



Estudo da cogasificação de glicerol e gordura num reator de leito fixo

AMARO CARVALHO CRUZ

novembro de 2020

Estudo da cogasificação de glicerol e gordura num reator de leito fixo

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Química – Dissertação/Estágio (DISEST)

CIETI – Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial

Amaro Carvalho Cruz

setembro de 2019

Orientação:

Doutora Rosa Pilão

Doutora Elisa Ramalho

Agradecimentos

Gostaria de agradecer em primeiro lugar à Doutora. Anabela Guedes e ao Doutor. António Ribeiro pela oportunidade apresentada para a realização desta dissertação.

Gostaria de deixar aqui o agradecimento à Doutora Rosa Pilão e à Doutora Elisa Ramalho por todo o apoio prestado durante a realização deste trabalho, pela disponibilidade e pelos conhecimentos transmitidos.

Ao CIETI, o meu agradecimento por me ter acolhido nesta fase do meu percurso académico e, do CIETI o meu agradecimento à Doutora Ana Almeida, ao David Marques e à Teresa Freitas pela ajuda prestada e pela companhia.

À minha mãe e ao meu irmão agradeço pela paciência e compreensão durante o meu percurso académico.

Por fim, mas não menos importante, aos meus amigos com quem tive a felicidade de me cruzar neste percurso académico.

Resumo

Em Portugal foram produzidas em 2019 mais de 39 mil toneladas de glicerol bruto, subproduto da indústria de produção de biodiesel. O glicerol bruto produzido neste processo tem baixa pureza e o processo de purificação do mesmo não é economicamente viável. A indústria dos curtumes produz também quantidades consideráveis de resíduos, sendo um deles a raspa tripa onde cerca de 40% é gordura animal que tem baixo valor, correspondendo a mais de 2000 toneladas em 2019. Este trabalho surge, portanto, com o intuito de encontrar uma solução para estes subprodutos/resíduos através de um processo de conversão termoquímica.

Neste trabalho foi estudada a cogasificação de glicerol bruto tratado e gordura animal usando vapor de água como agente gasificante. A amostra de glicerol foi previamente caracterizada, sendo a caracterização da amostra de gordura parte deste trabalho. O processo de gasificação foi estudado utilizando uma mistura com 59% de glicerol, 3% de gordura e o restante água e foram realizados ensaios às temperaturas de 700 °C e 750 °C. Os ensaios foram realizados em reator de leito fixo usando como leito de partículas alumina ativada e um catalisador: a dolomite. O gás de produção foi quantificado e analisado, por cromatografia gasosa, obtendo-se com dolomite entre 48% e 47% de H₂, cerca de 13% de CO, 11 % de CH₄ e teor de CO₂ entre 30% e 27%. Com alumina obteve-se entre 34% e 37% de H₂, CO entre 48% e 45%, 12% de CH₄ e 6% de CO₂. O desempenho do processo de cogasificação foi avaliado usando os seguintes indicadores: rendimento de produção de gás, poder calorífico superior, eficiência de produção de gás frio, eficiência de conversão de carbono, eficiência de conversão de hidrogénio, razão de hidrogénio/monóxido de carbono, rendimento de produção fase gasosa e condensados.

Os resultados obtidos mostraram que a composição do gás de produção é bastante influenciada pelo material do leito utilizado. Usando dolomite como catalisador, o gás produzido é rico em H₂ e CO₂, enquanto que usando a alumina como leito de partículas se obteve um gás de produção com elevado teor de CO e menos teor de H₂, quando comparado com a situação anterior. Trabalhando com a dolomite obtiveram-se caudais superiores de gás em ambas as temperaturas testadas. Os resultados mostram também, que de forma geral, os parâmetros de gasificação aumentam com a temperatura. Nos

ensaios realizados com a alumina obteve-se um gás de produção com maior conteúdo energético (PCS) devido à composição de gás obtida. Com a dolomite obteve-se caudal molar de gás, 0,044 mol/min a 700 °C e 0,052 mol/min a 750 °C, os resultados obtidos para a alumina não foram conclusivos mas sempre inferiores. O rendimento de produção de gás foi de 0,80 m³/kg a 700 °C e 0,91 m³/kg a 750 °C com dolomite. Com alumina, não se obteve valores concordantes. A eficiência de produção de gás frio foi de 60,47% a 700 °C e 70,59% a 750 °C para a dolomite. Com alumina, os valores obtidos não foram conclusivos. A eficiência de conversão de carbono obtida com a dolomite foi de 51,55% a 700 °C e 57,96% a 750 °C. Com a alumina também não foi possível obter dados concordantes para este indicador. A eficiência de conversão de hidrogénio com a dolomite foi de 35,55% a 700 °C e de 40,89% a 750 °C. Com a alumina os valores não permitiram obter devido à elevada flutuação. A razão de H₂/CO obtida com a dolomite foi de 3,96 a 700 °C e 3,50 a 750 °C e com a alumina obteve-se valores consideravelmente inferiores, 0,72 a 700 °C e 0,83 a 750 °C Quanto ao rendimento de produção de fases, obteve-se 42,16% de gás e 62,86% de condensado a 700 °C e 46,98% de gás e 53,23% de condensado a 750°C.

Palavras-chave: Glicerol, gordura, gasificação, dolomite, alumina

Abstract

In Portugal more than 39 thousand tons of crude glycerol were produced in 2019, a by-product of the biodiesel production industry. The crude glycerol produced in this process has low purity and its purification process is not economically viable. The tanning industry also produces considerable amounts of waste, one of which is the hide fleshing where about 40% is fat animal that has low value, corresponding to more than 2000 tons in 2019. This work arises, therefore, to find a solution to these by-products/wastes through a thermochemical conversion process.

In this work, the cogasification of treated crude glycerol and animal fat was studied using steam as the gasifying agent. The glycerol sample was previously characterized, the characterization of the fat sample was part of this work job. The gasification process was studied using a mixture with 59% of glycerol, 3% of fat and the remaining water and tests were carried out at 700 °C and 750 °C. The tests were carried out in a fixed bed reactor using as particle bed activated alumina and a catalyst: dolomite. The producer gas was quantified and analyzed by gas chromatography, obtaining, with dolomite between 48% and 47% of H₂, about 13% of CO, 11% of CH₄ and CO₂ content between 30% and 27%. With alumina the obtained gas had between 34% and 37% of H₂, CO between 48% and 45%, 12% of CH₄ and 6% of CO₂. The performance of the cogasification process was assessed using the following indicators: dry gas yield, higher heating value, cold gas efficiency, carbon conversion efficiency, hydrogen conversion efficiency, hydrogen/carbon monoxide ratio, gas and condensate phase production yield.

The results showed that the composition of the producer gas is quite influenced by the bed material used. Using dolomite as catalyst, the producer gas is rich in H₂ and CO₂, while using alumina as particle bed, a gas with a high CO content and less H₂ was obtained when compared to the previous situation. Working with dolomite higher gas flow rates were obtained at both temperatures tested. The results also show that, in general, the gasification parameters increase with temperature. In the tests carried out with alumina, a producer gas higher higher heating value (HHV) was obtained, due to the gas composition characteristics. With dolomite, molar gas flows of 0.044 mol/min at 700 °C and 0.052 mol/min at 750 °C were obtained and the results obtained for alumina were not conclusive but always inferior. The dry gas yield was 0.799 m³/kg at 700 °C and 0.917

m³/kg at 750 °C with the dolomite bed. With alumina bed material, no conclusive results were obtained. The cold gas efficiency was 60.47% at 700 °C and 70.59% at 750 °C for dolomite. With alumina, the obtained values were not conclusive. The carbon conversion efficiency obtained with dolomite was 51.55% at 700 °C and 57.96% at 750 °C. With alumina it was also not possible to obtain conclusive data for this indicator. The efficiency of hydrogen conversion with dolomite was 35.55% at 700 °C and 40.89% at 750 °C. For the results obtained with alumina no conclusions could be drawn due to high fluctuation of the results. The H₂/CO ratio obtained with dolomite was from 3.96 at 700 °C and 3.50 at 750 °C. With alumina considerably lower values were obtained, 0.72 at 700 °C and 0.83 at 750 °C. For the tests performed at 700°C a gas phase yield of 42.16% and a liquid phase yield of 62.86% were obtained. At 750°C the gas phase yield was 46.98% and liquid phase yield was 53.23%.

Keywords: Glycerol, fat, gasification, alumina, dolomite

Índice

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract.....	v
Índice	vii
Índice de figuras	ix
Índice de tabelas	xi
Nomenclatura.....	xiii
1. Introdução.....	1
2. Biomassa.....	3
2.1 Conversão da biomassa.....	3
2.1.1 Conversão bioquímica	4
2.1.2 Conversão termoquímica	4
2.2 Motivações para a conversão da biomassa	7
2.3 Caracterização da amostra	9
2.3.1 Gordura animal	9
2.3.2 Caracterização da gordura	10
2.3.3 Resultados da caracterização da gordura	14
2.3.4 Glicerol	15
3 Gasificação	17
3.1 Indicadores da gasificação	17
3.2 Estado da arte.....	22
4. Instalação experimental e ensaios.....	25
4.1 Descrição da instalação experimental.....	25
4.2 Procedimento dos ensaios experimentais	32
4.3 Leitões de partículas estudados	36
5. Cogasificação de glicerol tratado e gordura animal	41
	vii

5.1 Evolução da composição do gás	41
5.2 Evolução do caudal de gás.....	42
5.3 Evolução dos parâmetros de gasificação	43
6. Conclusões.....	49
Bibliografia.....	51
Anexo A – Caracterização da gordura.....	53
Anexo A.1 – Cálculo do índice de acidez.....	53
Anexo A.2 – Cálculo do número de iodo	53
Anexo A.3 – Cálculo do teor de humidade e cinzas.....	54
Anexo A.4 – Cálculo do índice de saponificação e ésteres	55
Anexo B – Resultados experimentais	56
Anexo B.1 – Dados da gasificação	56
Anexo B.2 – Cálculo do rendimento de produção de gás.....	57
Anexo B.3 – Cálculo do poder calorífico superior	58
Anexo B.4 – Cálculo da eficiência de produção de gás frio.....	58
Anexo B.5 – Cálculo do rendimento de conversão de carbono.....	58
Anexo B.6 – Cálculo do rendimento da conversão de hidrogénio	59
Anexo B.7 – Cálculo da razão H_2/CO	60
Anexo B.8 – Cálculo da percentagem de fase gasosa e condensado.....	60
Anexo C – Procedimentos experimentais.....	61
Anexo C.1 – Arranque e paragem do cromatógrafo.....	61

Índice de figuras

Figura 2-1: Ciclo carbónico da biomassa	8
Figura 2-2: Estrutura química de uma molécula de gordura	10
Figura 4-1: Reator tubular de leito fixo	25
Figura 4-2: Alimentação, bomba peristáltica e topo do reator	26
Figura 4-3: Reator e forno de aquecimento	27
Figura 4-4: Topo do reator e termopares de medição de temperatura	27
Figura 4-5: Parte inferior do reator, condensador e sistema de fluido frio	28
Figura 4-6: Parte inicial do sistema de retenção de condensados, tanque e kitasatos	29
Figura 4-7: Tanque de retenção de condensados com enchimento e água	29
Figura 4-8: Enchimento do tanque de condensados	30
Figura 4-9: Sistema de retenção de condensados com tanque, kitasatos e filtros	30
Figura 4-10: Caminhos de saída de gás após tratamento, caudalímetro e ponto de amostragem.....	31
Figura 4-11: Seringa de amostragem	31
Figura 4-12: Esquema da instalação experimental de cogasificação.....	32
Figura 4-13: Cromatógrafo gasoso usado na análise do gás produzido	33
Figura 4-14: Caudalímetro aberto durante a sua limpeza.....	35
Figura 4-15: Dolomite antes e após o ensaio de perda de massa.....	37
Figura 4-16: Aspeto da dolomite após um ensaio de gasificação a 750 °C	37
Figura 4-17: Dolomite após calcinação a 550 °C e separação por tamanhos	38
Figura 4-18: Aspeto da alumina após um ensaio de gasificação a 750 °C	39
Figura 4-19: Alumina após calcinação a 900 °C.....	39
Figura 5-1: Composição molar do gás de produção em função da temperatura para os dois leitos estudados: Dolomite e Alumina	41
Figura 5-2: Caudal molar do gás produzido em função da temperatura para os dois leitos	42
Figura 5-3: Rendimento de produção de gás em função da temperatura para os leitos estudados.....	43
Figura 5-4: Poder calorífico superior em função da temperatura para os dois leitos	44

Figura 5-5: Eficiência de produção de gás frio em função da temperatura para os dois leitos.....	44
Figura 5-6: Eficiência de conversão de carbono em função da temperatura com os diferentes leitos.....	45
Figura 5-7: Rendimento de conversão de hidrogénio em função da temperatura com os diferentes leitos	46
Figura 5-8: Razão de hidrogénio por monóxido de carbono com os diferentes leitos usados.....	46
Figura 5-9: Rendimento de produção de fase gasosa e de condensado com os dois leitos estudados.....	47

Índice de tabelas

Tabela 2-1: Síntese das condições de funcionamento dos processos de conversão termoquímica	7
Tabela 2-2: Resultados da caracterização prévia da amostra de gordura animal	15
Tabela 2-3: Resultados da caracterização prévia da amostra de glicerol	15
Tabela 4-1: Resultados dos ensaios de perda de massa da dolomite por calcinação	36
Tabela A-1: Resultados do índice de acidez	53
Tabela B-1: Dados experimentais obtidos com a dolomite como catalisador	56
Tabela B-2: Dados experimentais obtidos com a alumina como catalisador	56
Tabela B-3: Resultados dos indicadores de gasificação	56
Tabela B-4: Valores de PCS das espécies usados no cálculo do PCS do gás	58

Nomenclatura

CGE – Eficiência de gás frio (%)

IA – Índice de acidez em mgKOH/gamostra

IE – Índice de ésteres em mgKOH/gamostra

IS – Índice de saponificação em mgKOH/gamostra

\dot{m} – Caudal mássico de alimentação em g/min

\dot{m}_{bs} – Caudal mássico da alimentação em base seca em g/min

MC – Massa molar do carbono em g/mol

$\dot{m}_{Cgordura}$ – Caudal mássico de carbono da gordura em g/min

$\dot{m}_{Cglicerol}$ – Caudal mássico de carbono do glicerol em g/min

\dot{m}_{cond} – Caudal mássico de condensado produzida no ensaio em g/min

$\dot{m}_{gás}$ – Caudal mássico de fase gasosa produzida no ensaio em g/min

$\dot{m}_{Hgás}$ – Caudal mássico de hidrogénio no gás em g/min

$\dot{m}_{Hgordura}$ – Caudal mássico de carbono da gordura em g/min

$\dot{m}_{Hglicerol}$ – Caudal mássico de carbono do glicerol em g/min

m_q – Massa da amostra após a sua queima na mufla em g

$\dot{n}_{gás}$ – Caudal molar de gás em mol/min

NI – Número de iodo em giodo/100gamostra

PCSal – Poder Calorífico Superior da alimentação em kJ/kg

PCSgás – Poder Calorífico Superior do gás em kJ/m³

PCS(CH₄) – PCS do CH₄ em kJ/m³

PCS(CO) – PCS do CO em kJ/m³

PCS(H₂) – PCS do H₂ em kJ/m³

t – Tempo de ensaio em min

V – Caudal volumétrico de gás produzido em m^3/min

Y – Rendimento de produção de gás em m^3/kg

y_{CO} – Fração volúmica de CO no gás (%)

y_{CO_2} – Fração volúmica de CO_2 no gás (%)

y_{H_2} – Fração volúmica de H_2 no gás (%)

η_{C} – Conversão de carbono (%)

η_{H} – Conversão de hidrogénio (%)

%cinzas – Cinzas presentes na amostra em percentagem

%cond – Rendimento de produção de condensado (%)

%gás – Rendimento de produção de gás (%)

% H_2O – Humidade na amostra em percentagem

1. Introdução

1.1 Enquadramento do trabalho

Na indústria do biodiesel, em Portugal, foram produzidas em 2019 cerca de 39279 toneladas de glicerol bruto, um sub-produto pouco atraente devido à sua baixa pureza, cerca de 80% é glicerol sendo o restante metanol, água, outra matéria orgânica e sais. O atual excedente de glicerol bruto aliado à dificuldade de valorização e reaproveitamento deste subproduto, estão na base do acentuado decréscimo do seu valor comercial que se tem verificado nível mundial. A sua valorização energética é uma opção globalmente aceite. Neste contexto, a gasificação do glicerol bruto apresenta-se como uma possibilidade sustentável de viabilizar energeticamente este resíduo.

