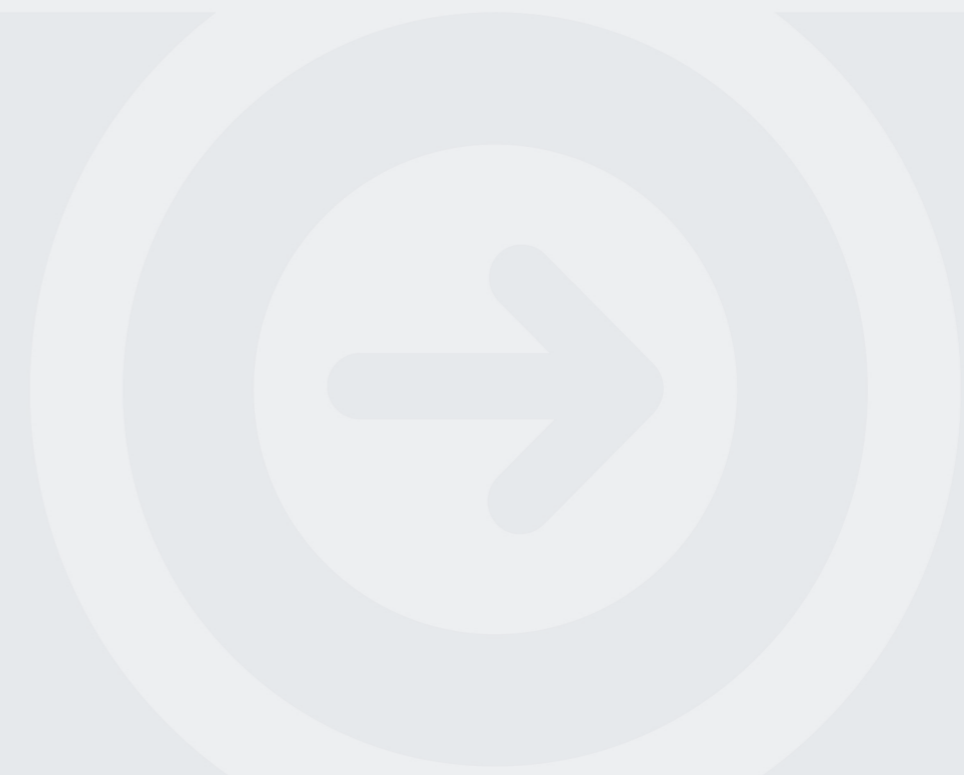


Estudo da gasificação do glicerol em reator de leito fixo

ANA FILIPA DA SILVA ALMEIDA
Julho de 2016



INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAMO OPTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA NA INDÚSTRIA QUÍMICA



Orientação:
Co-Orientação:



*À minha mãe e ao
meu irmão Nuno.*



AGRADECIMENTOS

Eis que concluo esta etapa culminando com a finalização desta dissertação, o que não teria sido possível sem a colaboração de algumas pessoas e instituições, a quem expresso aqui o meu mais profundo agradecimento e reconhecimento.

Em primeiro lugar, e com a percepção de que sem ela não teria sido possível este caminho, quero agradecer à minha orientadora Doutora Rosa Pilão que, quer do ponto de vista científico quer do ponto de vista motivacional e afectivo, foi um pilar indiscutível neste trabalho. Graças a ela, foi possível estabelecer as linhas orientadoras deste estudo, mostrando sempre a sua competência, o seu conhecimento científico e, acima de tudo, disponibilidade. Todas as palavras do mundo serão diminutas para poder expressar a minha gratidão e admiração. A si, o meu sincero agradecimento.

Quero agradecer também à minha coorientadora Doutora Paula Neto que, mais do que orientar o trabalho, foi sempre a primeira a acreditar em mim.

Não esqueço igualmente, a Doutora Elisa Ramalho, sem que oficialmente fosse orientadora desta tese, foi uma ajuda preciosa ao longo destes meses.

À Doutora Albina Ribeiro agradecer por, muitas vezes, ter abdicado dos ensaios de pirólise para que eu pudesse dar seguimento à gasificação.

Quero também expressar o meu reconhecimento ao Doutor António Alfredo Crispim, na qualidade de diretor do Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial (CIETI) do Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP), por ter proporcionando sempre as condições necessárias à realização deste trabalho.

Ao Engenheiro Mário Coelho, representante da Bioportdiesel S.A., pela sugestão do trabalho, pelo fornecimento das matérias-primas e por ter reunido os requisitos, do ponto de vista da instalação experimental, junto da Pipe Masters. Ao Marco Oliveira, sócio maioritário e gerente da Pipe Masters, agradeço também a prontidão com que atenderam os nossos pedidos.

Agradecer ainda ao Engenheiro Vítor Ferreira, do Instituto de Ciência e Inovação em Engenharia Mecânica e Engenharia Industrial (INEGI), pela ajuda na calibração do rotâmetro de admissão de ar ao gasificador.

Um agradecimento especial e verdadeiro à minha colega e amiga Vitória Meira que me acompanhou ao longo destes meses, permanentemente. A ela agradeço desde as palavras de incentivo, ao companheirismo, ao carinho, passando pelas lágrimas mas, fundamentalmente, pelas gargalhadas constantes de manhã à noite, tornando tudo muito mais simples. Obrigada Vitória.

Por fim, uma última palavra de profundo agradecimento às duas pessoas mais importantes da minha vida que, apesar de longe, estão sempre por perto. Mãe, Nuno, sem vocês isto não teria sido possível.

Ana Almeida

RESUMO

As metas da União Europeia para 2020 em termos de biocombustíveis e biolíquidos traduziram-se, na última década, num destaque da indústria de biodiesel em Portugal. Inerente ao processo de produção biodiesel está um subproduto, o glicerol bruto, cujo estudo tem vindo a ser alvo de interesse na comunidade científica.

O objetivo principal deste trabalho consistiu no estudo da gasificação do glicerol técnico e do glicerol bruto, usando vapor como agente oxidante. Pretendeu-se avaliar a composição do gás de produção obtido e os parâmetros de gasificação, como a percentagem de conversão de carbono e de hidrogénio, o rendimento de gás seco, a eficiência de gás frio e o poder calorífico do gás produzido.

No estudo da gasificação do glicerol técnico avaliou-se o efeito da temperatura na performance do processo, entre 750 – 1000 °C, e estudou-se ainda o efeito do caudal de alimentação ao reator (3,8 mL/min, 6,5 mL/min e 10,0 mL/min). Para o caudal mais baixo, estudou-se o efeito da razão de mistura glicerol/água (25/75, 40/60, 60/40 e 75/25) e para a razão de mistura 60/40 foi avaliada a influência da adição de ar como agente gasificante.

O estudo da gasificação do glicerol bruto foi feito realizando ensaios de gasificação numa gama de temperaturas de 750 °C a 1000 °C, para uma razão de mistura glicerol/água (60/40) com o caudal de 3,8 mL/min e usando apenas vapor de água como agente de gasificação.

Os ensaios foram realizados num reator de leito fixo de 500 mm de comprimento e 90 mm de diâmetro interno, composto por um leito de alumina com partículas de 5 mm de diâmetro. O aquecimento foi realizado com um forno elétrico de 4 kW. A amostra de gás de produção recolhida foi analisada por cromatografia gasosa com detector de termocondutividade.

Os resultados obtidos na gasificação do glicerol técnico, revelaram que a temperatura é uma variável preponderante no desempenho do processo de gasificação. À exceção do poder calorífico superior, para o qual se obteve uma ligeira diminuição de valores com o aumento da temperatura, os valores mais elevados dos parâmetros de gasificação foram obtidos para temperaturas superiores a 900 °C. Esta temperatura parece ser determinante no modelo cinético de gasificação do glicerol, condicionando a composição do gás de produção obtido. Concluiu-se ainda que, na gama de caudais testada, o caudal de alimentação ao reator não teve influência no processo de gasificação.

Os ensaios realizados para avaliar o efeito da razão de mistura permitiram verificar que, o aumento da adição de água à alimentação se traduz na redução do teor de CO e de

CH₄ e no aumento do teor de H₂ e CO₂, no gás de produção. Para a razão de mistura 25/75 foram obtidos valores de 1,3 para o rácio H₂/CO para temperaturas superiores a 900 °C.

A influência da adição de água tornou-se mais evidente nos ensaios de gasificação realizados a temperaturas superiores a 900 °C. Verificou-se um aumento da conversão de carbono, do rendimento de gás seco e da eficiência do gás frio e uma ligeira diminuição do poder calorífico e da potência disponível, no gás de produção. Para as razões de misturas 60/40 e 40/60 obtiveram-se resultados, para os parâmetros de gasificação, da mesma ordem de grandeza e com valores intermédios entre os obtidos para as razões de mistura 25/75 e 75/25. Porém, quanto maior o teor de água alimentado maior o consumo de energia associado à vaporização da água. Assim, o aumento do teor de água na mistura só apresentará interesse industrial se o objetivo passar pela produção de hidrogénio.

Quanto ao efeito da adição de ar como agente de gasificação, os resultados obtidos dão indicação que se poderão potenciar algumas reações exotérmicas que contribuirão para a redução do consumo energético global do processo. Por outro lado, o gás de produção apresentou um rácio H₂/CO interessante do ponto de vista da sua aplicação industrial, superior em 35 % ao verificado para a gasificação efetuada apenas na presença de vapor. À exceção do decréscimo no valor do poder calorífico superior do gás de produção, os restantes parâmetros estudados apresentaram a mesma ordem de grandeza, dos obtidos para o estudo da mesma razão de mistura na ausência de ar.

Relativamente ao estudo da gasificação do glicerol bruto, obtiveram-se valores de rácio H₂/CO e eficiência de gás frio mais elevados que os valores obtidos para a mesma razão de mistura usando glicerol técnico. Os demais parâmetros de gasificação avaliados mostraram-se semelhantes entre as duas matérias-primas, verificando-se apenas uma ligeira diminuição no valor do poder calorífico superior do gás produzido com glicerol bruto.

Os resultados obtidos demonstram a possibilidade de valorização energética do glicerol bruto resultante da produção de biodiesel.

Palavras-chave: gasificação leito fixo, glicerol, vapor, ar, gás de síntese.

ABSTRACT

The European Union goals for 2020 regarding biofuels and bioliquids have promoted the Portuguese biofuel's industry in the last decade. Yielding from the biofuel process there is a sub product, the glycerol crude, whose study has become more attractive for the scientific community

The main aim of this work was the study of technical and crude glycerol gasification, using steam as an oxidant agent. The composition of the producer gas and the gasification parameters, such as carbon and hydrogen conversion, dry gas yield, cold gas efficiency and the high heating value of the producer gas were evaluated.

On the technical glycerol gasification study, it was evaluated the effect of the temperature on the performance of gasification between 750 – 1000 °C and the effect of the raw material flow to the reactor (3.8 mL/min, 6.5 mL/min and 10.0 mL/min). For the lowest flow rate, it was studied the effect of the glycerol/water ratio (25/75, 40/60, 60/40 and 75/25) and the effect of the addition of air as oxidant agent to the 60/40 ratio.

The study of crude glycerol gasification was carried out through trials within a range of temperatures from 750 °C to 1000 °C, using a glycerol/water ratio of 60/40 with a feed flow rate of 3.8 mL/min, with steam as gasification agent.

Tests were performed in a fixed bed reactor of 500 mm of length and 90 mm of internal diameter, comprising an alumina bed with particles of 5 mm diameter. The heating was done with an electrical resistance of 4 kW. The collected producer gas samples were analysed by gas chromatography with a thermal conductivity detector.

The results obtained in the gasification of the technical glycerol revealed that temperature has an important role in the performance of the gasification process. Except for the high heating value of producer gas, to which a slight decrease was obtained, higher values of the gasification parameters were obtained for temperatures above 900 °C. This particular temperature appears to be determinant for the kinetic model of glycerol gasification, conditioning the volumetric composition of syngas. It was also concluded that within the tested range of flow rates, the feed rate of reactor had no effect on the gasification process.

The tests performed to evaluate the effect of glycerol/water ratio allowed to verify that an increase in the addition of water leads to a reduction of CO and CH₄ content and an increase of CO₂ and H₂ content in producer gas. For the 25/75 ratio values of 1.3 for the H₂/CO ratio for temperatures above 900 °C were obtained. The influence of the addition of water became more evident in the gasification tests performed at temperatures above 900

°C, which values revealed an increase in parameters such as carbon conversion, dry gas yield and the cold gas efficiency and a slight decrease of the high heating value and power available in producer gas. For 60/40 and 40/60 ratios, the results obtained for the gasification parameters were within the same order of magnitude with intermediate values between those obtained for 25/75 and 75/25 ratios. However, by increasing the water content, higher energy consumption is associated with its vaporization. Therefore, increasing the water content in the mixture only seems to be industrially interesting if the aim is the production of hydrogen.

As for the effect of adding air as a gasification agent, the results give an indication that the presence of oxygen may enhance some exothermic reactions that can contribute to reducing the overall energy consumption. On the other hand, from the viewpoint of an industrial application, the producer gas showed an interesting H₂/CO ratio higher than 35 % than the one observed in the gasification performed only in the presence of steam. With the exception of the decrease in the value of the high heating value of producer gas, the remaining studied parameters were found to be in the same order of magnitude, when compared with the results obtained in the study of the same mixing ratio in the absence of air.

Regarding the study of the glycerol crude gasification, there were obtained higher results in of H₂/CO ratio and cold gas efficiency when compared with the values obtained for the same ratio but using technical glycerol. The other evaluated parameters were similar between the two raw materials. Only a slight decrease in the value of the high heating value of the producer gas using crude glycerol was observed.

The results reveal the possibility of a feasible energetic valorisation of crude glycerol, resulting from biodiesel production.

Keywords: fixed bed gasification, glycerol, steam, air, syngas.

ÍNDICE GERAL

LISTA DE FIGURAS	XIII
LISTA DE TABELAS	XVI
LISTA DE SIGLAS	XVII
LISTA DE SÍMBOLOS	XIX
CAPÍTULO 1 . INTRODUÇÃO	1
1.1. ENQUADRAMENTO.....	1
1.2. FUNDAMENTAÇÃO DO TRABALHO.....	2
1.3. OBJETIVOS.....	3
1.4. ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	3
CAPÍTULO 2 . CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A GASIFICAÇÃO	5
2.1. CONCEITOS TEÓRICOS.....	5
2.2. TIPOS DE REATORES.....	6
2.3. ETAPAS E REAÇÕES DE GASIFICAÇÃO.....	8
2.4. VARIÁVEIS QUE AFECTAM O PROCESSO.....	10
2.5. BALANÇOS DE MASSA GENÉRICOS A UM SISTEMA DE GASIFICAÇÃO.....	12
2.6. BALANÇOS DE ENERGIA GENÉRICOS A UM SISTEMA DE GASIFICAÇÃO.....	15
2.7. PARÂMETROS QUE CARACTERIZAM A PERFORMANCE DO PROCESSO.....	16
CAPÍTULO 3 . A GASIFICAÇÃO DO GLICEROL	19
CAPÍTULO 4 . CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	31
4.1. PODER CALORÍFICO SUPERIOR.....	31
4.2. TEOR DE GLICEROL.....	32
4.3. CARBONO TOTAL.....	32
4.4. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.....	32
CAPÍTULO 5 . INSTALAÇÃO E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	35
5.1. DESCRIÇÃO DA INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL.....	35
5.1.1. ALIMENTAÇÃO DO REATOR.....	37
5.1.2. FORNO DO REATOR.....	37
5.1.3. REATOR DE GASIFICAÇÃO.....	38

