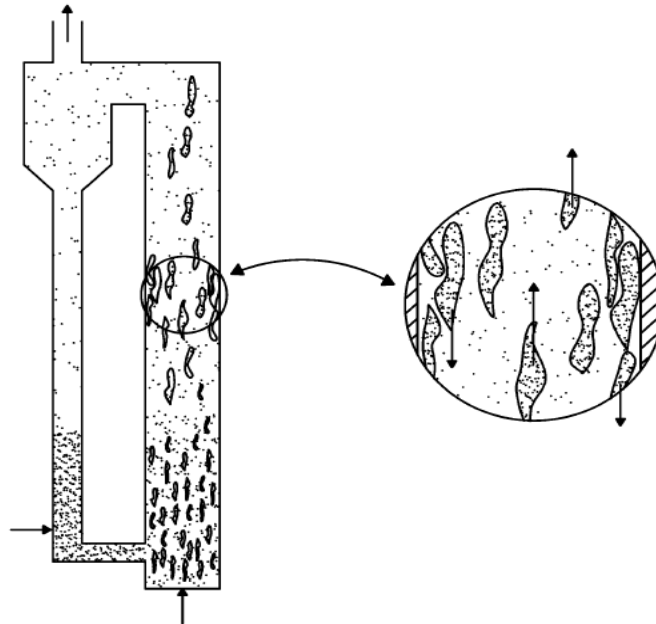


Figura 4.7 – Um leito em fluidização rápida com vários aglomerados de sólidos em movimentos ascendentes e descendentes [30].

Segundo Grace *et al.* (2020) [26], um leito encontra-se em regime de fluidização rápida se as seguintes condições se verificarem:

$$\begin{aligned} \bar{u}_r &> U_{se} \\ G_{s,d} &< G_S < G_S^* \end{aligned} \quad (4.13)$$

Em que:

- ❖ $\bar{u}_r$ – Velocidade superficial média dos gases no *riser* [m/s]
- ❖ U_{se} – Velocidade crítica [m/s]
- ❖ $G_{s,d}$ – Fluxo mássico de sólidos para o regime de “dense suspension upflow” $\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$
- ❖ G_S^* - Capacidade de arrastamento de saturação do gás fluidizante $\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$

A velocidade crítica, U_{se} , foi demarcada por Grace *et al.* [33] como sendo a velocidade de transição do regime turbulento para o regime de fluidização rápida, em que o arrastamento de sólidos se torna tão significativo que é imperativo a sua recirculação para a base do leito.

O parâmetro $G_{s,d}$, marca a transição entre o regime de “*dense suspension upflow*” e o regime de fluidização rápida.

A capacidade de arrastamento de saturação, G_s^* , do gás fluidizante é uma característica única dos leitos em transporte pneumático de partículas sólidas. Define o fluxo mássico máximo de sólidos que um gás em ascensão consegue carregar, sem que a entrada dos sólidos na coluna seja “bloqueada” por uma camada mais densa de partículas.

Transporte pneumático

Se uma alimentação baixa de sólidos for fluidizada, numa coluna vertical, por um gás uma velocidade suficientemente alta, as partículas irão dispersar-se uniformemente na corrente gasosa. Cada partícula irá ser transportada de forma isolada. Está-se perante o regime de transporte pneumático. A velocidade relativa entre o gás e os sólidos promove a formação de um pequeno espaço vazio atrás de cada partícula.

Se o caudal de sólidos alimentados aumentar, eventualmente atinge-se um ponto em que uma partícula irá interagir ou entrar no espaço vazio deixado por outra partícula, formando agregados. Contudo, estes agregados não são permanentes. Eles são continuamente desintegrados pela corrente de gás, podendo voltar a formar novamente um agregado de partículas. Aqui, retorna-se ao regime de fluidização rápida.

Uma descrição qualitativa da diferença entre o transporte pneumático e a fluidização rápida encontra-se representada na Figura 4.8:

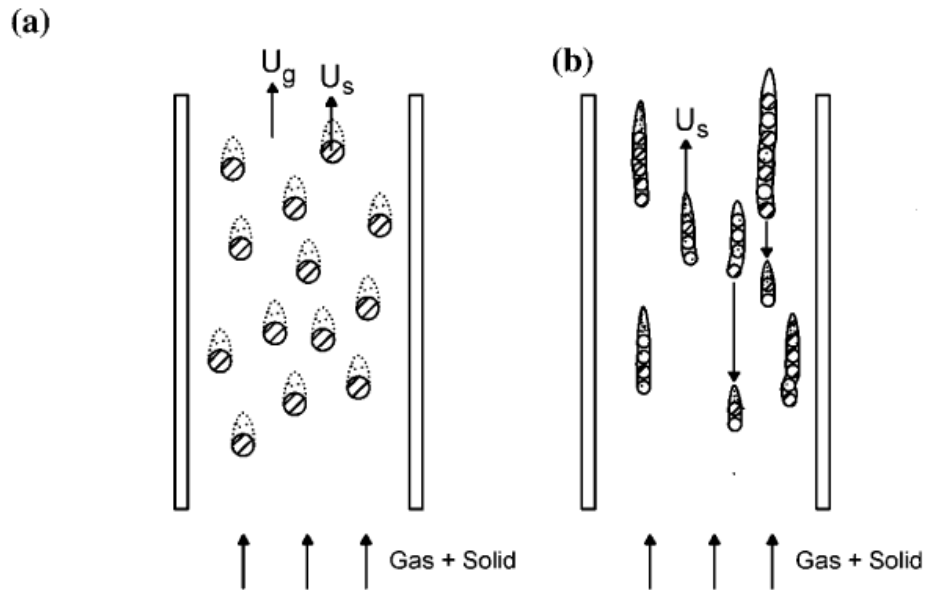


Figura 4.8 – Características do transporte pneumático, (a), e da fluidização rápida, (b) (adaptado de [30]).

Para uma coluna funcionar em regime de fluidização rápida, a velocidade do gás e o caudal de recirculação de sólidos terão de ser manipulados para se situarem num estágio intermédio entre o regime turbulento e o transporte pneumático.

5 Dimensionamento do reator

Na secção 3.4 foram discutidas as diversas tecnologias que atualmente existem para a pirólise da biomassa, com a finalidade de maximizar a produção de bio-óleo, tendo sido criticamente avaliados. O reator de leito fluidizado circulante foi selecionado como a melhor opção dos demais reatores apresentados. Este reator apresenta uma configuração que permite superar grande parte dos problemas levantados pelos processos de pirólise rápida da biomassa ao incorporar uma recirculação dos sólidos arrastados, melhorando as propriedades do leito.

5.1 Balanço de massa

Os resultados experimentais obtidos por Park *et al* (2019) para a pirólise de serrim, num reator de leito fluidizado circulante, encontraram um máximo de rendimento em bio-óleo para a temperatura de 500 °C. Como tal, com a finalidade de maximizar o rendimento em bio-óleo, o dimensionamento será feito para essa temperatura de pirólise e os resultados apresentados relativos aos rendimentos das diferentes fases, e das composições das mesmas, são para essa temperatura de pirólise.

Na Figura 5.1 encontra-se representado o balanço global de massa realizado ao reator. De acordo com os resultados experimentais de Park *et al* (2019), reator será alimentado de 4 kg/h de biomassa, valor enquadrado para reatores de pequena escala de acordo com a revisão bibliográfica realizada. A 500°C a biomassa apresenta um rendimento mássico de 25% em gases não-condensáveis, 60% em bio-óleo e 15% em carbonizado [1].

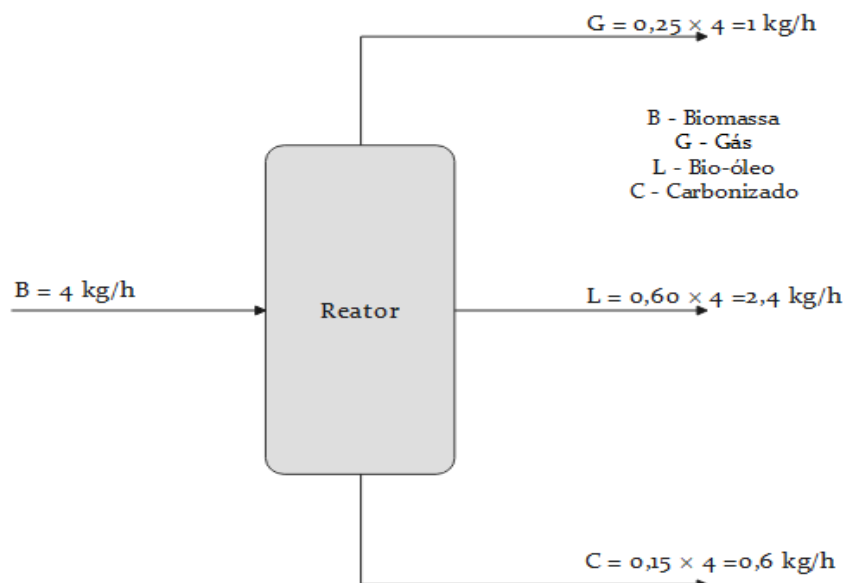


Figura 5.1 – Balanço de massa geral.

A Tabela 5.1 apresenta os valores obtidos para as análises próxima e última do serrim:

Tabela 5.1 - Análise próxima e última da amostra de serrim, realizada por Park et Al [1].

	Componentes	Percentagem mássica (%)
Análise última em base seca e sem cinzas (daf)	C	43,2
	H	7,9
	O	47,9
	N	1,0
Análise próxima em base total (ar)	Voláteis	70,0
	Cinzas	5,9
	Humidade	9,6
	Carbono fixo	14,5

A Tabela 5.2 indica a percentagem mássica elementar do bio-óleo crude produzido:

Tabela 5.2 – Percentagem mássica elementar do bio-óleo crude [1].

Componentes	Percentagem mássica (%)
C	37,6
H	9,5
O	52,2
N	0,7

A Tabela 5.3 indica a composição volumétrica dos gases não condensáveis obtidos:

Tabela 5.3 – Composição volumétrica dos gases não-condensáveis obtidos [1].

Componentes	Percentagem volumétrica (%)
CO ₂	52,0
CO	31,0
H ₂	8,0
CH ₄	7,0
C ₂ H ₄	2,0

Sabendo as composições das correntes da biomassa, do bio-óleo, e dos gases produzidos, determinou-se a composição do carbonizado através do balanço de massa ao reator, apresentado no Anexo A. A Tabela 5.4 apresenta a composição elementar obtida para o carbonizado:

Tabela 5.4 - Composição elementar obtida para o carbonizado [1].

Componentes	Percentagem mássica (%)	kmol / kg de carbonizado
C	36,6	0,031
H	11,0	0,11
O	10,2	0,0063
N	2,80	0,0020
Cinzas	39,3	-

5.2 Balanços de energia

Uma vez finalizados os balanços de massa, o próximo passo para o dimensionamento do reator será acertar os balanços de energia para os principais constituintes do reator: o *riser* e a câmara de combustão.

Com a implementação da câmara de combustão pretende-se atingir a autossuficiência energética do reator, ao aproveitar a energia contida no carbonizado produzido. O calor libertado pela combustão do carbonizado será transferido para o *riser* através do próprio gás fluidizante, mas principalmente, através de sólidos inertes, que circulam continuamente por entre os vários componentes principais do reator.

A capacidade do reator de realizar a pirólise da biomassa depende largamente da transferência de calor. O caudal de recirculação de sólidos inertes, $\dot{m}_s$, será o parâmetro a ser determinado pelos balanços de energia. Este irá assegurar que haja uma ótima transferência de calor, e que a energia alimentada ao *riser* é suficiente para executar a pirólise.

Para determinar $\dot{m}_s$ irão se realizar três balanços de energia: um balanço de energia ao *riser*, um para a câmara de combustão, e um global que resulta da combinação dos dois primeiros.

Balanço de energia global

A aplicação da 1ª Lei da Termodinâmica para sistemas abertos com reação química, em estado estacionário e com energias cinética e potencial desprezáveis, realiza-se da seguinte forma:

$$\dot{Q} + \dot{W} + \sum_{\text{Entradas}} n_i h_i - \left(\sum_{\text{Saídas}} n_i h_i + \Delta H_{298}^0 \right) = 0 \quad (5.1)$$

Onde:

- ❖ $\dot{Q}$ – Trocas de calor entre o sistema e a vizinhança [kJ/h]
- ❖ $\dot{W}$ – Trabalho fornecido ou realizado pelo sistema [kJ/h]
- ($\dot{W} = 0$)
- ❖ n_i – Caudal molar do componente i [kmol/h]
- ❖ h_i – Entalpia específica da corrente i [kJ/kmol]

O balanço de energia global, derivado através da fronteira que engloba todos os componentes do reator, encontra-se representado na Figura 5.2:

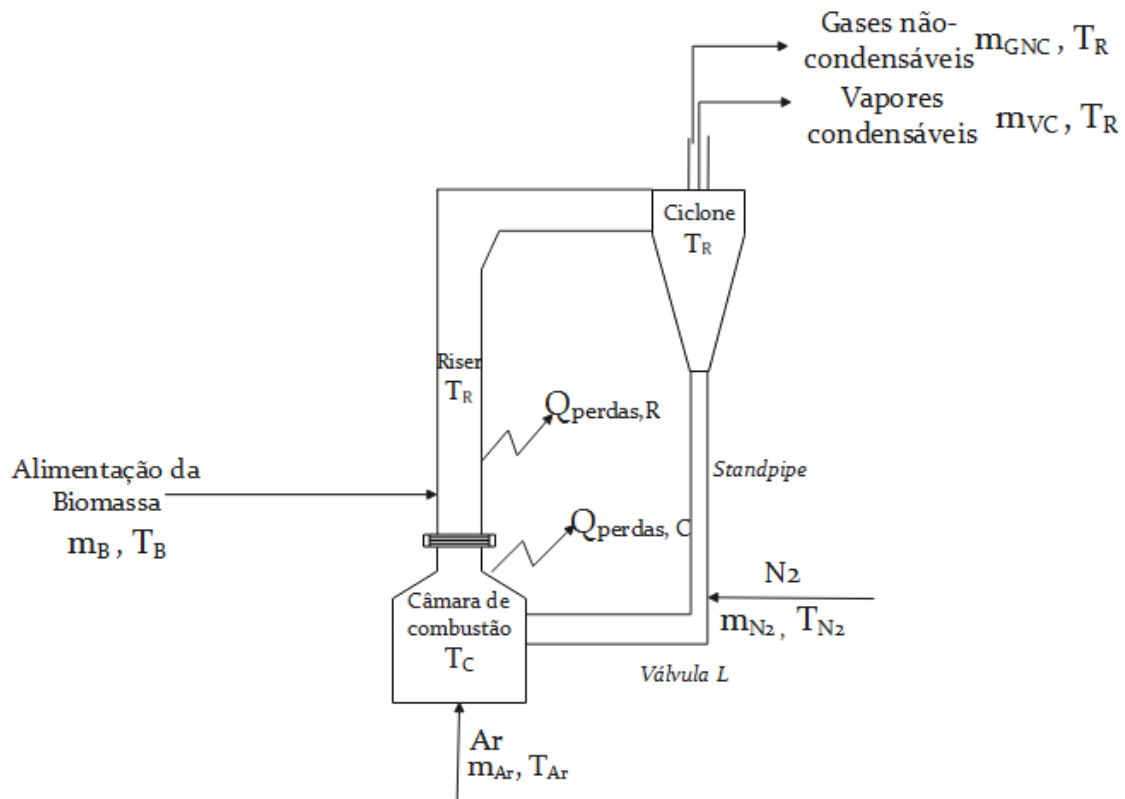


Figura 5.2 - Balanço geral de massa e de energia.