A indústria dos curtumes é responsável pela produção de 30 a 35 toneladas de resíduos por dia resultantes do tratamento mecânico do qual resulta a raspa tripa. A gordura é cerca de 30% a 40% da massa deste resíduo, correspondendo a um valor anual de mais de 2000 toneladas. A gordura pode ser usada como matéria-prima para a produção de biodiesel, porém a gordura animal tem elevado teor de insaturações o que faz com que o biodiesel produzido não tenha as propriedades desejadas, sendo preferidos óleos e gorduras vegetais para esse processo. Por outro lado, a sua queima direta também não se apresenta como solução de escoamento já que não é permitida por Lei. Atualmente, grande parte deste resíduo é enviado para aterro.

A cogasificação de misturas de glicerol/gordura animal surge, então, como uma opção de valorização energética de um subproduto e como uma possibilidade de escoamento de um resíduo para o qual, actualmente, não existem opções sustentáveis.

1.2 Objetivos

Este trabalho foi realizado no âmbito de Dissertação/Estágio (DISEST), disciplina anual do segundo ano o Mestrado em Engenharia Química, que tem como objetivo que o

aluno realize um trabalho no qual lhe seja possível aplicar os conhecimentos obtidos durante a sua formação.

O trabalho, foi realizado no grupo de investigação, CIETI (Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial), no ISEP.

O objetivo do trabalho consistiu na caracterização e utilização de uma gordura animal previamente extraída em conjunto com glicerol pré tratado como matéria-prima para processo de gasificação termoquímica usando água como agente de gasificação. Os ensaios foram realizados num reator de leito fixo e foi estudado o efeito da temperatura e da alteração do material do leito de partículas, no processo de gasificação.

1.3 Estrutura do trabalho

O presente trabalho é dividido em 6 capítulos, sendo o primeiro a introdução onde é feito o enquadramento do trabalho, o seu resumo e descrita a sua estrutura. No segundo capítulo são descritos os típicos processos de conversão de biomassa, são apresentados os ensaios de caracterização e principais resultados obtidos para as matérias primas utilizadas neste trabalho. No terceiro capítulo é descrito o processo de gasificação, os indicadores que serão usados para classificar o processo e é apresentado o estado da arte. No quarto capítulo é descrita a instalação experimental e o procedimento dos ensaios de gasificação e descrito o comportamento dos leitos estudados durante os ensaios. No quinto capítulo são apresentados e discutidos os resultados do processo de gasificação nas condições testadas. No último capítulo, são apresentadas as conclusões obtidas neste trabalho e sugeridas propostas para trabalhos futuros.

2. Biomassa

O termo biomassa refere-se a matéria orgânica proveniente de plantas ou animais e, ao contrário dos combustíveis fósseis, esta é considerada um recurso renovável. A biomassa de origem vegetal obtém a sua energia a partir da fotossíntese, processo a partir do qual as plantas produzem matéria orgânica (açúcares) a partir de dióxido de carbono, água e radiação (proveniente do sol). Por sua vez, os animais, obtêm a sua energia a partir de biomassa vegetal ou de outros animais.

A biomassa engloba uma vasta gama de matérias-primas: erva, árvores, resíduos animais, resíduos provenientes de variados processos, etc. Os tipos de biomassa que são atualmente colhidos são os que possuem celulose (árvores, palha de trigo) e os que contêm açúcares (milho, cana de açúcar). Dentro destes tipos de biomassa, aquele que é mais comumente convertido em combustível, pela facilidade do processo e pela tecnologia existente é a biomassa de cereais e o seu processamento em escala industrial já é praticado, no entanto, o uso deste tipo de biomassa como matéria prima para estes processos não é tão sustentável como usar resíduos para o mesmo processo, uma vez que os cereais têm valor comercial e são importantes na indústria alimentar ou pecuária e a sua sobre-exploração para a produção de combustíveis pode ter consequências negativas. Tendo isto em conta, é importante que a tecnologia da biomassa se mova na direção do aproveitamento de resíduos para a produção de energia não só pelo facto de não interferir com a indústria alimentar mas também porque no caso da utilização de resíduos, a valorização é superior comparativamente à utilização de biomassa com valor para além da produção energética [1].

2.1 Conversão da biomassa

A biomassa não pode, por vezes ser usada diretamente como combustível e, em comparação com combustíveis do tipo gasoso ou líquido, a biomassa é mais difícil de armazenar e transportar é, portanto de interesse que se converta biomassa em produtos líquidos e gasosos. Para tal, existem dois caminhos principais pelos quais se pode seguir: conversão bioquímica ou a conversão termoquímica.

Dentro da conversão bioquímica podemos seguir por dois caminhos:

- Fermentação;
- Digestão anaeróbia ou aeróbia.

Para a conversão termoquímica existem várias opções:

- Pirólise;
- Liquefação;
- Combustão;
- Gasificação.

Para a gasificação, existem três tipos de oxidantes usados, água supercrítica, ar/oxigénio e vapor de água.

2.1.1 Conversão bioquímica

Nos processos de conversão bioquímica, as moléculas de biomassa são convertidas em moléculas menores por ação de enzimas ou bactérias. Estes processos são mais lentos que os de conversão termoquímica, porém não necessitam de energia externa.

Da digestão anaeróbia resultam metano, dióxido de carbono e resíduos sólidos. Neste processo, as bactérias obtêm oxigénio a partir da biomassa. A digestão aeróbia ocorre com microorganismos diferentes que usam o ar como sua fonte de oxigénio e produz dióxido de carbono, calor e lamas da digestão sólidas. Na fermentação, a biomassa é convertida em açúcares com ajuda de ácidos ou enzimas para de seguida os açúcares serem convertidos em etanol ou outros produtos químicos, com a ajuda de leveduras. Enquanto que nas digestões os produtos são gasosos, no caso da fermentação, os produtos são líquidos.

2.1.2 Conversão termoquímica

Nestes processos, a biomassa é convertida pelo efeito de temperatura e, por vezes em condições atmosfera e pressão controladas. Para este tipo de processos, a principal atração é a conversão de biomassa em energia térmica.

Combustão

A combustão é destes o processo mais comum sendo que a energia é obtida a partir da reação exotérmica que ocorre a temperaturas elevadas e em atmosfera com excesso de

oxigénio, convertendo a matéria orgânica em dióxido de carbono e vapor de água. Globalmente, a combustão é a fonte de 90% da energia proveniente de biomassa.

Gasificação

A gasificação converte matéria orgânica em gases e outros produtos químicos. Este processo requer um meio de reação, água supercrítica ou gás (ar, oxigénio, vapor de água ou uma mistura destes). Atualmente, a gasificação é mais comumente utilizada em combustíveis fósseis do que em biomassa com a finalidade de os converter em gases e para tal existem três motivações principais:

- Aumentar o poder calorífico do combustível através da rejeição de espécies não combustíveis, como água e azoto.
- Remover enxofre e azoto que não são arrastados pelo gás após a gasificação.
- Reduzir a razão carbono-hidrogénio no combustível.

Um combustível com maior percentagem de hidrogénio tem menor temperatura de vaporização, tendo maior tendência de ser gasoso. A hidrogenação pode ser obtida através dos seguintes meios:

- Exposição direta a hidrogénio a pressão alta;
- Exposição a vapor de água a pressão e temperatura elevadas, também conhecido por *steam reforming*.
- Rejeição de carbono na forma sólida ou como dióxido de carbono através de um processo de pirólise.

A gasificação envolve também a remoção de oxigénio de um combustível, de modo a aumentar a sua densidade energética. Este processo é tipicamente usado em biomassa sólida, onde o oxigénio atinge percentagens mássicas de 40 a 60%, para tal, o oxigénio é removido de duas formas, desidratação, onde este fica contido na água ou descarboxilação, onde o oxigénio é removido na forma de dióxido de carbono.

Para a técnica em estudo, são usados geralmente 3 tipos de gasificadores:

- Leito fixo;
- Leito fluidizado;
- Leito arrastado.

Um dos grandes benefícios da gasificação é que esta pode ser usada para converter resíduos ou combustíveis com baixo valor comercial em combustíveis ou compostos químicos como metanol, que têm maior valor comercial, por exemplo:

- Uma central de gasificação tem a capacidade única de produzir vapor para um processo, eletricidade e gás para síntese. Para além disso, o enxofre obtido como resíduo pode ser vendido.

- Para geração de energia, uma central de gasificação permite obter melhor eficiência na produção de energia do que uma central de combustão a carvão com turbina.

- É possível para uma central de gasificação alimentada a gás natural ser autossuficiente, visto que esta pode produzir gás de síntese, que reduzirá o seu custo e a sua dependência.

- Uma central de gasificação consome muito menos água do que uma central de produção de energia convencional e a água é também um produto da gasificação, podendo assim ser aproveitada na própria central.

Pirólise

A pirólise, por oposição à combustão ocorre em atmosfera isenta de oxigénio, com a exceção de casos em que é usada combustão parcial da biomassa como fonte de energia térmica para o processo. Durante este processo a biomassa pode ser decomposta em três fases, gás, líquido e sólido. Para tal existem variações:

- Torrefação ou pirólise ligeira;
- Pirólise lenta;
- Pirólise rápida.

Na pirólise, os hidrocarbonetos de grande massa molecular são convertidos em compostos menores. Na pirólise rápida estes são convertidos maioritariamente em hidrocarbonetos de tamanho médio, produzindo bio óleo. A pirolise lenta origina por sua vez hidrocarbonetos gasosos e carvão sólido.

A torrefação faz com que a estrutura da madeira se altere, produzindo monóxido e dióxido de carbono, água, ácido acético e metanol. Desta forma, a biomassa tem a sua densidade energética aumentada pela remoção de oxigénio, reduz a massa e torna-a não higroscópica, melhorando o seu valor comercial, visto que permite reduzir custos de transporte e armazenamento.

Liquefação

O processo de liquefação tem por finalidade converter a biomassa sólida em combustível líquido, geralmente por contacto com água a elevadas temperaturas e pressões e pode ser feita por pirólise ou gasificação. Na tabela 2.1 são apresentadas de forma sintetizada as condições de funcionamento para os métodos de conversão termoquímica.

Tabela 2-1: Síntese das condições de funcionamento dos processos de conversão termoquímica[1]

Processo	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Catalisador	Secagem
Liquefação	250-330	5-20	Necessário	Não necessário
Pirólise	380-530	0,1-0,5	Não necessário	Necessário
Gasificação	500-1300	>0,1	Não essencial	Necessário
Combustão	700-1400	>0,1	Não necessário	Não essencial, mas benéfico

2.2 Motivações para a conversão da biomassa

A conversão da biomassa em outros tipos de combustível é quase tão antiga como a combustão, porém não é tão interessante em termos comerciais, no entanto, tem surgido recentemente interesse na sua conversão em combustíveis líquidos e gasosos e há três fatores que motivam esta alteração: a renovabilidade da biomassa, benefícios ambientais e benefícios sociopolíticos.

Renovabilidade

Os combustíveis fósseis como petróleo, gás natural e carvão são fontes de energia muito eficazes e prontas a usar, satisfazendo as necessidades da sociedade, porém estes recursos são finitos e não renováveis. A biomassa não sofre do mesmo problema, visto que dependendo do tipo de biomassa em causa, esta demora entre um ano a várias décadas a ser renovada, enquanto que os combustíveis fósseis demoram milhões de anos a renovar-se. A sua fácil renovação é um dos fatores que leva a que esta seja uma fonte de energia ou produtos químicos atraente, comparativamente aos combustíveis fósseis [1].

Continuamente, uma quantidade substancial de biomassa vegetal cresce através da fotossíntese, absorvendo CO_2 da atmosfera, posteriormente, esta pode ser usada para produção de energia através de combustão, libertando o carbono que consumiu durante o seu tempo de vida de volta para a atmosfera sendo, portanto, considerada um combustível neutro para o carbono total da atmosfera (Figura 2.1).

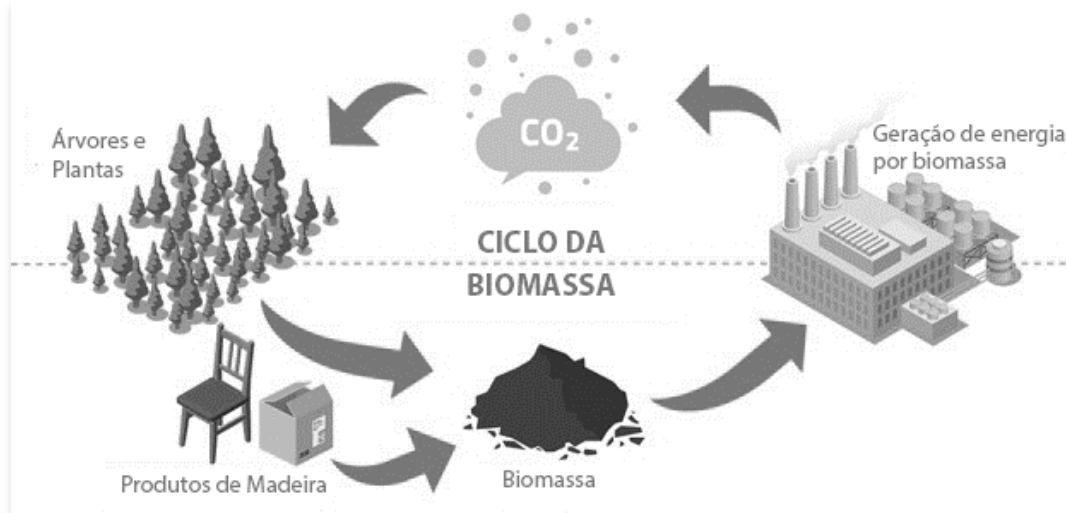


Figura 2-1: Ciclo carbónico da biomassa [2]

Benefícios ambientais

Com a crescente evidência do aquecimento global, a necessidade da redução da contribuição humana para a produção de gases com efeito de estufa torna-se cada vez mais evidente e a libertação de poluentes como NO_2 , SO_2 e Hg não são consideradas aceitáveis, como foram no passado. A biomassa surge, portanto, como fonte de energia viável do ponto de vista ambiental, já que não contribui para o aumento de CO_2 na atmosfera, porque o carbono que está na sua composição é absorvido de CO_2 da atmosfera. Após a sua morte a fauna deixa de absorver CO_2 e pode favorecer o aparecimento de fogos florestais e, quando se degrada na presença de água, liberta CH_4 que provoca efeito de estufa cerca de 30 vezes superior ao dióxido de carbono [3]. O crescimento desregulado de plantas é, portanto, muito menos amigo do ambiente do que parece, sendo a melhor opção a plantação após o corte/colheita.

Para além dos fatores acima referidos, existem em muitos países normas legais com a finalidade de tornar a utilização de biomassa economicamente viável, por exemplo, em alguns países, a substituição de uma planta de combustíveis fósseis por uma de biomassa dá à entidade créditos de CO_2 equivalentes ao que o combustível fóssil emitia. Estes créditos podem ser vendidos em países que os permitem.

Em termos de enxofre, a maioria da biomassa celulósica tem muito pouco ou nenhum enxofre na sua composição, porém biomassa como resíduos sólidos ou biomassa animal têm geralmente enxofre na sua composição. Enquanto que na combustão o enxofre é libertado na forma de SO_2 , na gasificação o enxofre é transformado maioritariamente em H_2S que pode facilmente ser capturado por absorção e posteriormente ser transformado em enxofre elementar, sendo um subproduto de valor e uma percentagem residual em COS (sulfeto de carbonila).