5.1.4. AMOSTRAGEM DO GÁS DE SÍNTESE	39
5.2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS	39
5.2.1. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES	39
5.2.2. MEDIÇÃO DE CAUDAIS.....	39
5.2.3. DESCRIÇÃO DE UM ENSAIO.....	39
5.2.4. VERIFICAÇÃO DA ESTABILIDADE DO SISTEMA	40
<u>CAPÍTULO 6 . ESTUDO DA GASIFICAÇÃO DO GLICEROL TÉCNICO</u>	<u>43</u>
6.1. EFEITO DA TEMPERATURA NA GASIFICAÇÃO	43
6.2. EFEITO DO CAUDAL DE ALIMENTAÇÃO AO REATOR	47
6.3. EFEITO DA RAZÃO DE MISTURA GLICEROL/ÁGUA	50
6.3.1. EVOLUÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO GÁS DE PRODUÇÃO	50
6.3.2. PARÂMETROS DA GASIFICAÇÃO	52
6.4. INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE AR COMO AGENTE OXIDANTE	58
<u>CAPÍTULO 7 . ESTUDO DA GASIFICAÇÃO DO GLICEROL BRUTO</u>	<u>65</u>
<u>CAPÍTULO 8 . CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</u>	<u>72</u>
CONCLUSÕES.....	72
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	76
<u>LISTA DE REFERÊNCIAS</u>	<u>77</u>
ANEXO A - MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	80
ANEXO B - MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA CARACTERIZAÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE.....	82
ANEXO C – EXEMPLOS DE CÁLCULO PARA UM ENSAIO TÍPICO.....	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Modo operacional de um reator de leito fixo	6
Figura 2.2 - Modo operacional de um reator de leito	6
Figura 2.3 – Esquema representativo de gasificadores em leito borbulhante e circulante. [10]	7
Figura 2.4 - Sequência de etapas e reações típicas de um processo de gasificação em leito fixo (adaptado de <i>Basu</i> [6]).....	9
Figura 2.5 - Diagrama representativo das entradas e saídas do sistema de gasificação.	13
Figura 3.1 - Influência da temperatura na produção de H ₂ ,CO e CH ₄ , para várias frações de remoção de H ₂ , à pressão atmosférica, por Wang, <i>et al</i> [26].	21
Figura 3.2 - Influência da razão na produção de H ₂ ,CO e CH ₄ , para várias frações de remoção de H ₂ , por Wang, <i>et al</i> [26].	22
Figura 3.3 - Valores de ln K em função da temperatura para as várias reações de reforma do glicerol, por Zakaria, <i>et al</i> [27].....	24
Figura 3.4 - Influência da temperatura na produção de CO ₂ ,H ₂ ,CO,C e CH ₄ , para reforma a vapor (a) e para reforma autotérmica (b) do glicerol bruto, por Leal, <i>et al</i> [20].	25
Figura 3.5 - Influência da temperatura nas frações molares dos componentes que constituem o gás de síntese, por González, <i>et al</i> , em 2011 [29].	26
Figura 3.6 - Influência da temperatura na potência gerada, por González, <i>et al</i> [29].	27
Figura 3.7 - Influência da temperatura de gasificação na composição do gás de síntese, utilizando ar e oxigênio, por Yoon, <i>et al</i> [30].	28
Figura 3.8 - Fração de gasificado para cada mistura, entre 600-800 °C [32].	28
Figura 3.9 - Influência da temperatura na gasificação, com uma mistura rica em 30 % em glicerol [32].	29
Figura 3.10 - Influência da temperatura na gasificação, com uma mistura rica em 50 % em glicerol [32].	29
Figura 3.11 - Influência da temperatura na gasificação, com uma mistura rica em 70 % em glicerol [32].	30
Figura 3.12 - Influência da temperatura na gasificação, com uma mistura rica em 90 % em glicerol [32].	30
Figura 4.1 - Sobreposição dos espectros característicos do glicerol bruto (linha a vermelho) e técnico (linha azul).....	33
Figura 5.1 - Esquema global da instalação.....	36
Figura 5.2 – Fotografia representativa do conjunto do forno e reator.....	37

Figura 5.3 - Esquema representativo do reator para construção, adaptado ao forno existente.	38
Figura 5.4 - Evolução da temperatura no interior no reator, ao longo do tempo, para uma temperatura de referência de 850 °C.	41
Figura 5.5 - Evolução da concentração de gás de produção, ao longo do tempo, para uma temperatura de referência de 850 °C.	41
Figura 6.1 - Influência da temperatura na composição do gás de produção.	44
Figura 6.2 - Influência da temperatura nas conversões de carbono e hidrogénio.	45
Figura 6.3 - Influência da temperatura no rendimento de gás seco.	46
Figura 6.4 - Influência da temperatura na eficiência do gás frio.	46
Figura 6.5 – Influência da temperatura no poder calorífico superior do gás.	47
Figura 6.6 – Efeito do caudal na conversão de carbono e hidrogénio.	48
Figura 6.7 – Efeito do caudal da mistura no rendimento de gás seco.	48
Figura 6.8 – Efeito do caudal na eficiência do gás frio.	49
Figura 6.9 – Efeito do caudal de alimentação no poder calorífico do gás produzido.	49
Figura 6.10 – Evolução da composição do gás de produção para as quatro razões de misturas estudadas.	50
Figura 6.11 – Influência da mistura e da temperatura no rácio H ₂ /CO.	51
Figura 6.12 – Influência da razão de mistura glicerol/água na conversão de carbono.	53
Figura 6.13 - Influência da razão glicerol/água na conversão de hidrogénio.	53
Figura 6.14 – Influência da razão de mistura na fração de condensados gerada.	54
Figura 6.15 – Influência da razão de mistura no rendimento de gás seco.	55
Figura 6.16 – Influência da mistura na eficiência do gás frio.	56
Figura 6.17 – Influência da razão de mistura no poder calorífico superior do gás produzido.	57
Figura 6.18 – Influência da razão de mistura na potência gerada.	58
Figura 6.19 – Influência do ar na conversão de carbono.	59
Figura 6.20 - Influência do ar na conversão de hidrogénio.	59
Figura 6.21 – Influência do ar na eficiência do gás frio.	60
Figura 6.22 – Influência do ar no rendimento do gás seco.	60
Figura 6.23 – Influência do ar no poder calorífico superior do gás produzido.	61
Figura 6.24 – Influência do ar na potência gerada.	62
Figura 6.25 – Influência do ar na composição volumétrica do gás produção.	62
Figura 6.26 – Influência do ar no rácio H ₂ /CO.	63
Figura 7.1 – Influência da utilização do glicerol bruto na composição do gás de produção.	66
Figura 7.2 – Influência da utilização do glicerol bruto no rácio H ₂ /CO.	67
Figura 7.3 - Influência da utilização do glicerol bruto na conversão de carbono	68

Figura 7.4 - Influência da utilização do glicerol bruto na conversão de hidrogénio.....	69
Figura 7.5 – Influência da utilização do glicerol no rendimento de gás seco.....	69
Figura 7.6 - Influência da utilização do glicerol bruto na eficiência do gás frio.	70
Figura 7.7 – Influência do glicerol bruto no poder calorífico do gás de produção.....	70
Figura 7.8 – Influência do glicerol bruto na potência gerada.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Reações típicas de um processo de gasificação.	9
Tabela 2.2 – Vantagens e dificuldades na utilização dos diferentes agentes de gasificação.	10
Tabela 3.1 – Parâmetros gerais que caracterizam os diferentes tipos de glicerol.....	19
Tabela 3.2 - Reações características da reforma do glicerol para a formação de etileno, estudadas por Zakaria, <i>et al</i> [27].....	23
Tabela 3.3 – Composição do glicerol bruto e puro estudado por <i>Valliyappan</i> , em 2008.	25
Tabela 3.4 – Comparação dos resultados obtidos por gasificação para duas matérias-primas estudadas por <i>Valliyappan</i> , <i>et al</i> , numa mistura de 50/50, recorrendo a gasificação com vapor, a 800 °C , 5,4 g/min de alimentação e leito de quartzo.	26
Tabela 4.1 - Caracterização do fornecedor para o glicerol bruto	31
Tabela 4.2 - Valores obtidos na determinação do PCS.	32
Tabela 4.3 - Valores obtidos na determinação do Carbono Total.	32

LISTA DE SIGLAS

APR	<i>Aqueous-phase reforming</i> / reforma em fase aquosa
ATR	<i>Autothermal reforming</i> / reforma autotérmica
ATT	Advanced thermal treatment / tecnologias de tratamento térmico
BP	Bomba peristáltica
C	Compressor
CT	Carbono total
DATR	<i>Dry autothermal reforming</i> / reforma autotérmica a seco
DR	<i>Dry reforming</i> / reforma a seco
EDXRF	<i>Energy dispersive X-ray fluorescence</i> / espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia
EX	Exaustão
ENMC	Entidade Nacional para o Mercado de Combustíveis
FIC	<i>Flow indicator controller</i> / indicador e controlador de caudal
IC	<i>Inorganic carbon</i> / carbono inorgânico
ID	<i>Internal diameter</i> / diâmetro interno
IUPAC	<i>International union of pure and applied chemistry</i> / união internacional de química pura e aplicada
KF	Potenciometria <i>Karl – Fischer</i>
MONG	Matéria orgânica não glicerol
NDIR	<i>Non-dispersive infrared</i> / Infravermelho não dispersivo
OGR	<i>Oxygen to glycerol ratio</i> / razão oxigénio-glicerol
PA	Ponto de amostragem único
PIC	<i>Pressure indicator controller</i> / indicador e controlador de pressão
PO	<i>Partial oxidation</i> / oxidação parcial
PTN	Condições normais de pressão e temperatura, 20 °C e 1 atm
RT	Reator
RE	Resistência elétrica
SC	Sistema de condensação
SCW	<i>Supercritical water reforming</i> / reforma com água supercrítica
SG	Sílica-gel
SR	<i>Steam reforming</i> / reforma a vapor de água
TA	Tanque de alimentação
TC	<i>Temperature controller</i> / controlador de temperatura

TOC	<i>Total organic carbon</i> / carbono orgânico total
TT	Transmissor de temperatura
V	Válvulas
XRF	<i>X-ray fluorescence</i> / espectrometria de fluorescência de raios-X
WGR	<i>Water to glycerol ratio</i> / razão água-glicerol

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição	Unidades
C_p	Calor específico	$\text{kJ}/(\text{kg } ^\circ\text{C})$
E	Potências energéticas	kW
f	Fração de H_2 removida	-
H_V	Entalpia do vapor	kJ/kg
K	Constante de equilíbrio	-
m	Caudal mássico	kg/s
MM_c	Massa molecular do gás produzido	-
MM_g	Massa molecular do gás produzido	-
MM_{H_2}	Massa molecular do hidrogénio	-
$MM_{\text{H}_2\text{O}}$	Massa molecular da água	-
PCS_c	Poder calorífico superior da matéria-prima	kJ/kg
PCS_g	Poder calorífico superior do gás produzido	kJ/m^3
$Q_{\text{aquecimento}}$	Potência energética adicionada para aquecimento	kW
$Q_{\text{arrefecimento}}$	Potência energética resultante do arrefecimento dos condensados	kW
Q_{perdas}	Perdas térmicas da instalação	kW
R	Constante dos gases perfeitos	$\text{J}/(\text{kg mol})$
T	Temperatura	$^\circ\text{C}$
T_r	Temperatura de referência	$^\circ\text{C}$
V_g	Volume de gás produzido	m^3
Y	Rendimento de gás seco	m^3/kg
y_i	Composição volumétrica de cada componente do gás	$\%$ (v/v)

Letras gregas

ϕ	Razão de equivalência	-
ΔG_r	Varição da energia livre de <i>Gibbs</i> da reação	kJ/kg
ΔH	Varição da entalpia	kJ/kg
ρ	Massa volúmica	kg/m^3
η_c	Eficiência na conversão de carbono	$\%$
η_H	Eficiência na conversão de hidrogénio	$\%$
η_g	Eficiência do gás frio produzido	$\%$
η_T	Eficiência térmica	$\%$



Capítulo 1 . INTRODUÇÃO

1.1. Enquadramento

O Parlamento Europeu e o Conselho da União Europeia emitiram, em 2009, a Diretiva 2009/28/CE, tendo esta sido transposta parcialmente, para ordem jurídica interna através do Decreto-lei 117/2010, que determinou critérios de sustentabilidade de produção e utilização de biocombustíveis e biolíquidos. Esta diretiva estabelece que, até 2020 é obrigatório o cumprimento da meta comunitária vinculativa de incorporação de 10% de biocombustíveis, no sector dos transportes terrestres nacionais. Em conformidade com o artigo 11º do Decreto-Lei previamente mencionado, a percentagem de incorporação deve ser, obrigatoriamente, efectuada gradualmente, pelo que 7,5% deverá ser assegurada até ao final do ano de 2016, 9% até ao final de 2018 e, no limite, 10% findo o ano de 2020 [1].

Neste contexto, o biodiesel tem ganho destaque, assumindo um papel preterito nos últimos anos no panorama nacional e internacional, sendo que a sua produção tem verificado uma tendência crescente na última década. De acordo com a Entidade Nacional para o Mercado de Combustíveis (ENMC), a União Europeia é o maior produtor mundial de biodiesel, sendo considerado o mais importante dos biocombustíveis de toda a Comunidade Europeia [2].

O processo de produção de biodiesel tem vindo a ser otimizado globalmente, sendo que as matérias primas inerentes podem ter naturezas díspares, desde óleos vegetais, óleos alimentares usados, gorduras animais, entre outras. Porém, existe um subproduto comum, independentemente do processo utilizado ou da matéria prima a ele associada, que representa 10% da produção de biodiesel – o glicerol bruto [3].

A designação deste subproduto torna-se, por vezes, controversa. O termo glicerol deverá ser empregue exclusivamente quando se pretende referenciar o componente químico puro, cuja designação IUPAC é propano-1,2,3-triol. Contudo, é usual aplicar-se o termo glicerol técnico a componentes cuja pureza se encontra acima de 99%.

O glicerol bruto, que deriva do processo previamente mencionado, é constituído de uma forma geral por 80% de glicerol, sendo esta percentagem susceptível a variabilidades baseadas no processo de produção de biodiesel em causa, pelo que os restantes 20% derivam, igualmente, do próprio processo [4].

Em Portugal, a produção de biodiesel ascendeu as 358 000 toneladas no ano de 2015, pelo que foram geradas 35 800 toneladas de glicerol bruto, aproximadamente. Posto isto, facilmente se depreende que este subproduto representa uma fracção significativa no processo produtivo, acarretando um impacto considerável do ponto de vista da sua sustentabilidade [5].

O glicerol bruto tem aplicações designadas expeditas, sejam elas a combustão direta ou a sua utilização em processos biológicos. Porém, estas utilizações repercutem-se numa subvalorização quando comparadas com outras aplicações que requerem algum grau de pureza, não tão exigente quando se pretende a obtenção de glicerol técnico. A purificação do glicerol bruto é, presentemente, um processo que, do ponto de vista energético e consequentemente económico, se torna pouco rentável.

O atual excedente de glicerol bruto aliado à dificuldade de valorização e reaproveitamento deste subproduto, reflete o motivo pelo qual o seu preço a nível mundial tem sofrido decréscimos exorbitantes. Consequentemente, o glicerol bruto tem-se tornado objeto de estudo a nível mundial, de forma a garantir que surjam opções credíveis e aceites económica e politicamente, flanqueando assim a atual preocupação dos grandes produtores de biodiesel.

1.2. Fundamentação do trabalho

Existe, efetivamente, um consenso na comunidade científica e, sobretudo, nos produtores de biodiesel, relativamente à necessidade de se encontrarem alternativas que viabilizem económica e energeticamente o glicerol bruto. O mercado nacional encontra-se, atualmente, saturado pelo que existe um excedente permanente deste subproduto.

De forma a viabilizar economicamente o glicerol bruto, a decisão globalmente aceite sobre o ponto de vista da sustentabilidade incide na sua valorização energética. As lacunas existente neste sector emergente do mercado dos combustíveis justificam um estudo aprofundado sobre metodologias e tecnologias industriais que viabilizem o glicerol bruto. Assim, a gasificação, um processo termoquímico envolvendo um agente oxidante, torna-se uma alternativa possível de valorização do subproduto que se tem vindo a mencionar.

1.3. Objetivos

Desenvolveu-se um estudo de um processo de gasificação em reator de leito fixo, utilizando como matérias-primas glicerol técnico e glicerol resultante da produção de biodiesel, glicerol bruto. Os agentes de gasificação estudados foram o vapor e misturas de vapor com ar.

Inicialmente, usando vapor como agente oxidante, avaliou-se o comportamento de uma mistura glicerol/água (40/60) para três caudais totais distintos de alimentação ao reator: 3,8 mL/min, 6,5 mL/min e 10,0 mL/min. Para cada caudal, testou-se o efeito da temperatura entre 750-1000 °C, aproximadamente, à exceção do caudal mais elevado em que apenas se estudou uma temperatura devido às limitações da instalação em termos de sistema de condensação.