Em que:

- ❖ $\dot{m}_i$ – Caudal mássico da corrente i [kg/h]
- ❖ $\dot{Q}_{\text{perdas,R}}$ – Perdas de calor no *riser* [kJ/h]
- ❖ $\dot{Q}_{\text{perdas,C}}$ – Perdas de calor na câmara de combustão [kJ/h]
- ❖ T_i – Temperatura da corrente i [K]

Para a realização dos balanços de energia seguintes, foram assumidas as seguintes temperaturas:

- ❖ Temperatura de entrada do ar na câmara de combustão $T_{\text{Ar}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$
- ❖ Temperatura na câmara de combustão $T_{\text{C}} = 725\text{ }^{\circ}\text{C}$
- ❖ Temperatura no *riser* $T_{\text{R}} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$
- ❖ Temperatura de referência $T_0 = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$
- ❖ Temperatura do N2 alimentado $T_{\text{N}_2} = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Assumindo que o carbonizado é estequiometricamente queimado pelo ar fluidizante, o balanço de energia geral, de acordo com a Figura 5.2, pode ser escrito da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{\text{Perdas}} + H_{\text{Ar}, T_{\text{Ar}}} + H_{\text{B}, T_{\text{B}}} + H_{\text{N}_2, T_{\text{N}_2}} \\ - (H_{\text{GNC}, T_{\text{R}}} + H_{\text{VC}, T_{\text{R}}} + \Delta H_{\text{Pir}} + \Delta H_{\text{Comb}}) = 0 \end{aligned} \quad (5.2)$$

Cada termo da equação (5.2) pode ser explicitado da seguinte forma:

$$H_{\text{Ar}, T_{\text{Ar}}} = \dot{m}_{\text{Ar}} \times \int_{T_0}^{T_{\text{Ar}}} c_{p, \text{Ar}}(T) dT$$

$$H_{\text{B}, T_{\text{B}}} = \dot{m}_{\text{B}} \times c_{p, \text{B}} \times (T_{\text{B}} - T_0)$$

$$H_{\text{N}_2, T_{\text{N}_2}} = \dot{m}_{\text{N}_2} \times \int_{T_0}^{T_{\text{N}_2}} c_{p, \text{N}_2}(T) dT$$

$$H_{\text{GNC}, T_{\text{R}}} = \sum \dot{m}_{i, \text{GNC}} \int_{T_0}^{T_{\text{S}}} c_{p, i}(T) dT$$

$$H_{\text{VC}, T_{\text{R}}} = \sum \dot{m}_{i, \text{VC}} \int_{T_0}^{T_{\text{S}}} c_{p, i}(T) dT$$

$$\dot{Q}_{\text{Perdas}} = \dot{Q}_{\text{perdas}, \text{R}} + \dot{Q}_{\text{perdas}, \text{C}}$$

Em que:

- ❖ $\dot{m}_i$ – Caudal mássico da corrente i [kg/h]
- ❖ $\dot{Q}_{\text{perdas}, \text{R}}$ – Perdas de calor no *riser* ($\dot{Q}_{\text{perdas}, \text{R}} < 0$) [kJ/h]
- ❖ $\dot{Q}_{\text{perdas}, \text{C}}$ – Perdas de calor na câmara de combustão
($\dot{Q}_{\text{perdas}, \text{C}} < 0$) [kJ/h]
- ❖ $\dot{m}_{i, j}$ – Caudal mássico do componente i na corrente j [-]
- ❖ $c_{p, i}(T)$ – Calor específico do componente i, em função
da temperatura $\left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \right]$
- ❖ ΔH_{Pir} – calor necessário para converter a biomassa
nas suas diferentes fases ($\Delta H_{\text{Pir}} > 0$ – reação endotérmica) [kJ/h]

❖ ΔH_{Comb} – Calor libertado pela combustão do
carbonizado, em condições de referência (1 atm e 25 °C) [kJ/h]
($\Delta H_{\text{Comb}} < 0$ – reação exotérmica)

Na realização do balanço de energia global foi considerado que a combustão do carbonizado é completa, ou seja, que todo o carbono é convertido em CO_2 na câmara.

Balanço de energia à câmara de combustão

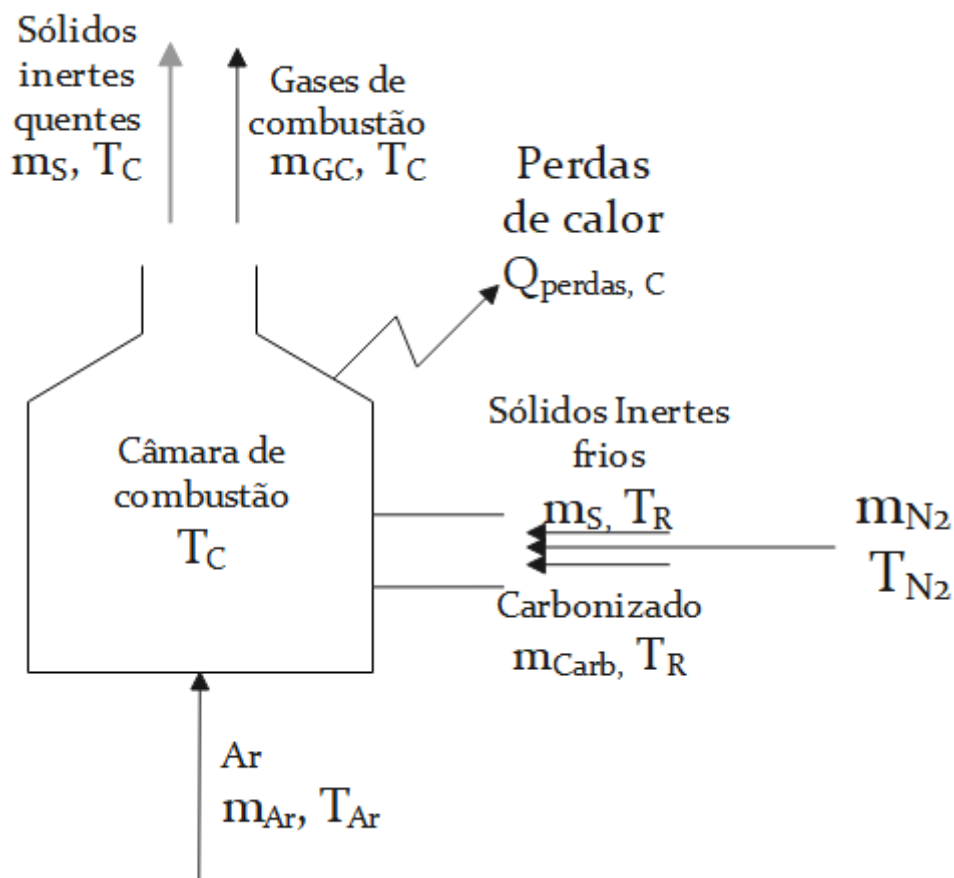


Figura 5.3 – Representação esquemática da câmara de combustão.

O balanço de energia para a câmara de combustão do carbonizado pode ser descrito da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{\text{perdas,C}} + H_{\text{Ar},T_{\text{Ar}}} + H_{\text{N}_2,T_{\text{N}_2}} + H_{\text{Carb},T_{\text{R}}} + H_{\text{S},T_{\text{R}}} \\ - (H_{\text{GC},T_{\text{C}}} + H_{\text{S},T_{\text{C}}} + \Delta H_{\text{Comb}}) = 0 \end{aligned} \quad (5.3)$$

$$\Delta H_{Comb} = \sum_{Produtos} y_{i,j} \times MM_i \times h_{f,i}^o - \sum_{Reagentes} y_{i,j} \times MM_i \times h_{f,i}^o \quad (5.4)$$

Em que:

- ❖ $h_{f,i}^o$ – Entalpia de formação do componente i [kJ/kmol]
- ❖ MM_i – Massa molar do componente i [kg/kmol]

Na realização do balanço de energia à câmara de combustão, considerou-se que apenas saía CO_2 e N_2 , ou seja, que a combustão é completa (sem a formação de CO) e estequiométrica (sem excesso de O_2).

Balanço de energia ao riser

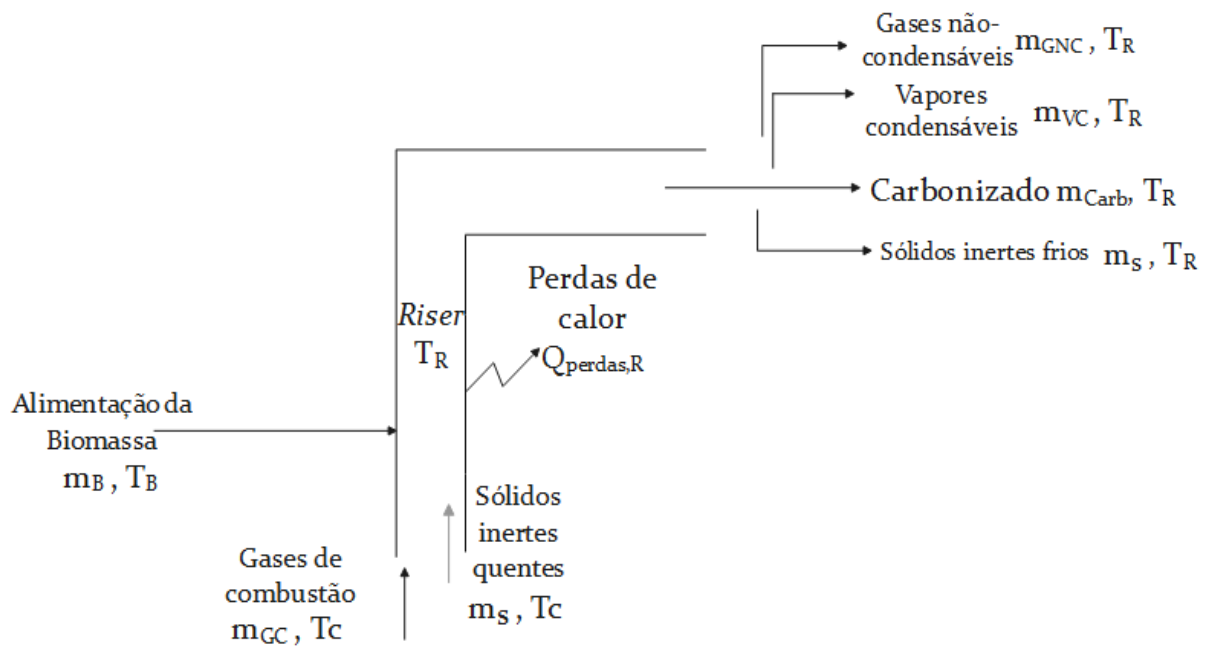


Figura 5.4 – Representação esquemática do riser.

De forma semelhante, pode-se escrever o balanço de energia ao *riser* da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \dot{Q}_{perdas,R} + H_{GC,T_C} + H_{B,T_B} + H_{S,T_C} \\ - (H_{Carb,T_R} + H_{VC,T_R} + H_{GNC,T_R} + H_{S,T_R} + \Delta H_{Pir}) = 0 \end{aligned} \quad (5.5)$$

Em que:

$$H_{GC,T_C} = \sum \dot{m}_{i,GC} \int_{T_0}^{T_C} c_{p,i}(T) dT$$

$$H_{B,T_B} = \dot{m}_B \times c_{p,B} \times (T_B - T_0)$$

$$H_{S,T_C} = \dot{m}_S \times c_{p,S} \times (T_C - T_0)$$

$$H_{Carb,T_R} = \dot{m}_{Carb} \times c_{p,Carb} \times (T_R - T_0)$$

$$H_{VC,T_R} = \sum \dot{m}_{i,VC} \int_{T_0}^{T_R} c_{p,i}(T) dT$$

$$H_{GNC,T_R} = \sum \dot{m}_{i,GNC} \int_{T_0}^{T_R} c_{p,i}(T) dT$$

$$H_{S,T_R} = \dot{m}_S \times c_{p,S} \times (T_R - T_0)$$

As perdas de calor assumem-se como sendo uma fração da energia (10 % segundo Maniatis [36]) da energia total que entra no *riser*, ou seja:

$$\dot{Q}_{perdas,R} = 0,1 \times [H_{GC,T_C} + H_{B,T_B} + H_{S,T_C}] \quad (5.6)$$

A determinação da composição da corrente dos vapores condensáveis (VC) condensáveis e dos gases não condensáveis (GNC) é apresentada no anexo B.

De seguida, de forma a calcular a quantidade de energia térmica necessária para a transformação da biomassa alimentada nos seus produtos de pirólise, seria necessária uma análise detalhada da decomposição térmica da biomassa em estudo. Infelizmente, tal não foi possível realizar diretamente, devido à inexistência de mecanismos claros e bem definidos. No entanto, o termo ΔH_{Pir} pode ser estimado dividindo-o em diferentes partes:

- ❖ Calor sensível necessário para aquecer a biomassa alimentada
- ❖ O calor de vaporização dos produtos primários
- ❖ O calor da reação
- ❖ O calor sensível e latente necessário para vaporizar a humidade contida na biomassa

A determinação do calor necessário para a pirólise, ΔH_{pir} , encontra-se demonstrada no Anexo D, seguindo um modelo de decomposição para a pirólise utilizado por Ioannis Boukis (1997) [29].

De modo a determinar a variação da entalpia dos compostos presentes nos gases de combustão que saem da câmara, dos gases não-condensáveis que são produzidos no *riser*, e também do próprio ar, é necessário saber a expressão da variação do calor específico com a temperatura para as várias correntes. Encontram-se indicados na Tabela C.1 do Anexo C, as constantes A, B, C e D que permitem o cálculo do calor específico através da seguinte equação:

$$c_p = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (5.7)$$

Onde:

❖ A, B, C, D – Constantes dadas pela Tabela C.1 do Anexo C [-]

❖ T - Temperatura [K]

Os balanços de energia realizados permitem, agora, determinar se a queima do carbonizado permite, ou não, tornar o processo autossustentável energeticamente. Para tal, calcula-se o excesso/défice de energia para o processo global, E, deduzido pela seguinte equação:

$$E = \frac{(-\Delta H_{Comb}) - H_{B,T_B} - H_{N_2,T_{N_2}} - H_{Ar,T_{Ar}}}{\Delta H_{pir} + (-\dot{Q}_{perdas})} \quad (5.8)$$

A execução destes balanços de energia encontra-se demonstrada no Anexo E, de onde se obteve os resultados indicados na Tabela 5.5:

Tabela 5.5 – Resultados obtidos através da realização dos balanços de energia.

$\dot{m}_s \text{ (kg/h)}$	99,2
$\dot{Q}_{perdas,C} \text{ (kJ/h)}$	-1522
E	1,29

Pode-se observar que é necessário um caudal de sólidos recirculados de 99,2 kg/h para que os requerimentos energéticos do processo sejam cumpridos. Analisando o valor de E, pode-se concluir o processo é energeticamente autossustentável ($E > 1$), ou seja, o

conteúdo energético contido no carbonizado é suficiente para a operação do reator, em termos energéticos.

5.3 Dimensionamento do *riser*

Uma vez realizados os balanços de energia e de massa necessários e de os correlacionar com as variáveis de entrada, pode-se proceder ao dimensionamento do reator em si.

Para o dimensionamento do *riser* e da câmara de combustão nesta dissertação, adotou-se um método semelhante ao realizado no trabalho de Ioannis Boukis, em 1997 [29].

O dimensionamento do *riser*, segundo este método, terá em conta as restrições impostas pelo tempo de residência dos vapores orgânicos produzidos pela pirólise; e pelo intervalo de velocidades superficiais do gás fluidizante necessário para se atingir o regime de fluidização rápida.

Com base no estudo realizado acerca da temperatura ótima para a pirólise na secção 3.3, considerou-se 500 °C como a temperatura do *riser* de modo a maximizar a produção de bio-óleo.