Na combustão, o azoto presente no combustível é libertado na forma de NO , precursor das chuvas ácidas e N_2O , gás com efeito de estufa. Em processos de gasificação, o azoto é transformado em N_2 ou NH_3 que pode ser removido com facilidade e uma quantidade muito baixa de N_2O . A atmosfera deficiente em oxigénio da gasificação evita também a formação de outros poluentes como furano e dioxinas [1].

Benefícios sociopolíticos

Para que uma planta de conversão de biomassa seja economicamente rentável, é necessário que a biomassa seja transportada de uma certa distância, promovendo o crescimento local de biomassa. Consequentemente, esta planta favorecerá a indústria de crescimento, abate e transporte, tendo um impacto positivo na economia local, com a promoção de emprego [1].

A biomassa como fonte de energia ou produtos químicos reduz também a dependência de terceiros e permite escapar à volatilidade dos combustíveis fósseis.

2.3 Caracterização da amostra

Neste trabalho foram utilizadas duas matérias primas: Glicerol bruto tratado e gordura animal.

2.3.1 Gordura animal

A matéria prima em estudo é gordura de bovino, resíduo da indústria dos curtumes. Este tipo de gordura tem elevada percentagem de saturações, para a gordura em questão cerca de 40% dos seus glicerídeos, sendo sólida à temperatura ambiente (figura 2.2). Atualmente a maior utilização para a gordura animal na área energética é a

produção de biodiesel. O biodiesel produzido a partir de gorduras animais tem um elevado número de cetano, parâmetro que mede a qualidade de ignição em combustíveis do tipo *diesel*. Ainda assim, este tipo de combustível não é viável para utilização direta e é geralmente utilizado em conjunto com *diesel* produzido pela indústria petroquímica devido à sua elevada percentagem de saturações que faz com que este seja altamente viscoso. Para além das características já referidas, a gordura animal pode ter na sua composição também quantidades de enxofre consideráveis que prejudicam a sua qualidade enquanto combustível [1].

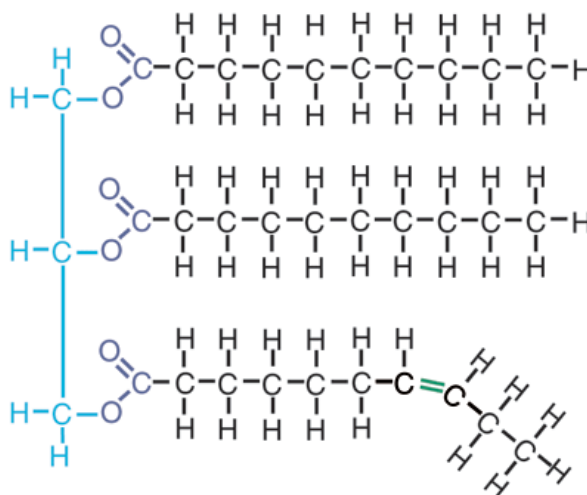


Figura 2-2: Estrutura química de uma molécula de gordura [3]

2.3.2 Caracterização da gordura

No trabalho em questão, a gordura sofrerá um processo de conversão termoquímica que alterará severamente a sua composição química, pelo que apenas alguns dos parâmetros que normalmente são determinados para caracterizar a gordura serão relevantes. Os parâmetros analisados neste caso serão o índice de acidez, o número de iodo, o índice de saponificação e ésteres, a humidade, as impurezas e o teor de enxofre.

Índice de acidez

O índice de acidez consiste na quantidade hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos gordos livres por grama de amostra. Esta determinação permite avaliar o estado de conservação de substâncias gordurosas, pois com o passar do tempo pode ocorrer hidrólise, resultando o aparecimento de ácidos gordos livres.

Para se proceder à determinação do índice de acidez da gordura, realizou-se uma volumetria ácido-base entre uma solução padrão de hidróxido de potássio (KOH) e uma

solução de 100mL de uma mistura de éter dietílico/etanol 96% (1:1) neutralizada, onde foi dissolvido um grama de amostra. O resultado experimental é apresentado em miligramas de KOH por grama de amostra e o cálculo do índice de acidez (IA) é baseado na equação 2.1,

$$IA = \frac{56,11 \times V \times C}{m} \quad (2.1)$$

em que 56,1 é a massa molar do KOH (g/mol), V é o volume de KOH gasto para titular a solução (mL), C a concentração exata de KOH (mol/L) e m a massa da amostra (g). O exemplo de cálculo deste parâmetro é apresentado no anexo A.1.

Número de iodo

O número de iodo foi um dos parâmetros analisados e este serve para medir a quantidade total de insaturações presentes nos ésteres produzidos. Num biodiesel número de iodo está relacionado com o número de cetano, visto que as insaturações são um dos parâmetros medidos pelo número de cetano, sendo o outro o comprimento das cadeias dos ésteres.

O número de cetano ou hexadecano mede no diesel o mesmo parâmetro que o índice de octano na gasolina, porém, nas gasolinas tenta-se obter um valor elevado de índice de octano para ter uma combustão mais resistente à detonação, tornando-a mais suave e permitindo uma maior compressão antes da ignição, no diesel pretende-se o que o número de cetano seja o maior possível, de modo a ter o menor tempo entre a injeção do combustível e a sua ignição e também obter uma combustão mais uniforme. Um baixo número de cetano do combustível implica, portanto, uma combustão menos eficiente, que pode ser identificada pelo excesso de ruído ou excesso de fumo libertado [5].

A relação quantitativa estabelecida entre estes parâmetros é que, para cadeias com o mesmo número de carbonos, um maior número de iodo reflete-se num menor número de cetano e, por conseguinte, um combustível menos eficiente.

O número de iodo foi calculado usando o procedimento presente na norma ISO 3961:1996. Para calcular este parâmetro pesou-se cerca de 0,2 g da amostra, dissolveu-se em 20 mL de solvente (ciclohexano e ácido acético glacial 1:1) e adicionou-se 25 mL de reagente de Wijs. Agitou-se a mistura e colocou-se no escuro durante 1 hora. Preparou-se também um branco, usando o mesmo procedimento sem amostra. No final do tempo

de reação, adicionou-se 20 mL KI (100 g/L) e 150 ml de H₂O e titular a amostra com solução padronizada de Na₂S₂O₃ até a solução ficar com a cor amarelo palha. Adicionou-se algumas gotas de solução de amido (5 g/L) e continuou-se a titulação até que a solução se torne transparente.

Para calcular o número de iodo usou-se a seguinte equação e o exemplo de cálculo é apresentado no anexo A.2:

$$NI = \frac{12,69 * CNa_2S_2O_3 * (VB - VA)}{m} \quad (2.2)$$

Onde:

NI – Número de iodo em g iodo/100g amostra

CNa₂S₂O₃ – Concentração da solução de Na₂S₂O₃ em mol/L

VB – Volume de Na₂S₂O₃ usado na titulação do branco em mL

VA – Volume de Na₂S₂O₃ usado na titulação da amostra em mL

m – Massa de amostra em g

Humidade e cinzas

A humidade e as cinzas são consideradas como impurezas e são prejudiciais a uma combustão. A humidade foi determinada por secagem a 103°C durante um período inicial de 3 horas e de seguida secagens de 1 hora até que a diferença entre duas pesagens consecutivas seja menor que 1mg. Para a o teor de cinzas, aqueceu-se a amostra a 650°C na mufla durante 3 horas e, tal como na determinação da humidade, realizou-se repetição do processo em períodos de 1 hora até que a diferença entre as pesagens consecutivas fosse menor que 1mg.

A humidade e o teor de cinzas foram calculados por diferença de massa, para a humidade:

$$\%H_2O = \frac{m - mbs}{m} * 100 \quad (2.3)$$

Para as cinzas:

$$\%cinzas = 1 - \frac{(m - mq)}{m} * 100 \quad (2.4)$$

Onde:

%H₂O – humidade na amostra em percentagem

m – massa da amostra em g

mbs – massa da amostra em base seca em g

%cinzas – cinzas presentes na amostra em percentagem

m_q – massa da amostra após a sua queima na mufla em g

Para estes parâmetros são dados exemplos de cálculo no anexo A.3.

Índice de saponificação e ésteres

No índice de saponificação é determinada a massa de hidróxido de potássio necessária para saponificar um grama de amostra, expresso em mg de KOH por g de amostra. O índice de ésteres é calculado pela diferença entre o índice de saponificação e o índice de acidez, visto que tanto os ésteres como os ácidos gordos livres serão saponificados.

O índice de saponificação foi determinado a partir de uma saponificação com quantidade medida de KOH padronizado, sempre em excesso, e titulando o excesso com uma solução padronizada de HCL.

Para este parâmetro é necessária a realização de um ensaio em branco, onde não é usada amostra.

Para o cálculo do índice de saponificação, foi utilizada a seguinte fórmula, presente na norma NP 940:1985:

$$IS = \frac{CHCl * MMKOH * (V_{branco} - V_{amostra})}{m_{amostra}} \quad (2.5)$$

Onde:

IS – índice de saponificação em mg KOH/g amostra

CHCl – concentração da solução de HCl em mol/L

MMKOH – massa molar de KOH, 56,11g/mol

Vbranco – volume de HCl usado na titulação do ensaio em branco em mL

Vamostra – volume de HCl usado na titulação de um ensaio em mL

m amostra – massa de amostra usada num ensaio

O índice de ésteres é calculado da seguinte forma:

$$IE = IS - IA \quad (2.6)$$

Onde:

IE – índice de ésteres em mg KOH/g amostra

IS – índice de saponificação em mg KOH/g amostra

IA – índice de acidez em mg KOH/g amostra

O exemplo de cálculo destes parâmetros está presente no anexo A.4.

2.3.3 Resultados da caracterização da gordura

Índice de acidez

O valor de índice de acidez obtido foi de 59,0 mg de KOH por g de amostra, este valor é elevado comparativamente a outras gorduras animais, porém pode ser justificada pelo facto de a amostra ser de 2018.

Humidade e cinzas

Para estes parâmetros, obteve-se o valor de 1,11% de teor de humidade e 1,52% de teor de cinzas na amostra.

Índice de saponificação e índice de ésteres

Os parâmetros em questão, também medidos em mg KOH por g de amostra, foram: Índice de saponificação 186,5 e Índice de ésteres 127,5.

Número de iodo

O valor obtido para o número de iodo da amostra foi de 42,5 g iodo/100g amostra.

Teor de enxofre

O teor de enxofre da amostra obtido foi de 296,9 ppm.

Parâmetros previamente determinados

Relativamente à amostra de gordura animal, vários parâmetros haviam sido previamente determinados. Na tabela 2.2 são apresentados os parâmetros, o seu valor e os métodos usados.

Tabela 2-2: Resultados da caracterização prévia da amostra de gordura animal

Parâmetro	Valores	Método
Carbono (% m/m)	74,76	ISO 16948
Hidrogénio (% m/m)	11,93	
Gordura (% m/m)	92,2	Método interno realizado pelo CTIC
Cálcio (% m/m)	0,29	ISO 11885
Potássio (% m/m)	0,002	
Sódio (% m/m)	0,20	
Fósforo (% m/m)	0,04	
PCS (kJ/g)	39,10	ASTM D240

2.3.4 Glicerol

O glicerol bruto utilizado neste trabalho foi fornecido por uma empresa de produção de Biodiesel e foi sujeito previamente a um processo de tratamento, por permuta iónica, a fim de diminuir o seu teor de sais. Este passo é importante porque o elevado teor de sais inicial presente no glicerol bruto conduz ao aparecimento de problemas de operação (entupimento do reator e corrosão) durante o processo de gasificação.

A amostra de glicerol usada foi previamente caracterizada. Na tabela 2.3 são apresentados os parâmetros, resultados obtidos e os métodos usados na caracterização da amostra de glicerol.

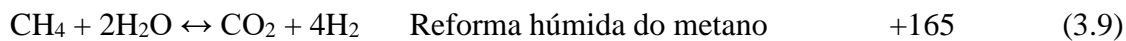
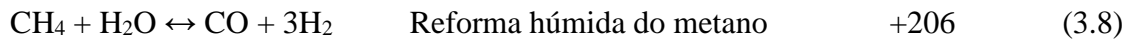
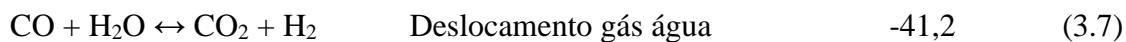
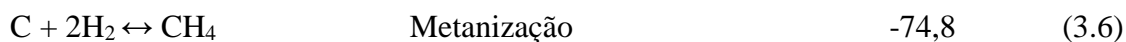
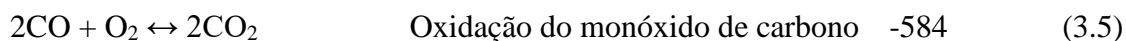
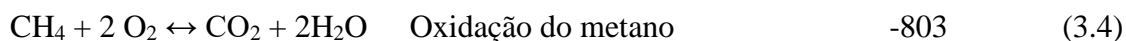
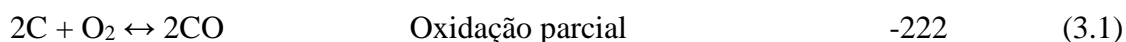
Tabela 2-3: Resultados da caracterização prévia da amostra de glicerol

Parâmetro	Valor	Método
Carbono (% m/m)	27,07	ISO 16948
Hidrogénio (% m/m)	9,12	
Água (%m/m)	35,76	ASTM D4377
Cinzas (%m/m)	0,07	ASTM D482
Enxofre (% m/m)	0,00	ISO 16948
Sódio (% m/m)	0,03	Espectrometria de emissão atómica com plasma acoplado indutivamente
Potássio (ppm)	<50	
Cloro (% m/m)	0,04	Potenciometria
PCS (kJ/g)	9,34	ASTM D240

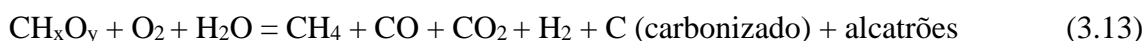
3 Gasificação

Neste capítulo será descrito o processo de gasificação, os parâmetros usados para caracterizar desempenho do processo e será feita a revisão bibliográfica sobre o tema.

Neste trabalho, o processo de gasificação ocorrerá num reator de leito fixo se serão testados com leito de partículas a dolomite e a alumina. A alimentação deste reator será composta por glicerol, gordura e água, sendo o agente gasificante do processo vapor de água. São de seguida apresentadas as equações típicas de processos de gasificação e os respetivos calores de reação em kJ/kmol [1]:



A reação (3.13) representa a reação global de um processo de gasificação.



3.1 Indicadores da gasificação

De modo a poder qualificar os ensaios de gasificação, é necessário ter indicadores do seu desempenho. Neste trabalho foram medidos o caudal de gás, o caudal alimentado ao gasificador e calculado o caudal de condensados, a composição do gás produzido e vários indicadores: Rendimento de produção de gás (Y), poder calorífico superior (PCS), eficiência de produção de gás frio (η), eficiência de conversão de carbono (η_C), eficiência

de conversão de hidrogénio (η_H), razão de H_2/CO , rendimento de produção de fase gasosa (%gás) e de condensado (%cond). Os dados usados para calcular estes parâmetros são apresentados no anexo B.

Rendimento de produção de gás (Y)

O rendimento da produção de gás em base seca corresponde à quantidade de gás produzido por quantidade de biomassa alimentada ao gasificador em base seca. Neste caso, este parâmetro foi calculado usando a seguinte equação e o seu exemplo de cálculo é feito no anexo B.2 [1]:

$$Y = \frac{V}{\dot{m} * (\%mglicerol + \%mgordura)} * 1000 \quad (3.14)$$

Em que:

y – Rendimento de produção de gás em m^3/kg

\dot{m} – Caudal mássico de alimentação em g/min

V – Caudal volumétrico de gás produzido em m^3/min

%mglicerol – percentagem mássica de glicerol na alimentação

%mgordura – percentagem mássica de gordura na alimentação

Poder calorífico superior

O poder calorífico superior (PCS) representa a quantidade de energia libertada pelo combustível aquando da sua combustão por unidade de volume em que a água formada durante a reação será libertada no estado líquido. O PCS foi calculado em kJ por m^3 de gás produzido:

$$PCS_{gas} = y_{H_2} * PCS(H_2) + y_{CO} * PCS(CO) + y_{CH_4} * PCS(CH_4) \quad (3.15)$$

Onde:

$PCS_{gás}$ – PCS do gás em kJ/m^3

y_{H_2} – fração volúmica de H_2

$PCS(H_2)$ – PCS do H_2 em kJ/m^3

y_{CO} – fração volúmica de CO

$PCS(CO)$ – PCS do CO em kJ/m^3

y_{CH_4} – fração volúmica de CH_4

$PCS(CH_4)$ – PCS do CH_4 em kJ/m^3

O exemplo de cálculo deste parâmetro é apresentado no anexo B.3.