Para o caudal mais baixo, avaliou-se o efeito de quatro misturas em função da temperatura em termos de performance de gasificação, aquando da utilização exclusiva do vapor como agente oxidante.

Utilizando uma mistura 60/40 (m/m) estudou-se ainda, para o caudal de 3,8 mL/min, e no intervalo de temperaturas acima referido, a influência da adição do ar ao processo.

Por último, foi estudado o glicerol bruto resultante da produção de biodiesel de forma a conceber uma análise comparativa com os resultados obtidos com o glicerol técnico, utilizando um caudal de 3,8 mL/min e uma razão de mistura de 60/40.

1.4. Organização do trabalho

Esta dissertação consta de oito capítulos, o primeiro dos quais reflete a contextualização do tema abordado expondo, de forma global e sintética, o problema, a orientação estratégica adotada e a respectiva organização do trabalho.

O segundo capítulo consiste na vertente teórica do processo de gasificação em geral e o terceiro capítulo consta de revisão bibliográfica, incidente em estudos de gasificação do glicerol, recaindo sobre as vertentes termodinâmica e experimental.

No quarto capítulo descreve-se a caracterização das matérias-primas estudadas e o quinto recai sobre a descrição da instalação experimental, o procedimento e os métodos de execução e análise experimentais.

No sexto e sétimo capítulos são apresentados os resultados obtidos e discussão dos mesmos, para o estudo da gasificação do glicerol técnico e glicerol bruto, respectivamente.

Por fim, no último capítulo, é apresentada uma conclusão do estudo sugestões para possíveis trabalhos futuros.

Capítulo 2 . CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A GASIFICAÇÃO

2.1. Conceitos teóricos

A gasificação caracteriza-se como um processo termoquímico envolvendo um agente oxidante em quantidade inferior à estequiometricamente necessária à combustão. Este processo permite a conversão de matérias-primas líquidas ou sólidas, preferencialmente ricas em hidrogénio e carbono, num combustível gasoso, com potencial energético significativo, denominado por gás de produção ou gás de síntese [6].

Resumidamente, a gasificação consiste numa oxidação parcial a temperaturas intermédias, superiores às utilizadas na pirólise e inferiores às características da combustão. Ou seja, a gasificação descreve-se como um processo termoquímico localizado numa zona paramétrica entre a pirólise e a combustão. Deste processo resultam três produtos distintos em fracções igualmente díspares: fase sólida (carbonizado), fase líquida (hidrocarbonetos pesados e água) e uma fase gasosa (gás de síntese). Ao contrário do que acontece com a combustão, o carácter parcial da oxidação do hidrogénio e carbono presentes no combustível a alimentar ao gasificador resulta num gás de síntese composto, maioritariamente, por H_2 , CO , CH_4 , CO_2 , podendo apresentar quantidades residuais de hidrocarbonetos como C_2H_2 , C_2H_4 e C_2H_6 [7].

Porém, tal como acontece nas demais Tecnologias de Tratamento Térmico Avançado (ATT), existem factores que determinam a performance do processo de gasificação, particularmente o tipo de matéria-prima, o tipo de gasificador implementado, a temperatura de gasificação, a razão agente gasificante/combustível, o tipo de agente gasificante e o caudal de alimentação. Sendo assim, estes factores são vulgarmente agrupados em quatro grandes grupos: matéria-prima, tipo de gasificador, condições operacionais e agentes gasificantes [8].

2.2. Tipos de reatores

Os reatores nos quais ocorre a gasificação denominam-se gasificadores, e estão agrupados em duas grandes categorias: reatores de leito fixo e reatores de leito fluidizado.

Os **reatores de leito fixo** podem caracterizar-se como sendo ascendente (contracorrente) ou descendente (co-corrente). Em contracorrente, a alimentação move-se no sentido descendente e o agente de gasificação no sentido ascendente.

A figura 2.1 evidencia as principais características destes gasificadores, demonstrando o perfil de temperatura ao longo do reator [6, 9].

Pela análise da figura, verifica-se que existem duas zonas com temperaturas mais baixas ao longo do reator (cerca de 200 °C), correspondentes à entrada da alimentação localizada superiormente e à entrada do agente gasificante na parte inferior. Ao longo do reator verificam-se temperaturas estratificadas e características de zonas específicas de reacção: secagem, pirólise, redução e combustão.

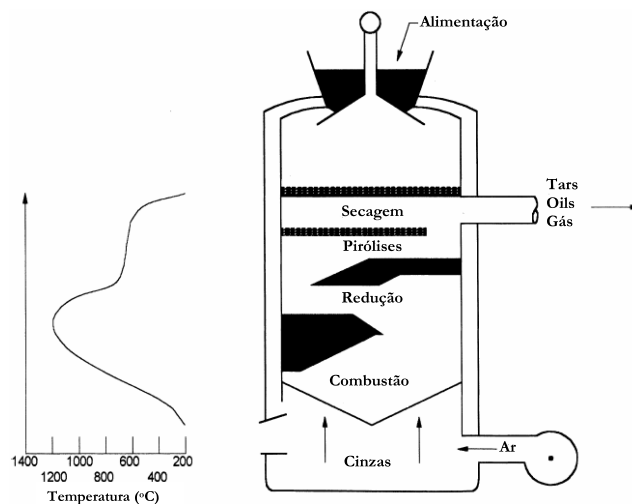


Figura 2.1 - Modo operacional de um reator de leito fixo em contracorrente e respectivo perfil térmico [9].

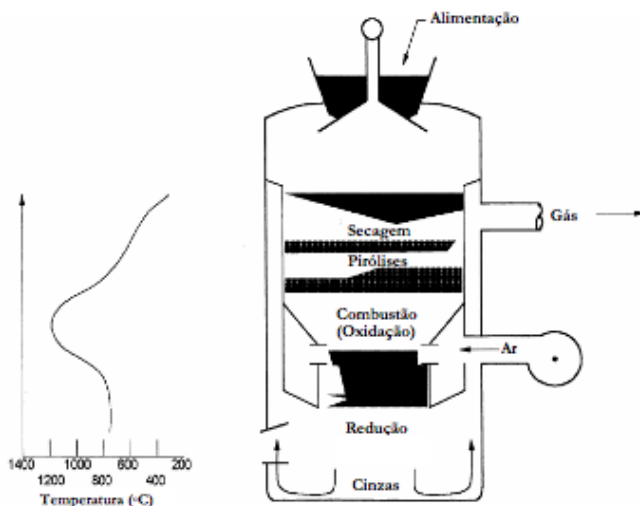


Figura 2.2 - Modo operacional de um reator de leito fixo em co-corrente e respectivo perfil térmico [9].

Por outro lado, em co-corrente o fluxo de agente gasificador e combustível ocorre no mesmo sentido (figura 2.2). Estes sistemas de co-corrente têm a desvantagem de produzirem maior quantidade de fase sólida, cinzas [6, 9].

Neste caso, o perfil de temperaturas no interior do reator é distinto daquele apresentado na figura 2.1. A temperatura aumenta da zona superior até à zona de

combustão, atingindo cerca de 1200 °C, e seguidamente volta a diminuir na zona próxima à entrada de ar, até cerca de 800 °C.

O perfil térmico influencia, em qualquer um dos casos apresentados, as zonas reacionais em cada processo, verificando-se neste última uma inversão da zona de oxidação com a zona de redução, quando comparado com o reator de leito fixo em contracorrente.

Pode existir uma terceira configuração designada como corrente cruzada que corresponde aos gasificadores que apresentam, atualmente, maior complexidade. Os reatores de leito fixo são, na sua generalidade, mais fáceis de projetar, operar e mais adequados a pequenas ou médias instalações, comparativamente aos reatores de leito fluidizado [6, 9].

Globalmente, a maior vantagem da utilização de reatores de leito fixo está relacionada com o tamanho e densidade das partículas, aquando da gasificação de biomassa, suportando valores elevados quando comparados com os reatores de leito fluidizado.

Porém, ao contrário do que se verifica na operacionalidade dos reatores de leito fixo, o leito fluidizado não apresenta zonas estratificadas de reação. A fluidização do leito (inerte), provocada pelo escoamento ascendente de agente gasificante, permite a suspensão das partículas do material que se pretende gasificar, sendo que a sua principal característica é a uniformização da temperatura do leito. Na figura 2.3 estão representados os modos operatórios correspondentes ao leito fluidizado borbulhante, a), e ao leito fluidizado circulante, b) [10].

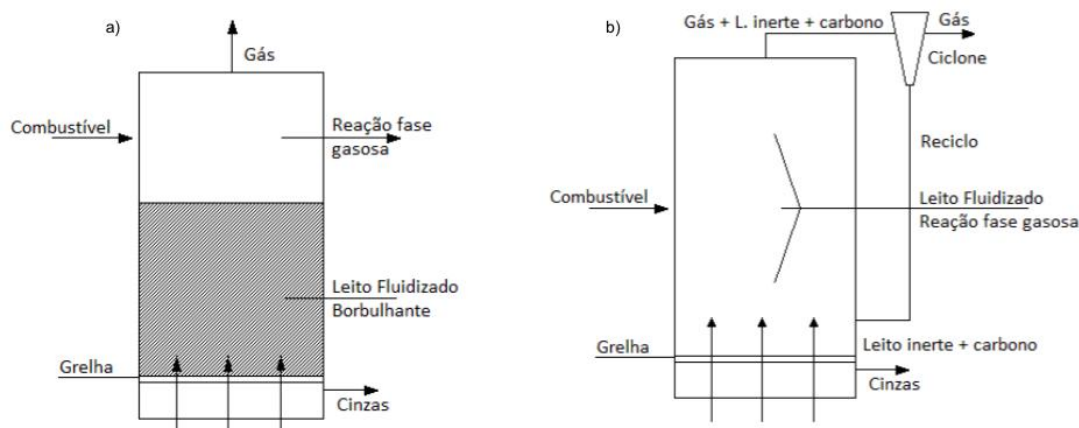


Figura 2.3 – Esquema representativo de gasificadores em leito borbulhante e circulante. [10]

Os **reatores de leito fluidizado** detêm inúmeras vantagens relativamente aos reatores de leito fixo, especialmente no que diz respeito à homogeneidade entre os componentes, às taxas de reação e à possibilidade de ser construído em tamanhos muito

superiores aos de leito fixo. Estes gasificadores foram inicialmente desenvolvidos para resolver as lacunas operacionais dos reatores de leito fixo, nomeadamente a possibilidade de alimentação com alto teor em cinzas mas, sobretudo, para aumentar a eficiência do processo de gasificação.

A eficiência de um reator de leito fluidizado é, aproximadamente, cinco vezes maior que a de um reator de leito fixo (figuras 2.1 e 2.2). As reações em leito fluidizado (figura 2.3) não são estratificadas por zonas, uma vez que estes reatores têm um leito isotérmico. Porém, a temperatura de operação do leito está limitada pela temperatura em que ocorre sinterização das cinzas [7].

Os principais tipos de funcionamento, borbulhantes e circulantes, diferem no sentido de que o último tipo opera sempre com recirculação de partículas. A aplicação de um leito fluidizado borbulhante geralmente tem em conta uma escala pequena/média, enquanto que o circulante são de fácil *scale-up* [6, 7, 9].

Porém, esta categorização não é estanque pelo que, frequentemente, surgem novas designações como é o caso dos reatores de escoamento arrastado.

Os **gasificadores de escoamento arrastado** caracterizam-se pelo escoamento unidirecional da matéria-prima e do agente gasificante, e são insensíveis à maioria das propriedades da alimentação, sendo que podem ser utilizados com diâmetros de partícula residuais. Apesar destes processos terem menor eficiência térmica do que os de leito fixo e fluidizado, o gás de síntese caracteriza-se por apresentar baixas concentrações em hidrocarbonetos pesados Estes reatores são usualmente aplicados aquando da utilização de matérias-primas gasosas, em pó ou líquido [7].

2.3. Etapas e reações de gasificação

Um processo típico de gasificação envolve várias etapas que englobam uma fase de secagem, seguida de pirólise e gasificação. Porém esta classificação é flexível, variando de autor para autor, e é dependente das condições operacionais implementadas. De forma genérica, a gasificação pode ser descrita como um conjunto de reações químicas, ocorrendo em diferentes zonas do reator, quando se opera com um reator de leito fixo ou simultaneamente em todo o volume do mesmo, no caso dos reatores de leito fluidizado [6, 7].

Numa fase inicial, com o aquecimento do sistema, a primeira etapa é a secagem, que se caracteriza pela remoção da humidade na amostra. Posteriormente, a pirólise envolve um processo termoquímico de dissociação das moléculas de cadeia longa que constituem a alimentação em moléculas de cadeia curta, que podem ser condensáveis ou

não, e que não reagem com o agente gasificante [6, 7]. A etapa de gasificação compreende reações que envolvem as fases gasosa e sólida, sendo esta última a que apresenta maior importância e na qual se enquadram as reações heterogêneas [6, 7]. A figura 2.4 evidencia a sequência de etapas que tipicamente ocorrem num processo de gasificação em reator de leito fixo.

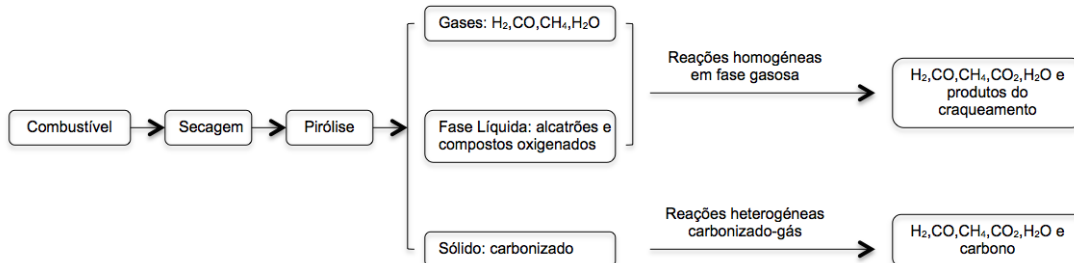


Figura 2.4 - Sequência de etapas e reações típicas de um processo de gasificação em leito fixo (adaptado de Basu [6]).

As reações que caracterizam um processo de gasificação envolvem uma complexidade considerável, pelo que o comportamento cinético e termodinâmico deste tratamento térmico tem vindo a ser alvo de estudo nas últimas décadas. A tabela 2.1 resume as principais reações químicas, características e entalpia envolvida [6, 11]. Os valores de entalpia positivos representam reações endotérmicas, e os valores negativos dizem respeito a reações exotérmicas.

Tabela 2.1 - Reações típicas de um processo de gasificação.

Tipo	Fase	Reação	ΔH (25 °C, kJ/mol)
Carbono	Heterogénea	<i>Boudouard</i> : $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$ (1)	+172
		<i>Gás-água</i> : $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$ (2)	+131
		<i>Oxidação parcial</i> : $2C + O_2 \leftrightarrow 2CO$ (3)	-111
Oxidação	Heterogénea	<i>Oxidação completa</i> : $C + O_2 \leftrightarrow CO_2$ (4)	-394
	Homogénea	$CO + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow CO_2$ (5)	-284
		$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O$ (6)	-803
		$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow H_2O$ (7)	-242
Equilíbrio	Homogénea	<i>Equilíbrio gás-água</i> : $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ (8)	-41,2
Metanização	Heterogénea	<i>Hidrogasificação</i> : $C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$ (9)	-74.8
Reforma húmida do metano	Homogénea	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$ (10)	+206
		$CH_4 + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2$ (11)	+165
Reforma seca do metano		$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2H_2 + 2CO$ (12)	+247

2.4. Variáveis que afectam o processo

A eficiência de um processo de gasificação, e consequentemente a composição do gás de síntese, dependem de diversos fatores como o agente de gasificação, condições operatórias (temperatura, pressão, caudal de alimentação, razão oxidante/combustível, composição do leito, geometria do gasificador) e da matéria-prima [6, 7].

Agente de gasificação

Os oxidantes comumente utilizados nos processos de gasificação são o ar, o vapor de água e o oxigénio. Porém, recentemente têm surgido novas vertentes como o dióxido de carbono e água no estado supercrítico. Na tabela 2.2 consta uma análise comparativa da utilização dos diferentes agentes de gasificação [6, 7, 12].

Tabela 2.2 – Vantagens e dificuldades na utilização dos diferentes agentes de gasificação.