Tempo de residência

Como foi esclarecido, um dos fatores que contribui para maximizar o rendimento em bio-óleo da pirólise da biomassa é o tempo de residência dos vapores condensáveis formados no reator, à temperatura de pirólise. Tempos de residência demasiado extensos (>1,5 – 2 s) a temperaturas superiores a 500 °C podem originar reações de degradação secundária dos vapores orgânicos, diminuindo o rendimento em bio-óleo. Desta forma, o controlo deste parâmetro é de importância extrema quando se pretende maximizar o rendimento da fase líquida.

O tempo de residência dos vapores/gases produzidos no *riser*, designado por tempo de residência aparente pode ser calculado da seguinte forma:

$$t_{res} = \frac{V_R}{Q_T} \quad (5.9)$$

❖ t_{res} – Tempo de residência aparente dos gases/vapores produzidos [s]

- ❖ Q_T – Caudal volumétrico total, composto pelos gases
de combustão produzidos pela queima do carbonizado e [m³/s]
pelos gases/vapores produzidos pela pirólise
- ❖ V_R – Volume operacional do reator [m³]

Com base do estudo realizado acerca da influência do tempo de residência no rendimento em bio-óleo, procura-se neste trabalho garantir um tempo de residência de que ronde os 0,5 segundos. Segundo vários estudos realizados para pirólise rápida, esta duração será suficiente para permitir uma conversão extensa da biomassa sem, por outro lado, comprometer o rendimento da fase líquida.

No presente trabalho, para o cálculo do tempo de residência, foram feitas as seguintes suposições:

1. A temperatura dos produtos da fase gasosa à saída (vapores condensáveis e gases não-condensáveis) é igual à temperatura do reator
2. Os vapores orgânicos obedecem à lei dos gases perfeitos e apresentam uma massa molecular média de 100 kg/kmol [29]
3. Os gases não-condensáveis obedecem à lei dos gases perfeitos
4. A velocidade dos gases no reator evolui linearmente, à medida que ocorre a conversão da biomassa, e se formam mais gases
5. O volume do ciclone e de toda a tubagem que se encontra a montante do condensador constitui cerca de 15% do volume do *riser*

É importante definir o que se considera o volume operacional do reator. Neste trabalho, assume-se que este volume corresponde ao volume operacional do reator que os vapores orgânicos “veem” deste o ponto de alimentação da biomassa, até condensarem no condensador mais a jusante. Com base nas suposições acima descritas, o volume operacional do reator é dado por:

$$V_R = 1,15L_RA_R = 1,15L_R \frac{\pi D_R^2}{4} \quad (5.10)$$

Onde:

- ❖ L_R – Altura do *riser* acima do ponto de alimentação
da biomassa [m]

- ❖ A_R – Área da secção reta do *riser* [m²]
- ❖ D_R – Diâmetro do *riser* [m]

O caudal volumétrico médio dos gases/vapores, Q_T , pode ser expresso da seguinte forma:

$$Q_T = \overline{u_R} A_R \quad (5.11)$$

Onde:

- ❖ $\overline{u_R}$ – Velocidade média dos gases/vapores às condições reacionais [m/s]

Conforme foi referido, assumiu-se que a velocidade média dos gases do *riser* evoluía linearmente ao longo do comprimento do *riser* deste o ponto B até ao ponto C da Figura 5.5.

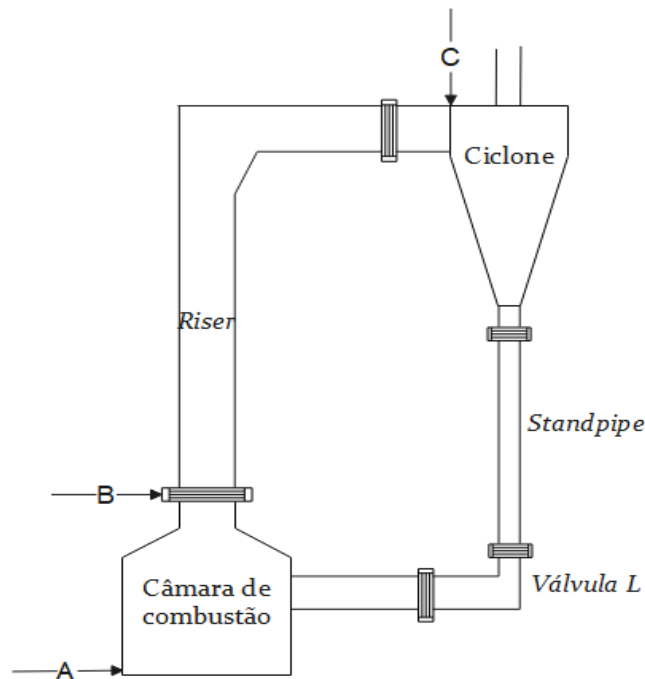


Figura 5.5 – Pontos do sistema em que se determinaram o caudal volumétrico da fase gasosa.

Desta forma, a velocidade média dos gases no *riser* dá-se por:

$$\overline{u_R} = \frac{u_R(B) + u_R(C)}{2} \quad (5.12)$$

Sendo que para cada ponto:

$$u_R(B) = \frac{Q_B}{A_R} \quad ; \quad u_R(C) = \frac{Q_C}{A_R}$$

Hidrodinâmica

A segunda restrição que restringe o dimensionamento do *riser* são os limites hidrodinâmicos impostos. Conforme esclarecido, um reator de leito fluidizado circulante terá de operar segundo o regime de fluidização rápida descrito na secção 4.3. Neste regime, podem-se manipular duas variáveis: o fluxo mássico de sólidos, G_S ; e a velocidade superficial do gás fluidizante, $\bar{u}_R$.

A velocidade crítica, U_{se} , que marca a transição para o regime de fluidização rápida foi prevista através da seguinte correlação, baseada em dados publicados [26] :

$$Re_{se} = \frac{\rho_g U_{se} d_p}{\mu_g} = 1,53 \times Ar^{0,5} \quad (5.13)$$

A velocidade crítica, U_{se} , é tipicamente múltiplas vezes superior à velocidade terminal das partículas do grupo A e B da classificação de Geldart [26].

O outro parâmetro que restringe a operação do reator é a capacidade de arrastamento de saturação, G_S^* , pode ser determinada pela seguinte correlação [33] :

$$\frac{G_S^*}{\rho_g \bar{u}_R} = 3,45 \times 10^{-3} Ar^{-0,194} \left(\frac{\bar{u}_R}{\sqrt{g d_p}} \right)^{1,845} \quad (5.14)$$

Segundo Grace *et al.* (2020) o parâmetro $G_{S,d}$, pode ser determinado pela seguinte correlação[26]:

$$\frac{G_{S,d}}{\rho_p \varepsilon_s u_t} = 5 \times 10^{-3} Ar^{0,339} \left(\frac{\bar{u}_R}{\varepsilon_s u_t} \right)^{0,339} \quad (5.15)$$

Em que ε_s é o *hold-up* de sólidos aparente do leito.

O procedimento para o dimensionamento do *riser*, baseado nas restrições relacionadas com o tempo de residência e com a hidrodinâmica, encontra-se detalhado no Anexo H. Na

Tabela 5.6 encontram-se indicados os parâmetros mais relevantes obtidos com este procedimento:

Tabela 5.6 – Parâmetros obtidos através do procedimento de dimensionamento do riser.

$\bar{u}_R \text{ (m/s)}$	4,77
$G_S \text{ (kg/m}^2 \cdot \text{s)}$	28,6
$t_{res} \text{ (s)}$	0,48
$D_R \text{ (m)}$	0,035
$L_R \text{ (m)}$	2,0
$\dot{m}_S \text{ (kg/h)}$	99,2

Este reator cumpre todas as restrições mencionadas, no entanto, o diâmetro obtido para o *riser*, D_R , foi bastante reduzido, possivelmente devido ao baixo caudal de alimentação de biomassa. Com um *riser* demasiado estreito, a fricção entre as paredes internas da coluna e as partículas sólidas poderá ser um problema para uma boa operação do reator.

5.4 Dimensionamento da câmara de combustão

A câmara de combustão projetada deverá cumprir os seguintes requerimentos:

- ❖ Deve providenciar um tempo de residência suficiente para as partículas de carbonizado sofrerem uma conversão o mais completa possível, formando CO_2 inerte.
- ❖ Deve assegurar uma combustão completa do oxigénio, de modo a evitar que este se infiltre na zona de pirólise e catalise reações de degradação secundária, que diminuem o rendimento em bio-óleo.
- ❖ Assegurar uma operação em regime de *slugging* de modo a garantir a projeção de partículas sólidas inertes para o *riser*.

As duas primeiras condições seriam satisfeitas, utilizando um modelo cinético apropriado para a oxidação do carbonizado produzido, por meio de oxigénio presente em ar atmosférico. Infelizmente, tal modelo cinético detalhado ainda não foi desenvolvido para a decomposição do carbonizado com origem da pirólise da biomassa lenhocelulósica. Como tal, apenas se irá realizar o dimensionamento da câmara de combustão tendo em conta a última condição, que diz respeito à hidrodinâmica do reator.

No entanto, fica sublinhado que as dimensões da câmara de combustão podem ter que sofrer alterações para se adaptarem à cinética real da oxidação do carbonizado produzido a partir da biomassa.

Segundo Ioannis Boukis (1997) [29], de forma a ocorrer o arraste das partículas sólidas inertes da câmara de combustão até ao *riser*, a câmara de combustão deve operar em regime *slugging*. Como foi referido na secção 4.3.1, existem três condições a serem cumpridas de modo que a câmara de combustão opere em regime *slugging*.

A respeito da primeira condição, existe na literatura uma correlação para a previsão da velocidade superficial mínima para o regime de *slugging*, u_{ms} , derivada por Baeyens e Geldart em 1974 [26]:

$$u_{ms} = u_{mf} + 0,07\sqrt{gD_c} \quad (5.16)$$

A velocidade superficial do gás terá de ser, portanto, superior a u_{ms} .

A segunda condição diz respeito às dimensões da própria câmara. Como forma de assegurar que um reator dimensionado tenha dimensões que permitam a formação de *slugs*, o leito terá de ser suficientemente longo. Isto é, o quociente entre a altura e o diâmetro do leito, L_c/D_c , terá de ser suficientemente alto. Uma correlação empírica para este quociente é dada por Yagi e Muchi (1952)[29]:

$$\frac{L_c}{D_c} \geq 1,9 \frac{1}{(\rho_s d_p)^{0,3}} \quad (5.17)$$

Onde:

- ❖ d_p – Diâmetro das partículas de areia [m]
- ❖ ρ_s – Massa volúmica da areia [kg/m³]

A terceira condição diz respeito ao tamanho máximo estável das bolhas formadas, determinado pelo balanço entre a coalescência e a rutura das bolhas, e pode ser estimado pela seguinte equação:

$$d_{b,max} = 2,0 \times v_t'^2 \quad (5.18)$$

Onde v_t' é a velocidade terminal de partículas com 2,7 vezes o diâmetro médio das partículas.

Para que possa ocorrer a formação de *slugs*, a seguinte condição terá de se verificar:

$$d_{b,max} > 0,6D_C \quad (5.19)$$

O procedimento para o dimensionamento da câmara de combustão, baseado nas restrições relacionadas com a hidrodinâmica, encontra-se detalhado no Anexo I. Na

Tabela 5.6 encontram-se indicados os parâmetros mais relevantes obtidos com este procedimento:

Tabela 5.7 – Parâmetros obtidos através do procedimento de dimensionamento da câmara de combustão

$\bar{u}_C$ (m/s)	4,77
D_C (m)	0,09
L_C (m)	0,4

5.5 Sistema de recuperação de sólidos

Uma separação eficiente gás-sólido é de extrema importância para o bom funcionamento de um reator de leito fluidizado circulante. Entre os vários tipos de equipamentos utilizados para esta função, os ciclones são os mais utilizados na indústria devido à ausência de partes móveis, construção simples, e alta eficiência. Os ciclones ganharam a reputação de serem o meio de separação gás-sólido mais eficaz, económico e fiável no mercado [29]. Por esta razão, optou-se por instalar um ciclone no sistema, ao invés de outros equipamentos, tais como precipitadores eletrostáticos, filtros ou *scrubbers*.

Dito isto, as condições de operação dos ciclones em reatores de leito fluidizado circulante podem ser bastante diferentes, às que estes equipamentos normalmente operam. Num reator de leito fluidizado circulante, os ciclones estão sujeitos a temperaturas e a concentrações de sólidos bastante superiores. Temperaturas mais altas aumentam o arraste nas partículas devido à maior viscosidade do gás, o que por sua vez diminui a inércia de separação das partículas [29].

Existem vários tipos de ciclones. Neste trabalho, optou-se por incorporar um ciclone de eixo vertical, entrada tangencial, e uma descarga de gás axial e ascendente (escoamento inverso), apresentado na Figura 5.6:

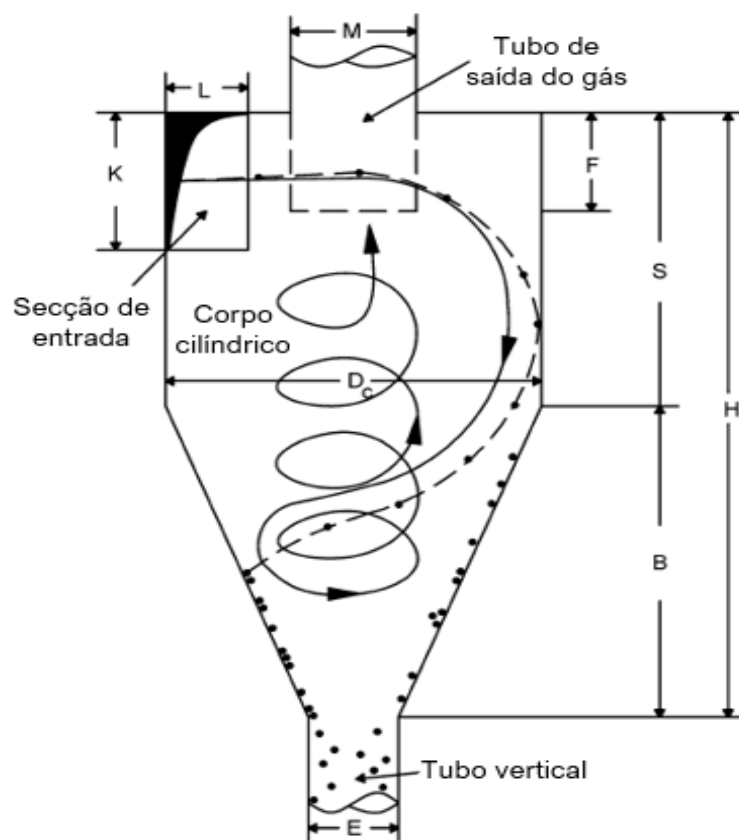


Figura 5.6 – Ciclone de eixo vertical, entrada tangencial, e uma descarga de gás axial ascendente (escoamento inverso) (adaptado de [10]).

Para efeitos de dimensionamento adotou-se o método utilizado por Basu [10], que se encontra detalhado no Anexo K. Do método adotado, resultaram as seguintes dimensões para o ciclone, indicadas na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Dimensões determinadas para o ciclone.

Dimensão	Comprimento (cm)
D_C	4
K	3,2
L	1,4
M	3
F	3,4
S	6,8
H	14,8
E	1,6
B	8

Em termos energéticos, o ciclone também terá de ser isolado termicamente para evitar a condensação de alguns componentes e para se aproximar o mais possível das considerações efetuadas no balanço de energia.

5.6 Sistema de recirculação de sólidos

O requerimento necessário para manter uma circulação de sólidos estável e contínua entre o reator principal (o *riser*) e os restantes subsistemas (a câmara de combustão, o ciclone, etc) reside principalmente num dimensionamento adequado de um sistema de recirculação de sólidos.