Eficiência de produção de gás frio

A eficiência de produção de gás frio (CGE) é um indicador que indica a fração de energia presente na alimentação que está presente no gás produzido. O CGE foi calculado da seguinte forma e o seu exemplo de cálculo está presente no anexo B.4 [1]:

$$CGE = \frac{PCS_{gás} * V}{PCS_{al} * \dot{m}_{bs}} * 100 \quad (3.16)$$

Onde:

CGE – Eficiência de gás frio (%)

PCS_{al} – Poder Calorífico Superior da alimentação em kJ/kg

\dot{m}_{bs} – Caudal mássico da alimentação em base seca em kg/min

$PCS_{gás}$ – Poder Calorífico Superior do gás em kJ/m^3

V – Caudal volumétrico de gás produzido em m^3/min

Rendimento de conversão de carbono

O rendimento de conversão de carbono (η_C) representa a fração de carbono alimentada ao reator que está presente no gás produzido. Este indicador é calculado da seguinte forma:

$$\eta_C = \frac{\dot{n}C_{gás} * MC}{\dot{m}C_{gordura} + \dot{m}C_{glicerol}} * 100 \quad (3.17)$$

Onde:

η_C – Conversão de carbono (%)

$\dot{n}C_{gás}$ – Caudal molar de carbono no gás em mol/min

MC – Massa molar do carbono em g/mol

$\dot{m}C_{\text{gordura}}$ – Caudal mássico de carbono da gordura em g/min

$\dot{m}C_{\text{glicerol}}$ – Caudal mássico de carbono do glicerol em g/min

O seu cálculo é feito de acordo com o anexo B.5.

Rendimento de conversão de hidrogénio

O rendimento de conversão de hidrogénio (η_H) representa a fração de hidrogénio presente na alimentação do reator que se encontra no gás produzido. Este indicador é calculado da seguinte forma:

$$\eta_H = \frac{\dot{m}H_{\text{gás}}}{\dot{m}H_{\text{gordura}} + \dot{m}H_{\text{glicerol}}} * 100 \quad (3.18)$$

Onde:

η_H – Conversão de hidrogénio (%)

$\dot{m}H_{\text{gás}}$ – Caudal mássico de hidrogénio no gás em g/min

$\dot{m}H_{\text{gordura}}$ – Caudal mássico de hidrogénio da gordura em g/min

$\dot{m}H_{\text{glicerol}}$ – Caudal mássico de hidrogénio do glicerol em g/min

O exemplo de cálculo é apresentado no anexo B.6.

Razão de H₂/CO

A razão (H₂/CO) representa a razão molar entre hidrogénio e monóxido de carbono no gás produzido. Este indicador avalia a capacidade de um gás ser convertido em combustíveis líquidos a partir do processo de Fischer-Tropsch, quanto maior a razão H₂/CO, melhor será o gás para integrar este processo.

A razão foi calculada a partir da equação 3.19 e o exemplo de cálculo está presente no anexo B.7:

$$H_2/CO = \frac{y_{H_2}}{y_{CO}} \quad (3.19)$$

Onde:

H₂/CO – razão molar de H₂ por CO

y_{H₂} – fração volúmica de H₂

y_{CO} – fração volúmica de CO

Rendimento de produção de fases

Os rendimentos de produção de fase gasosa (%gás) e condensado (%cond) foram calculadas de forma a obter a fração correspondente a cada uma das fases. Estes indicadores permitem quantificar a fração de alimentação convertida em fase gasosa e a que se manteve em fase líquida.

O rendimento de produção de fase gasosa foi calculado a partir da equação 3.20:

$$\%gás = \frac{\dot{m}_{gás}}{\dot{m}} * 100 \quad (3.20)$$

O rendimento de produção de condensados foi calculado usando a equação 3.21:

$$\%cond = \frac{\dot{m}_{cond}}{\dot{m}} * 100 \quad (3.21)$$

Onde:

$\%gás$ – rendimento de produção de fase gasosa (%)

$\%cond$ – rendimento de produção de condensado (%)

$\dot{m}_{gás}$ – caudal mássico de fase gasosa produzida no ensaio em g/min

\dot{m}_{cond} – caudal mássico de condensado produzida no ensaio em g/min

\dot{m} – caudal mássico de alimentação em g/min

Estes parâmetros foram calculados de acordo com os exemplos no anexo B.8

3.2 Estado da arte

Um estudo acerca da cinética das reações que ocorrem durante os processos de gasificação referiu que primeiras reações a ocorrer são as de oxidação, seguidas pela de mudança e reformação de água, que por sua vez atinge o equilíbrio 2 a 5 vezes mais rápido que a reação de Boudouard [6].

Num estudo efetuado por Sutton et al. [7] é referido que apesar dos avanços na tecnologia de gasificação, a limpeza do gás continua a ser o impasse para a utilização de biomassa como matéria prima a grande escala. Para este problema, o estudo propõe a utilização de catalisadores, sendo que estes levam a um aumento de 10% na eficiência da conversão da biomassa. A presença de catalisadores na gasificação reduz o conteúdo de metano e alcatrões no produto da gasificação e maximiza a concentração de hidrogénio e monóxido de carbono. Os alcatrões são reformados com vapor de água ou dióxido de carbono. Catalisadores típicos neste tipo de processos são metais alcalinos, carbonatos e catalisadores à base de níquel.

Os conhecimentos e a tecnologia para gasificação de biomassa já estão no nível industrial, porém a madeira, a lenhina ou resíduos agrícolas são preferidos para este tipo de processos comparativamente a gorduras animais e vegetais, sendo a bibliografia existente para os últimos reduzida [8],[9],[10].

Especula-se que o motivo para a ausência de bibliografia se deva ao preço elevado das gorduras e óleos comparativamente aos outros tipos de biomassa referidos, que fazem com que o processo seja menos viável economicamente [11].

Um dos catalisadores mais estudados na gasificação de biomassa é a dolomite, um mineral composto maioritariamente por carbonato de magnésio e carbonato de cálcio que é especialmente atrativa pelo seu baixo custo, por ser descartável e por reduzir substancialmente a quantidade de alcatrões no gás produzido por gasificação. A composição da dolomite varia dependendo da sua origem, mas esta geralmente é composta por 30% de óxido de cálcio, 21% de óxido de magnésio e 45% de dióxido de carbono em massa. Para além destes componentes, a dolomite tem também na sua composição vestígios de óxido de silício, óxido de ferro (III) e óxido de alumínio [7].

M. Aznar, et al. [12]. verificaram que usando dolomite como catalisador a composição do gás produzido aumentava 7% em H₂ e diminuía 7% em CO em volume,

devido ao favorecimento da reação de mudança de vapor de água. Verificou-se também que entre 700 °C e 800 °C era possível obter uma conversão de alcatrões de quase 100%, e que a atividade da dolomite após ser calcinada aumentava 10 vezes comparativamente à dolomite não calcinada.

Vários estudos concluíram que, com dolomite calcinada como catalisador, se verifica o aumento da quantidade de H₂ e CO₂ no gás produzido, que aumentando a temperatura, obtém-se maiores rendimentos de produção de gás e que aumentando a quantidade de catalisador se obtém maior conversão de alcatrões [13], [14], [15].

A resistência mecânica da dolomite foi um dos pontos fracos deste material referido em vários estudos. Vassilatos et al. [15] concluíram que após sucessivas utilizações foi possível verificar a sua degradação gradual, sendo este processo mais evidente em reatores de leito fluidizado. Ainda assim, quando se verificava diminuição da atividade da dolomite, era possível substituí-la sem grande investimento, devido ao seu baixo custo.

Andrés et al. [16] realizaram um estudo utilizando alumina como catalisador para um processo de gasificação com temperaturas entre os 750 °C e os 850 °C e concluíram que esta promovia a formação de H₂ e CO e reduzia a produção de CH₄, CO₂ e alcatrões, sendo estes efeitos maiores com o aumento da temperatura. A diminuição de alcatrões no produto da gasificação variou entre 37% a 750 °C e 65% a 850 °C. Verificou-se também que a alumina aumentava o caudal de gás produzido, o seu poder calorífico, o CGE em 10% e a conversão de carbono em 5%.

Dos autores do estudo anterior, existe também outro estudo [17] no qual são comparados 3 catalisadores usados em gasificação: alumina, dolomite e olivina. De acordo com este estudo, a atividade dos catalisadores por ordem decrescente é dolomite, alumina e olivina. Todos os catalisadores estudados promovem a reforma dos alcatrões e, a presença de alumina e de dolomite, aumenta o conteúdo em H₂ e CO no gás produzido, enquanto que a influência da olivina é mínima. O estudo indica também que a 800 °C a dolomite permite obter quantidade superior de hidrogénio, 17%, quando comparada à alumina, 15%, que a razão H₂/CO aumenta de 1,3 sem catalisador para 1,8 com alumina ou olivina e 2,2 com dolomite. A concentração de alcatrões diminuiu 65% usando a alumina como catalisador e 75% com a dolomite. Foi notado também que tanto a CGE como a conversão de carbono aumentam com a temperatura, porém, o catalisador

apenas teve efeito nos parâmetros a 850 °C, onde a dolomite promove um valor mais elevado para ambos.

Ana et al [18] estudaram a cogasificação de misturas de glicerol e gordura animal com várias frações mássicas de gordura, 3%, 5% e 10% entre as temperaturas de 800 °C e 950 °C num reator de leito fixo com alumina como catalisador e vapor de água como agente gasificante. O estudo concluiu que os melhores valores obtidos para os parâmetros de gasificação aconteciam quando a percentagem de gordura era 3% e à temperatura de 950 °C. Concluíram também que a adição de pequenas quantidades de gordura promovia um pequeno aumento de vários indicadores de performance do processo, nomeadamente da eficiência de conversão de carbono e hidrogénio, eficiência de gás frio e rendimento de produção de gás, porém o poder calorífico do gás era inferior.

4. Instalação experimental e ensaios

Este trabalho dividiu-se em duas partes: a caracterização das matérias primas e o estudo da gasificação, dos catalisadores e do seu efeito no processo. Relativamente à dolomite, foi estudado, também, o seu processo de calcinação.

4.1 Descrição da instalação experimental

O processo de gasificação foi estudado num reator tubular de aço inoxidável refratário com 0,96 L de volume (0,405 m altura e 0,055 m diâmetro) de leito fixo em co-corrente, presente na figura 4.1 com caudal de alimentação de cerca de 2 g/min. O gás resultante do processo passou um sistema de condensação e limpeza composto por: um condensador, um tanque de retenção de condensados com enchimento, dois kitasatos em série, um filtro com carvão ativado e lã de vidro e um filtro com sílica gel, lã de vidro e algodão.



Figura 4-1: Reator tubular de leito fixo

Na figura 4.2 é apresentada a parte inicial da montagem experimental. A mistura de alimentação composta por gordura animal, glicerol e água, contida no gobelé (1) é aquecida e agitada pela placa de aquecimento (2) e mantida a cerca de 50 °C para que a alimentação ao reator seja o mais homogénea possível, visto que a gordura não é solúvel em água ou glicerol à temperatura ambiente. A alimentação ao reator é feita com uma bomba peristáltica (3). Para que a corrente de alimentação não arrefeça entre o gobelé de alimentação e o reator, foi utilizado um traçador (4) que é uma resistência elétrica.



Figura 4-2: Alimentação, bomba peristáltica e topo do reator

Na figura 4.3 está representado o forno (7) que contém uma resistência elétrica que aquece o reator e isolamento e é controlado pelo painel (8) onde se pode ligar ou desligar a resistência e variar o *set point* da temperatura. No topo do reator (5) existem portas de entrada para termopares (6) cuja finalidade é medir a temperatura no interior do reator a profundidades diferentes. Neste trabalho as temperaturas no interior do reator foram apenas usadas para perceber quando a temperatura no interior do reator estava estável e para analisar durante os ensaios se a sua variação assumia comportamentos irregulares.



Figura 4-3: Reator e forno de aquecimento

A figura 4.4 mostra os três termopares utilizados para medir a temperatura em 3 posições diferentes no interior do reator. O mais curto mede a temperatura na câmara superior do reator, o mais longo mede a temperatura a uma distância de cerca de 35 cm de profundidade e o terceiro mede a 15 cm de profundidade.



Figura 4-4: Topo do reator e termopares de medição de temperatura

Na figura 4.5 temos o quarto termopar (9) usado no trabalho, responsável por medir a temperatura do gás à saída do reator. Após sair o reator, o gás passa pelo condensador (10) que é arrefecido com água fria fornecida pela bomba (11) e proveniente de um balho de arrefecimento (12) a operar a 0°C.



Figura 4-5: Parte inferior do reator, condensador e sistema de fluido frio

Na figura 4.6 é apresentado o sistema de recolha de condensados. Após sair do condensador, o gás segue para o tanque de retenção de condensados (14) que tem no seu interior cerca de 500 mL de água e um enchimento para aumentar o contacto do gás com superfícies para melhor retenção dos condensados. De seguida, o gás passa por dois kitasatos (15) colocados em série isolados com tampas de borracha e fita adesiva. Durante os ensaios de gasificação, o tanque e os dois kitasatos foram cobertos de gelo para ajudar na retenção de condensados.



Figura 4-6: Parte inicial do sistema de retenção de condensados, tanque e kitasatos

Na figura 4.7 pode ser observado o interior do tanque de condensados (14) com o enchimento e o tubo de entrada do gás (16). O final do tubo de saída do gás está submerso em água.



Figura 4-7: Tanque de retenção de condensados com enchimento e água

Na figura 4.8 é apresentado o enchimento do tanque de condensados.



Figura 4-8: Enchimento do tanque de condensados

Na figura 4.9 pode ser visualizado o sistema de filtros de limpeza do gás. Após passar pelas etapas já referidas, o gás é encaminhado para dois filtros em série: um de carvão ativado com lã de vidro (17) com a função de reter compostos orgânicos de peso molecular elevado que não ficaram retidos anteriormente e um de sílica gel com lã de vidro e algodão (18) para reter vapor de água presente no gás.



Figura 4-9: Sistema de retenção de condensados com tanque, kitasatos e filtros

Na figura 4.10 é apresentado o final da instalação de gasificação. Após passar pelo filtro de sílica gel, o gás pode seguir dois caminhos: pode seguir diretamente para o sistema de aspiração (21) ou para o caudalímetro (19), passando pelo ponto de amostragem (20) e saindo para o sistema de aspiração (21). A saída direta para o sistema de aspiração foi usada no início dos ensaios, para evitar que o gás proveniente do arranque passasse pelo caudalímetro.