Agente de gasificação	Vantagens	Poder calorífico do gás produzido (MJ/m ³)	Desvantagens
Ar	Baixo custo; Fases sólida e líquida com menor conversão.	4 - 7	Baixo poder calorífico do gás de síntese devido ao efeito de diluição provocado pela presença de N ₂ .
Oxigénio	Elevado poder calorífico do gás produzido; Baixa conversão nas fases sólida e líquida;	12 - 28	Geralmente utilizado apenas em gasificadores de fluxo arrastado; Necessidade de separação do O ₂ do ar; Elevada temperatura de operação.
Vapor de água	Elevado poder calorífico do gás produzido; Elevado teor de H ₂ no gás.	10 - 18	Necessidade de fonte externa de calor; Aumento do teor de alcatrão e possível necessidade de limpeza catalítica.
Dióxido de carbono	Elevado poder calorífico do gás produzido; Elevado teor de H ₂ e CO no gás	—————	Necessidade de altas temperaturas; Fonte externa de calor; Limpeza catalítica.
Água supercrítica	Poluentes ficam retidos na fase líquida (H ₂ S, NH ₃ , CO ₂ , HCl, por exemplo); Elevado teor de H ₂ no gás.	—————	Tecnologia recente ainda em fase de otimização.

Pela análise da tabela 2.2 facilmente se conclui que o tipo de agente gasificante a implementar no processo depende, essencialmente, do objetivo final que se pretende, sendo que a sua principal influência incide, sobretudo, sobre as propriedades do gás de síntese.

Condições operatórias

- Temperatura: é o fator que mais influência tem na gasificação, nomeadamente na composição do gás de síntese. A cinética química envolvida no processo é de

elevada complexidade sendo que a composição do gás de síntese, dependente da conversão das reações apresentadas na tabela 2.2, resulta da temperatura do leito.

As temperaturas típicas de gasificação situam-se entre os 500 e os 1700 °C, sendo que, na grande maioria das vezes, os processos são efetivados entre 800 e 1100 °C, geralmente à pressão atmosférica ou até ao limite de 33 bar [7].

Porém, estes intervalos além de oscilam de acordo com a configuração do gasificador [6]:

- Reator de escoamento arrastado: 1400 – 1700 °C;
 - Reator de leito fluidizado: 700 – 900 °C (de forma a evitar-se a sinterização das partículas de inerte e cinzas, que geralmente ocorre próximo de 950 °C);
 - Reator de escoamento cruzado: 1250 – 1500 °C;
 - Reator de leito fixo: 700 – 900 °C.
- Caudal de matéria-prima: o caudal de alimentação do combustível influencia diretamente o tempo de residência no gasificador, e a razão oxidante/combustível, afetando a cinética química do processo. Além disso é um parâmetro que fica limitado, sobretudo, à geometria do reator e à capacidade do sistema de condensação a jusante ao reator [13].
 - A razão oxidante/combustível (AC) é, por vezes, substituída pela razão de equivalência (ϕ), de acordo com a expressão (13):

$$\phi = \frac{(AC)_{real}}{(AC)_{estequiométrico}} \quad (13)$$

Onde, $(AC)_{real}$ corresponde à razão ar/combustível real do ensaio em questão e $(AC)_{estequiométrico}$ corresponde à razão ar/combustível equivalente a uma reação de combustão completa.

Os valores típicos de ϕ são variáveis de acordo com a matéria-prima em estudo, influenciando os teores para a conversão de cada uma das fases e a composição do gás de síntese. Numa combustão esta razão é, geralmente, igual ou superior a 1. Todavia, a gasificação ocorre com défice de agente oxidante, sendo que este rácio se situa abaixo da unidade.

A qualidade do gás de produção é fortemente dependente da razão de equivalência, que deverá ser substancialmente inferior a 1 de forma a garantir-se que o processo de gasificação não se aproxime da combustão. Contudo, para valores inferiores a 0,2 verificam-se problemas essencialmente resultantes da excessiva conversão da fase sólida e de uma diminuição do poder calorífico do gás gerado.

Para valores superiores a 0,4 já se começam a formar produtos característicos da combustão, CO₂ e H₂O, em detrimento de CO e H₂ [6].

- Características do leito/reator: o tipo/modo de operação do reator influencia a performance do processo, como referido no subcapítulo 2.2. Relativamente ao leito, nos reatores de leito fixo, a função do leito tem como funcionalidade promover uma maior transferência de calor entre as fases. Porém, este leito é, frequentemente, associado a catalisadores que aumentam a velocidade das reações e influenciam a sua seletividade. Por outro lado, nos reatores de leito fluidizado, é necessária especial atenção ao diâmetro das partículas, que deverá estar situado entre 300 – 500 µm, e a densidade das mesmas, dado o seu impacto direto nas velocidades mínima de fluidização e terminal [6].

Matéria-prima

As propriedades físico-químicas da matéria-prima são os principais fatores que influenciam a performance de um processo de gasificação.

Relativamente à composição elementar, esta é determinante quer para o seu potencial químico quer para previsão da composição dos produtos resultantes do processo de gasificação. Por outro lado, a humidade da matéria-prima afeta diretamente a composição do gás de produção. Valores de humidade superiores a 25 % podem, inclusive, resultar numa diminuição da temperatura do reator decorrente da vaporização da água, e originar um decréscimo na eficiência do processo. Contudo, valores até 20 % podem ser benéficos ao processo.

No que concerne às propriedades físicas, estas dependem do estado da matéria-prima. Por exemplo, se se tratar de um material sólido, a granulometria afeta o processo, sendo que é aconselhável a utilização de diâmetros de partícula iguais ou inferiores a 2 mm de forma a que se favoreçam as reações químicas e não se criem dificuldades na transferência de massa e de energia. No caso de matérias-primas líquidas, o único problema prende-se apenas com a viscosidade da amostra, podendo criar dificuldades na alimentação, não sendo verdadeiramente um fator determinante no desempenho [6, 7].

2.5. Balanços de massa genéricos a um sistema de gasificação

Para melhor entendimento de um processo de gasificação genérico apresenta-se, seguidamente, um balanço de massa e energia para um sistema de gasificação (figura 2.5).

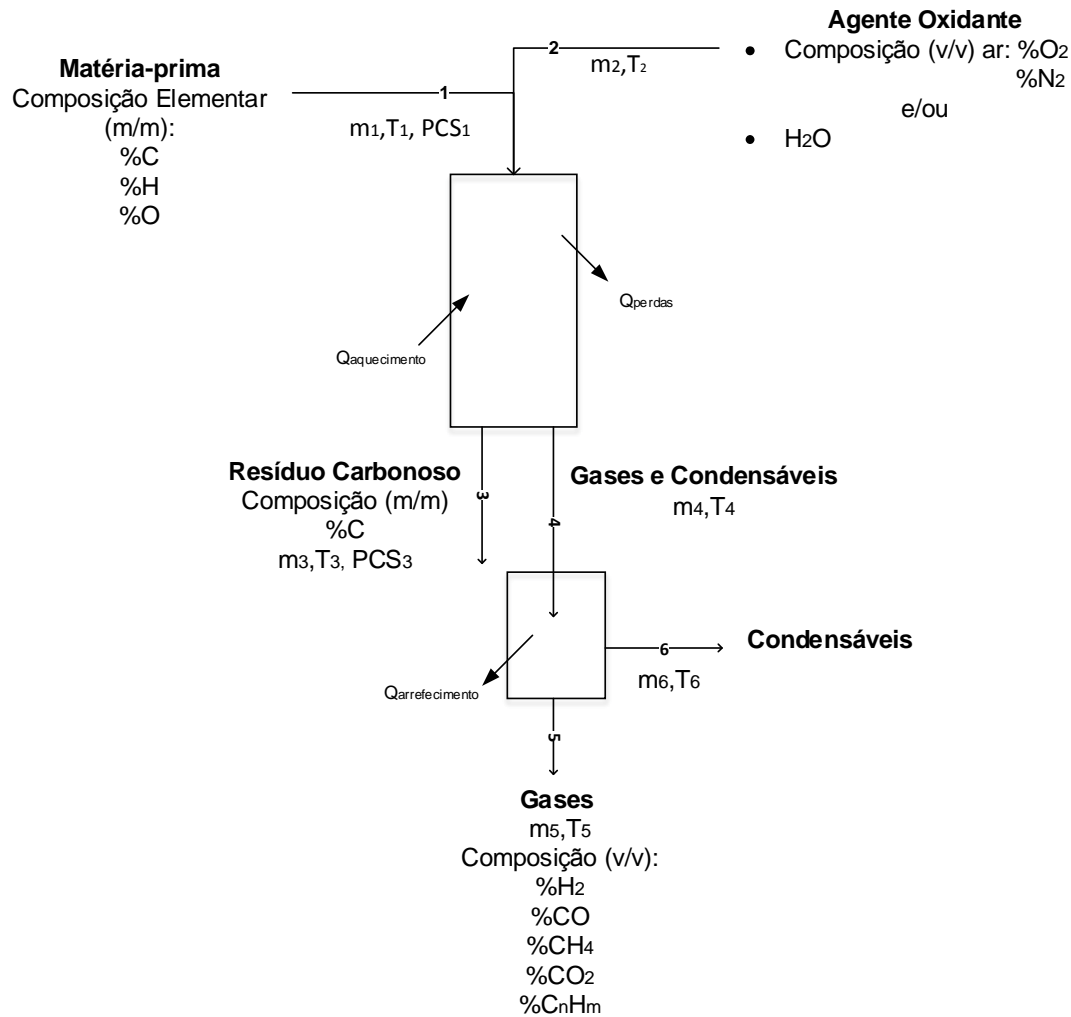


Figura 2.5 - Diagrama representativo das entradas e saídas do sistema de gasificação.

O balanço de massa global inerente às correntes que entram e saem do sistema é dado pela expressão seguinte, onde m são os caudais mássicos (kg/s) de cada corrente:

$$m_1 + m_2 = m_3 + m_5 + m_6 \quad (14)$$

Para os balanços ao carbono, hidrogénio e azoto, foram tidas em conta as seguintes considerações:

- a alimentação é rica apenas em carbono, hidrogénio e oxigénio;
- o azoto é proveniente exclusivamente do ar, que se encontra isento de humidade;
- as propriedades do resíduo carbonoso foram aproximadas às propriedades da grafite;

As expressões 15 - 17 representam as equações dos balanços mássicos ao carbono, hidrogénio e azoto (para o caso de se utilizar ar como oxidante), onde as percentagens dos compostos gasosos são volumétricas e as percentagens dos compostos que constituem a matéria-prima e os condensados são mássicas.

Balanço ao Carbono:

$$m C_{\text{alimentação}} = m C_{\text{resíduo carbonoso}} + m C_{\text{condensados}} + m C_{\text{gases}}$$

$$\%C \cdot m_1 = \%C \cdot m_3 + \%C \cdot m_6 + \%CO_2 + \%CO + \%CH_4 + n \cdot \%C_n H_m \cdot MM_C \cdot \frac{m_5}{MM_g} \quad (15)$$

Onde $mC_{\text{alimentação}}$ corresponde à quantidade de carbono presente na alimentação do reator, $mC_{\text{resíduo carbonoso}}$ à quantidade de carbono presente na corrente sólida que sai do reator, $mC_{\text{condensados}}$ à quantidade de carbono presente na fracção condensável dos produtos da gasificação e mC_{gases} à quantidade de carbono presente do gás de síntese. MM_C corresponde ainda à massa molecular de carbono e MM_g à massa molecular do gás produzido.

Balanço ao Hidrogénio:

$$m H_{\text{alimentação}} = m H_{\text{condensados}} + m H_{\text{gases}}$$

$$\%H \cdot m_1 + 2 \cdot \%H \cdot MM_H \cdot \frac{m_{2H_2O}}{MM_{H_2O}} = \%H \cdot m_6 + 2 \%H_2 + 4 \%CH_4 + m \cdot \%C_n H_m \cdot MM_H \cdot \frac{m_5}{MM_g} \quad (16)$$

Sendo, m_{2H_2O} o caudal mássico de água presente na corrente 2.

Da mesma forma como enunciado para o balanço ao carbono, $mH_{\text{alimentação}}$ corresponde à massa de hidrogénio presente nas correntes de entrada do sistema, e $mH_{\text{condensados}}$ e mH_{gases} correspondem às quantidades de hidrogénio nos condensados e no gás produzido, respectivamente. MM_{H_2O} é a massa molecular da água e MM_H é a massa molecular do hidrogénio.

No caso de se usar ar como oxidante é também necessário fazer o balanço ao azoto.

Balanço ao Azoto:

$$m_{N_2,ar} = m_{N_2,gás}$$

$$0,79 \cdot MM_{N_2} \cdot \frac{m_{2ar}}{MM_{ar}} = \%N_2 \cdot MM_{N_2} \cdot \frac{m_5}{MM_g} \quad (17)$$

Onde $m_{N_2,ar}$ e $m_{N_2,gás}$ correspondem à massa de azoto presente no ar quando alimenta o reator e à massa de azoto presente no gás de síntese, respectivamente. MM_{N_2} é a massa molecular de azoto e MM_{ar} é a massa molecular do ar.

Neste caso em que se usa o ar como agente oxidante, o balanço ao azoto pode ser útil na determinação do caudal de gás produzido, desde que a matéria-prima alimentada ao reator não apresente azoto na sua composição.

2.6. Balanços de energia genéricos a um sistema de gasificação

Considerando a temperatura ambiente como temperatura de referência (T_r) e tendo em conta a nomenclatura e numeração inerentes à figura 2.5, são apresentadas seguidamente as potências energéticas (E) (kJ/s) de cada corrente, sendo Cp correspondente ao calor específico médio (kJ/kg °C), PCS_1 e PCS_3 representantes do poder calorífico superior das correntes 1 e 3, respectivamente (kJ/kg) e PCS_5 poder calorífico superior da corrente 5 (kJ/m³).

Corrente 1 de matéria-prima (E_1):

$$E_1 = m_1 \cdot Cp_1 \cdot T_1 - T_r + m_1 \times PCS_1 \quad (18)$$

Corrente 2 de agente oxidante, considerando a energia inerente ao vapor de água e desprezando a humidade do ar (E_2):

$$E_{2,ar} = m_{2,ar} \cdot Cp_{2,ar} \cdot T_2 - T_r \quad (19)$$

$$E_{2,vapor} = m_{2H_2O} \cdot H_v \quad (20)$$

Onde H_v é definido como a entalpia do vapor à temperatura de operação (kJ/kg).

Corrente 3 de resíduo carbonoso (E_3):

$$E_3 = m_3 \cdot PCS_3 + m_3 \cdot Cp_3 \cdot (T_3 - T_r) \quad (21)$$

Corrente 5 de gás de produção (E_5):

$$E_5 = \frac{m_5}{\rho} \cdot \%H_2 \cdot PCS_{H_2} + \%CO \cdot PCS_{CO} + \%CH_4 \cdot PCS_{CH_4} + m_5 \cdot Cp_g \cdot (T_5 - T_r) \quad (22)$$

Onde cp_g representa o calor específico médio do gás de produção (kJ/kg °C).

Posto isto, considera-se a potência energética de entrada como o somatório de (23):

$$E_{entrada} = E_1 + E_{2,vapor} + E_{2,ar} + Q_{aquecimento} \quad (23)$$

em que $Q_{aquecimento}$ corresponde à energia adicionada para aquecer as correntes de entrada do reator até à temperatura de gasificação, de forma a satisfazer alguma necessidade energética para as reações ou para compensar as perdas térmicas pelas paredes do reator para o exterior.

Por outro lado, a potência energética resultante é dada por (24):

$$E_{saída} = E_3 + E_5 + Q_{arrefecimento} + Q_{perdas} \quad (24)$$

Onde $Q_{arrefecimento}$ corresponde à potência energética resultante do arrefecimento das fracções gasosa e condensável resultantes do processo e Q_{perdas} corresponde às perdas térmicas da instalação.

2.7. Parâmetros que caracterizam a performance do processo

A otimização de um processo de gasificação pode ser caracterizada por vários indicadores: eficiência do gás, frio ou quente, conversão de carbono, teor de alcatrões, composição do gás de síntese e respectivo poder calorífico.