Existem vários tipos de sistemas de recirculação de sólidos, reportados por Kunii e Levenspiel (1991) [34]. Neste trabalho optou-se por incorporar um sistema de ciclo único com apenas uma corrente gasosa, como a base do projeto do reator por uma questão de simplicidade.

Este sistema é constituído por: um *standpipe* para fazer recircular os sólidos capturados no ciclone de volta para a câmara de combustão; e uma válvula de modo a controlar o fluxo de sólidos a assegurar a reinjeção destes na câmara de combustão. O propósito do *standpipe* é transferir os sólidos de uma zona de baixa pressão (o tubo de saída dos sólidos no ciclone) para uma zona de alta pressão (a câmara de combustão com um leito denso de sólidos em regime de *slugging*). A válvula servirá para bloquear o fluxo de gás na direção oposta, e para regular o fluxo de sólidos. Ao criar uma barreira à passagem dos sólidos, esta válvula forma um leito denso de partículas sólidas acima da mesma, fluidizado com um gás de aeração, que neste caso é azoto. Este leito denso no *standpipe* acima da válvula permite minimizar a porosidade da suspensão gás-sólido em descensão, maximizando por sua vez o gradiente de pressão que se cria na tubagem [26]. Na Tabela 5.9 efetua-se uma comparação entre os dois tipos opções de válvulas usadas para controlar a circulação de sólidos:

Tabela 5.9 – Comparação entre válvulas mecânicas e não-mecânicas [29].

Válvulas mecânicas	Válvulas não-mecânicas
A posição da válvula regula o caudal de sólidos recirculados ($\dot{m}_s$)	O caudal de gás de aeração regula o caudal de sólidos recirculados ($\dot{m}_s$)
A queda de pressão sobre a válvula é alta	A queda de pressão sobre a válvula é baixa
Dispendioso	Não é dispendioso
Manutenção difícil e dispendiosa	Praticamente não é necessária manutenção
Tempos de entrega associados a trocas e compras longos	Pode ser facilmente e rapidamente fabricado e montado no próprio local
As partes móveis mecânicas estão bastante sujeitas a desgaste	Não existem partes móveis mecânicas

Esta tabela permite concluir que as válvulas não mecânicas apresentam diversas vantagens sobre as válvulas mecânicas, e como tal optou-se por incorporar uma válvula não-mecânica no reator.

Existem essencialmente três tipos de válvulas não-mecânicas que podem ser incorporadas, indicadas na Figura 5.7:

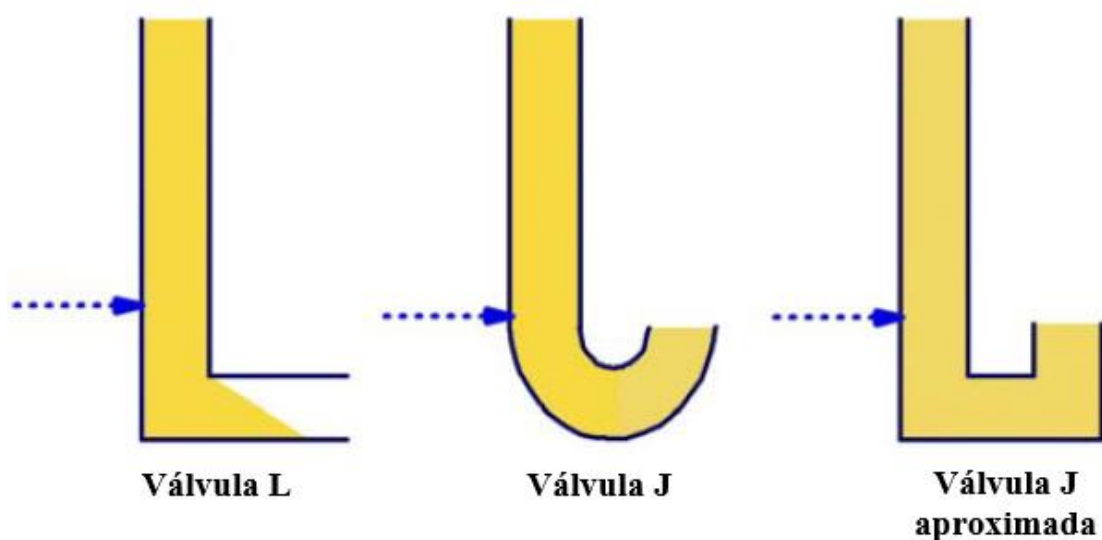


Figura 5.7 – Tipos mais comuns de válvulas não mecânicas [26].

Estas válvulas diferem entre si pela sua forma, pela direção em que escoam os sólidos, e pela distância entre o ponto de injeção do gás de aeração e o ponto de descarga

dos sólidos. Aa válvula L (a letra “L” advém da forma da válvula) é a mais utilizada. Devido à sua simplicidade de construção e à sua eficiência ligeiramente superior que as restantes, em termos de regular o caudal de sólidos e manter uma queda de pressão sobre a válvula, optou-se por integrar uma válvula L no reator [29].

5.7 Distribuidor de ar

Num reator de leito fluidizado circulante, o distribuidor de ar tem essencialmente duas funções, nomeadamente suportar o leito e distribuir o gás de forma igual por toda a secção reta do reator. O distribuidor irá distribuir o ar na base da câmara de combustão, originando um leito de partículas em regime de *slugging*. Os gases de combustão formados irão ascender e fluidizar o *riser* localizado acima da câmara.

A generalidade dos reatores à escala laboratorial utilizados para fluidização usam pratos de metais porosos cerâmicos ou sinterizados. Estes distribuidores oferecem uma resistência ao escoamento suficientemente elevada para distribuir o gás de forma uniforme pelo leito. Apesar do contacto gás-sólido ser superior com estes distribuidores, estes apresentam alguns problemas [29]:

- ❖ Uma elevada perda de pressão no distribuidor dá origem a um maior consumo de energia do compressor de ar nos sistemas em que são incorporados.
- ❖ Baixa resistência mecânica, o que os torna pouco práticos para o uso em reatores de dimensões industriais.
- ❖ Custo elevado dos materiais
- ❖ Baixa resistividade térmica
- ❖ Redução gradual da eficiência devido a deposição de partículas finas de carbonizado ou de sólidos inertes nos orifícios do distribuidor

Outros modelos como o de Tuyere permitem a operação sobre condições extremas de temperatura e de ambientes altamente reativos. No entanto devido à sua construção complexa, estes tipos de distribuidores tornam-se dispendiosos e inapropriados para o uso à escala piloto. Por outro lado, os distribuidores de pratos perfurados são baratos e fáceis de fabricar [34].

Tendo em consideração as vantagens e desvantagens dos diversos tipos de distribuidores existentes foi concluído que o distribuidor mais adequado para a operação

em reatores de pequena escala seria o distribuidor de pratos perfurados. O procedimento utilizado para o dimensionamento encontra-se detalhado no Anexo J.

6 Conclusões e sugestões de trabalho futuro

Neste trabalho foi dimensionado um reator de leito fluidizado circulante de forma a satisfazer os requerimentos associados à pirólise rápida da biomassa. Um fator chave do reator dimensionado é o aproveitamento energético do carbonizado produzido, sendo este queimado numa câmara de combustão situada na base do *riser* do reator.

O reator foi dimensionado segundo dados experimentais do trabalho de Park *et al.* (2019) [1] para realizar os balanços de massa. Tendo em conta esses dados, a biomassa alimentada ao reator será o serrim com um caudal mássico, em base total, de 4 kg/h; o rendimento em bio-óleo previsto é de 60 %; e por sua vez, prevê-se um rendimento em gases de 25% e 15% em carbonizado (em base total).

A biomassa sofre pirólise no *riser* do reator a uma temperatura de 500 °C. Os produtos gasosos circulam no *riser* com um tempo de residência de 0,48 segundos. Estas condições operatórias foram escolhidas tendo em vista a maximização do rendimento em bio-óleo, com base em trabalho experimental já realizado por outros autores. O meio fluidizante foi o ar que circula no *riser* a uma velocidade superficial de 4,77 m/s. Os sólidos inertes circulam pelo reator com um fluxo mássico de 28,6 kg/(m²·s).

Em termos energéticos, a queima do carbonizado liberta aproximadamente 23,9 MJ/h de calor, sendo que 10,4 MJ/h é aproveitado no *riser* para a pirólise da biomassa. Alguma energia é libertada sob a forma de calor, sendo que 1,5 MJ/h são pela câmara de combustão e 6,2 MJ/h pelo *riser*. Foi verificado, através do parâmetro E de 1,29, que a queima do carbonizado produz energia suficiente para tornar o processo autossustentável.

Para se cumprirem as restrições impostas pelo tempo de residência e pela hidrodinâmica do *riser*, este foi dimensionado com 3,5 cm de diâmetro e 2 metros de altura. Este reator prevê-se ser demasiado estreito para uma operação estável, podendo estar sujeito a uma elevada fricção entre as paredes internas e os sólidos inertes a alta velocidade.

Pelo facto de não existir um modelo cinético capaz de prever a queima do carbonizado com origem em biomassa lenhocelulósica, o dimensionamento da câmara de combustão foi realizado apenas tendo em conta os limites hidrodinâmicos impostos. Deste modo, obteve-se um diâmetro de 9 cm e uma altura de 0,4 metros para a câmara de combustão proposta.

Foram ainda dimensionados dois equipamentos auxiliares: um ciclone e um distribuidor de ar.

Para a continuidade deste trabalho, sugere-se o dimensionamento de um permutador de calor, de um sistema para a alimentação da biomassa, e do sistema de recirculação de sólidos: o *standpipe* e a válvula L. Depois teria de se construir o reator proposto e comprovar os resultados obtidos, detetar problemas na operação e resolvê-los. De modo a melhorar a autossuficiência energética, poder-se-ia estudar uma forma de aproveitar o conteúdo energético dos gases não-condensáveis produzidos. Por fim, sugere-se um aprofundamento do estudo da utilização do ciclone, ponderando o uso de dois ciclones em série para uma melhor separação das partículas mais finas e uma melhor operação do reator.

7 Referências bibliográficas

- [1] J. Y. Park, J. K. Kim, C. H. Oh, J. W. Park, and E. E. Kwon, “Production of bio-oil from fast pyrolysis of biomass using a pilot-scale circulating fluidized bed reactor and its characterization,” *J. Environ. Manage.*, vol. 234, no. August 2018, pp. 138–144, 2019, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.12.104.
- [2] BP Outlook, “BP Energy Outlook 2019 edition The Energy Outlook explores the forces shaping the global energy transition out to 2040 and the key uncertainties surrounding that,” *BP Energy Outlook 2019*, 2019, [Online]. Available: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/energy-outlook/bp-energy-outlook-2019.pdf>.
- [3] “Global plastics production, 1950 to 2015.” <https://ourworldindata.org/grapher/global-plastics-production> (accessed Dec. 30, 2020).
- [4] W. de Jong and J. R. van Ommen, *Biomass as a Sustainable Energy Source for the Future - Fundamentals of Conversion Processes*. 2014.
- [5] “Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide | NOAA Climate.gov.” <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide> (accessed Mar. 21, 2021).
- [6] J. A. Mouljin, M. Makkee, and A. E. Van Diepen, *Chemical Process Technology*. 2013.
- [7] “INOV | Liderança na inovação em TICE.” <https://www.inov.pt/> (accessed Mar. 21, 2021).
- [8] J. Garrido, “Slides Química e Caracterização da Biomassa,” 2019. [Online]. Available: <https://bioenergyeurope.org/about-bioenergy.html>.
- [9] European Commission, *Biofuels in the European Union A vision for 2030 and beyond*. 2006.
- [10] P. Basu, *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory*. 2013.

- [11] J. H. Clark and F. Deswarte, “Introduction to Chemicals from Biomass.”
- [12] S. Wang and Z. Luo, *Pyrolysis of Biomass*. 2017.
- [13] Helena Pereira, *Cork : Biology, Production and Uses*. 2007.
- [14] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, and C. G. Vassileva, “An overview of the chemical composition of biomass,” *Fuel*, vol. 89, no. 5. 2010, doi: 10.1016/j.fuel.2009.10.022.
- [15] R. J. M. Westerhof, D. W. F. Brilman, W. P. M. Van Swaaij, and S. R. A. Kersten, “Effect of temperature in fluidized bed fast pyrolysis of biomass: Oil quality assessment in test units,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 3, pp. 1160–1168, 2010, doi: 10.1021/ie900885c.
- [16] T. A. Ngo and J. Kim, “Fast pyrolysis of pine wood chip in a free fall reactor: The effect of pyrolysis temperature and sweep gas flow rate,” *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 36, no. 11, 2014, doi: 10.1080/15567036.2011.631089.
- [17] O. Onay and O. M. Koçkar, “Pyrolysis of rapeseed in a free fall reactor for production of bio-oil,” *Fuel*, vol. 85, no. 12–13, pp. 1921–1928, 2006, doi: 10.1016/j.fuel.2006.03.009.
- [18] J. L. Klinger *et al.*, “Effect of biomass type, heating rate, and sample size on microwave-enhanced fast pyrolysis product yields and qualities,” *Appl. Energy*, vol. 228, no. February, pp. 535–545, 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2018.06.107.
- [19] O. Onay, “Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 88, no. 5, 2007, doi: 10.1016/j.fuproc.2007.01.001.
- [20] J. Shen, X. S. Wang, M. Garcia-Perez, D. Mourant, M. J. Rhodes, and C. Z. Li, “Effects of particle size on the fast pyrolysis of oil mallee woody biomass,” *Fuel*, vol. 88, no. 10, pp. 1810–1817, 2009, doi: 10.1016/j.fuel.2009.05.001.
- [21] D. S. Scott and J. Piskorz, “The continuous flash pyrolysis of biomass,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 62, no. 3, pp. 404–412, 1984, doi: <https://doi.org/10.1002/cjce.5450620319>.

- [22] Q. Wang, S. R. Wang, L. Wang, H. Tan, Z. Y. Luo, and K. F. Cen, “Experimental study of biomass flash pyrolysis for bio-oil production,” *K. Cheng Je Wu Li Hsueh Pao/Journal Eng. Thermophys.*, vol. 28, no. 1, 2007.
- [23] T. J. P. de Oliveira, “Pirolise Repida Com Casca De Soja,” 2015.
- [24] A. V. Bridgwater, *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*. 2008.
- [25] F. Campuzano, R. C. Brown, and J. D. Martínez, “Auger reactors for pyrolysis of biomass and wastes,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 102. Elsevier Ltd, pp. 372–409, Mar. 01, 2019, doi: 10.1016/j.rser.2018.12.014.
- [26] J. R. Grace, B. Xiaotao, and N. Ellis, *Essentials of Fluidization Technology*. Wiley-VCH, 2020.
- [27] I. Bioenergy, “Biomass Pyrolysis,” 2007.
- [28] M. Rhodes, *Introduction to Particle Technology: Second Edition*. 2008.
- [29] I. P. Boukis, “Fast Pyrolysis of Biomass in a Circulaing Fluidised Bed Reactor,” pp. 56–57, 1997.
- [30] P. Basu, *Circulating fluidized bed boilers : Design, Operation and Maintenance*, vol. 54, no. 6. Springer US, 2015.
- [31] H. T. Bi and J. R. Grace, “Effect of measurement method on the velocities used to demarcate the onset of turbulent fluidization,” *Chem. Eng. J. Biochem. Eng. J.*, vol. 57, no. 3, 1995, doi: 10.1016/0923-0467(94)02875-B.
- [32] J. R. Grace and H. Bi, “Introduction to Circulating Fluidized Beds,” *Circ. Fluid. Beds*, pp. 1–20, 1997, doi: 10.1007/978-94-009-0095-0_1.
- [33] H. T. Bi, J. R. Grace, and J. Zhu, “Regime transitions affecting gas-solids suspensions and fluidized beds,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 73, no. A2, 1995, doi: 10.1016/s0301-9322(97)88189-x.
- [34] D. Kunii and O. Levenspiel, *Fluidization Engineering*, Second Edi. Butterworth—Heinemann, 1991.
- [35] J. R. Grace, “Reflections on turbulent fluidization and dense suspension upflow,” *Powder Technol.*, vol. 113, no. 3, pp. 242–248, 2000, doi: 10.1016/S0032-5910(00)00307-7.