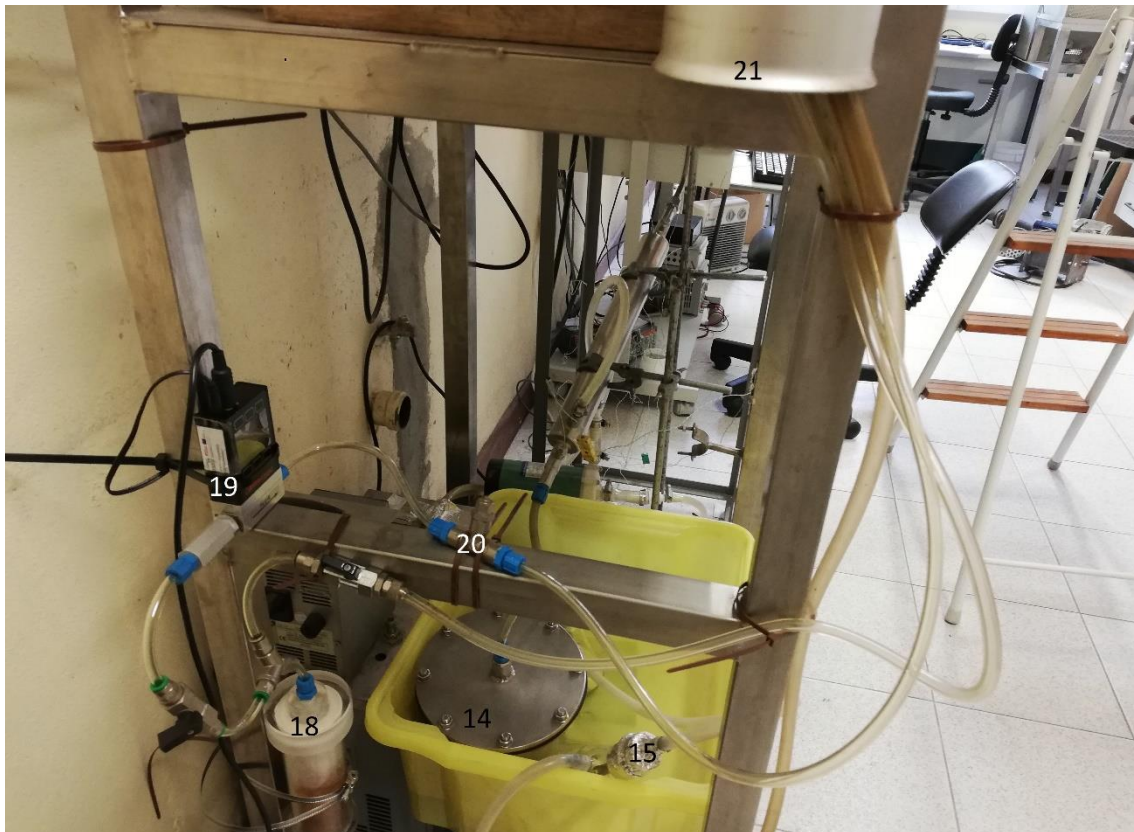


Figura 4-10: Caminhos de saída de gás após tratamento, caudalímetro e ponto de amostragem

Na figura 4.11 é apresentada uma seringa usada para retirar amostras de gás.



Figura 4-11: Seringa de amostragem

Na figura 4-12 encontra-se representado o esquema da instalação experimental.

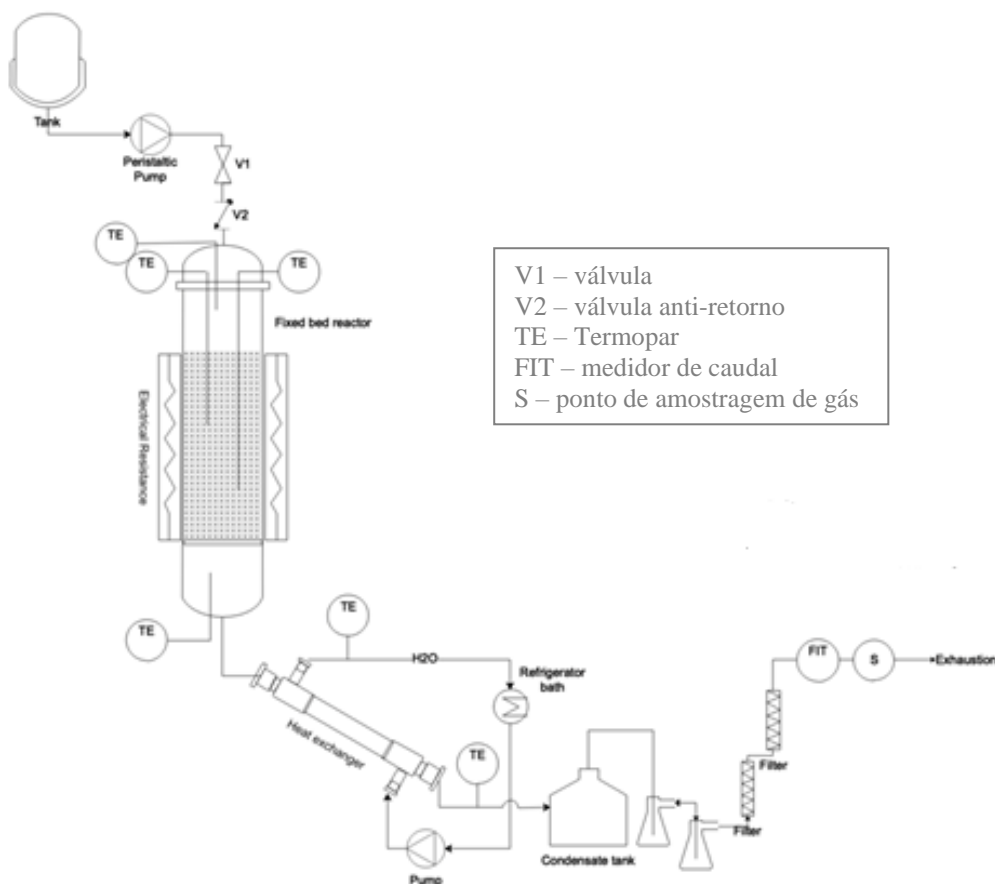


Figura 4-12: Esquema da instalação experimental de cogasificação

4.2 Procedimento dos ensaios experimentais

Preparação da alimentação ao reator

A amostra de alimentação ao reator foi preparada de forma a que a composição da mistura seja cerca de 59% glicerol, 38% água e 3% gordura em massa. Na preparação da alimentação foi utilizado glicerol bruto tratado, gordura animal e água proveniente da rede de distribuição.

Ensaio experimental

O procedimento para os ensaios experimentais teve início com preparação do reator: enchimento com o leito, colocação da tampa e aperto de 8 parafusos que existiam

no seu topo. De seguida, o reator era colocado no forno e apertado ao condensador utilizando uma ligação bicone. Após este procedimento, verificava-se se o topo do reator e a ligação entre o reator e o condensador estavam estanques através da injeção de ar comprimido no topo reator. Caso não se verificassem fugas, seria colocada lã de vidro junto ao topo do reator para diminuir as perdas de calor e ligado o forno para iniciar o aquecimento do reator. O processo de aquecimento demorava cerca de duas horas, pelo que era essencial que este procedimento fosse o primeiro a ser executado. A instalação experimental possui um sistema de aquisição de dados onde se encontram ligados os termopares que medem a temperatura no interior do reator, e que permite acompanhar a sua evolução e perceber o momento em que foi se atinge a temperatura programada para o ensaio. Ligava-se também o aquecimento e a agitação da placa de aquecimento para que no momento do ensaio a alimentação ao reator estivesse o mais homogénea possível, o controlador de temperatura e a bomba do fluido frio.

Após iniciar o aquecimento do reator, ligou-se o cromatógrafo presente na figura 4.13 e abriu-se a válvula do seu gás de arraste, no caso argón. Após o cromatógrafo estar pronto, foi realizado um ensaio em branco para limpar a coluna do cromatógrafo onde não havia injeção. Desde o arranque do cromatógrafo até o mesmo estar pronto a iniciar um novo ensaio, levava cerca de uma hora, pelo que também era importante que este processo fosse realizado o mais antecipadamente possível, para que fosse possível fazer uma injeção o mais brevemente possível após a amostragem. Os procedimentos de arranque e paragem do cromatógrafo são apresentados no anexo C.1.



Figura 4-13: Cromatógrafo gasoso usado na análise do gás produzido

Depois de executar os procedimentos descritos, montou-se o restante equipamento: colocava-se o enchimento no tanque de condensados juntamente com cerca de 500 mL de água da rede, trocava-se o carvão ativado, a sílica gel, a lã de vidro e o algodão dos filtros e montava-se o caudalímetro. De seguida eram pesados o tanque de retenção de condensados, os kitasatos e os filtros para cálculo do caudal de condensados do ensaio e eram colocados juntamente com o caudalímetro da forma descrita no capítulo 4.2 na instalação experimental.

Quando a temperatura no interior do reator se aproximasse de um valor estável, o recipiente onde estavam os kitasatos e o tanque de retenção de condensados seria cheio com gelo. De seguida media-se o caudal de alimentação da bomba peristáltica por diferença de massa usando um gobelé e um cronómetro. O passo seguinte seria ligar o cabo de alimentação ao caudalímetro e ligá-lo ao computador por um cabo de 6 pinos, inserir a composição do gás esperada e ligar o *software Flow Vision*, dar nome ao ficheiro de gravação de dados do caudalímetro e iniciar a sua gravação.

No final destes procedimentos, ligava-se o tubo de alimentação ao reator e iniciava-se a alimentação ao reator, contabilizando o tempo de ensaio com um cronómetro.

Após o início do ensaio, o gás seria encaminhado pelo tubo direto ao sistema de exaustão onde a extremidade desse tubo seria submerso em água para detetar o início da produção de gás. Durante o ensaio, a perceção visual da saída de gás pelo borbulhamento na água e as temperaturas medidas pelos termopares serviram para controlo do ensaio, caso algum destes não demonstrasse o comportamento esperado, o ensaio seria parado por segurança. Caso o ensaio corresse como esperado, após cerca de cinco minutos o gás seria encaminhado para o caudalímetro e a medição do caudal passaria a ser feito a partir do *software* do caudalímetro. O passo seguinte era a amostragem: aos 12:00, 13:00 e 13:30 minutos de ensaio, seriam tiradas três amostras com o gás produzido para analisar no cromatógrafo e após a amostragem o gás seria novamente encaminhado para o tubo que o levava diretamente para o escape. De seguida, parava-se a alimentação ao reator e o cronómetro para terminar o ensaio.

Após terminar o ensaio, desligava-se o aquecimento do reator, o aquecimento e a agitação da alimentação, a bomba e o banho de arrefecimento do condensador. Com a primeira seringa com amostra, ajustava-se o volume para 0,6 mL, ajustava-se a *baseline*

no cromatógrafo para 10 mV, dava-se o nome ao cromatograma, injetava-se a amostra e iniciava-se o ensaio. Este processo repetia-se para as outras duas seringas assim que o cromatógrafo estivesse pronto. Após terminar o último ensaio, o cromatógrafo seria desligado e fechada a válvula do gás de arraste. De seguida, seriam tratados os cromatogramas no *software* para obter as áreas de acordo com as curvas de calibração da composição dos gases.

O próximo passo foi a preparação do próximo ensaio, onde seriam retirados o tanque de retenção de condensados, os kitasatos, os filtros que seriam pesados para o cálculo dos condensados retidos durante o ensaio e o caudalímetro. O tanque de retenção de condensados seria aberto e lavado em conjunto com o seu enchimento, dos filtros seria retirado o conteúdo do seu interior, o carvão ativado seria armazenado em frascos de resíduos, a sílica gel seria colocada numa estufa para secar e a lã de vidro e o algodão seriam descartados no lixo. O caudalímetro seria aberto e as lâminas no seu interior, como se pode observar na figura 4.14, seriam limpas com papel e álcool e deixadas a secar. Por fim, o leito seria retirado do reator, colocado num cadinho e calcinado na mufla a 550 °C durante 2 horas.

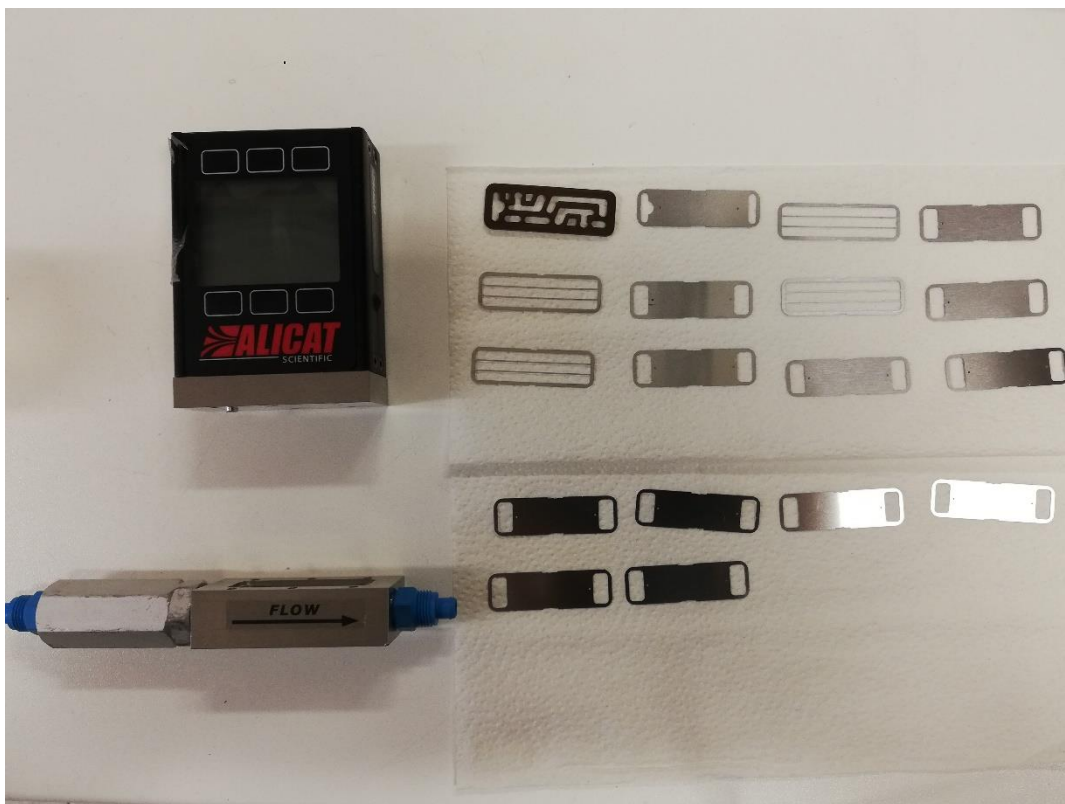


Figura 4-14: Caudalímetro aberto durante a sua limpeza

4.3 Leitos de partículas estudados

Neste trabalho, a co-gasificação de misturas de glicerol/gordura foi estudada utilizando 2 leitos de partículas diferentes:

- partículas de dolomite de 2-a 5 mm
- esferas de alumina de 6 mm de diâmetro

Dolomite

A Dolomite ($MgCO_3CaCO_3$) é um catalisador primário muito utilizado em processos de gasificação. Tem por objetivo reduzir o teor de alcatrões e aumentar o teor de H_2 do gás de produção. A dolomite pode ser calcinada dando origem à formação de MgO (21,3%) e CaO (30,4%) por perda de CO_2 .

Foram realizados ensaios de perda de massa, colocando o catalisador na mufla durante duas horas a temperaturas sucessivamente maiores, de modo a perceber a que temperatura os carbonatos de cálcio e magnésio, da estrutura da dolomite, passariam a óxidos de cálcio e magnésio, por libertação de CO_2 . Na tabela 4.1 encontram-se registados os resultados dos ensaios de calcinação da dolomite.

Tabela 4-1: Resultados dos ensaios de perda de massa da dolomite por calcinação

Temperatura (°C)	Perda de massa (%)
550	0,6
650	1,8
700	4,2
750	11,9
800	27,4
900	44,9

Na figura 4.15 é possível observar a alteração do aspeto da dolomite após ser submetida ao ensaio de calcinação. A amostra à esquerda não foi usada em qualquer ensaio, estando a dolomite como recebida. Esta amostra apresenta cor alaranjada e dureza. À direita, está a amostra após todo o processo de perda de massa onde é aparente a mudança de aspeto para uma cor branca de textura frágil. É possível observar que a amostra se desfaz em pó pela fricção entre dedos, comportamento representativo para presença de CaO e MgO .



Figura 4-15: Dolomite antes e após o ensaio de perda de massa

A partir destes dados é possível verificar que o facto de a dolomite passar a pó após calcinação é um impasse à sua utilização como leito a temperaturas elevadas.