A eficiência da gasificação pode ser avaliada em termos de quantidade e qualidade do gás produzido, tendo por base a quantidade de matéria-prima alimentada ao gasificador. Assim, existem diversos parâmetros que permitem avaliar a performance da gasificação [14, 15, 16]:

1. Eficiência na conversão de carbono (%)

Tendo em conta a equação (15), a eficiência na conversão do carbono pode ser expressa por:

$$\eta_c = \frac{m_3 \cdot \%C_{resíduo\ carbono} + m_5 \cdot \%C_{gas} + m_6 \cdot \%C_{condensados}}{m_1 \cdot \%C_1} \times 100 \quad (25)$$

Este rácio relaciona a quantidade de carbono no gás de síntese com a quantidade de carbono presente na matéria-prima.

2. Rendimento do gás seco (m³/kg)

O rendimento em gás (Y) representa o quociente entre o volume de gás produzido pelo processo de gasificação e uma quantidade conhecida de matéria-prima seca.

$$Y = \frac{V_g}{m_1} \quad (26)$$

V_g (Nm³/min) corresponde ao volume total de gás produzido normalizado, considerando as condições normais de pressão e temperatura (PTN), de acordo com a expressão (27).

$$V_g = \frac{m_5}{MM_g} \quad (27)$$

3. Poder calorífico superior do gás de síntese (kJ/Nm³):

$$\begin{aligned} PCS_G &= \sum y_i PCS_i = \\ &= \%H_2 \times PCS_{H_2} + \%CO \times PCS_{CO} + \%CH_4 \times PCS_{CH_4} = \\ &= (\%H_2 \times 3052 + \%CO \times 3018 + \%CH_4 \times 9520) \times 4,18 \end{aligned} \quad (28)$$

Onde, % H_2 , % CO e % CH_4 são as percentagens volumétricas no gás produzido e os seus coeficientes representam os poderes caloríficos superiores individuais dos compostos, a 20 °C e 1 atm (kcal/m³). O coeficiente 4,18 permite a conversão de kcal para kJ.

4. Eficiência do gás frio/ rendimento térmico (%)

O rendimento de produção de gás frio pode ser definido tendo em conta as equações (18) e (22) de acordo com a seguinte expressão (29):

$$\eta_g = \frac{E_5}{E_1} = \frac{m_5 \cdot (\%H_2 \cdot PCS_{H_2} + \%CO \cdot PCS_{CO} + \%CH_4 \cdot PCS_{CH_4}) + m_5 \cdot Cp_g \cdot (T_5 - T_r)}{m_1 \cdot Cp_1 \cdot (T_1 - T_r) + m_1 \times PCS_1} \quad (29)$$

A eficiência do gás frio relaciona a energia produzida com a energia da matéria-prima alimentada ao reator. Porém, a relação entre a energia química do gás de síntese e a energia química da matéria-prima pode ser traduzida por um rendimento superior a 100% quando o agente de oxidação utilizado é vapor de água, devido à adição de hidrogénio proveniente da dissociação do vapor. Assim, a performance térmica do gasificador pode ser melhor traduzida em termos do seu rendimento térmico (η_T) definido como:

$$\eta_T = \frac{\text{Potência}_{\text{gás produzido}}}{\text{Potência}_{\text{matéria-prima}} + \text{Potência}_{\text{agente de gasificação}}} =$$

$$= \frac{V_g \times PCS_g}{m_1 \times PCS_1 + (m_2 \cdot H_{2O} \times H_{H_2O, T_{\text{ensaio}}})} \quad (30)$$

Onde $H_{H_2O, T_{\text{ensaio}}}$ corresponde à entalpia da água, à pressão atmosférica e à temperatura de operação do reator.

5. Eficiência na conversão de hidrogénio (%)

A eficiência da conversão de hidrogénio (η_H), descreve a razão entre o hidrogénio elementar contido no gás de produção e o hidrogénio elementar presente na matéria prima. Quando o agente de gasificação é o vapor de água a eficiência de conversão do hidrogénio pode ser superior a 100 % devido à adição de hidrogénio proveniente da dissociação do vapor. Assim, é frequente o seu cálculo de acordo com a expressão (31) [17]:

$$\eta_H = \frac{mH_{gas}}{m_1 \cdot \%H_1 + (m_2 \cdot H_2O \cdot \%H_{H_2O})} \quad (31)$$

Como na corrente de gás gerado as percentagens dos compostos gasosos são volumétricas então o caudal mássico de hidrogénio na corrente de gás de produção é dado pela equação (32):

$$mH_{gas} = 2 \cdot \%H_{H_2} + 4 \cdot \%H_{CH_4} + m \cdot \%H_{C_nH_m} \cdot MM_{H_2} \cdot \frac{m_5}{MM_g} \quad (32)$$

Capítulo 3 . A GASIFICAÇÃO DO GLICEROL

O glicerol ou propano-1,2,3-triol, um hidrocarboneto oxigenado cuja fórmula química é $C_3H_8O_3$, tem vindo a ser alvo de estudo a nível mundial. Após ter sido realizado um levantamento bibliográfico serão apresentados os estudos mais recentes, que envolvem a gasificação deste composto, quer na forma técnica quer na forma bruta.

A gasificação surge, cada vez mais, como uma alternativa viável para a valorização do glicerol. Porém, a gasificação a baixas temperaturas (400 – 500 °C) origina uma substância tóxica, acroleína, pelo que deverá ser um processo executado em condições controladas de temperatura, certificando a segurança do mesmo. Por este mesmo motivo, a combustão do glicerol, nestas condições, é desaconselhada [18]. Subsistem outros fatores que desfavorecem a queima direta do glicerol bruto como a sua baixa densidade energética, alta viscosidade e a emissão de partículas [19].

Por outro lado, as características do glicerol a gasificar influenciam, significativamente, o processo. Na tabela 3.1 estão apresentadas as especificações gerais de cada tipo de glicerol, explicitando os valores em intervalos possíveis [4].

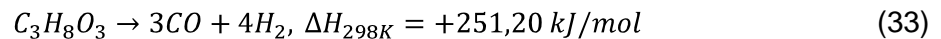
Tabela 3.1 – Parâmetros gerais que caracterizam os diferentes tipos de glicerol.

	Glicerol bruto	Glicerol técnico	Glicerol purificado
Teor em glicerol (% m/m)	60 – 80	99,1 – 99,8	99,8 – 99,98
Teor em H₂O (% m/m)	1,5 – 6,5	0,11 – 0,80	0,14 – 0,29
Cinzas (% m/m)	1,5 – 2,5	0,005	< 0,002
Cloretos (ppm, m/m)	-	1	0,6 – 9,5
pH	0,7 – 1,3	0,10 – 0,16	0,04 – 0,07

O glicerol bruto apresenta, atualmente, baixo valor comercial e a sua composição limita industrialmente a sua aplicação. Por outro lado, a sua purificação acarreta um consumo excessivo de energia, tornando o processo pouco vantajoso.

Assim, o glicerol tem-se evidenciado como um efetivo candidato para a produção de gás de síntese, mais propriamente de hidrogénio, que se caracteriza como combustível renovável, com menores impactos ambientais e muito mais atrativo do ponto de vista económico relativamente à matéria-prima. Em termos globais, existem reações que caracterizam a conversão termodinâmica do glicerol em hidrogénio [20].

A decomposição do glicerol é representada pela reação (33) [20]:

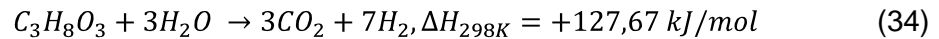


Termodinamicamente, a produção de hidrogénio a partir do glicerol pode ser efetivada por diferentes vias, apresentadas seguidamente.

- *Reforma a vapor de água (steam reforming, SR)*: a reforma a vapor implica a gasificação do glicerol com vapor de água, como agente oxidante [20].
- *Oxidação parcial (partial oxidation, PO)*: consiste na utilização de oxigénio puro como agente gasificante, tendo a vantagem de ser um processo extremamente exotérmico pelo que, na maioria das vezes, é dispensável o fornecimento externo de energia ao processo [21].
- *Reforma autotérmica (autothermal reforming, ATR)*: é uma combinação de SR com PO, onde há geração de energia através da oxidação parcial do glicerol. Existe um contrabalanço energético dos dois processos, endotérmico e exotérmico, respectivamente. Sinteticamente, o oxigénio é adicionado ao processo para suprimir as necessidades energéticas da reforma do glicerol, caracterizada como sendo endotérmica, reduzindo a necessidade de fornecimento externo de energia [20].
- *Reforma seca (dry reforming, DR)*: a reforma do glicerol ocorre após a adição de CO_2 ao processo, gerando-se gás de síntese e carbono com valor acrescentado, na fase sólida. Necessita de fonte externa de energia [22].
- *Reforma seca autotérmica (dry autothermal reforming, DATR)*: é uma combinação de DR com PO para produção de gás síntese. Ao contrário de DR não necessita de fonte externa de calor e gera menos fase sólida [23].
- *Reforma em fase aquosa (aqueous-phase reforming, APR)*: utiliza água no estado líquido, e ocorre a baixas temperaturas, sem que a sua vaporização seja necessária [24].
- *Reforma com água supercrítica (supercritical water reforming, SCW)*: é utilizada água no estado supercrítico, em que a temperatura e pressão estão acima do ponto crítico [25].

Contudo, a reforma a vapor do glicerol (SR) é o método mais aplicado atualmente ao glicerol em que, de forma genérica, o glicerol reage com o vapor de água, na presença ou ausência de um catalisador, produzindo-se, maioritariamente, gás de síntese [18].

Assim, a combinação de (33) com a reacção de equilíbrio gás-água (8), origina a reacção completa de reforma a vapor do glicerol, como se mostra em (34) [20].



Do ponto de vista termodinâmico surgem, cada vez mais, estudos que comprovam a complexidade dos processos de gasificação no que diz respeito à cinética química, envolvendo inúmeras variáveis.

Wang, *et al*, [26] estudaram, termodinamicamente, a reforma a vapor do glicerol proveniente da produção de biodiesel, com separação de hidrogénio, recorrendo ao método da minimização da energia livre de *Gibbs*. Foi avaliada, nas reacções que ocorrem na reforma do glicerol, a influência da temperatura (600-1000 K), da razão água-glicerol (WGR – water/glycerol ratio, 3/12) e da fracção de H_2 removida (f , 0-1) [26].

A figura 3.1 evidencia a influência da temperatura na produção de H_2 , CO e CH_4 , para diferentes fracções de remoção de H_2 [26].

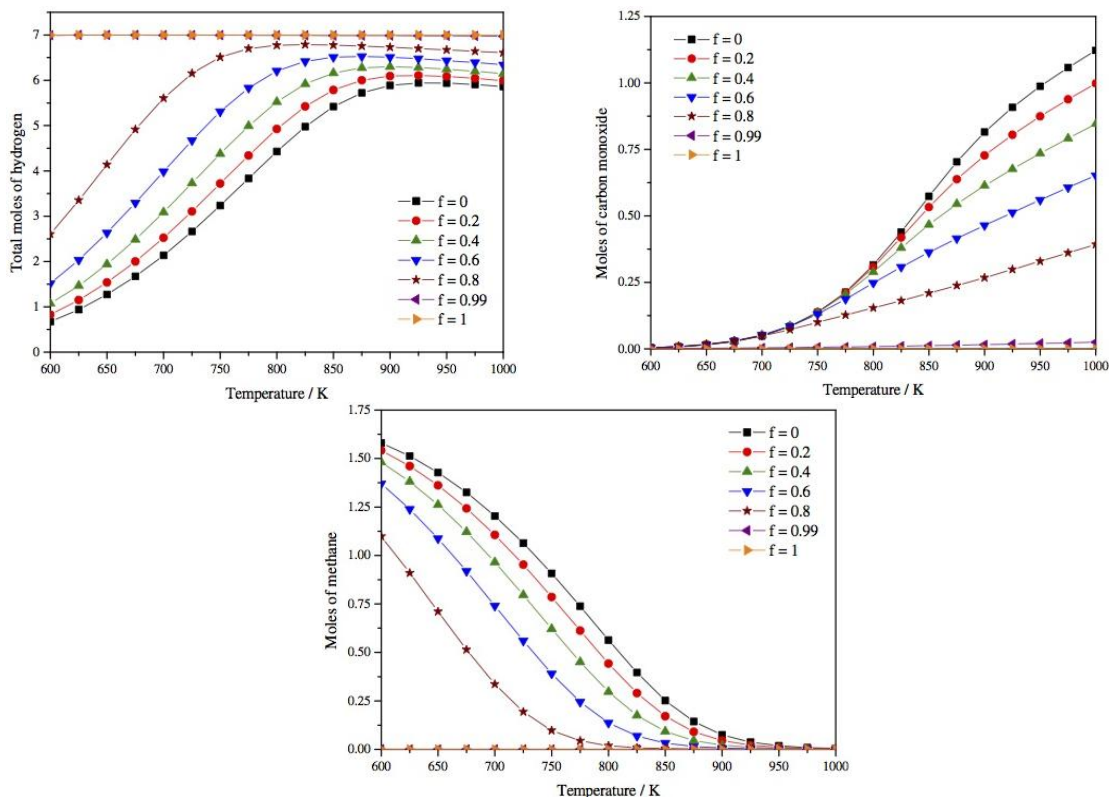


Figura 3.1 - Influência da temperatura na produção de H_2 , CO e CH_4 , para várias fracções de remoção de H_2 , à pressão atmosférica, por Wang, *et al* [26].

Pela análise da figura 3.1 verifica-se um aumento na produção de H_2 e CO com o aumento da temperatura, ao contrário do que se verifica com o CH_4 , quando se analisam os valores em que não há remoção de H_2 ($f=0$) [26].

É igualmente importante referir a influência do parâmetro WGR para cada um dos compostos anteriormente mencionados, como mostra a figura 3.2.

Os resultados são inerentes a estudos a 850 K, à pressão atmosférica e admitindo 1 mol $C_3H_8O_3$ [26].

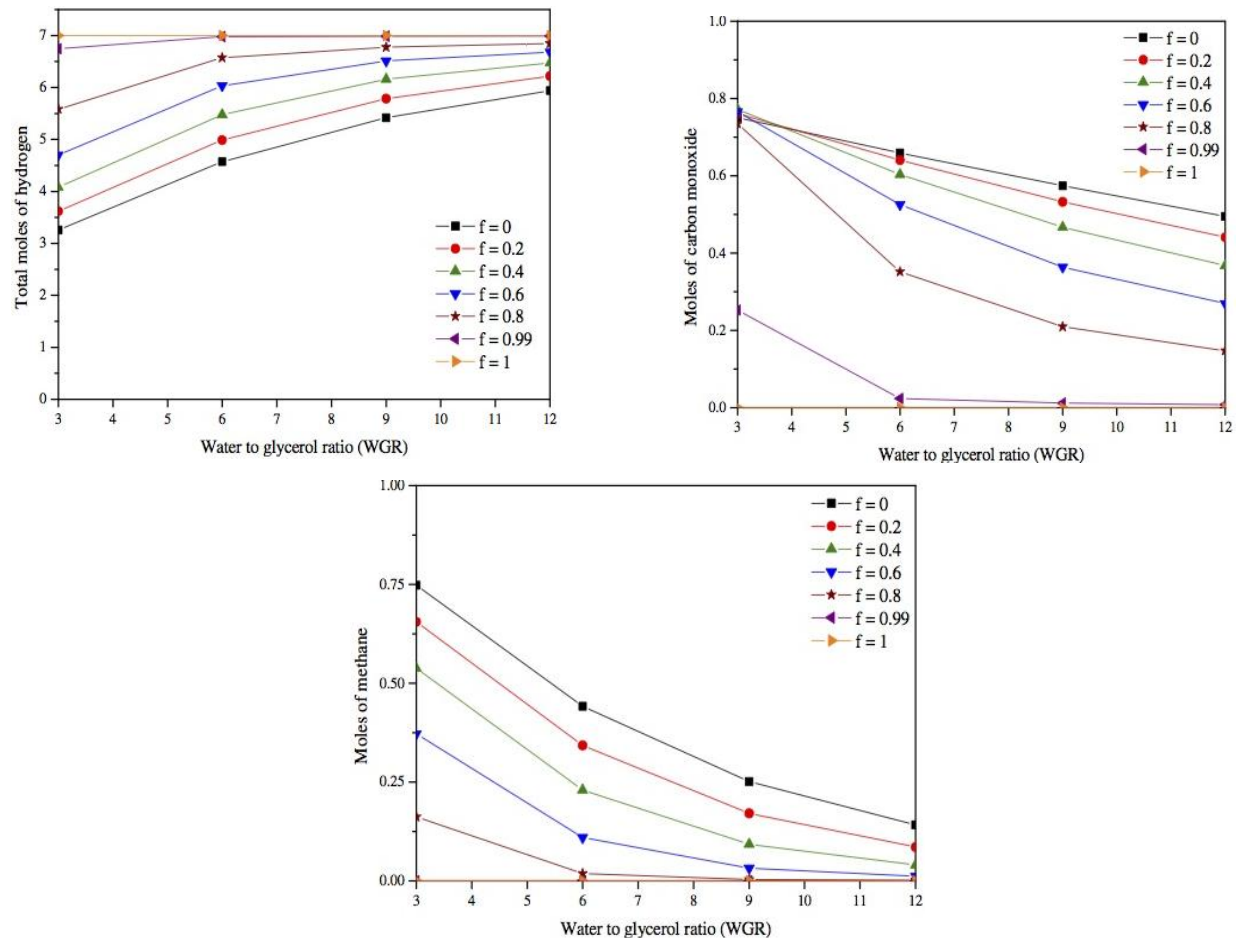


Figura 3.2 - Influência da razão na produção de H_2 , CO e CH_4 , para várias frações de remoção de H_2 , por Wang, *et al* [26].