- [36] K. Maniatis, “Fluidized bed gasification of biomass,” no. December, 1986.
- [37] Y. A. Çengel and M. A. Boles, *Thermodynamics: An engineering approach*, 8th Editio., vol. 8, no. 1. 2015.
- [38] C. Dupont, R. Chiriac, G. Gauthier, and F. Toche, “Heat capacity measurements of various biomass types and pyrolysis residues,” *Fuel*, vol. 115, pp. 644–651, 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2013.07.086.
- [39] “Specific Heat of some common Substances.” https://www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-capacity-d_391.html (accessed Sep. 19, 2021).
- [40] S. R. Turns, *An Introduction to Combustion: Concepts and Applications*, Third Edit. McGraw-Hill, 2012.
- [41] K. Raveendran and A. Ganesh, “Heating value of biomass and biomass pyrolysis products,” *Fuel*, vol. 75, no. 15, pp. 1715–1720, 1996, doi: 10.1016/S0016-2361(96)00158-5.
- [42] “Gas Viscosity Calculator.” <https://www.lmnoeng.com/Flow/GasViscosity.php> (accessed Oct. 05, 2021).
- [43] R. U. I. Pedro and S. Gon, “Dimensionamento de um Reator de Pirólise de Leito Fluidizado Borbulhante para Produção de Bio Óleo,” 2017.
- [44] S. W. Kim, G. Kirbas, H. Bi, C. J. Lim, and J. R. Grace, “Flow behavior and regime transition in a high-density circulating fluidized bed riser,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 59, no. 18, pp. 3955–3963, 2004, doi: 10.1016/j.ces.2004.06.018.

Anexos

Anexo A - Determinação da composição elementar do carbonizado

A partir do conhecimento da composição mássica dos gases não condensáveis, no bio-óleo, e na biomassa alimentada, determinou-se, por balanços de massa a composição elementar da fase do carbonizado.

❖ Gases não condensáveis

Inicialmente, terá de ser converter a composição volumétrica presente na Tabela 5.3, para composição mássica. Para isso, considera-se uma base de cálculo 1 m³/h de gás produzido, em condições de pressão e temperatura normais (PTN). O volume molar em condições PTN pode ser determinado, considerando que os gases são ideais, pela lei dos gases perfeitos:

$$PV = nRT \leftrightarrow \frac{V}{n} = \frac{RT}{P} = \frac{8,314 \times 273,15}{101,325} = 22,4 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

De seguida, realiza-se o exemplo de cálculo do caudal molar do dióxido de carbono. Os resultados para os restantes componentes encontram-se indicados na Tabela A.1.

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{V_{\text{CO}_2} \times MM_{\text{CO}_2}}{(V/n)} = \frac{0,52 \times 44,01}{22,4} = 1,02 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

Aplicando esta expressão a todos os componentes obtém-se uma massa total do gás de 1,49 kg/h.

Então, determina-se a percentagem mássica de cada componente na mistura.

$$\% \text{CO}_2 = \frac{\text{massa de CO}_2}{\text{massa total}} \times 100\% = \frac{1,02}{1,49} \times 100\% = 68,5 \%$$

Sendo $G = 1\text{kg/h}$, obtém-se os caudais mássicos e molares para cada espécie química na fase gasosa, apresentados na Tabela A.1 :

$$m_{\text{CO}_2} = 0,685 \times 1\text{kg/h} = 0,685 \frac{\text{kg}}{\text{h}}$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{0,685}{44,01} = 0,0116 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}$$

Tabela A.1 - Determinação do caudal molar de cada componente presente no gás.

Componentes	Percentagem mássica (%)	Caudal mássico (kg/h)	Caudal molar (kmol/h)
CO ₂	68,5	0,685	0,0156
CO	26,0	0,260	0,0093
H ₂	0,5	0,005	0,0024
CH ₄	3,4	0,034	0,0021
C ₂ H ₄	1,7	0,017	0,0006
Total	100	1	-

Por conseguinte, já se pode determinar a composição elementar no gás. Para o carbono:

$$n_C = 0,0156 + 0,0093 + 0,0021 + 2 \times 0,0006 = 0,0282 \text{ kmol/h}$$

$$m_C = 0,0282 \times 12,01 = 0,338 \text{ kg/h}$$

A Tabela A.2 contém a indicação da composição dos restantes elementos presentes o gás:

Tabela A.2 - Determinação da composição elementar do gás.

Componentes	Caudal molar (kmol/h)	Caudal mássico (kg/h)
C	0,0282	0,338
H	0,0156	0,016
O	0,0404	0,646
Caudal total de gás (G)	-	1,000

❖ Biomassa

A análise última dada na Tabela 5.1 encontra-se em base seca e isenta de cinzas (daf). Antes de se calcular o caudal mássico de cada elemento, terá de se determinar a análise última em base total (ar). Para o hidrogénio, a fração mássica em base total determina-se da seguinte forma:

$$\begin{aligned} x_{H_{ar}} &= X_{H_{daf}} \times \left(\frac{100 - \% \text{ humidade} - \% \text{ cinzas}}{100} \right) \\ &= 0,079 \times \left(\frac{100 - 9,6 - 5,9}{100} \right) = 0,067 \end{aligned}$$

Sendo o caudal de biomassa, B, 4 kg/h, a humidade aí presente também contém hidrogénio e oxigénio que terá de ser contabilizado na composição elementar destes dois elementos. Para o hidrogénio:

$$m_{H_2O} = 4 \times 0,096 = 0,384 \text{ kg/h}$$

$$m_{H,ar} = 4 \times 0,067 + 0,384 \times \left(\frac{2}{18} \right) = 0,310 \text{ kg/h}$$

O mesmo se faz para o oxigénio:

$$x_{O_{ar}} = 0,479 \times \left(\frac{100 - 9,6 - 5,9}{100} \right) = 0,405$$

$$m_{O,ar} = 4 \times 0,405 + 0,384 \times \left(\frac{16}{18} \right) = 1,96 \text{ kg/h}$$

A composição elementar final encontra-se indicada na Tabela A.3:

Tabela A.3 – Caudal mássico elementar da biomassa.

Componentes	Caudal mássico (kg/h)
C	1,460
H	0,310
O	1,960
N	0,034
Cinzas	0,236
Caudal total de biomassa (B)	4,0

❖ Bio-óleo

O caudal mássico de carbono presente no bio-óleo dá-se por:

$$m_C = 2,4 \times 0,376 = 0,9024 \text{ kg/h}$$

Da mesma forma, a composição dos restantes componentes encontra-se indicada na Tabela A.4:

Tabela A.4 - Caudal mássico elementar do bio-óleo crude.

Componentes	Caudal mássico (kg/h)
C	0,902
H	0,228
O	1,253
N	0,017
Caudal total de bio-óleo crude (L)	2,4

Considera-se que o bio-óleo produzido encontra-se isento de cinzas, e que apenas contém água e conteúdo orgânico. É referido no artigo de Park (2019) que o teor em água do bio-óleo crude produzido é de 22,4 % [1]. Parte desta água será água contida na biomassa alimentada, sendo a restante resultado da própria pirólise. Como já foi visto, o caudal mássico de humidade presente na biomassa é 0,384 kg/h. A quantidade de água total no bio-óleo dá-se por:

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O},\text{Total}} = 2,4 \times 0,224 = 0,5376 \text{ kg/h}$$

A quantidade de água formada na reação de pirólise da biomassa dá-se por:

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O},\text{Reação}} = \dot{m}_{\text{H}_2\text{O},\text{Total}} - \dot{m}_{\text{H}_2\text{O},\text{Biomassa}} = 0,5376 - 0,384 = 0,1536 \text{ kg/h}$$

No artigo de Park (2019) não há a diferenciação do conteúdo orgânico em orgânicos leves ou pesados. Como esta diferenciação será necessária mais adiante, no cálculo do calor necessário para a pirólise, ΔH_{Pir} , considerou-se a fração mássica de orgânicos leves de 0,178 e de orgânicos pesados de 0,822 [29]:

$$\dot{m}_{\text{org},(\text{Leves})} = 0,178 \times (1 - 0,224) \times 2,4 = 0,332 \text{ kg/h}$$

$$\dot{m}_{\text{org},(\text{Pesados})} = 0,822 \times (1 - 0,224) \times 2,4 = 1,531 \text{ kg/h}$$

Desta forma, a composição do bio-óleo produzido pode ser apresentada da seguinte forma, descrita na

Tabela A.5:

Tabela A.5 – Caudal mássico dos vários componentes do bio-óleo.

	m/m	m(kg/h)
H ₂ O _{Biomassa}	0,16	0,384
H ₂ O _{Reação}	0,064	0,154
Orgânicos leves	0,138	0,332
Orgânicos pesados	0,638	1,531
Total	1	2,4

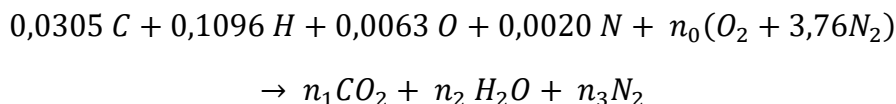
Com o caudal mássico de cada elemento químico, nestas três correntes, o balanço de massa permite determinar a composição elementar do carbonizado obtido. Para o carbono:

$$\% C = \frac{1,460 - 0,902 - 0,338}{0,6} \times 100 \% = 36,6 \%$$

A composição elementar do carbonizado completa encontra-se indicada na Tabela 5.4.

Anexo B – Balanço de massa à câmara de combustão

A equação da queima teórica de 1 kg de carbonizado pode ser descrita da seguinte forma:



$$C: 0,0305 = n_1 \quad n_1 = 0,0305 \text{ kmol/kg de carbonizado}$$

$$H: 0,1096 = 2n_2 \quad n_2 = 0,0548 \text{ kmol/kg de carbonizado}$$

$$O: 0,0063 + 2n_0 = 2n_1 + n_2 \quad n_0 = 0,05475 \text{ kmol/kg de carbonizado}$$

$$N: 0,0020 + 2 \times 3,76 \times n_0 = 2n_3 \quad n_3 = 0,2069 \text{ kmol/kg de carbonizado}$$

Logo o caudal mássico de ar estequiométrico necessário para a combustão é dado pela seguinte forma:

$$\dot{m}_{Ar} = 0,05475 \times 4,76 \times 28,9 \times 0,6 = 4,531 \frac{kg}{h}$$

De forma semelhante, os valores para os restantes reagentes e para os produtos encontram-se apresentados na Tabela B.1.

Para além do azoto contido no ar, é necessário introduzir azoto na válvula L de modo a controlar o fluxo de sólidos pela válvula. Deste modo, o caudal de azoto a entrar na câmara de combustão é dado pela soma do que está contido no ar com os 0,5 kg/h de azoto que provém da válvula L. Este valor foi assumido para que, mais tarde, seja possível atingir a velocidade mínima para o regime de fluidização rápida. No entanto, é preciso ter em conta que este caudal pode ser ajustado com o dimensionamento do *standpipe* e da válvula L. O caudal mássico de azoto a entrar na câmara de combustão é dado por:

$$\dot{m}_{N_2} = 3,76 \times 0,05475 \times 0,6 \times 28,01 + 0,5 = 3,961 \frac{kg}{h}$$

Tabela B.1- Balanço de massa à câmara de combustão.

Composto químico	kmol/kg carbonizado	Fração mássica	m [kg/h]
Entradas			
C	0,0305	0,041	0,220
H	0,1096	0,012	0,066
O	0,0063	0,011	0,061
N	0,0020	0,003	0,017
O ₂	0,0548	0,196	1,051
N ₂	0,2357	0,737	3,961
Total		1,000	5,377
Saídas			
CO ₂	0,2199	0,150	0,806
H ₂ O	0,0663	0,110	0,593
N ₂	0,0608	0,740	3,978
Total		1,000	5,376

Os dados do artigo de Park (2019) não foram obtidos através de uma pirólise com o aproveitamento energético do próprio carbonizado. O gás de arraste utilizado foi o azoto, enquanto que neste trabalho o gás de arraste serão os próprios gases de combustão produzidos na câmara de combustão. Desta forma, a composição química dos gases não-condensáveis (GNC) será significativamente diferente, com maior teor em CO₂.

O caudal mássico de CO₂ contido na corrente de gases não-condensáveis será dado pela soma do caudal mássico de CO₂ apresentado na Tabela A.1 mais o CO₂ produzido pela queima do carbonizado.

$$\dot{m}_{\text{CO}_2} = 0,685 + 0,8056 = 1,491 \text{ kg/h}$$

O caudal mássico de azoto será igual à soma do alimentado no ar na câmara de combustão com o inserido na válvula L, uma vez que no artigo de Park (2019), a análise quantitativa dos gases não-condensáveis foi indicada em base isenta de N₂.

$$\dot{m}_{\text{N}_2} = 3,978 \text{ kg/h}$$

O caudal mássico dos restantes compostos químicos, CO, CH₄ e C₂H₄, presentes nos gases não-condensáveis é o já apresentado na Tabela A.1, pelo facto de não serem produzidos pela queima do carbonizado (considerando que a queima é completa e que não há formação de CO).

Desta forma, foi possível determinar a composição mássica da corrente dos gases não-condensáveis, indicada na Tabela B.2:

Tabela B.2 – Caudal e composição mássica da corrente dos gases não- condensáveis.

	m [kg/h]	y
CO ₂	1,491	0,258
N ₂	3,978	0,688
CO	0,260	0,045
H ₂	0,005	0,001
CH ₄	0,034	0,006
C ₂ H ₄	0,017	0,003
Total	5,784	1,000

De seguida, pretende-se determinar a composição mássica da corrente dos vapores condensáveis (VC). Esta corrente irá conter, para além de todos os componentes originais do bio-óleo produzido indicados na

Tabela A.5, a água resultante da queima do carbonizado, indicado na Tabela B.1. Por conseguinte, a água total presente na corrente dos vapores condensáveis será:

$$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O},\text{VC}} = \dot{m}_{\text{H}_2\text{O},\text{Reação}} + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O},\text{Biomassa}} + \dot{m}_{\text{H}_2\text{O},\text{Gases de combustão}}$$

$$\Leftrightarrow \dot{m}_{\text{H}_2\text{O},\text{VC}} = 0,1536 + 0,384 + 0,5925 = 1,130 \text{ kg/h}$$

Os caudais mássicos do conteúdo orgânico permanecem inalteráveis, o que permite concluir a determinação da composição desta corrente com a construção da Tabela B.3:

Tabela B.3 – Caudal e composição mássica da corrente de vapores condensáveis.

	m [kg/h]	y
H ₂ O	1,130	0,378
Orgânicos leves	0,332	0,111
Orgânicos pesados	1,531	0,512
Total	2,993	1

Anexo C – Constantes para o cálculo da capacidade térmica

Tabela C.1 - Constantes para o cálculo da capacidade térmica, c_p (c_p em $\text{kJ}/\text{kmol}\cdot\text{K}$, T em K) [37].