O aspeto da dolomite foi também analisado durante os sucessivos ensaios de gasificação. Na figura 4.16 é apresentado o aspeto da dolomite ao longo da sua posição no interior do reator.



Figura 4-16: Aspeto da dolomite após um ensaio de gasificação a 750 °C

Na figura 4.16, à esquerda está a dolomite do topo do reator, no centro a dolomite do meio do reator e à direita é visível a dolomite do fundo do reator. Embora seja possível verificar que o aspeto da dolomite é bastante diferente entre o topo e o fundo do reator, o topo encontra-se coberto de resíduo carbonoso e o fundo mantém o aspeto original, não se verificou aumento de massa significativo do leito durante os ensaios de gasificação. O aumento de massa foi quantificado através da pesagem do leito antes e depois do ensaio tendo-se verificado que o seu valor variou entre 0,1 g e 0,7g.

Após os ensaios de gasificação a limpeza do leito de dolomite foi feita, por calcinação a 550°C durante 2 h, por forma a garantir a remoção do resíduo carbonoso e impedir a libertação do CO₂ com a consequente alteração da sua textura para pó. Na figura 4.17 pode ver-se a dolomite após o ensaio de calcinação a 550 °C e observar-se o aparecimento de partículas de menor dimensão que foram separadas do leito.



Figura 4-17: Dolomite após calcinação a 550 °C e separação por tamanhos

Alumina

A alumina (Al₂O₃) é um material muito utilizado como leito de partículas de reatores de gasificação. Pode ser usado simples ou servir de suporte para ativação de catalisadores.

Na figura 4.18 pode observar-se o aspeto da alumina após um ensaio a 750 °C. No ensaio com alumina, o seu aspeto não variou ao longo do reator e também não se verificaram ganhos de massa significativos. O valor quantificado para o aumento de massa do leito, nos ensaios de gasificação, variou entre 0,1 g e 0,5 g.



Figura 4-18: Aspeto da alumina após um ensaio de gasificação a 750 °C

Na figura 4.19 pode observar-se o aspeto da alumina após ser calcinada durante 30 minutos a 900 °C. Não houve qualquer alteração física na alumina durante o trabalho experimental.



Figura 4-19: Alumina após calcinação a 900 °C

5. Cogasificação de glicerol tratado e gordura animal

Os ensaios de co-gasificação foram realizados utilizando uma mistura com 59% de glicerol bruto tratado, 38% de água e 3% de gordura animal com caudal mássico de alimentação de 2,0 g/min. Os ensaios foram realizados às temperaturas de 700 °C e 750 °C utilizando dolomite e alumina como leito de partículas no reator. Nas figuras, a dolomite será identificada por DL e um triângulo e a alumina será identificada por AL e um círculo. A síntese dos resultados pode ser consultada no anexo B.

5.1 Evolução da composição do gás

Foi estudado o efeito da temperatura e do material do leito na composição do gás de produção. Na figura 5.1 são apresentados os resultados obtidos para a composição do gás nos ensaios realizados.

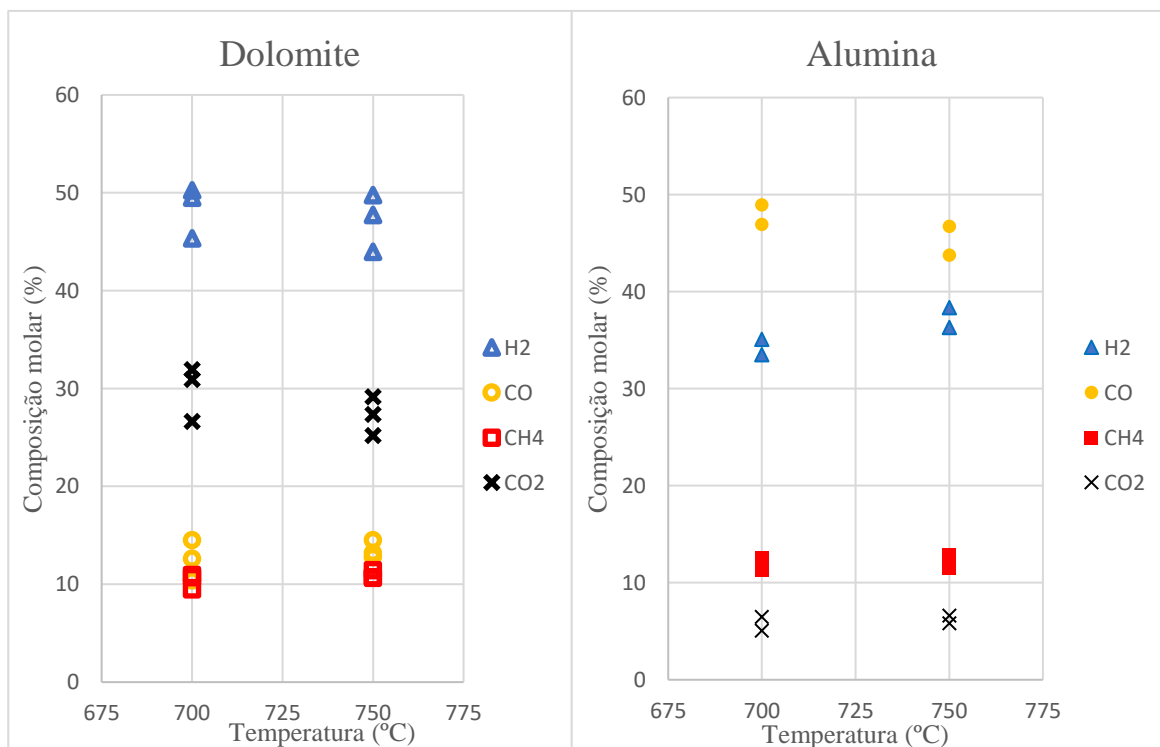


Figura 5-1: Composição molar do gás de produção em função da temperatura para os dois leitos estudados: Dolomite e Alumina

A partir da figura 5.1 é possível comparar a composição em percentagem molar dos gases produzidos no processo de gasificação com os dois leitos estudados. É possível

conferir de imediato que a composição do gás de produção obtido é fortemente influenciada pelo material do leito escolhido: Com a dolomite como catalisador, obtém-se um gás rico em H_2 e CO_2 tal como indiciado por vários estudos [13], [14], [15]. Por outro lado, utilizando um leito de alumina, a composição do gás altera-se, passando a ser o CO a espécie predominante seguido do H_2 , tal como referido na bibliografia [16]. A composição de H_2 é superior na presença de dolomite, como evidenciado por outros estudos [17]. Os resultados mostram, também que com o aumento da temperatura, para a alumina, há a tendência de diminuição do conteúdo de CO de cerca de 48% para 45%, do aumento de H_2 de 34% para 37% e valores na casa dos 5-6% para o CO_2 . Para a dolomite, o aumento de temperatura favorece a diminuição do conteúdo médio de CO_2 de 30% para 27% verificando-se uma ligeira diminuição também de H_2 de cerca de 48% para 47% e CO com pouca variação, situando-se em 13%. Para o CH_4 , não se observaram diferenças significativas com os diferentes catalisadores e temperaturas, tendo-se obtido valores médios na casa dos 10% a 12%.

5.2 Evolução do caudal de gás

Através da figura 5.2 é possível observar os resultados da produção molar de gás com os diferentes catalisadores. Para a alumina, não foi possível obter repetibilidade de resultados, porém pode-se analisar que o caudal produzido é superior utilizando como leito a dolomite comparativamente à alumina e que o aumento de temperatura aumenta a fase gasosa do processo. Os valores médios obtidos com a dolomite foram de 0,0517 mol por minuto a 750 °C e de 0,0444 mol por minuto a 700 °C.

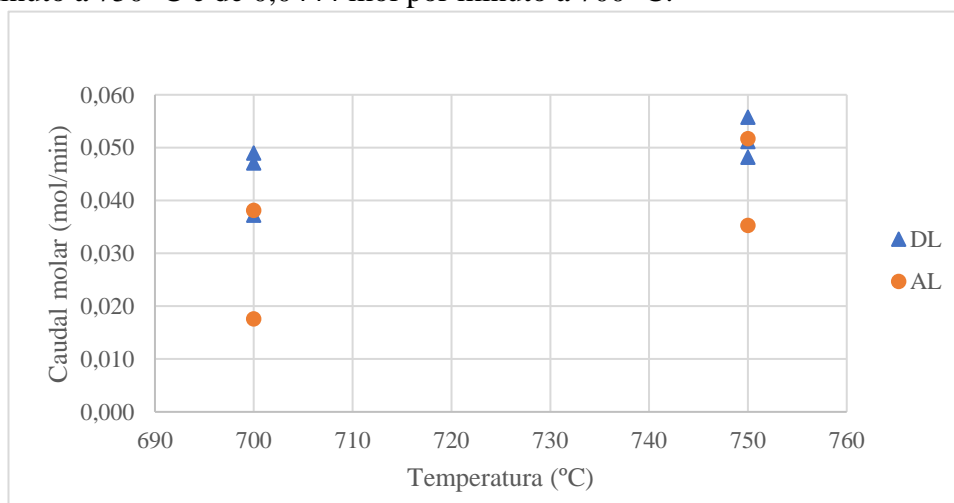


Figura 5-2: Caudal molar do gás produzido em função da temperatura para os dois leitos

5.3 Evolução dos parâmetros de gasificação

Através da figura 5.3, podem observar-se os valores de rendimento de produção de gás que corresponde à quantidade de gás produzido em m^3 por massa de alimentação em kg. Para este parâmetro, pode verificar-se que os ensaios de gasificação realizados com dolomite apresentam valores mais elevados e que o aumento de temperatura também o favorece. Foram obtidos valores médios de $0,917 m^3/kg$ a $750\text{ }^\circ\text{C}$ e $0,799 m^3/kg$ a $700\text{ }^\circ\text{C}$.

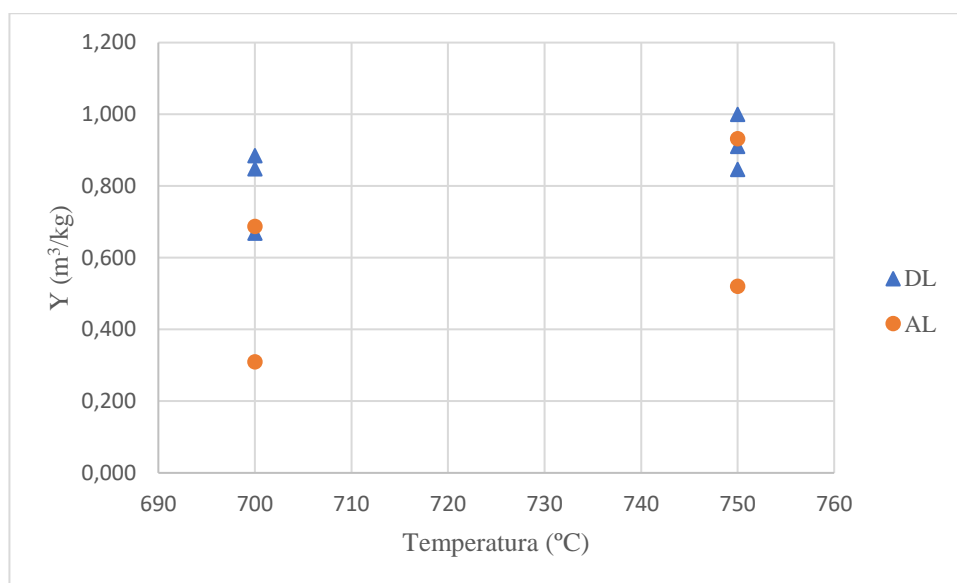


Figura 5-3: Rendimento de produção de gás em função da temperatura para os leitos estudados

O Poder calorífico superior (PCS) do gás de produção é apresentado na figura 5.4 e como se pode observar foram obtidos valores superiores ($15\text{-}16\text{ MJ/m}^3$) deste parâmetro utilizando alumina como leito no reator. O PCS dos gases produzidos é fortemente influenciado pela composição de gás, já que o seu valor está diretamente relacionado com a contribuição individual do PCS de cada componente do gás produzido. Assim, o aumento do teor de H_2 e a forte diminuição do teor de CO no gás de produção (compostos com PCS individuais da mesma ordem de grandeza) obtido nos ensaios com dolomite justificam a diminuição do PCS para valores na casa dos 12 MJ/m^3 .

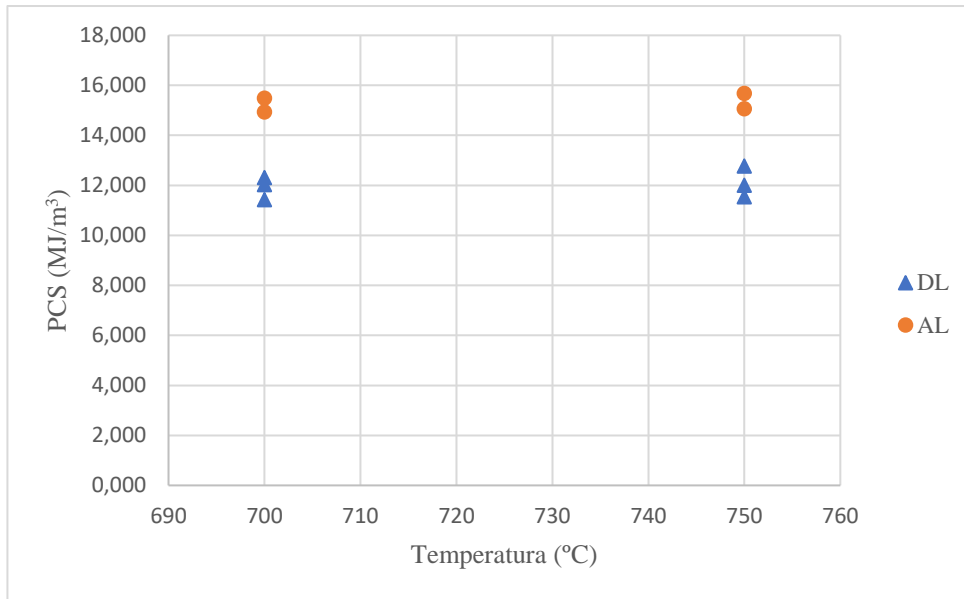


Figura 5-4: Poder calorífico superior em função da temperatura para os dois leitos

A eficiência de produção de gás frio é o parâmetro que quantifica a energia presente na alimentação que é transferida para o gás de produção, estando os resultados obtidos presentes na figura 5.5. Para este parâmetro, não é possível comparar os dois catalisadores devido à incerteza experimental dos valores obtidos com a alumina. Porém é possível observar que utilizando a dolomite o valor aumenta de cerca de 60% a 700°C para 70% a 750°C, como previsto [17].

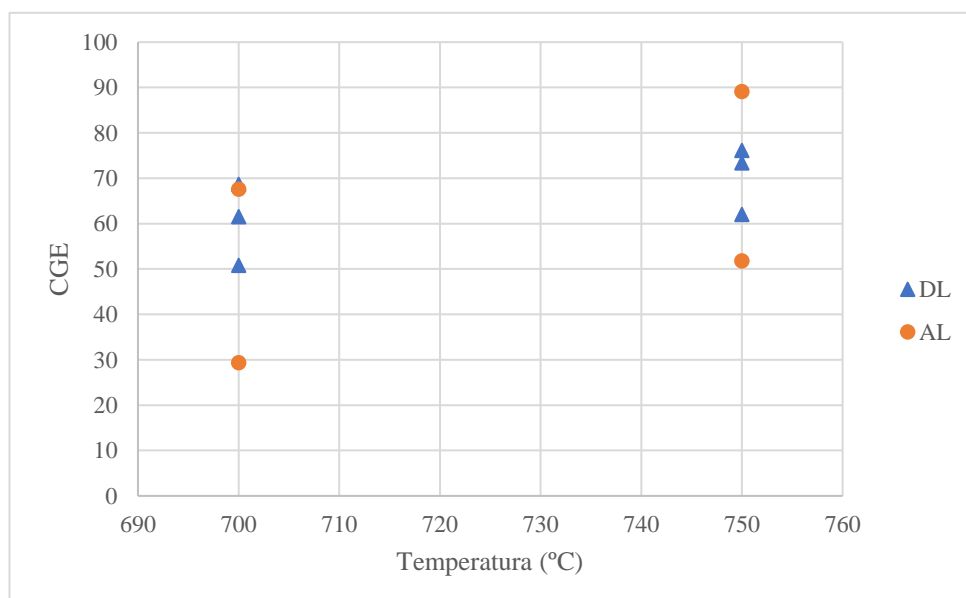


Figura 5-5: Eficiência de produção de gás frio em função da temperatura para os dois leitos

Na figura 5.6, é apresentado o rendimento de conversão de carbono obtido nos ensaios de cogasificação utilizando a dolomite e a alumina como materiais de leito, para as temperaturas estudadas. Para os ensaios realizados com dolomite, os resultados mostram que a eficiência de conversão de carbono aumenta com o aumento da temperatura tendo-se obtido valores médios de 52% para a temperatura de 700°C e 58% para a temperatura de 750°C. Para os ensaios realizados com a alumina não se obtiveram resultados concordantes, porém os resultados obtidos seguem a tendência prevista de aumento com o aumento de temperatura [17].