Analisando a figura 3.2 verifica-se que com o aumento da quantidade de água (na forma de vapor), efetiva-se um aumento na produção de H_2 , ao contrário do que acontece com a produção de CO e CH_4 .

Estes autores estudaram ainda a influência da temperatura e de WGR na conversão da fase sólida, concluindo que o aumento de ambos os parâmetros corresponde a uma diminuição de carbonizado [26].

Zakaria, *et al* [26] fizeram uma análise termodinâmica da reforma a vapor do glicerol proveniente do processo de produção de biodiesel, baseada no método de minimização da energia livre de *Gibbs*. Genericamente, quando a variação da energia mínima de *Gibbs* da reacção é negativa ($\Delta G_r < 0$), a reacção diz-se espontânea. De acordo com a equação (35), que se apresenta de seguida, se $\Delta G_r < 0$, então quanto mais elevado o valor de $\ln K$, maior a probabilidade de ocorrer determinada reacção. A equação (35) relaciona a energia mínima livre de *Gibbs* com a constante de equilíbrio [27].

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G_r}{RT}\right) = 0 \quad (35)$$

Foi estudada a influência da temperatura, à pressão atmosférica, nas constantes de equilíbrio das reacções de reforma do glicerol para a formação de etileno. A tabela 3.2 evidencia as reacções estudadas, como sendo as principais no processo de reforma [27].

Tabela 3.2 - Reacções características da reforma do glicerol para a formação de etileno, estudadas por Zakaria, *et al* [27].

	Tipo de reacção	Reacção	ΔH (kJ/mol)
1	Reforma a vapor do glicerol	$C_3H_8O_3 \text{ g} + 3H_2O \text{ g} \leftrightarrow 3CO_2 \text{ g} + 7H_2(g)$	+ 122,89
2	Decomposição do glicerol	$C_3H_8O_3 \text{ g} \leftrightarrow 4H_2 \text{ g} + 3CO (g)$	+ 246,31
3	Equilíbrio gás-água	$CO \text{ g} + H_2O \text{ g} \leftrightarrow H_2 \text{ g} + CO_2(g)$	- 41,14
4	Metanização	$CO \text{ g} + 3H_2(g) \leftrightarrow CH_4 \text{ g} + H_2O(g)$	- 206,11
5	Metanização	$CO_2 \text{ g} + 4H_2(g) \leftrightarrow CH_4 \text{ g} + 2H_2O(g)$	- 164,94
6	Reforma seca do metano	$CO_2 \text{ g} + CH_4(g) \leftrightarrow 2H_2 \text{ g} + 2CO(g)$	+ 247,28
7	Acoplamento oxidativo do metano	$2CH_4 \text{ g} + CO_2 \text{ g} \leftrightarrow C_2H_6 \text{ g} + CO \text{ g} + H_2O(g)$	+ 106,00
8	Acoplamento oxidativo do metano	$2CH_4 \text{ g} + 2CO_2 \text{ g} \leftrightarrow C_2H_4 \text{ g} + 2CO \text{ g} + 2H_2O(g)$	+ 284,00
9	Desidrogenação do etano	$C_2H_6 \text{ g} \leftrightarrow C_2H_4 \text{ g} + 2H_2(g)$	+ 136,33
10	Decomposição do metano	$CH_4(g) \leftrightarrow 2H_2 \text{ g} + C(s)$	+ 74,562
11	Desproporcionação	$2CO \text{ g} \leftrightarrow CO_2 \text{ g} + C(s)$	- 172,44
12	Hidrogenação do CO_2	$CO_2 \text{ g} + 2H_2(g) \leftrightarrow 2H_2O \text{ g} + C(s)$	- 90,16
13	Hidrogenação do CO	$H_2 \text{ g} + CO \text{ g} \leftrightarrow H_2O \text{ g} + C(s)$	- 131,30

O estudo foi realizado entre 573 K e 1273 K, e figura 3.3 apresenta os resultados obtidos para cada reacção que consta na tabela 3.2 [27].

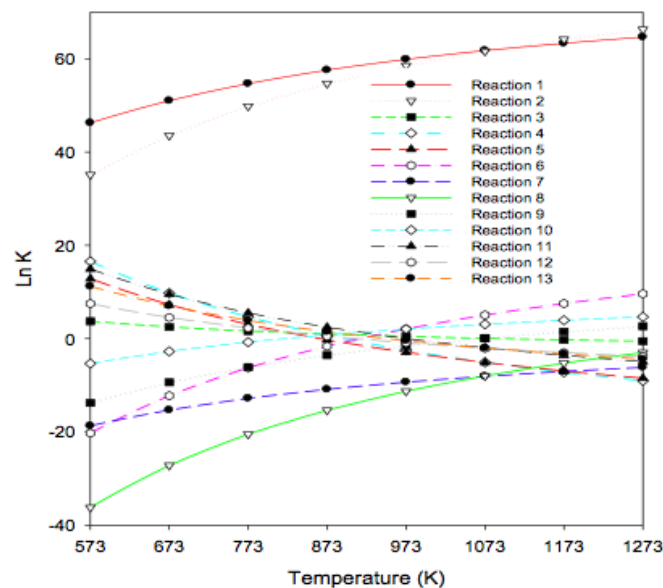


Figura 3.3 - Valores de $\ln K$ em função da temperatura para as várias reações de reforma do glicerol, por Zakaria, *et al*[27].

Pela análise da figura 3.3, e de forma global, o aumento da temperatura conduz a um deslocamento no sentido direto das reações de reforma a vapor do glicerol e da decomposição do glicerol. O mesmo acontece, de forma evidente, com a reação 6 de reforma do CH_4 com CO_2 , com as reações 7 e 8 de acoplamento oxidativo do CH_4 , e com a reação 10 de decomposição do CH_4 [27].

Leal, *et al* [20] estudaram, do ponto de vista termodinâmico, a reforma a vapor (SR) e a reforma autotérmica (ATR) do glicerol bruto. As composições de equilíbrio foram calculadas considerando a minimização da energia livre de *Gibbs* e as simulações envolveram variações da pressão (1-20 atm), temperatura (600-1000 K), rácio de oxigénio - glicerol (0,0 – 3,0) e água - glicerol (3 – 12). Foi estudada ainda para a ATR a separação de H_2 e/ou CO_2 [20].

A comparação de SR e ATR foi realizada considerando a pressão atmosférica, $\text{WGR} = 3$ e um rácio oxigénio/glicerol de 0,6 (OGR), fazendo variar a temperatura entre 600 e 1000 K. Os resultados obtidos mostraram que ambos os processos apresentam comportamentos semelhantes na produção dos vários componentes do gás de síntese, com o aumento da temperatura verifica-se um aumento na produção de H_2 e CO , e um decréscimo de CO_2 , CH_4 e fase sólida (figura 3.4) [20].

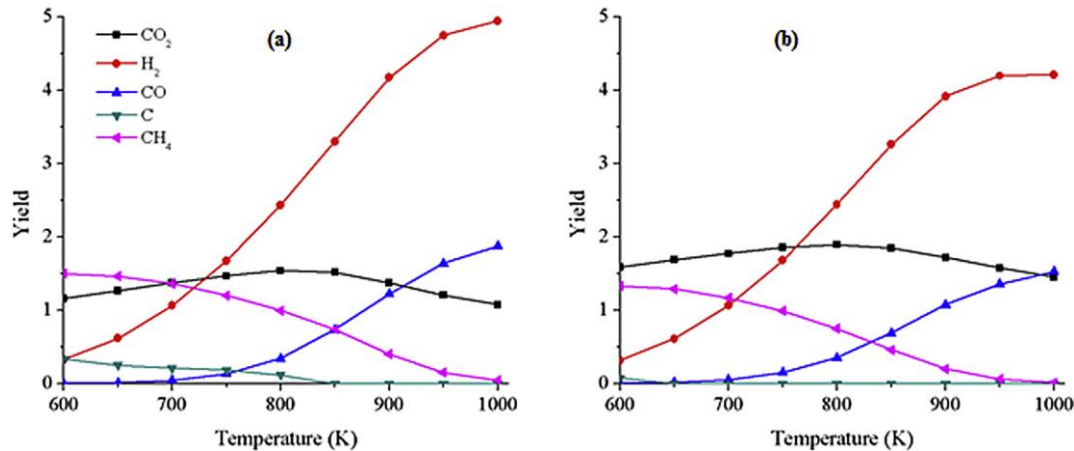


Figura 3.4 - Influência da temperatura na produção de CO₂, H₂, CO, C e CH₄, para reforma a vapor (a) e para reforma autotérmica (b) do glicerol bruto, por Leal, *et al* [20].

Por outro lado, do ponto de vista experimental são escassos os estudos que avaliem a influência dos parâmetros essenciais à performance da reforma a vapor do glicerol, quer na forma técnica quer na forma bruta.

Em 2008, Valliyappan, *et al*, utilizaram um reator de leito fixo, com 500 mm de comprimento e 10,5 mm de diâmetro interno, para a gasificação de glicerol bruto e glicerol puro. O agente de gasificação estudado foi o vapor de água, e as misturas glicerol-água foram alimentadas superiormente ao reator. Para um caudal fixo de alimentação da mistura de 5,4 g/min, e temperatura de 800 °C, foram comparadas as duas matérias-primas, variando as razões glicerol-água.

Além disso, estudou-se a influência da composição do leito. Na tabela 3.3 estão apresentadas as características das duas matérias-primas estudadas [28].

Tabela 3.3 – Composição do glicerol bruto e puro estudado por Valliyappan, em 2008.

(m/m)	Glicerol (%)	Água (%)	Metanol (%)	KOH (%)
Glicerol bruto	60	7,5	31	1,05
Glicerol puro	100	0	0	0

Foi utilizada uma mistura de 50/50 (glicerol/água) para cada uma das amostras, permitindo uma posterior comparação da performance da gasificação, como mostra a tabela 3.4 [28].

Tabela 3.4 – Comparação dos resultados obtidos por gasificação para duas matérias-primas estudadas por Valliyappan, *et al*, numa mistura de 50/50, recorrendo a gasificação com vapor, a 800 °C , 5,4 g/min de alimentação e leito de quartzo.

(m/m)	Glicerol bruto	Glicerol puro
Gás (%)	91,1	94,0
Líquido (%)	0,0	0,0
Carbonizado (% m/m)	8,9	6,9
Gás produzido (L/g)	1,57	1,76
Composição do gás (% mol)		
H₂	59,1	54,1
CO	19,7	37,5
CO₂	6,0	1,1
CH₄	11,5	7,4
C₂₊	3,7	4,7

Utilizando glicerol bruto, foram estudadas três misturas de glicerol com água: 92,5/7,5 , 75/25 e 50/50, sendo que quanto maior o teor de água, maior a conversão na fase gasosa e maior o rácio H₂/CO [28]. Foi ainda comparada a influência do enchimento do leito em termos de conversão em gás de síntese entre carboneto de silício e quartzo, sendo que este último apresentou melhores rendimentos [28]. Constatou-se, por fim, que a produção de gás, em especial de H₂, aumentava significativamente na presença de um catalisador de Ni/Al₂O₃ [28].

González, *et al* [29], publicaram um estudo sobre o uso eficiente do glicerol por gasificação com reforma a vapor, recorrendo um reator de leito fixo com 700 mm de comprimento e 35 mm de diâmetro interno, com alimentação superior da mistura glicerol/água. Foi feito um estudo da influência da temperatura de gasificação entre 600 e 1000 °C, recorrendo a uma proporção de água – glicerol de 12/1 e a um caudal de alimentação de 2,5 cm³/min. A figura 3.5 mostra os resultados obtidos para a influência desse parâmetro na produção de cada um dos constituintes do gás produzido [29].

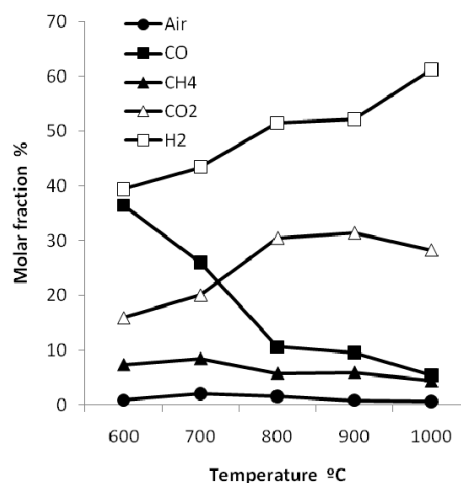


Figura 3.5 - Influência da temperatura nas frações molares dos componentes que constituem o gás de síntese, por González, *et al*, em 2011 [29].

Verificou-se que, tal como esperado, a temperatura influencia fortemente a gasificação do glicerol, levando a um incremento sistemático na produção de H_2 e, em contrapartida, a uma diminuição de CO. Assim, o rácio H_2/CO verificou um aumento de 1,08 a 600 °C para 11,28 a 1000 °C [29]. Observou-se ainda que o poder calorífico inferior do gás produzido diminuiu com o aumento da temperatura de 11,5 MJ/m³ para 8,8 MJ/m³, quando se verifica um aumento de 600 °C para 1000 °C, respetivamente. Esta diminuição é associada ao *cracking* de compostos como o CH_4 mas também ao decréscimo da produção de CO [29].

Por fim, relacionou-se a influência da temperatura com a potência associada ao gás produzido, sendo que este parâmetro é diretamente afetado pelo caudal de gás de síntese, como mostra a figura 3.6 [29].

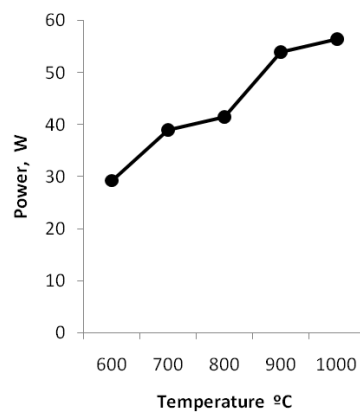


Figura 3.6 - Influência da temperatura na potência gerada, por González, *et al* [29].

Yoon, *et al* [29] publicaram um estudo sobre a gasificação do glicerol resultante da produção de biodiesel, recorrendo a dois agentes de gasificação, ar e oxigénio, permitindo a sua comparação. O glicerol apresentava na sua constituição 60 % em glicerol, 15 % em álcool e água, 20 % em triglicerídeos não transesterificados e 5 % de cinzas, e um poder calorífico superior associado de 25,16 kJ/kg [30].

Utilizaram um gasificador de escoamento arrastado, com um comprimento de 1700 mm e 250 mm de diâmetro interno, assegurando-se um caudal de alimentação entre 30-50 kg/h [30]. Quando se estudou a gasificação com ar como agente oxidante verificou-se que, com o aumento da razão de equivalência de 0,17 para 0,7, os teores de H_2 e CO apresentaram um aumento ténue, enquanto que os teores de CO_2 e CH_4 não foram influenciados. Por outro lado, aquando da utilização de oxigénio puro como gasificante, o aumento da razão de equivalência determinou um decréscimo nos teores de H_2 , CO e CH_4 , ao contrário do que aconteceu com o CO_2 [30]. Assim, após comparação de ambos os resultados, determinou-se que a razão de equivalência óptima para a gasificação, utilizando ar, se deve situar entre 0,35 – 0,40 [30]. Os mesmos autores estudaram ainda a influência da temperatura na composição do gás de síntese para cada um dos agentes gasificantes, tal como mostra a figura 3.7 [30].