Substância	A	$B \times 10^2$	$C \times 10^5$	$D \times 10^9$	Intervalo de temperaturas, K
N_2	28,90	-0,1571	-0,8081	-2,873	273 - 1800
H_2O	32,24	0,1923	1,055	-3,595	
CO_2	22,26	5,981	-3,501	7,469	
CO	28,16	0,1675	0,5372	-2,222	
H_2	29,11	-0,1916	0,4003	-0,8704	
CH_4	19,89	5,024	1,269	-11,01	273 - 1500
C_2H_4	3,95	15,64	-8,344	17,67	
Ar	28,11	0,1967	0,4802	-1,966	273 - 1800

$$\begin{aligned}\leftrightarrow \dot{Q}_{Pir1} &= 4 \times \left[1,11(100 - 25) \right. \\ &\quad \left. + \frac{0,00486}{2} ((100 + 273,15)^2 - (25 + 273,15)^2) \right] \\ &= 822,4 \text{ kJ/h}\end{aligned}$$

- ❖ $\dot{Q}_{Pir2}$ – Energia necessária para elevar a temperatura da biomassa que se vai formando, logo após o início da pirólise, a $T_1 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, até à temperatura do reator, $T_R = 500 \text{ }^\circ\text{C}$

$$\dot{Q}_{Pir2} = \frac{(\dot{m}_B + Y_{Carb}\dot{m}_B)}{2} \times \left[1,11(T_R - T_1) + \frac{0,0037}{2} (T_R^2 - T_1^2) \right]$$

O termo $(\dot{m}_B + Y_{Carb}\dot{m}_B)/2$ é a média aritmética do caudal mássico de biomassa que ainda não sofreu pirólise, ao longo da pirólise, que resulta da seguinte consideração: a decomposição da biomassa varia linearmente desde $\dot{m}_B$ até $Y_{Carb}\dot{m}_B$, para o intervalo de temperaturas considerado.

$$\begin{aligned}\leftrightarrow \dot{Q}_{Pir2} &= \frac{(4 + 0,6)}{2} \\ &\quad \times \left[1,11(500 - 100) \right. \\ &\quad \left. + \frac{0,0037}{2} ((500 + 273,15)^2 - (100 + 273,15)^2) \right] = 2792,2 \text{ kJ/h}\end{aligned}$$

- ❖ $\dot{Q}_{Pir3}$ – Energia necessária para vaporizar os orgânicos leves diretamente da biomassa.

$$\dot{Q}_{Pir3} = \dot{m}_B \times Y_{Bio-óleo} \times y_{Org,(L)} \times \Delta H_{Vap(L)}$$

Onde $\Delta H_{Vap(L)} = 480 \text{ kJ/kg}$ para a temperatura média de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ e $y_{Org,(L)}$ é o rendimento do bio-óleo em orgânicos leves.

$$\dot{Q}_{Pir3} = 4 \times 0,60 \times 0,138 \times 480 = 159,1 \text{ kJ/h}$$

- ❖ $\dot{Q}_{Pir4}$ – Energia necessária para vaporizar os orgânicos pesados diretamente da biomassa.

$$\dot{Q}_{Pir4} = \dot{m}_B \times Y_{Bio-óleo} \times y_{Org,(P)} \times \Delta H_{Vap(P)}$$

Onde $\Delta H_{Vap(P)} = 778 \text{ kJ/kg}$ para a temperatura média de $275 \text{ }^\circ\text{C}$ e $y_{Org,(P)}$ é o rendimento do bio-óleo em orgânicos pesados.

$$\dot{Q}_{\text{Pir4}} = 4 \times 0,60 \times 0,638 \times 778 = 1191,0 \text{ kJ/h}$$

- ❖ $\dot{Q}_{\text{Pir5}}$ –Energia para elevar a temperatura dos vapores orgânicos leves de $T_{2(L)}$ =150 °C a $T_R = 500$ °C.

$$\dot{Q}_{\text{Pir5}} = \dot{m}_B \times Y_{\text{Bio-óleo}} \times y_{\text{Org,(L)}} \times c_{p(L)} \times (T_R - T_{2(L)})$$

Onde $c_{p(L)} = 2,05 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$:

$$\dot{Q}_{\text{Pir5}} = 4 \times 0,60 \times 0,138 \times 2,05 \times (500 - 150) = 237,9 \text{ kJ/h}$$

- ❖ $\dot{Q}_{\text{Pir6}}$ –Energia para elevar a temperatura dos vapores orgânicos pesados de $T_{2(P)}$ =275 °C a $T_R = 500$ °C.

$$\dot{Q}_{\text{Pir6}} = \dot{m}_B \times Y_{\text{Bio-óleo}} \times y_{\text{Org,(P)}} \times c_{p(P)} \times (T_R - T_{2(P)})$$

Onde $c_{p(P)} = 2,45 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$:

$$\dot{Q}_{\text{Pir6}} = 4 \times 0,60 \times 0,638 \times 2,45 \times (500 - 275) = 843,9 \text{ kJ/h}$$

- ❖ $\dot{Q}_{\text{Pir7}}$ –Energia necessária para decomposição secundária dos orgânicos pesados a $T_{2(P)} = 275$ °C:

$$\dot{Q}_{\text{Pir7}} = \dot{m}_B \times Y_{\text{Gases}} \times \Delta H_{\text{Vap(GNC)}}$$

Em que $\Delta H_{\text{Vap(GNC)}} = \Delta H_{\text{Vap(P)}} = 778 \text{ kJ/kg}$ à temperatura média de 275 °C, uma vez que os gases não condensáveis são formados a partir da degradação secundária dos vapores orgânicos pesados.

$$\dot{Q}_{\text{Pir7}} = 4 \times 0,25 \times 778 = 778 \text{ kJ/h}$$

- ❖ $\dot{Q}_{\text{Pir8}}$ –Energia necessária para elevar os produtos gasosos formados pela decomposição secundária dos orgânicos pesados, de $T_{2(P)} = 275$ °C a $T_R = 500$ °C:

$$\dot{Q}_{\text{Pir8}} = \dot{m}_B \times Y_{\text{Gases}} \times \sum y_{i,\text{GNC}} \int_{T_{2(P)}}^{T_R} c_{p,i}(T) dT$$

$$\dot{Q}_{\text{Pir8}} = 4 \times 0,25 \times 285,5 = 285,5 \text{ kJ/h}$$

- ❖ $\dot{Q}_{\text{Hum1}}$, –Energia necessária para elevar a temperatura da humidade da biomassa até 100 °C.

$$\dot{Q}_{\text{Hum1}} = \dot{m}_B \times y_{\text{H}_2\text{O},B} \times c_{p,\text{H}_2\text{O}} \times (T_{w1} - T_0)$$

Onde $c_{p,\text{H}_2\text{O}} = 4,18 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$, e $y_{\text{H}_2\text{O},B}$ corresponde à fração mássica de humidade na biomassa.

$$\dot{Q}_{Hum1} = 4 \times 0,096 \times 4,18 \times (100 - 25) = 120,4 \text{ kJ/h}$$

- ❖ $\dot{Q}_{Hum2}$ – Energia necessária para vaporizar a humidade contida na biomassa alimentada.

$$\dot{Q}_{Hum2} = \dot{m}_B \times y_{H_2O,B} \times \Delta H_{Vap,T_{w1}}$$

Onde $\Delta H_{Vap,T_{w1}} = 2256,4 \text{ kJ/kg}$, para $T_1 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$.

$$\dot{Q}_{Hum2} = 4 \times 0,096 \times 2256,4 = 866,5 \text{ kJ/h}$$

- ❖ $\dot{Q}_{Hum3}$ – Energia necessária para elevar a temperatura da humidade contida na biomassa vaporizada até à temperatura do *riser* $T_R = 500 \text{ }^\circ\text{C}$.

$$\dot{Q}_{Hum3} = \dot{m}_B \times y_{H_2O,B} \times [H_{Vap,T_R} - H_{VapSat,T_{w1}}]$$

Onde $H_{Vap,T_R} = 3488,72 \text{ kJ/kg}$, para $T_R = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ e $H_{VapSat,T_{w1}} = 2675,57 \text{ kJ/kg}$.

$$\dot{Q}_{Hum3} = 4 \times 0,096 \times (3488,72 - 2675,57) = 312,2 \text{ kJ/h}$$

- ❖ $\dot{Q}_{Hum4}$ – Energia necessária para vaporizar a água produzida pela pirólise da biomassa a $T_{w2} = 135 \text{ }^\circ\text{C}$.

$$\dot{Q}_{Hum4} = \dot{m}_B \times Y_{Bio-óleo} \times y_{H_2O,Reação} \times \Delta H_{Vap,T_{w2}}$$

Onde $\Delta H_{Vap,T_{w2}} = 2159,13 \text{ kJ/kg}$, para $T_{w2} = 135 \text{ }^\circ\text{C}$. $y_{H_2O,Reação}$ corresponde à fração mássica da água presente no bio-óleo com origem na pirólise da biomassa.

$$\dot{Q}_{Hum4} = 4 \times 0,60 \times 0,064 \times 2159,13 = 331,6 \text{ kJ/h}$$

- ❖ $\dot{Q}_{Hum5}$ – Energia necessária para elevar a temperatura da água produzida pela pirólise da biomassa até à temperatura do *riser* $T_R = 500 \text{ }^\circ\text{C}$.

$$\dot{Q}_{Hum5} = \dot{m}_B \times Y_{Bio-óleo} \times y_{H_2O,Reação} \times [H_{Vap,T_R} - H_{VapSat,T_{w2}}]$$

Onde $H_{VapSat,T_{w2}} = 2726,87 \text{ kJ/kg}$.

$$\dot{Q}_{Hum5} = 4 \times 0,60 \times 0,064 \times (3488,72 - 2726,87) = 117,0 \text{ kJ/h}$$

Finalmente, o calor estimado para a pirólise da biomassa dá-se pela soma destas parcelas, multiplicando por um fator de sobredimensionamento de 15 %:

$$\dot{Q}_{Pir} = 1,15 \times \left[\sum \dot{Q}_{Pir,i} + \sum \dot{Q}_{Hum,j} \right] = 10393,4 \text{ kJ/h}$$

Anexo E – Balanço de energia

Inicia-se este anexo com a determinação de todas as entalpias necessárias para a realização dos balanços de energia:

$$H_{Ar,T_{Ar}} = \dot{m}_{Ar} \times \int_{T_0}^{T_{Ar}} c_{p,Ar}(T) dT$$

$$\Leftrightarrow H_{Ar,T_{Ar}} = 4,531 \times \int_{25+273,15}^{100+273,15} c_{p,Ar}(T) dT = 343,0 \text{ kJ/h}$$

$$H_{B,T_B} = \dot{m}_B \times c_{p,B} \times (T_B - T_0)$$

Como se considera que $T_B = T_0 = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$:

$$H_{B,T_B} = 0 \text{ kJ/h}$$

Entra um caudal de azoto de 0,5 kg/h na válvula J, a 100 °C:

$$H_{N_2,T_{N_2}} = \dot{m}_{N_2} \times \int_{T_0}^{T_{N_2}} c_{p,N_2}(T) dT$$

$$\Leftrightarrow H_{N_2,T_{N_2}} = 0,5 \times \int_{25+273,15}^{100+273,15} c_{p,N_2}(T) dT = 39,20 \text{ kJ/h}$$

$$H_{GNC,T_R} = \sum \dot{m}_{i,GNC} \int_{T_0}^{T_R} c_{p,i}(T) dT$$

De acordo com os valores apresentados na Tabela B.2:

$$\begin{aligned}
 \leftrightarrow H_{GNC,T_R} = & 1,491 \times \frac{1}{44,0087} \times \int_{25+273,15}^{500+273,15} c_{p,CO_2}(T) dT \\
 & + 3,978 \times \frac{1}{28,0134} \times \int_{25+273,15}^{500+273,15} c_{p,N_2}(T) dT \\
 & + 0,260 \times \frac{1}{28,0097} \times \int_{25+273,15}^{500+273,15} c_{p,CO}(T) dT \\
 & + 0,005 \times \frac{1}{2,016} \times \int_{25+273,15}^{500+273,15} c_{p,H_2}(T) dT \\
 & + 0,034 \times \frac{1}{16,0427} \times \int_{25+273,15}^{500+273,15} c_{p,CH_4}(T) dT \\
 & + 0,017 \times \frac{1}{28,0534} \times \int_{25+273,15}^{500+273,15} c_{p,C_2H_4}(T) dT = 2995,3 \text{ kJ/h}
 \end{aligned}$$

Voltando a considerar que $c_{p(\text{Leves})}=2,05 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$ e $c_{p(\text{Pesados})}=2,45 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$, de acordo com os valores apresentados na Tabela B.3:

$$\begin{aligned}
 H_{VC,T_R} &= \sum \dot{m}_{i,VC} \int_{T_0}^{T_R} c_{p,i}(T) dT \\
 &= \dot{m}_{H_2O,VC} \times \int_{T_0}^{T_R} c_{p,H_2O}(T) dT + \dot{m}_{Org,(L)} \times c_{p(L)} \times (T_R - T_0) \\
 &\quad + \dot{m}_{Org,(P)} \times c_{p(P)} \times (T_R - T_0)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \leftrightarrow H_{VC,T_R} &= 1,130 \times \frac{1}{18,015} \times \int_{25+273,15}^{500+273,15} c_{p,H_2O}(T) dT \\
 &\quad + 0,332 \times 2,05 \times (500 - 25) + 1,531 \times 2,45 \times (500 - 25) \\
 &= 3185,4 \text{ kJ/h}
 \end{aligned}$$

Segundo um estudo realizado por Dupont *et al.* (2014), o calor específico do carbonizado, obtido através da pirólise da madeira de faia, foi de, em média, $1000 \text{ J/(kg}\cdot\text{°C)}$. De facto, este valor não se manteve estável para toda a gama de temperaturas que foi estudada ($[310 - 560] \text{ K}$), apresentando um pico característico de uma reação exotérmica no intervalo $[353 - 513] \text{ K}$. No entanto para efeitos de dimensionamento, optou-se por usar o valor médio obtido neste estudo de $1000 \text{ J/(kg}\cdot\text{°C)}$ [38]. Desta forma, a entalpia do carbonizado produzido, à saída do *riser* dá-se por:

$$H_{\text{Carb},T_R} = \dot{m}_{\text{Carb}} \times c_{p,\text{Carb}} \times (T_R - T_0)$$

$$H_{\text{Carb},T_R} = 0,6 \times 1,0 \times (500 - 25) = 285 \text{ kJ/h}$$

Como calor específico das partículas de areia inertes, considerou-se o valor de 830 J/(kg.°C) [39]:

$$H_{S,T_R} = \dot{m}_S \times c_{p,S} \times (T_R - T_0) = \dot{m}_S \times 0,83 \times (500 - 25)$$

De forma semelhante:

$$H_{S,T_C} = \dot{m}_S \times c_{p,S} \times (T_C - T_0) = \dot{m}_S \times 0,83 \times (725 - 25)$$

O caudal de recirculação de sólidos, G_S , será uma das incógnitas a determinar pela resolução dos balanços de energia mais adiante.

De acordo com a composição dos gases de combustão apresentados na Tabela B.1:

$$\begin{aligned} H_{GC,T_C} &= \sum \dot{m}_{i,GC} \int_{T_0}^{T_C} c_{p,i}(T) dT \\ \Leftrightarrow H_{GC,T_C} &= 0,806 \times \frac{1}{44,0087} \times \int_{25+273,15}^{725+273,15} c_{p,\text{CO}_2}(T) dT \\ &+ 0,593 \times \frac{1}{18,015} \times \int_{25+273,15}^{725+273,15} c_{p,\text{H}_2\text{O}}(T) dT \\ &+ 3,978 \times \frac{1}{28,0134} \times \int_{25+273,15}^{725+273,15} c_{p,\text{N}_2}(T) dT = 4556,1 \text{ kJ/h} \end{aligned}$$

Determinadas as todas as entalpias de entrada e de saída dos vários balanços realizados, resta determinar o calor libertado pela combustão do carbonizado, ΔH_{Comb} . A reação de combustão já referida, tendo como base 1 kg de carbonizado, é a seguinte:

$$\Delta H_{\text{Comb}} = \sum_{\text{Produtos}} y_{i,j} \times MM_i \times h_{f,i}^0 - \sum_{\text{Reagentes}} y_{i,j} \times MM_i \times h_{f,i}^0$$

Os calores de formação utilizados para efeitos de cálculo no presente trabalho encontram-se indicados na Tabela E.1:

Tabela E.1 – Calores de formação utilizados para o cálculo do calor libertado pela combustão do carbonizado e as respetivas referências.