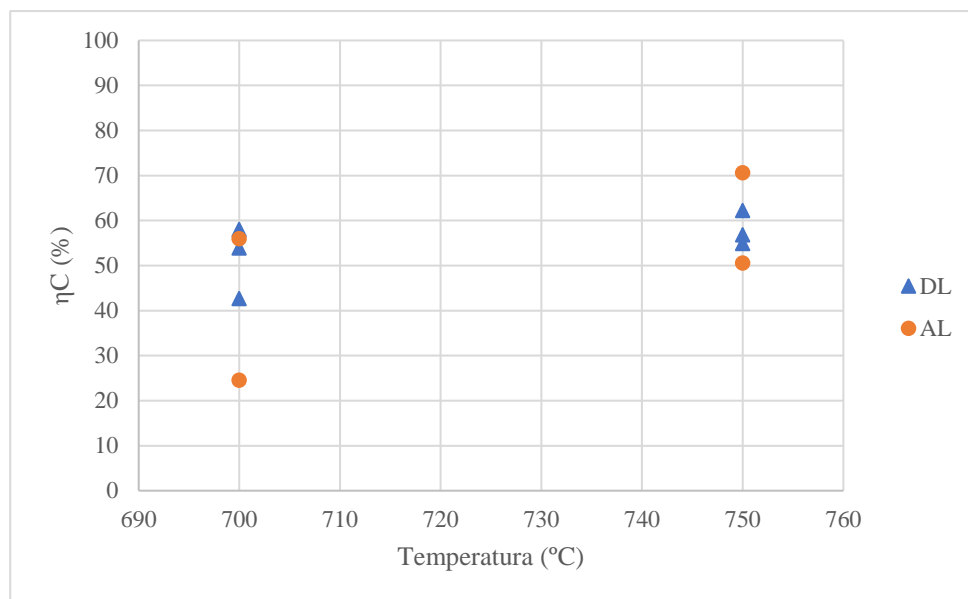


Figura 5-6: Eficiência de conversão de carbono em função da temperatura com os diferentes leitos

Na figura 5.7 podem analisar-se os resultados obtidos para a eficiência de conversão de hidrogénio para os dois materiais de leito estudados. Mais uma vez, a grande incerteza experimental e o reduzido número de ensaios realizados com a alumina não permite que estes sejam conclusivos quanto à conversão de hidrogénio. No entanto, é possível verificar que com a dolomite o valor obtido é superior e que, se verifica um aumento da eficiência de conversão de hidrogénio a temperaturas superiores. Foram registados valores de cerca de 41% nos ensaios realizados a 750°C utilizando a dolomite como catalisador, sendo o valor obtido a 700 °C inferior, cerca de 36%.

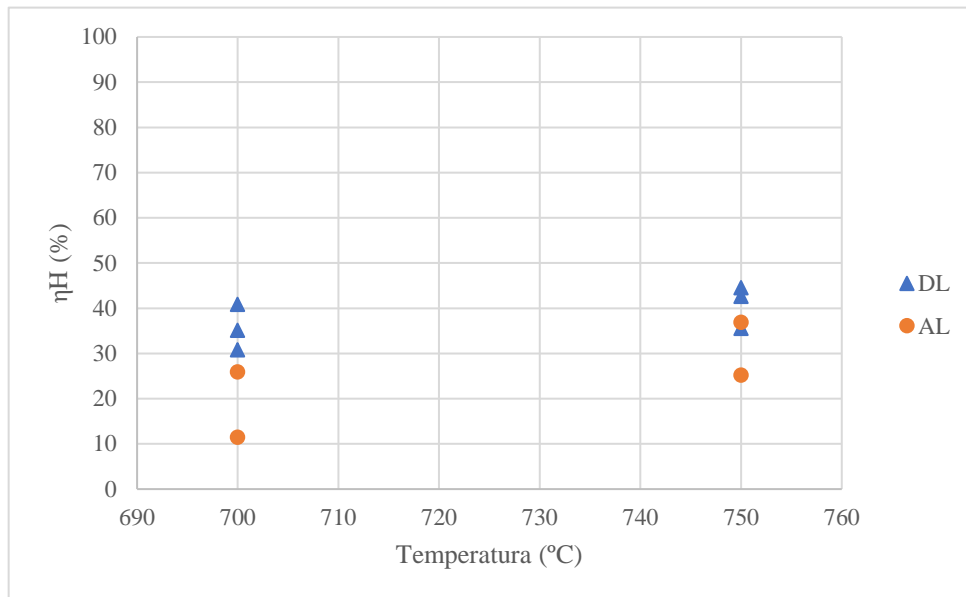


Figura 5-7: Rendimento de conversão de hidrogénio em função da temperatura com os diferentes leitos

Na figura 5.8 são apresentados os resultados para a razão de H_2/CO para os dois tipos de leito estudados. Os valores deste indicador obtidos para a dolomite são elevados devido ao baixo teor de CO produzido e elevado teor de H_2 , 3,96 a 700 °C e 3,50 a 750 °C, fazendo do gás produzido com dolomite um bom candidato a ser usado num processo de Fischer-Tropsch. Com a alumina os valores obtidos são baixos, visto que com este leito é promovida a formação de CO, tendo-se obtido valores de 0,72 a 700 °C e 0,83 a 750 °C. O aumento de temperatura teve efeito inverso nos dois leitos, enquanto que com a dolomite o aumento de temperatura diminuiu a razão H_2/CO , na alumina, o aumento de temperatura aumentou a razão, consequência das alterações na composição dos gases.

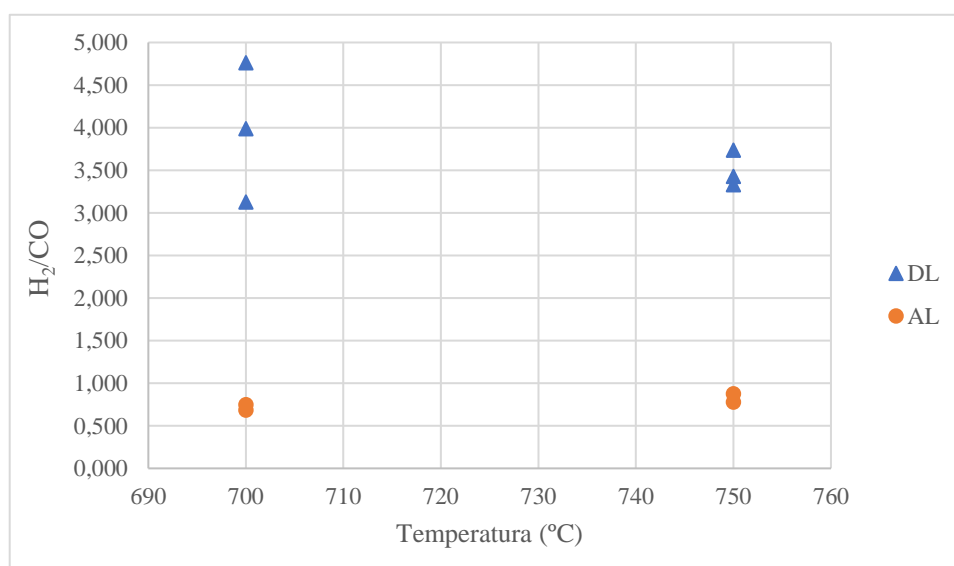


Figura 5-8: Razão de hidrogénio por monóxido de carbono com os diferentes leitos usados

Nas figuras 5.9 são apresentados os valores médios para o rendimento de fase gasosa e condensado produzidos em cada ensaio. Como já referido anteriormente, os resultados obtidos nos ensaios realizados com alumina estão afetados de grande incerteza experimental. Com a dolomite, obteve-se valores para o rendimento de produção de fase gasosa de 42,16% a 700 °C e 46,98% a 750 °C. Para o condensado, com o leito de dolomite obteve-se 53,23% a 750 °C e 62,86%. Com a alumina, a 750 °C, obteve-se 39,17% de gás e 43,38% de condensado, havendo um erro experimental de quase 20% e mostrando a necessidade de realizar mais ensaios. A 700 °C obteve-se 25,70% de fase gasosa e 80,79% de condensado. Ainda que os resultados fossem inconclusivos quanto à percentagem para cada fase usando a alumina como leito, obtendo-se valores de 25,70% de gás e 80,79% de condensado e a 750 °C 39,17% de gás e 43,38% de condensado, foi possível observar que, para ambos os leitos, o aumento de temperatura favorece a produção de fase gasosa em detrimento do condensado e que usando dolomite como catalisador o rendimento de produção da fase gasosa aumentou.

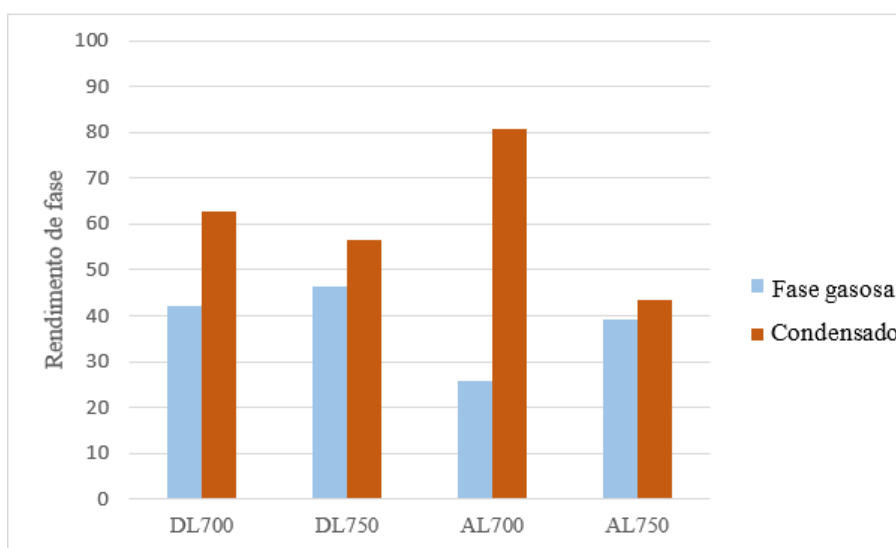


Figura 5-9: Rendimento de produção de fase gasosa e de condensado com os dois leitos estudados

6. Conclusões

O trabalho apresentado consistiu no estudo da co-gasificação de glicerol bruto tratado, e gordura de bovino com vapor de água como agente gasificante. A gordura foi caracterizada quando ao seu índice de acidez, teor de humidade, teor de cinzas, índice de saponificação, índice de ésteres, número de iodo, teor de enxofre e poder calorífico superior que já tinha sido calculado.

Os resultados obtidos nos ensaios realizados com dolomite como catalisador permitiram verificar o aumento da concentração volumétrica de CO, a diminuição de H₂ e CO₂ e a manutenção dos valores de CH₄, com o aumento da temperatura. Nos ensaios realizados com alumina, com o aumento de temperatura verifica-se aumento do teor de H₂, redução do teor de CO e da composição de CH₄ e CO₂ semelhantes.

Os resultados obtidos permitem perceber que a dolomite e a alumina promovem a formação de gases de produção com composição completamente diferente: A dolomite produz um gás rico em H₂ e CO₂, enquanto que a alumina produz gás rico em CO e H₂. A partir destes valores pode também concluir-se que o gás produzido com a alumina terá melhores propriedades como combustível, com PCS superior a 15 MJ/m³, enquanto que a dolomite será o catalisador de eleição para produção de um gás rico em hidrogénio, produzindo um gás com 12 MJ/m³ de PCS.

Verificou-se o aumento do caudal de gás produzido com o aumento da temperatura. Com a dolomite como catalisador, obteve-se também valores superiores para produção molar de gás, 0,044 mol/min a 700 °C e 0,517 mol/min a 750 °C, ainda que os resultados obtidos para a alumina não fossem conclusivos, mas sempre inferiores.

O rendimento de produção de gás foi de 0,80 m³/kg a 700 °C e 0,91 m³/kg a 750 °C para a dolomite. Com alumina, os valores obtidos não permitiram tirar qualquer conclusão. A eficiência de produção de gás frio, com leito de dolomite, foi de 60% a 700 °C e 71% a 750 °C. Com a alumina os resultados obtidos não permitiram obter conclusões. A eficiência de conversão de carbono obtida com a dolomite foi de 51,55% a 700 °C e 57,96% a 750 °C. Com a alumina também não foi possível obter dados concordantes para este parâmetro. A eficiência de conversão de hidrogénio com a dolomite foi de 35,55% a 700 °C e de 40,89% a 750 °C. Com a alumina os valores não permitiram obter devido à elevada flutuação, porém este parâmetro é superior a 750 °C para ambos os catalisadores.

A razão de H_2/CO obtida com a dolomite foi de 3,96 a 700 °C e 3,50 a 750 °C e com a alumina obteve-se valores consideravelmente inferiores, 0,72 a 700 °C e 0,83 a 750 °C. Pode concluir-se que se o objetivo fosse usar o gás produzido num processo de Fischer-Tropsch, a dolomite seria o catalisador de escolha. Quanto ao rendimento de fases, obteve-se 42,16% de gás e 62,86% de condensado a 700 °C e 46,98% de gás e 53,23% de condensado a 750°C. Com a alumina foi apenas possível concluir que o aumento de temperatura favorece a produção de fase gasosa, tal como com a dolomite.

Relativamente ao estudo da perda de massa da dolomite por calcinação obteve-se uma perda de massa a 750 °C de 11,9% e a 900°C de 44,9%.

Para trabalhos futuros, sugere-se a continuação do estudo do processo de gasificação usando a alumina, visto que no presente trabalho não foi possível obter valores conclusivos e estudar o possível aumento da temperatura de operação utilizando a dolomite como catalisador, visto que é evidenciado por este trabalho que o aumento de temperatura melhora o desempenho da dolomite neste processo.