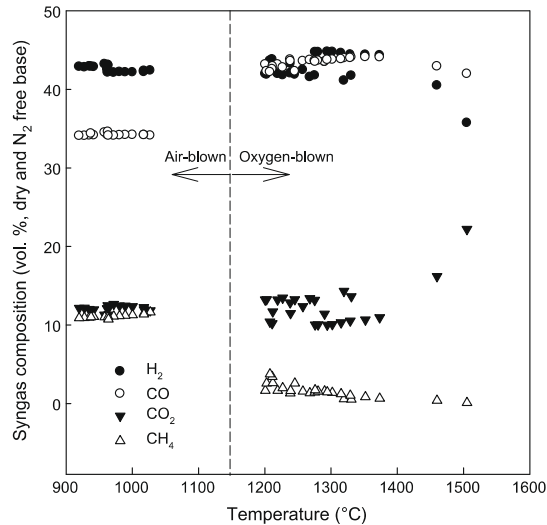


Figura 3.7 - Influência da temperatura de gasificação na composição do gás de síntese, utilizando ar e oxigênio, por Yoon, *et al* [30].

De forma genérica, com o aumento da temperatura, verifica-se um aumento do CO e CO₂ e um decréscimo do CH₄ e H₂ [30].

Estudos de Parente [31] utilizaram glicerol purificado, com uma concentração de 99,95 % (m/m) de glicerol e permitiram o desenvolvimento de um reator de leito fixo em aço, com 50 mm de diâmetro, 500 mm de comprimento, cujo leito era constituído por alumina (Al₂O₃) com partículas de 5,5 mm de diâmetro. Os agentes de gasificação utilizados foram água e ar. Porém, os ensaios realizados foram apenas preliminares [31].

Teixeira [32], em 2012, estudou a reforma a vapor (água destilada) de glicerol a 99 %, num reator em aço inox com diâmetro externo de 250 mm e 450 mm de comprimento, utilizando partículas de alumina com 1,5 mm de diâmetro. As misturas de água e glicerol eram injetadas recorrendo a um injetor de carro comum, na parte superior do reator [32]. Foi feito um estudo da influência da temperatura entre 600 e 800 °C, para proporções diferentes de glicerol-água, entre 30 a 90 % em glicerol. A figura 3.8 evidencia a fracção gasificada por mistura, no intervalo de temperaturas estudado [32].

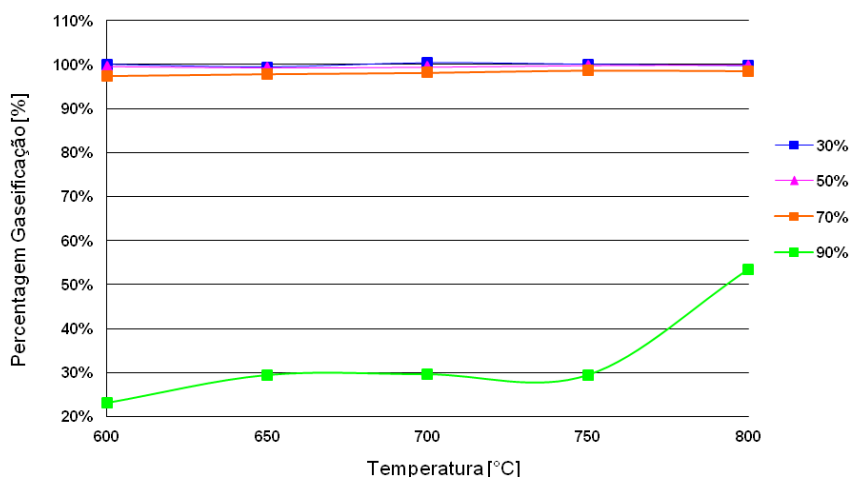


Figura 3.8 - Fração de gasificado para cada mistura, entre 600-800 °C [32].

Pela análise da figura 3.8, ao contrário do que acontece à mistura com 90 % de glicerol, as restantes três mostram um comportamento próximo do valor máximo de conversão. Concluiu-se ainda que o teor em fase sólida é favorecido a temperaturas mais baixas, independentemente da mistura estudada, sendo que a mistura de 90 % se evidenciou com uma conversão de 13 % em carbonizado para 600 °C [32].

Os resultados correspondentes à influência da temperatura na produção de CO_2 , CH_4 , CO , H_2 e C_2H_4 para as misturas estudadas, estão representados nas figuras 3.9 – 3.12 [32].

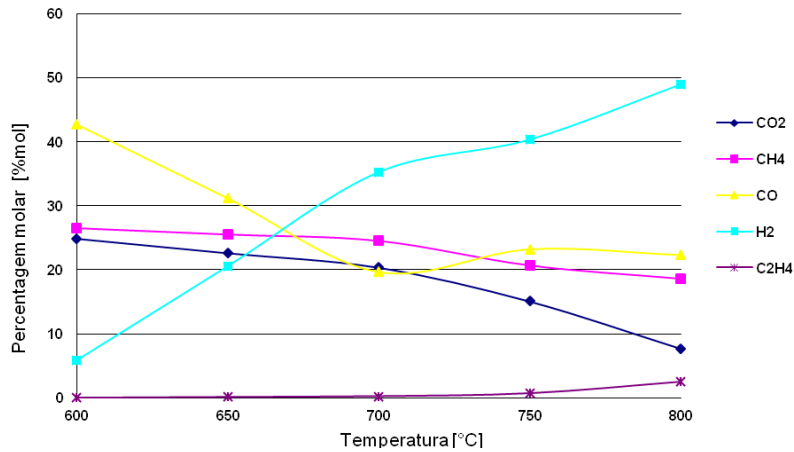


Figura 3.9 - Influência da temperatura na gasificação, com uma mistura rica em 30 % em glicerol [32].

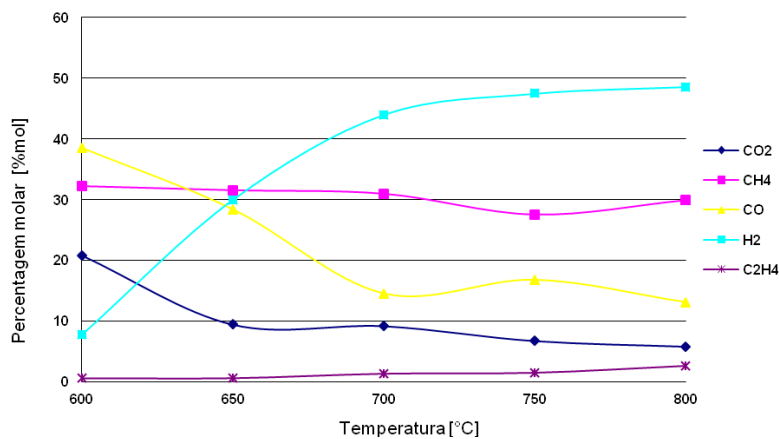


Figura 3.10 - Influência da temperatura na gasificação, com uma mistura rica em 50 % em glicerol [32].

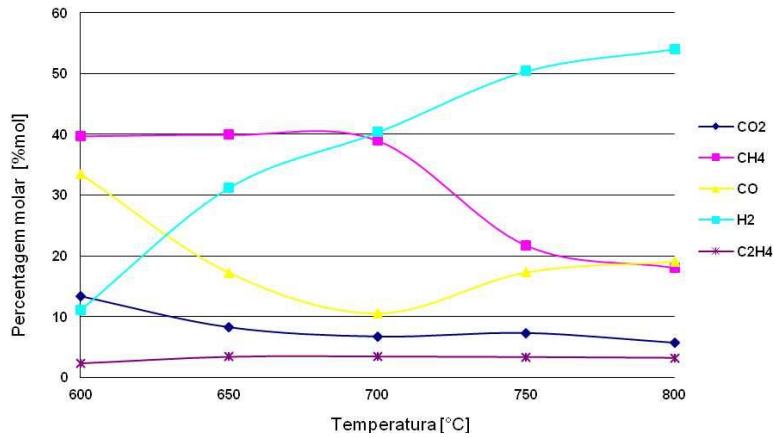


Figura 3.11 - Influência da temperatura na gasificação, com uma mistura rica em 70 % em glicerol [32].

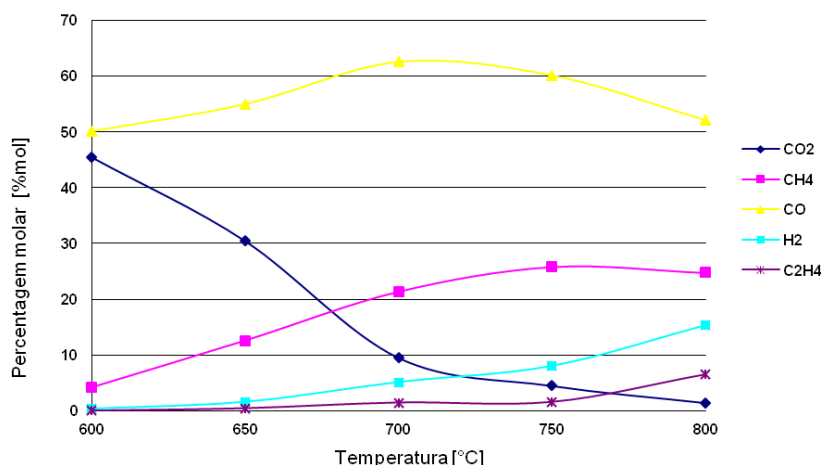


Figura 3.12 - Influência da temperatura na gasificação, com uma mistura rica em 90 % em glicerol [32].

Concluiu-se que para uma maior produção de H₂ e menor consumo energético, a mistura com 70 % de glicerol quando gasificada a 750 °C apresenta resultados com conversões em hidrogénio superiores a 50 % e um menor gasto energético, quando comparada com os restantes ensaios [32].

Capítulo 4 . Caracterização das Matérias-Primas

Foram avaliadas duas matérias-primas, glicerol técnico e glicerol bruto, no estudo da gasificação em leito fixo, com vapor e ar como agentes oxidantes.

O glicerol técnico foi adquirido com uma pureza superior a 99 %. O glicerol bruto estudado foi adquirido através de um produtor de biodiesel do distrito do Porto, como subproduto da produção de biodiesel. Na tabela 4.1 constam os resultados relativos à determinação de um conjunto de parâmetros, facultados pelo fornecedor: cinzas, teores de água, glicerol e metanol, e matéria orgânica que não glicerol.

Tabela 4.1 - Caracterização do fornecedor para o glicerol bruto

Teste	Método	Resultado (% m/m)
Teor de cinzas sulfatadas	ISO 3987	9,64
<i>Karl-Fischer</i>	ASTM D4377	7,92
Teor em glicerol	ASTM D7637	82,00
Teor em metanol	INSP/GC/L082-1	2,47
Matéria orgânica não glicerol	Calculado	0,44

Para ambos os fluidos foram determinados os parâmetros que afetam direta ou indiretamente a performance do processo de gasificação: poder calorífico superior, teor de glicerol, carbono total (CT) e espectrometria de fluorescência de raios-X (XRF).

4.1. Poder Calorífico Superior

A determinação do poder calorífico superior (PCS) foi realizada numa bomba calorimétrica, de acordo com a norma ASTM 240-02 (anexo A.1).

Este parâmetro foi determinado para ambas as amostras em estudo sendo que, para cada uma delas, foram realizadas três réplicas. Os resultados médios obtidos encontram-se na tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Valores obtidos na determinação do PCS.

Matéria prima	PCS (J/g)
Glicerol técnico	17474,85
Glicerol bruto	14773,30

4.2. Teor de Glicerol

O teor de glicerol foi determinado apenas no glicerol bruto, pelo método do periodato (Anexo A.2), tendo sido realizadas três réplicas. O valor obtido para o teor de glicerol foi de 85,46 %, ligeiramente superior ao valor apresentado na folha de especificação da matéria-prima, fornecida pela produtor de biodiesel (tabela 4.1).

4.3. Carbono Total

A determinação do carbono total (CT) foi efetuada para ambas as amostras em estudo, por detecção de CO₂ usando um analisador de gás com medição de infravermelho não dispersivo (NDIR – *Non-Dispersive Infrared*) (anexo A.3).

Para o glicerol técnico foram executadas determinações para duas curvas de calibração distintas, já introduzidas no equipamento. A concentração da solução preparada para esta determinação foi de 43,6 mg de glicerol/L.

Para o glicerol bruto foram executados três ensaios para uma única curva de calibração. A concentração da solução preparada para esta determinação foi de 47,2 mg de glicerol/L.

Tendo em conta as concentrações iniciais de cada uma das amostras foram obtidos os teores de carbono apresentados na tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Valores obtidos na determinação do Carbono Total.

Matéria prima	% C (m/m)
Glicerol puro	40,6
Glicerol bruto	36,9

4.4. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X

A espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDXRF – *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*) é uma técnica analítica que permite a avaliação

quantitativa e qualitativa de elementos químicos presentes em amostras líquidas e sólidas, com elevada resolução e sensibilidade, desde o sódio ao urânio.

Porém, para ambas as amostras em estudo, foi apenas realizada uma análise qualitativa dos compostos mais significativos na sua composição. (Anexo A.4). Qualitativamente, o glicerol puro apresentou na sua constituição quantidades residuais de alumínio, fósforo e cálcio. Por outro lado, no espectro resultante da análise ao glicerol bruto, identificaram-se quatro compostos maioritários, fósforo, enxofre, cloro e cálcio. A figura 4.1 exibe a sobreposição dos espectros

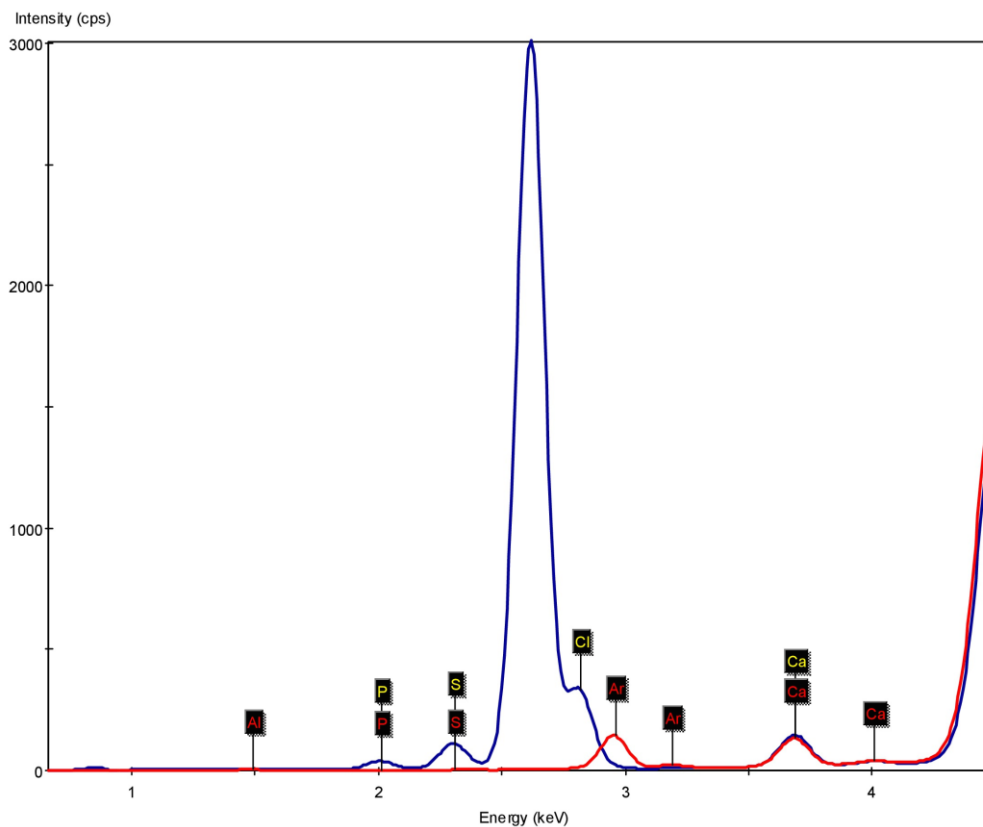


Figura 4.1 - Sobreposição dos espectros característicos do glicerol bruto (linha a vermelho) e técnico (linha azul).