Componente i	$h_{f,i}^o$	Referência
CO ₂	-393546 kJ/kmol	[40]
H ₂ O	-241845 kJ/kmol	[40]
Carbonizado	24100 kJ/kg	[41]

O valor do poder calorífico superior (PCS) do carbonizado encontra-se em base *daf* (seca e isenta de cinzas), logo este valor terá de ser multiplicado pelo caudal de carbonizado em base seca e isenta de cinzas. Este caudal dá-se, segundo a Tabela 5.4, por:

$$\dot{m}_{\text{Carb}}(\text{daf}) = 0,6 - 0,236 = 0,364 \text{ kg/h}$$

Os caudais dos produtos gasosos formados na combustão estão apresentados na Tabela B.1. Por conseguinte, o calor libertado pela combustão dá-se por:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{Comb}} &= 0,6 \times [0,0305 \times (-393546) + 0,0548 \times (-241845)] - 0,364 \times 24100 \\ &= -23931 \text{ kJ/h} \end{aligned}$$

Volta-se a enunciar a equação (5.6) que permite determinar as perdas de calor no *riser*:

$$\dot{Q}_{\text{perdas,R}} = 0,1 \times [H_{\text{GC,T}_C} + H_{\text{S,T}_C} + H_{\text{B,T}_B}]$$

Na Tabela E.2 apresentam-se, de forma sintetizada, todos os dados necessários para a realização dos balanços de energia:

Tabela E.2- Quadro resumo com todos os dados necessários para a realização dos balanços de energia.

Correntes	$\dot{m}$ (kg/h)	T (°C)	H (kJ/h)
Ar de combustão	4,531	100	343
Biomassa	4	25	0
N ₂ na Válvula L	0,5	100	39,20
Gases não condensáveis	5,784	500	2995,3
Gases condensáveis	2,993	500	3185,4
Carbonizado	0,6	500	285
Areia (entrada na câmara)	$\dot{m}_s$ (incógnita)	500	$\dot{m}_s * 0,83 * (500 - 25)$
Gases de combustão	5,376	725	4556,1
Areia (saída da câmara)	$\dot{m}_s$ (incógnita)	725	$\dot{m}_s * 0,83 * (725 - 25)$
Trocas de calor com a vizinhança/ Calores de reação	Valor energético (kJ/h)		
ΔH_{Comb}	-23931		
ΔH_{Pir}	10393		
$Q_{Perdas, R}$	$0,1 * (4556,1 + \dot{m}_s * 0,83 * 700 + 0)$		
$Q_{Perdas, C}$	Incógnita		

Com isto, restam apenas duas incógnitas a serem determinadas: o calor de pirólise, o caudal de recirculação de sólidos, G_s , e as perdas de calor na câmara de combustão, $Q_{Perdas, C}$. Estas incógnitas são determinadas com a resolução de um sistema de duas equações que serão os balanços de energia realizados à câmara de combustão e ao riser, indicados pelas equações (5.3) e (5.5):

$$\begin{cases} \dot{Q}_{perdas,C} + H_{Ar,T_{Ar}} + H_{N_2,T_{N_2}} + H_{Carb,T_R} + H_{S,T_R} - (H_{GC,T_C} + H_{S,T_C} + \Delta H_{Comb}) = 0 \\ \dot{Q}_{perdas,R} + H_{GC,T_C} + H_{B,T_B} + H_{S,T_C} - (H_{Carb,T_R} + H_{VC,T_R} + H_{GNC,T_R} + H_{S,T_R} + \Delta H_{Pir}) = 0 \end{cases}$$

$$\leftrightarrow \begin{cases} G_S = 99,2 \text{ kg/h} \\ \dot{Q}_{\text{perdas,C}} = -1522 \frac{\text{kJ}}{\text{h}} \\ \dot{Q}_{\text{perdas,R}} = -6218 \frac{\text{kJ}}{\text{h}} \end{cases}$$

Por fim, pode-se verificar se o processo é autossustentável energeticamente, através da equação (5.9):

$$E = \frac{(-\Delta H_{\text{Comb}}) - H_{\text{B,T}_\text{B}} - H_{\text{N}_2,\text{T}_{\text{N}_2}} - H_{\text{Ar,T}_{\text{Ar}}}}{\Delta H_{\text{Pir}} + (-\dot{Q}_{\text{Perdas}})} \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow E = \frac{23931 - 0 - 39,20 - 343}{10393 + (7740)} = 1,29$$

Anexo F - Determinação do caudal volumétrico e das propriedades dos gases ao longo do reator

Os caudais volumétricos dos gases, bem como algumas das duas propriedades físicas, ao longo do reator serão determinados nos pontos A, B e C, descritos na Figura 5.5. Como exemplo de cálculo, apresenta-se apenas os cálculos relativos ao Ponto A.

No Ponto A, à entrada da câmara de combustão, circula apenas ar a 100 °C. Como aproximação, considera-se que este ar apenas contém azoto e oxigénio gasoso. Segundo a Tabela B.1, entram 1,0515 kg/h de oxigénio gasoso e 3,9613 kg/h de azoto gasoso. A fração mássica de cada componente no ar dá-se por:

$$y_{O_2} = \frac{1,0515}{1,0515 + 3,9613} = 0,210$$

$$y_{N_2} = \frac{3,9613}{1,0515 + 3,9613} = 0,790$$

Assumindo que o ar é um gás ideal:

$$\rho_{O_2} = \frac{MM_{O_2} \times P}{R \times T_{Ar}} = \frac{31,998 \times 101,325}{8,314 \times (100 + 273,15)} = 1,045 \text{ kg/m}^3$$

$$\rho_{N_2} = \frac{MM_{N_2} \times P}{R \times T_{Ar}} = \frac{28,013 \times 101,325}{8,314 \times (100 + 273,15)} = 0,915 \text{ kg/m}^3$$

De seguida, determina-se o caudal volumétrico de cada elemento gasoso:

$$Q_{O_2} = \frac{\dot{m}_{O_2}}{\rho_{O_2}} = \frac{1,0515}{1,045} = 1,006 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$Q_{N_2} = \frac{\dot{m}_{N_2}}{\rho_{N_2}} = \frac{3,9613}{0,915} = 4,330 \text{ m}^3/\text{h}$$

Finalmente, o caudal volumétrico no Ponto A dá-se por:

$$Q_A = Q_{O_2} + Q_{N_2} = 1,006 + 4,330 = 5,336 \text{ m}^3/\text{h}$$

A massa volúmica e a viscosidade dinâmica foram determinadas através de uma média ponderada:

$$\rho_A = y_{O_2}\rho_{O_2} + y_{N_2}\rho_{N_2} = 0,210 \times 1,045 + 0,790 \times 0,915 = 0,942 \text{ kg/m}^3$$

$$\begin{aligned}\mu_A &= y_{O_2}\mu_{O_2} + y_{N_2}\mu_{N_2} = 0,210 \times 2,44 \times 10^{-5} + 0,790 \times 2,12 \times 10^{-5} \\ &= 2,187 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}\end{aligned}$$

Os valores determinados para os pontos A, B e C encontram-se indicados nas Tabela F.1, Tabela F.2 e Tabela F.3, respetivamente:

Tabela F.1 - Valores referentes ao caudal volumétrico os gases à entrada da câmara de combustão (Ponto A), bem como a massa volúmica e a viscosidade dinâmica ponderada.

	m [kg/h]	Fração mássica	ρ [kg/m ³] (100°C)	μ [Pa·s] [42] (100°C)	Q [m ³ /h] (100 °C)
O ₂	1,051	0,210	1,045	$2,440 \times 10^{-5}$	1,006
N ₂	3,961	0,790	0,915	$2,120 \times 10^{-5}$	4,330
	5,013	1	0,942	$2,187 \times 10^{-5}$	5,336

Tabela F.2 - Valores referentes ao caudal volumétrico os gases à entrada do riser (Ponto B), bem como a massa volúmica e a viscosidade dinâmica ponderada.

	m [kg/h]	Fração mássica	ρ [kg/m ³] (725 °C)	μ [Pa.s] [42] (725 °C)	Q [m ³ /h] (725 °C)
CO ₂	0,806	0,150	0,537	$4,07 \times 10^{-5}$	1,499
H ₂ O	0,593	0,110	0,220	$3,75 \times 10^{-5}$	2,694
N ₂	3,978	0,740	0,342	$4,00 \times 10^{-5}$	11,631
	5,376	1	0,358	$3,98 \times 10^{-5}$	15,824

Tabela F.3 - Valores referentes ao caudal volumétrico os gases à saída do riser (Ponto C), bem como a massa volúmica e a viscosidade dinâmica ponderada.

	m [kg/h]	Fração mássica	ρ [kg/m ³] (500°C)	μ [Pa.s] [42] (500°C)	Q [m ³ /h] (500 °C)
CO ₂	1,491	0,170	0,694	$3,34 \times 10^{-5}$	2,149
N ₂	3,978	0,453	0,442	$3,42 \times 10^{-5}$	9,009
CO	0,260	0,030	0,442	$3,45 \times 10^{-5}$	0,589
H ₂	0,005	0,001	0,032	$1,62 \times 10^{-5}$	0,152
CH ₄	0,034	0,004	0,253	$2,32 \times 10^{-5}$	0,133
C ₂ H ₄	0,017	0,002	0,442	$2,30 \times 10^{-5}$	0,038
H ₂ O	1,130	0,129	0,284	$2,86 \times 10^{-5}$	3,980
Vapores	1,862	0,212	1,576	$2,24 \times 10^{-5}$ [43]	1,181
	8,776	1	0,704	$7,35 \times 10^{-5}$	17,230

Anexo G – Determinação do tempo de residência e da velocidade do gás no riser

Para o *riser* assumiu-se um diâmetro de 3,5 cm, para uma coluna cilíndrica, e uma altura deste o ponto de alimentação da biomassa de 2 m.

Com estas dimensões, a área da secção reta do *riser* dá-se por:

$$A_R = \pi \frac{D_R^2}{4} = \pi \times \frac{0,035^2}{4} = 9,62 \times 10^{-4} \text{ m}^2$$

O volume operacional é determinado pela equação (5.10):

$$V_R = 1,15 L_R A_R = 1,15 \times 2 \times 9,62 \times 10^{-4} = 0,00221 \text{ m}^3$$

A velocidade média dos gases no riser é dado pela equação (5.12):

$$\begin{aligned} \overline{u_R} &= \frac{u_R(B) + u_R(C)}{2} = \frac{Q_B/A_R + Q_C/A_R}{2} \\ &= \frac{15,824/9,62 \times 10^{-4} + 17,230/9,62 \times 10^{-4}}{2} = 17178 \frac{\text{m}}{\text{h}} \times \frac{1\text{h}}{3600 \text{ s}} \\ &= 4,77 \text{ m/s} \end{aligned}$$

Finalmente o tempo de residência calcula-se pelas equações (5.9) e (5.11):

$$t_{\text{res}} = \frac{V_R}{Q_T} = \frac{V_R}{\overline{u_R} \times A_R} = \frac{0,00221}{4,77 \times 9,62 \times 10^{-4}} = 0,48 \text{ s}$$

Anexo H – Hidrodinâmica do *riser*

Os sólidos inertes que circulam em circuito fechado no reator são partículas de areia cujas propriedades encontram-se indicadas na Tabela H.1:

Tabela H.1 - Propriedades dos sólidos inertes.

Diâmetro da partícula d_p (μm)	200
ε_{mf} [26]	0,44
Esfericidade Φ_p [34]	0,86
ρ_p (kg/m^3)	2600

O gás de fluidização que entra no riser no Ponto B é composto pelos gases de combustão que se formam na câmara de combustão, incluindo o azoto inerte. À saída, no Ponto C, a corrente gasosa terá evoluído, incorporando para além dos mesmos gases de combustão, os gases não condensáveis e os vapores orgânicos resultantes da pirólise da biomassa. Para além disto a temperatura do fluido também evolui de 725 °C à entrada até aos 500 °C de temperatura no *riser*.

Desta forma, para o estudo da hidrodinâmica do leito, considerou-se a média aritmética das propriedades do fluido à entrada e saída do *riser*:

$$\rho_{g,riser} = \frac{\rho_{g,B} + \rho_{g,C}}{2} = \frac{0,358 + 0,704}{2} = 0,531 \text{ kg}/\text{m}^3$$

$$\mu_{g,riser} = \frac{\mu_{g,B} + \mu_{g,C}}{2} = \frac{4,98 \times 10^{-5} + 7,35 \times 10^{-5}}{2} = 5,67 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

❖ Determinação da velocidade mínima de fluidização, u_{mf}

Para a determinação da velocidade mínima de fluidização, u_{mf} , começa-se por calcular o número de Arquimedes, através da equação (4.5):

$$Ar = \frac{\rho_g g (\rho_p - \rho_g) d_p^3}{\mu_g^2} = \frac{0,531 \times 9,81 \times (2600 - 0,531) \times (200 \times 10^{-6})^3}{(5,67 \times 10^{-5})^2} = 33,7$$

A u_{mf} pode agora ser determinada através da equação (4.4):

$$\frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s} Re_{p,mf}^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s^2} Re_{p,mf} = Ar$$

$$\Leftrightarrow \frac{1,75}{0,44^3 \times 0,86} Re_{p,mf}^2 + \frac{150(1 - 0,44)}{0,44^3 \times 0,86^2} Re_{p,mf} = 33,7$$

$$\Leftrightarrow Re_{p,mf} = 0,0252 \text{ m/s}$$

$$Re_{p,mf} = \frac{d_p \times U_{mf} \times \rho_g}{\mu_g} \Leftrightarrow U_{mf} = \frac{Re_{p,mf} \times \mu_g}{d_p \times \rho_g} = \frac{0,0252 \times 5,67 \times 10^{-5}}{200 \times 10^{-6} \times 0,531}$$

$$= 0,0135 \text{ m/s}$$

❖ Determinação da velocidade terminal das partículas, u_t

Para a determinação dos limites da velocidade para a fluidização rápida, terá de se calcular a velocidade terminal das partículas, u_t , utilizando as equações (4.9) à (4.12):

$$d_p^* = d_p \left[\frac{\rho_g g (\rho_p - \rho_g)}{\mu_g^2} \right]^{1/3} = Ar^{1/3} = 33,7^{1/3} = 3,23$$

$$u_t^* = \left[\frac{18}{(d_p^*)^2} + \frac{2,335 - 1,744 \phi_s}{(d_p^*)^{0,5}} \right]^{-1} = \left[\frac{18}{(3,23)^2} + \frac{2,335 - 1,744 \times 0,86}{(3,23)^{0,5}} \right]^{-1} = 0,457$$

$$u_t^* = u_t \left[\frac{\rho_g^2}{\mu_g (\rho_p - \rho_g) g} \right]^{1/3}$$

$$\Leftrightarrow u_t = \frac{u_t^*}{\left[\frac{\rho_g^2}{\mu_g (\rho_p - \rho_g) g} \right]^{1/3}} = \frac{0,457}{\left[\frac{0,531^2}{5,67 \times 10^{-5} \times (2600 - 0,531) \times 9,81} \right]^{1/3}} = 0,787 \text{ m/s}$$

$$Re_t = \frac{\rho_g u_t d_p}{\mu_g} = \frac{0,531 \times 0,784 \times 200 \times 10^{-6}}{5,67 \times 10^{-5}} = 1,47$$

❖ Determinação dos limites para a fluidização rápida

Segundo Grace *et al* (2020), o regime de fluidização rápida atinge-se ao cumprir-se as condições referidas na equação (4.13):

$$\bar{u}_R > U_{se}$$

$$G_S > G_S^*$$

$$G_S < G_{S,d}$$

Quanto à primeira condição, a velocidade superficial de gás crítica, U_{se} , pode ser prevista pela seguinte correlação empírica:

$$Re_{se} = \frac{\rho_g U_{se} d_p}{\mu_g} = 1,53 \times Ar^{0,5}$$

$$\Leftrightarrow U_{se} = \frac{1,53 \times Ar^{0,5} \times \mu_g}{d_p \times \rho_g} = \frac{1,53 \times 33,7^{0,5} \times 5,67 \times 10^{-5}}{200 \times 10^{-6} \times 0,531} = 4,74 \text{ m/s}$$

Como a velocidade média dos gases no riser, $\bar{u}_r$, é superior a U_{se} , verifica-se a primeira condição.