Bibliografia

- 1 - Basu, P., 2010, Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory, ELSEVIER
- 2 - <https://www.isen.com.br/biomassa-e-geracao-de-energia/> acessado a 16-4-2020
- 3 - <https://www.visionlearning.com/en/library/Biology/2/Lipids/207> acessado a 12-3-2020
- 4 - <https://www.sciencedaily.com/releases/2014/03/140327111724.htm> acessado a 18 - 4- 2020
- 5 - C.K. Westbrook, W.J. Pitz, S.M. Sarathy, M. Mehl, Detailed chemical kinetic modeling of the effects of C=C double bonds on the ignition of biodiesel fuels
- 6 - C.D. Blasi, 2009, Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars.
- 7 - D. Sutton, B. Kelleher, H. Ross, 2001, Review of literature on catalysts for biomass gasification.
- 8 - L. Carvalho, E. Furusjö, K. Kirtania, E. Wetterlund, J. Lundgren, M. Anheden, J. Wolf, 2017, Techno-economic assessment of catalytic gasification of biomass powders for methanol production
- 9 - B. Hejazi, J. Grace, X. Bi, A. Mahecha-Botero, 2017, Kinetic model of steam gasification of biomass in a bubbling fluidized bed reactor
- 10 - L. Pala, Q. Wang, G. Kolb, V. Hessel, 2017, Steam gasification of biomass with subsequent syngas adjustment using shift reaction for syngas production: An Aspen Plus model.
- 11 - F. Galli, N. Patience, B. Boffito, 2018, High-temperature conversion of fats: Cracking, gasification, esterification and transesterification
- 12 - P. Aznar, P. Pérez, M. Caballero, J. Gil, J. Martín, J. Corella, 1997, Energy Fuel 11
- 13 - A. Orío, J. Corella, I. Narvaéz, 1996, Proceedings of Conference on Developments in Thermochemical Biomass Conversion
- 14 - J. Delgado, P. Aznar, L. Corella, 1997, Industry and Engineering Chemical Research

15 - V. Vassilatos, G. Taralas, K. Sjöström, E. Björnbom, 1992, Canadian Journal of Chemical Engineering

16 - J. M. Andrés, A. Narros, M. Rodríguez, 2010, Air-steam gasification of sewage sludge in a bubbling bed reactor: Effect of alumina as a primary catalyst

17 - J.M. Andrés, A. Narros, M. Rodríguez, 2010, Behaviour of dolomite, olivine and alumina as primary catalysts in air-steam gasification of sewage sludge

18 - A. Almeida, R. Pilão, A. Ribeiro, E. Ramalho, C. Pinho, 2020, Co-Gasification of Crude Glycerol/Animal Fat Mixtures

19 – L. Waldheim, T. Nilsson, 2001, Heating value of gases from biomass gasification

Anexo A – Caracterização da gordura

Anexo A.1 – Cálculo do índice de acidez

Tabela A-1: Resultados do índice de acidez

Ensaio	m (g)	Vi titulante (mL)	Vf titulante (mL)	Vf-Vi (mL)	IA (mg/100g)
1	1,0018	0,31	7,79	7,48	59,2
2	1,0178	0,12	7,64	7,52	58,6
3	1,0500	3,04	12,71	9,67	59,1

Na obtenção dos resultados apresentados na tabela A.1 foi usada a equação 9 e a concentração de KOH para os ensaios 1 e 2 foi de 0,1413 e para o terceiro ensaio foi de 0,1143.

Exemplo de cálculo para o ensaio 1, conforme a equação 2.1:

$$IA = 56,11 * 0,1413 * 7,48 / 1,0018 = 59,2 \text{ mg KOH/g amostra}$$

Assim sendo, o valor médio obtido para o índice de acidez foi de 59,0mg KOH/g amostra

Anexo A.2 – Cálculo do número de iodo

Tabela A-2: Resultados do número de iodo

Amostra	Massa (g)	V(Na2S2O3) (mL)	Niodo (giodo/g amostra)
1	0,2153	36,13	45,2
2	0,2325	37,89	32,5
3	0,2082	35,65	49,6
Branco		43,97	

No cálculo do número de iodo foi usada a equação 2.2 e a concentração de de tiosulfato de sódio de 0,09798 mol/L.

Exemplo de cálculo para a 1ª amostra:

$$NI=12,69*0,09798*(43,97-36,13)/0,2153=45,2 \text{ g iodo}/100\text{g amostra}$$

Anexo A.3 – Cálculo do teor de humidade e cinzas

Tabela A-3: Dados relativos ao teor de humidade e de cinzas

Amostra	m1 (g)	m cadinho (g)	m amostra (g)	m2 (g)	Humidade (%)	m3 (g)	cinzas (%)
1	43,5231	37,5461	5,9770	43,4605	1,05%	37,6440	1,64%
2	38,6468	32,9178	5,7290	38,5819	1,13%	33,0012	1,46%
3	33,1442	27,1370	6,0072	33,0744	1,16%	27,2255	1,47%

Na tabela A.3 são apresentados os valores obtidos para o teor de humidade e de cinzas, onde:

m1 – massa inicial do cadinho com a amostra

m cadinho – massa do cadinho usado para cada amostra

m amostra – massa de amostra usada

m2 – massa de cadinho com amostra obtido no final do processo de secagem

m3 – massa de cadinho com amostra obtido no final do processo de determinação de cinzas

Os parâmetros foram obtidos por diferença de massa, para a humidade na amostra 1:

$$\text{Humidade (\%)} = (m1 - m2) / m \text{ amostra} * 100 = (43,5231-43,4605)/5,9770*100 = 1,05\%$$

Para o teor de cinzas da amostra 1:

$$\text{Cinzas (\%)} = 1 - (m1 - m3) / m \text{ amostra} * 100 = 1 - (43,5231-37,6440)/5,9770*100 = 1,64\%$$

Para estes parâmetros obteve-se valores médios de 1,11% para o teor de humidade e 1,52% para o teor de cinzas.

Anexo A.4 – Cálculo do índice de saponificação e ésteres

Tabela A-4: Resultados do índice de saponificação

Amostra	m amostra (g)	Vamostra (mL)	Vbranco (mL)	IS (mgKOH/g amostra)
1	2,2654	8,95	25,06	181,4
2	2,0308	10,46	25,38	187,4
3	2,0185	10,3	25,38	190,6

Na tabela A.4 são apresentados os resultados experimentais do cálculo do índice de saponificação para 3 amostras, onde a concentração de HCl foi de 0,4547 mol/L.

O valor volume gasto no ensaio em branco é diferente para os ensaios, visto que os ensaios 2 e 3 foram realizados em data diferente do ensaio 1.

Exemplo de cálculo para a amostra 1, conforme a equação 2.5:

$$IS = 0,4547 * 56,11 * (25,06 - 8,95) / 2,2654 = 181,4 \text{ mg KOH/g amostra}$$

Assim sendo, obteve-se o valor médio de 186,5 para o índice de saponificação da gordura.

Para o cálculo do índice de ésteres, calculou-se a diferença entre o índice de saponificação e o índice de acidez, obtendo-se o valor de 127,5 mg KOH/g amostra para o índice de ésteres.

Anexo B – Resultados experimentais

Anexo B.1 – Dados da gasificação

Neste anexo são apresentados dados da gasificação não explicitados no corpo do relatório.

Tabela B-1: Dados experimentais obtidos com a dolomite como catalisador

Catalisador	DL					
	750a	750b	750c	700a	700b	700c
T set point (°C)	750a	750b	750c	700a	700b	700c
Q (g/min)	2,01	2,05	2,03	2,00	2,01	2,00
Tempo de ensaio (min)	14,03	14,63	14,43	14,57	14,53	14,57
Início da produção de gás (min)	1,95	2,13	2,78	2,25	2,62	-
Caudal de condensados (g/min)	1,23	1,07	0,94	1,43	1,09	-
Caudal de gás (g/min)	1,02	0,92	0,92	0,97	0,72	0,88

Tabela B-2: Dados experimentais obtidos com a alumina como catalisador

Catalisador	AL			
	750a	750b	700a	700b
T set point (°C)	750a	750b	700a	700b
Q (g/min)	2,00	2,01	2,05	2,00
Tempo de ensaio (min)	13,80	14,00	13,87	13,98
Início da produção de gás (min)	2,42	2,88	2,67	2,28
Caudal de condensados (g/min)	0,76	0,98	1,58	1,69
Caudal de gás (g/min)	0,92	0,65	0,326	0,71

Tabela B-3: Resultados dos indicadores de gasificação

Ensaio	η_C	η_H	CGE	Y	PCS	Caudal molar	H ₂ /CO	% gás	% cond
DL750a	62,20	44,56	76,16	0,999	11,96	0,0558	3,74	50,75	61,19
DL750b	54,87	35,59	62,02	0,846	11,50	0,0482	3,33	44,88	52,20
DL750c	56,83	42,51	73,61	0,908	12,72	0,0512	3,43	45,32	46,31
DL700a	58,04	35,17	61,53	0,848	11,39	0,0471	3,13	48,50	71,50
DL700b	42,68	30,73	50,95	0,667	11,98	0,0372	4,76	35,82	54,23
DL700c	53,92	40,76	68,91	0,882	12,26	0,0490	3,99	-	-
AL750a	70,62	36,91	89,11	0,931	15,02	0,0517	0,88	46,00	38,00
AL750b	50,59	25,26	62,98	0,632	15,63	0,0353	0,78	32,34	48,76
AL700a	24,51	11,50	29,35	0,309	14,88	0,0176	0,75	15,90	77,07
AL700b	55,95	25,94	67,56	0,687	15,44	0,0381	0,68	35,50	84,50

Anexo B.2 – Cálculo do rendimento de produção de gás

O rendimento de produção de gás foi calculado de acordo com a equação 3.14.

O caudal volumétrico de gás foi obtido a partir da seguinte equação:

$$V = \frac{\dot{m}_{gas} * V_{mol}}{(y_{H_2} M_{H_2} + y_{CO} M_{CO} + y_{CH_4} M_{CH_4} + y_{CO_2} M_{CO_2}) * 1000} \quad (B.1)$$

Onde:

V – caudal volumétrico de gás em m³/min

\dot{m}_{gas} – caudal mássico de gás produzido g/min

y_{H₂} – fração volúmica de H₂

M_{H₂} – massa molar do H₂, 2 g/mol

y_{CO} – fração volúmica de CO

M_{CO} – massa molar do CO, 28 g/mol

y_{CH₄} – fração volúmica de CH₄

M_{CH₄} – massa molar do CH₄, 16 g/mol

y_{CO₂} – fração volúmica de CO₂

M_{CO₂} – massa molar do CO₂, 44g/mol

V_{mol} – Volume molar nas condições PTN, 22,4 mol/L

Exemplo de cálculo para o ensaio 700a com dolomite:

$$V = 0,97 * 22,4 / ((0,4535 * 2 + 0,1451 * 28 + 0,0948 * 16 + 0,3195 * 44) * 1000) = 0,00105 \text{ m}^3/\text{min}$$

Exemplo de cálculo do rendimento de produção de gás para o ensaio 700a com dolomite:

$$y = 0,00105 / (2,00 * (0,59 + 0,03)) * 1000 = 0,848$$

Anexo B.3 – Cálculo do poder calorífico superior

O PCS foi calculado a partir da equação 3.15. É apresentado de seguida o exemplo de cálculo deste indicador para o ensaio 700a com dolomite:

$$PCS_{gas}=(0,4535*12,745+0,1451*12,633+0,0948*39,819)=11,39 \text{ MJ/m}^3$$

Tabela B-4: Valores de PCS das espécies usados no cálculo do PCS do gás [19]

Espécie	PCS (MJ/m ³)
H ₂	12,745
CO	12,633
CH ₄	39,819

Anexo B.4 – Cálculo da eficiência de produção de gás frio

A eficiência de produção de gás frio foi calculada a partir da equação 3.16. Segue-se o exemplo de cálculo deste parâmetro para o ensaio 700a com dolomite:

$$CGE=(0,848*11,435*1000)/(14539,888*0,59+39497,712*0,03)*100*(1-0,39)$$

$$=61,5\%$$

Anexo B.5 – Cálculo do rendimento de conversão de carbono

O rendimento de conversão de carbono foi calculado a partir da equação 3.17.

$$PM = (y_{H_2}MH_2 + y_{CO}MCO + y_{CH_4}MCH_4 + y_{CO_2}MCO_2)$$

Sendo:

PM – peso molar da amostra em kg/kmol

$$nC_{gás} = \frac{\dot{m}_{gas}}{PM} * (y_{CO} + y_{CH_4} + y_{CO_2}) \quad (B.2)$$

A equação b.2 serve para calcular a quantidade de carbono no gás.

$$mC_{glicerol} = \dot{m} * (x_{glicerol} * xC_{glicerol}) \quad (B.3)$$

Onde:

$x_{gliceral}$ – fração mássica de glicerol na alimentação

$x_{Cglicerol}$ – fração mássica de carbono no glicerol

\dot{m} – caudal mássico de alimentação em g/min

A equação b.3 foi usada para calcular a massa de glicerol alimentada por minuto. Para o cálculo da massa de carbono na gordura usou-se o mesmo método.

A seguir é apresentado o exemplo de cálculo deste indicador para o ensaio 700a com dolomite:

$$\eta_C = 0,0263 / (2,00 * (0,59 * 0,42136 + 0,03 * 0,75515)) * 100 = 58,04\%$$

Os valores para as frações mássicas de carbono são calculados em base seca a partir dos dados da caracterização das matérias primas, presentes no subcapítulo 2.3.

Anexo B.6 – Cálculo do rendimento da conversão de hidrogénio

O rendimento de conversão de hidrogénio foi calculado a partir da equação 3.18.

$$\dot{m}H_{gás} = V * (y_{H_2} + 2 * y_{CH_4}) * \frac{MH_2}{22,4} \quad (b.4)$$

$$\dot{m}H_{glicerol} = \dot{m} * (x_{gliceral} * x_{Hglicerol}) \quad (b.5)$$

Onde:

$x_{Hglicerol}$ – fração mássica de carbono no glicerol

Abaixo é apresentado o exemplo de cálculo para o ensaio 700a com dolomite para este parâmetro:

$$\eta_H = (0,105 * (0,4535 + 2 * 0,0948) * 2,02 / 22,4) / (2,00 * (0,59 * 0,14196 + 0,03 * 0,09685)) = 35,166\%$$

Os dados usados para cálculo da conversão de hidrogénio relativos à alimentação estão presentes no subcapítulo 2.3, e no subcapítulo 5.1 relativamente ao gás.

Anexo B.7 – Cálculo da razão H₂/CO

O cálculo da razão H₂/CO foi calculado a partir da equação 3.19. Abaixo é apresentado o exemplo de cálculo para o ensaio 700a com dolomite:

$$H_2/CO = 45,35/14,51 = 3,13$$

Anexo B.8 – Cálculo da percentagem de fase gasosa e condensado

O cálculo da percentagem de fase gasosa foi feito a partir equação 3.20. Segue-se o exemplo de cálculo para o ensaio 700a com dolomite:

$$\% \text{gás} = 0,97/2,00 * 100 = 48,50 \%$$

O cálculo da percentagem de condensado foi feito a partir equação 3.21. O exemplo de cálculo para o ensaio 700a com dolomite é apresentado de seguida:

$$\% \text{condensado} = 1,43/2,00 * 100 = 71,50 \%$$

Anexo C – Procedimentos experimentais

Anexo C.1 – Arranque e paragem do cromatógrafo

Arranque

O processo de arranque do cromatógrafo era: Escolha do método 1 para que as temperaturas chegassem ao set point necessário para iniciar os ensaios. Após as temperaturas chegarem ao patamar, em *Extra function* ligava-se o detetor (*Thermal Conductivity Detector*) na opção *TCD enable* e em *Signal*, na opção *Voltage* ajustava-se a voltagem para 5 V por patamares. Por defeito, o valor inicial seria 0 V o segundo patamar seria 2 V, o terceiro 4 V e por fim 5V entre cada patamar esperava-se cerca de 10 segundos. Depois do procedimento acima descrito, o cromatógrafo estaria pronto para iniciar um ensaio. Ligava-se então o *software* Clarity Lite, responsável pela aquisição de dados dos ensaios de cromatografia e clicava-se a opção *Data acquisition* para poder visualizar o sinal recebido pelo cromatógrafo. Caso este valor fosse diferente de 10 mV, no cromatógrafo na opção *Signal, Base line* inseria-se o valor 10 mV para que o sinal fosse ajustado. De seguida, no *software* escolhia-se a opção *Single analysis* para dar nome ao cromatograma e iniciava-se o ensaio no botão *Start* do cromatógrafo.

Paragem

A paragem do cromatógrafo era feita seguindo o seguinte procedimento: diminuir a voltagem do detetor por degraus em *Extra function, Voltage* e diminuir o valor por degraus, 4, 2, 0 esperando cerca de 10 segundos entre cada um. O passo seguinte seria desligar o detetor em *Extra function, TCD enable* e escolher a opção *No* e iniciar o arrefecimento do cromatógrafo, alterando o método em *Method* para 2. Após o cromatógrafo arrefecer durante cerca de uma hora, em *Extra function* na opção *GC shutdown*, alterar a opção para *Yes*, desligar o cromatógrafo e fechar a válvula do gás.--