De seguida determina-se o fluxo mássico de sólidos no *riser* através da seguinte equação:

$$G_S = \frac{\dot{m}_S}{A_R} = \frac{99,17}{9,62 \times 10^{-4} \times 3600} = 28,6 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$$

Para a segunda condição, a capacidade de arrastamento de saturação, G_S^* , pode ser determinada pela seguinte equação:

$$\frac{G_S^*}{\rho_g \bar{u}_R} = 3,45 \times 10^{-3} Ar^{-0,194} \left(\frac{\bar{u}_R}{\sqrt{g d_p}} \right)^{1,845}$$

$$\Leftrightarrow G_S^* = \rho_g \bar{u}_R \times 3,45 \times 10^{-3} Ar^{-0,194} \left(\frac{\bar{u}_R}{\sqrt{g d_p}} \right)^{1,845}$$

$$= 0,531 \times 4,77 \times 3,45 \times 10^{-3} \times 33,7^{-0,194}$$

$$\times \left(\frac{4,77}{\sqrt{9,81 \times 200 \times 10^{-6}}} \right)^{1,845} = 24,82 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$$

Logo verifica-se a segunda condição.

Finalmente, a terceira condição permite determinar a fronteira que delimita a fluidização rápida da suspensão densa:

$$\frac{G_{S,d}}{\rho_p \varepsilon_s u_t} = 5 \times 10^{-3} Ar^{0,339} \left(\frac{\bar{u}_R}{\varepsilon_s u_t} \right)^{0,339}$$

Considerando um *holdup* de sólidos aparente do leito, ε_s , de 0,35, segundo Kim *et al.* (2004) [44], têm-se:

$$\begin{aligned}\Leftrightarrow G_{s,d} &= 5 \times 10^{-3} Ar^{0,339} \rho_p \varepsilon_s u_t \left(\frac{\bar{u}_R}{\varepsilon_s u_t} \right)^{0,339} \\ &= 5 \times 10^{-3} \times 33,7^{0,339} \times 2600 \times 0,35 \times 0,787 \times \left(\frac{4,77}{0,95 \times 0,787} \right)^{0,339} \\ &= 31,04 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}\end{aligned}$$

Logo verificam-se todas as condições, o *riser* irá operar em regime de fluidização rápida.

Anexo I – Hidrodinâmica da câmara de combustão

Para a câmara de combustão assumiu-se um diâmetro de 9 cm, para uma coluna cilíndrica, e uma altura de 0,4 m.

Com estas dimensões, a área da secção reta da câmara de combustão dá-se por:

$$A_C = \pi \frac{D_C^2}{4} = \pi \times \frac{0,09^2}{4} = 0,00636 \text{ m}^2$$

A velocidade média dos gases na câmara de combustão é dada pela equação (5.12):

$$\begin{aligned} \bar{u}_C &= \frac{u_C(A) + u_C(B)}{2} = \frac{Q_A/A_C + Q_B/A_C}{2} = \frac{5,336/0,00636 + 15,824/0,00636}{2} \\ &= 1663 \frac{\text{m}}{\text{h}} \times \frac{1\text{h}}{3600 \text{ s}} = 0,462 \text{ m/s} \end{aligned}$$

Para o estudo da hidrodinâmica do leito, considerou-se a média aritmética das propriedades do fluido à entrada e saída da câmara de combustão, que opera a 725 °C:

$$\rho_{g,\text{Comb}} = \frac{\rho_{g,A} + \rho_{g,B}}{2} = \frac{0,942 + 0,358}{2} = 0,650 \text{ kg/m}^3$$

$$\mu_{g,\text{Comb}} = \frac{\mu_{g,A} + \mu_{g,B}}{2} = \frac{2,187 \times 10^{-5} + 3,98 \times 10^{-5}}{2} = 3,09 \times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

❖ Determinação da velocidade mínima de *slugging*, u_{ms}

Inicia-se com a determinação da velocidade mínima de fluidização, u_{mf} , começando por calcular o número de Arquimedes, através da equação (4.5):

$$Ar = \frac{\rho_g g (\rho_p - \rho_g) d_p^3}{\mu_g^2} = \frac{0,650 \times 9,81 \times (2600 - 0,648) \times (200 \times 10^{-6})^3}{(3,09 \times 10^{-5})^2} = 139,3$$

A u_{mf} pode agora ser determinada através da equação (4.4):

$$\begin{aligned} \frac{1,75}{\epsilon_{mf}^3 \Phi_S} Re_{p,mf}^2 + \frac{150(1 - \epsilon_{mf})}{\epsilon_{mf}^3 \Phi_S^2} Re_{p,mf} &= Ar \\ \Leftrightarrow \frac{1,75}{0,44^2 \times 0,86} Re_{p,mf}^2 + \frac{150(1 - 0,44)}{0,44^3 \times 0,86^2} Re_{p,mf} &= 139,3 \\ \Leftrightarrow Re_{p,mf} &= 0,104 \text{ m/s} \end{aligned}$$

$$\text{Re}_{p,mf} = \frac{d_p \times U_{mf} \times \rho_g}{\mu_g} \leftrightarrow U_{mf} = \frac{\text{Re}_{p,mf} \times \mu_g}{d_p \times \rho_g} = \frac{0,104 \times 3,09 \times 10^{-5}}{200 \times 10^{-6} \times 0,650} \\ = 0,0248 \text{ m/s}$$

Pode-se finalmente calcular a velocidade mínima de *slugging*, u_{ms} , a partir da equação (5.16):

$$u_{ms} = 0,104 + 0,07\sqrt{9,81 \times 0,09} = 0,0905 \text{ m/s}$$

❖ Verificação da segunda condição

$$\frac{L_c}{D_c} \geq 1,9 \frac{1}{(\rho_s d_p)^{0,3}}$$

$$\frac{L_c}{D_c} = \frac{0,4}{0,09} = 4,44$$

$$1,9 \frac{1}{(\rho_s d_p)^{0,3}} = 1,9 \times \frac{1}{(2600 \times 200 \times 10^{-6})^{0,3}} = 2,36$$

Logo verifica-se a segunda condição.

❖ Verificação da terceira condição

Para a verificação da terceira condição, referente à (5.19), terá de ser calcular a velocidade terminal de partículas com 2,7 vezes o diâmetro médio das partículas v'_t . Nestas condições, o diâmetro das partículas máximo será:

$$d_{p,max} = 2,7 \times 200 \times 10^{-6} = 5,4 \times 10^{-4} \text{ m}$$

$$\text{Ar} = \frac{\rho_g g (\rho_p - \rho_g) d_p^3}{\mu_g^2} = \frac{0,650 \times 9,81 \times (2600 - 0,648) \times (5,4 \times 10^{-4})^3}{(3,09 \times 10^{-5})^2} = 2741$$

$$d_p^* = d_p \left[\frac{\rho_g g (\rho_p - \rho_g)}{\mu_g^2} \right]^{1/3} = \text{Ar}^{1/3} = 2741^{1/3} = 14,00$$

$$u_t^* = \left[\frac{18}{(d_p^*)^2} + \frac{2,335 - 1,744\phi_s}{(d_p^*)^{0,5}} \right]^{-1} = \left[\frac{18}{(5,4 \times 10^{-4})^2} + \frac{2,335 - 1,744 \times 0,86}{(5,4 \times 10^{-4})^{0,5}} \right]^{-1} \\ = 3,17$$

$$u_t^* = u_t \left[\frac{\rho_g^2}{\mu_g(\rho_p - \rho_g)g} \right]^{1/3}$$

$$\Leftrightarrow u_t = \frac{u_t^*}{\left[\frac{\rho_g^2}{\mu_g(\rho_p - \rho_g)g} \right]^{1/3}} = \frac{3,17}{\left[\frac{0,650}{3,09 \times 10^{-5} \times (2600 - 0,650) \times 9,81} \right]^{1/3}} = 3,90 \frac{\text{m}}{\text{s}} = v_t'$$

$$\text{Re}_t = \frac{\rho_g u_t d_p}{\mu_g} = \frac{0,650 \times 0,934 \times 1,76 \times 10^{-4}}{3,09 \times 10^{-5}} = 44,4$$

$$d_{b,\max} = \frac{2 \times v_t'^2}{g} = 3,11$$

$$0,6 \times D_c = 0,6 \times 0,09 = 0,054$$

Logo, a terceira condição encontra-se verificada.

Anexo J – Dimensionamento do distribuidor de ar

A experiência mostra que os distribuidores de gás devem ter uma queda de pressão suficiente para se atingir um escoamento igual por todos os orifícios, por toda a secção reta do leito. Regra geral, a queda de pressão ao longo do distribuidor segue a seguinte condição [34]:

$$\Delta p_{\text{dist}} = (0,2 \text{ a } 0,4) \times \Delta p_{\text{leito}}$$

De acordo com Kunii e Levenspiel (1991) [34], a queda de pressão do leito calcula-se através da seguinte expressão:

$$\Delta p_{\text{leito}} = H_{\text{mf}}(1 - \varepsilon_{\text{mf}})(\rho_p - \rho_g)g$$

Considerando uma altura mínima de fluidização, H_{mf} , de 0,30 m [29], têm-se:

$$\Delta p_{\text{leito}} = 0,3 \times (1 - 0,44) \times (2600 - 0,650) \times 9,81 = 4284 \text{ Pa}$$

Utilizando o valor intermédio de 0,3, a queda de pressão no distribuidor é dada por:

$$\Delta p_{\text{dist}} = 0,3 \times \Delta p_{\text{leito}} = 0,3 \times 4284 = 1285 \text{ Pa}$$

Em seguida, calcula-se o número de Reynolds para o gás a montante do distribuidor, sendo a densidade e a viscosidade dinâmica calculados às condições de entrada do distribuidor, ou seja, às condições do Ponto A:

$$\text{Re}_A = \frac{\rho_A \times u_{C,A} \times D_C}{\mu_A} = \frac{0,942 \times 0,233 \times 0,09}{2,187 \times 10^{-5}} = 903,3$$

Tendo o valor do número de Reynolds, pode-se estimar o valor do coeficiente de arraste, C_D , recorrendo à seguinte tabela:

Tabela J.1 - Relação entre o número de Reynolds e o coeficiente de arraste [34].

Re_A	100	300	500	1000	2000	>3000
$C_{d,\text{or}}$	0,68	0,70	0,68	0,64	0,61	0,60

Por interpolação linear, $C_{d,\text{or}} = 0,655$.

Em seguida, calculou-se a velocidade do gás através dos orifícios, u_{or} , de acordo com as características do fluido:

$$u_{or} = C_{d,or} \times \sqrt{\frac{2 \times \Delta p_{dist}}{\rho_A}} = 0,655 \times \sqrt{\frac{2 \times 1285}{0,942}} = 34,22 \text{ m/s}$$

A razão entre a velocidade do ar pela câmara de combustão, $u_{C,A}$, e a velocidade do gás através dos orifícios, u_{or} , é igual à fração de área com orifícios no distribuidor. Esta área, um parâmetro empírico, simboliza a área superficial de orifícios em relação à área superficial total do distribuidor, e em aplicações comuns deve ser menor que 10 % de modo a assegurar uma queda de pressão suficiente pelo distribuidor [34]:

$$\frac{u_{C,A}}{u_{or}} = \frac{0,233}{34,22} = 0,007 = 0,7 \%$$

Logo a condição verifica-se.

Por fim determinou-se o número de orifícios do distribuidor, n_{or} . Orifícios demasiado pequenos (<1 mm) estão mais sujeitos a serem entupidos, por outro lado orifícios demasiado grandes (> 5 mm) podem causar uma distribuição desigual do ar [36]. Tendo em conta estas considerações, assumiu-se que cada orifício terá 2 mm de diâmetro (d_{or}). Desta forma, o número de orifícios dá-se por:

$$u_{C,A} \times A_C = \frac{\pi}{4} \times d_{or}^2 \times u_{or} \times n_{or} \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow n_{or} = \frac{u_{C,A} \times A_C}{\frac{\pi}{4} \times d_{or}^2 \times u_{or}} = \frac{0,233 \times 6,32 \times 10^{-3}}{\frac{\pi}{4} \times 0,002^2 \times 34,22} = 13,79 \text{ orifícios}$$

O número de orifícios por unidade de área, N_{or} , será:

$$N_{or} = \frac{n_{or}}{A_C} = \frac{13,79}{0,006362} = 2167 \text{ orifícios/m}^2$$

Logo, o distribuidor deve ser construído com 14 orifícios (por excesso) sobre uma área igual à da secção reta da câmara de combustão ($6,32 \times 10^{-3} \text{ m}^2$).

Anexo K – Dimensionamento do ciclone

Considerando o efeito da expansão térmica dos gases à entrada do ciclone, assume-se o valor de 20 m³/h, ligeiramente superior aos 17,23 m³/h determinados no Anexo F. Para além disso, assume-se de antemão, uma velocidade linear dos mesmos gases à entrada do ciclone de 15 m/s. Com isto, a área da entrada do ciclone dá-se por:

$$A_{\text{Ent}} = \frac{Q_C}{u_{\text{Ent}}} = \frac{\left(20 \times \frac{1}{3600}\right)}{15} = 3,70 \times 10^{-4} \text{ m}^2$$

A Figura 5.6 contém as dimensões características do ciclone que se pretende projetar. A entrada deste ciclone terá uma secção reta retangular, e como tal:

$$A_{\text{Ent}} = \left(\frac{K}{D_{\text{Cicl}}} \times D_{\text{Cicl}}\right) \times \left(\frac{L}{D_{\text{Cicl}}} \times D_{\text{Cicl}}\right) \leftrightarrow$$

$$\leftrightarrow D_{\text{Cicl}} = \sqrt{\frac{A_{\text{Ent}}}{\frac{K}{D_{\text{Cicl}}} \times \frac{L}{D_{\text{Cicl}}}}} = \sqrt{\frac{3,70 \times 10^{-4}}{0,8 \times 0,35}} = 0,0364 \text{ m} = 3,64 \text{ cm}$$

Para um ciclone do tipo Swift, as proporções normalizadas com o diâmetro do ciclone, D_C , encontram-se indicadas na Tabela K.1:

Tabela K.1 - Proporções normalizadas de um ciclone do tipo Swift [30].

K/D_C	0,8
L/D_C	0,35
M/D_C	0,75
F/D_C	0,85
S/D_C	1,7
H/D_C	3,7
E/D_C	0,4
N_h	7

Considerando que $D_C = 4 \text{ cm}$, obtém-se as seguintes dimensões características para o ciclone, apresentadas na Tabela 5.8.