Capítulo 5 . INSTALAÇÃO E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

5.1. Descrição da Instalação Experimental

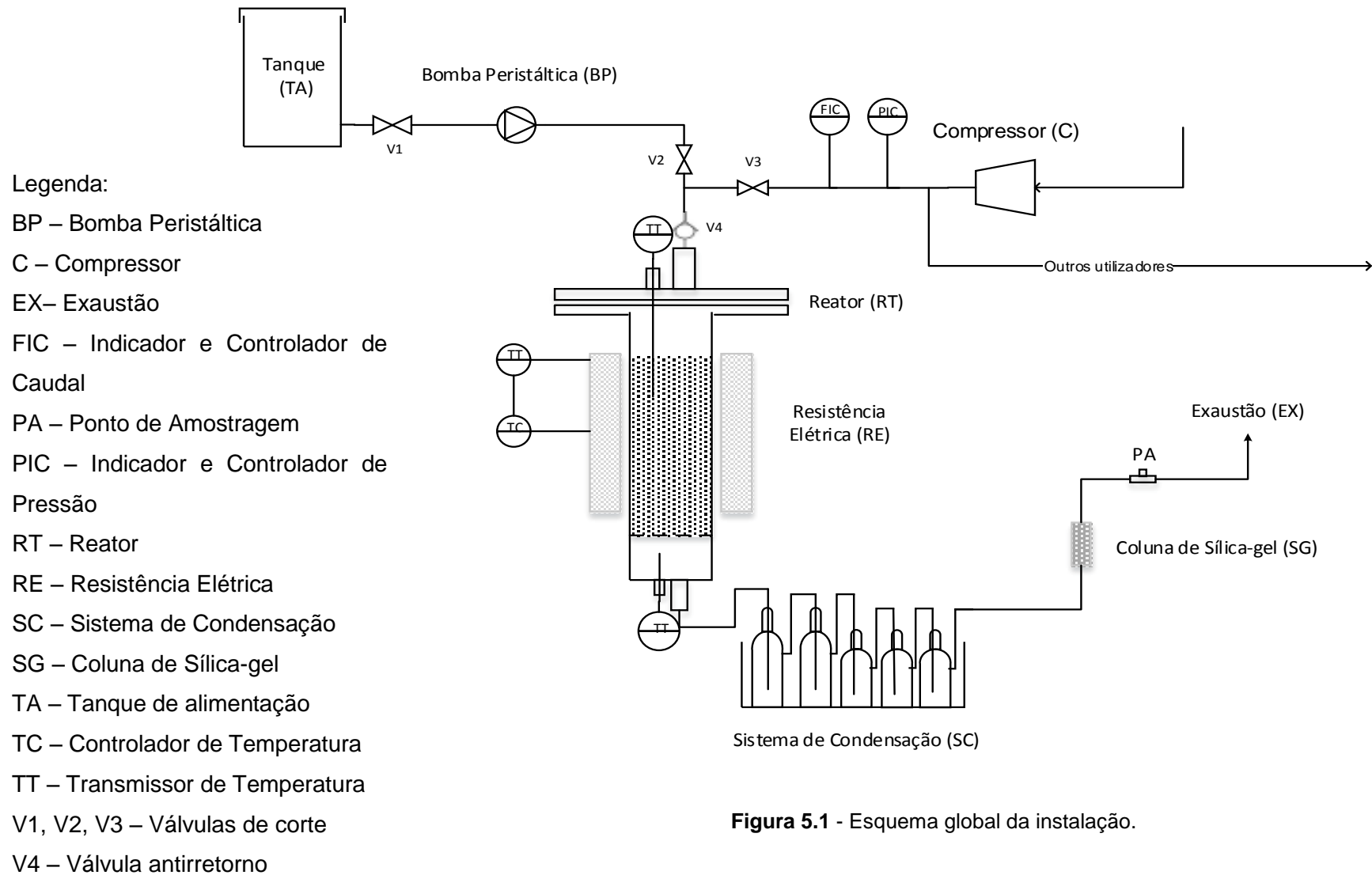
Estudou-se a gasificação do glicerol (técnico e bruto) em reator de leito fixo, com alimentação superior, utilizando dois agentes oxidantes distintos segundo a instalação experimental apresentada na figura 5.1.

A alimentação da mistura glicerol/água ao reator (RT) é feita superiormente a partir de um tanque de mistura (TA), sendo o seu caudal regulado com o auxílio de uma bomba peristáltica (BP). Quando é utilizado ar como agente de oxidação este é introduzido na corrente de mistura sendo o seu caudal medido num rotâmetro (FIC).

A monitorização da temperatura no interior do reator foi efectuada na zona central do leito com um termopar do tipo K ligado fisicamente a um interface e.bloxx A1-4 entradas e a um conversor *Gantner ISK200 (ICP100* foi o software necessário à configuração dos módulos e o software *Signasoft 6000* permite a sua leitura e gravação em formato digital)

À saída do reator existe um conjunto de cinco kitsatos em série imersos em banho de gelo (SC), que promovem o arrefecimento do gás gerado e a condensação da sua fracção condensável. Por outro lado, a fracção não condensável do gás segue por uma coluna de sílica (SG) para garantir a remoção da totalidade de humidade. A recolha da amostra de gás de síntese é efectuada num ponto de amostragem único (PA).

A figura 5.1 evidencia o esquema da instalação experimental.



5.1.1. Alimentação do Reator

O caudal de alimentação da mistura glicerol/água foi regulado com uma bomba peristáltica da marca *Ismatec*, modelo 858. Foram utilizados dois tipos de tubos, ambos com três travões, com diâmetros internos (ID) de 1,22 mm e 1,52 mm, correspondendo a 3,8 mL/min e 6,5 mL/min, respectivamente, para soluções de água a 20 °C, 1 atm. A utilização conjunta dos tubos mencionados anteriormente permitiu o estudo de um terceiro caudal, 10,0 mL/min. Porém, e devido às características cinemáticas das misturas, o caudal medido apresenta ligeiros desvios, relativamente ao estipulado:

- 3,8 mL/min que correspondeu ao intervalo [3,75 – 4,09] g/min;
- 6,5 mL/min que correspondeu ao intervalo [6,63 – 6,80] g/min;
- 10,0 mL/min que correspondeu a 10,45 g/min.

5.1.2. Forno do Reator

O forno, já existente, utilizado para o aquecimento do reator tem uma potência de 4 kW, e é da marca *Termolab*. O forno, tem um diâmetro interno de 100 mm, e uma altura útil de resistências de aquecimento (RE) de 300 mm. Um termopar tipo K, localizado na proximidade da resistência elétrica de aquecimento exterior ao reator, fornece a informação necessária ao controlador de temperatura do forno. Assim, não existe um controlo de temperatura baseado nos valores registados no interior do reator durante o ensaio. Esta é uma limitação de operação que não possibilita a realização de ensaios à mesma temperatura para outras condições de operação.

Globalmente, o conjunto do forno e reator estão evidenciados na figura 5.2.



Figura 5.2 – Fotografia representativa do conjunto do forno e reator.

5.1.3. Reator de Gasificação

O reator, em aço inox (figura 5.3), tem 500 mm de comprimento e 90 mm de diâmetro interno. O leito do reator é composto por partículas de alumina ativada de 5 mm de diâmetro que assentam numa placa de suporte com orifícios de diâmetro de 5 mm. O reator foi desenhado de forma a que a altura do leito coincidissem com a zona aquecida do forno. Desta forma os 100 mm situados na parte superior do reator e os 100 mm situados na parte inferior do reator não estão sujeitos a aquecimento direto.

A abertura do reator é efetuada superiormente através de uma flange constituída por quatro parafusos hexagonais, cuja estanquidade é mantida igualmente com o auxílio de uma junta grafitada. Na flange superior existem duas entradas, uma correspondente à entrada da alimentação (uma para entrada do ar e outra para a entrada da mistura a estudar), antecedida por uma válvula antirretorno e duas válvula de corte, e uma entrada correspondente a um termopar do tipo K. Inferiormente existem duas aberturas, uma para um termopar do tipo K que permite a leitura do gás na câmara à saída do reator e outra para proporcionar o escoamento do gás de síntese para o sistema de condensação.

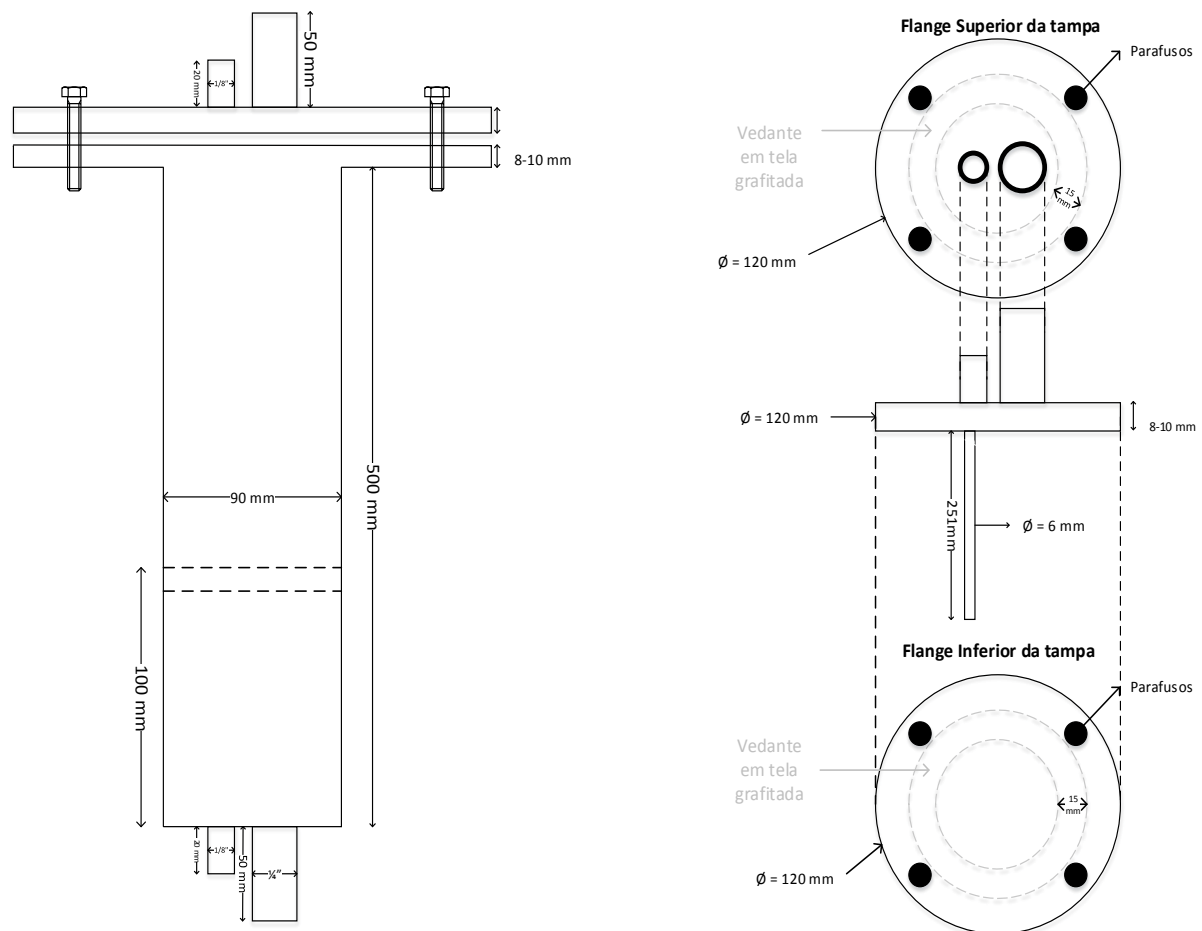


Figura 5.3 - Esquema representativo do reator para construção, adaptado ao forno existente.

5.1.4. Amostragem do gás de síntese

O ponto de amostragem situa-se imediatamente após a coluna de sílica, permitindo a recolha do gás de síntese recorrendo a seringas de vidro de 1 mL específicas para amostras de gás.

A composição do gás foi analisada por cromatografia gasosa (Dani 1000 DPC) com detetor de condutividade térmica (OPT 266) e um injetor OPT 333 apropriado para colunas 60/80 Carboxen 1000. O gás de arrasto utilizado foi o árgon. O equipamento foi previamente calibrado para compostos como H₂, O₂, N₂, CO, CH₄ e CO₂ (ver anexo B.1).

5.2. Métodos Experimentais

5.2.1. Preparação das soluções

Foram estudadas duas matérias-primas em misturas com água. A preparação das misturas foi efetuada recorrendo à pesagem, em balança técnica, de cada uma das fracções (água e glicerol), em balões volumétricos, seguindo-se a sua mistura. Foram estudadas quatro misturas glicerol/água, em massa: 25/75, 40/60, 60/40 e 75/25.

5.2.2. Medição de caudais

O caudal de alimentação da mistura glicerol/água ao reator foi calculado pela razão entre massa de mistura alimentada ao reator durante o ensaio e o tempo registado desde o início da alimentação até ao final do ensaio. Sendo assim, para cada ensaio, foi pesado o reservatório de alimentação ao reator no início e no fim do mesmo (ver anexo C.1).

De igual forma, no início e no fim de cada ensaio foram pesados todos os elementos que constituem o sistema de condensação, de forma a calcular o caudal de condensados gerados (ver anexo C.2). O caudal de condensados corresponde à razão entre a massa de condensados gerada e o tempo de ensaio. O tempo de ensaio foi definido como o tempo que decorre desde que se deteta a saída de gás de produção do reator até ao final do ensaio.

Por último, calculou-se o caudal de gás gerado através da diferença entre o caudal de alimentação ao reator e o caudal de condensados, ou através de balanço mássico ao azoto nos ensaios em que foi utilizado ar como agente de oxidação (ver anexo C.3).

5.2.3. Descrição de um ensaio

Em cada ensaio foi registado o peso inicial e final do reservatório de mistura glicerol-água alimentada ao reator.

Pesaram-se todos os elementos do sistema de condensação, montando-se o conjunto num banho de gelo. Colocou-se sílica-gel na coluna específica para a remoção da humidade do gás gerado.

Antes de iniciar o ensaio foi necessário proceder à limpeza do leito de alumina. Para tal, fez-se passar a frio ar comprimido através do leito. Seguidamente, o forno de aquecimento foi ligado e foi selecionada a temperatura de trabalho para o ensaio. A quente, fez-se passar ar comprimido através do leito para que os resíduos de ensaios anteriores pudessem ser queimados e eliminados através do sistema de exaustão.

Depois de limpo o reator e estabilizada a temperatura de ensaio, iniciou-se a gravação digital dos valores medidos pelo termopar que se encontra no interior do leito e ligou-se a bomba que permite a admissão da mistura ao caudal selecionado, ao mesmo tempo que se registou o tempo de início do ensaio. Registou-se ainda o momento no qual se observou a produção do gás de síntese na saída do reator. Ao fim de cerca de 30 min (tempo necessário para se atingir o estado estacionário, como se verifica no ponto 5.2.4), foi retirada uma amostra de gás de produção. Após a amostragem, deu-se por terminado o ensaio, anotando o tempo final e pesando todos os elementos que constituem a linha de condensados. A amostra de gás foi injetada no cromatógrafo para se proceder à sua análise em termos de H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , O_2 e N_2 (ver anexo C.4).

Para os ensaios realizados com água e ar, como agente oxidante, esta mistura foi alimentada ao reator sendo o caudal de ar previamente regulado e medido num rotâmetro para o valor pretendido no ensaio.

5.2.4. Verificação da estabilidade do sistema

Estudou-se previamente a estabilidade do sistema, avaliando o intervalo de tempo a partir do qual o perfil térmico do interior do reator e o perfil de concentração dos gases analisados no gás de produção, atingiram o estado estacionário.

Relativamente ao perfil térmico do sistema, a figura 5.4 evidencia um exemplo da evolução da temperatura ao longo de 30 minutos, para a gasificação de uma mistura 60/40 (m/m) de glicerol técnico com água, com um caudal de 4,12 g/min e uma temperatura de referência de 850 °C.

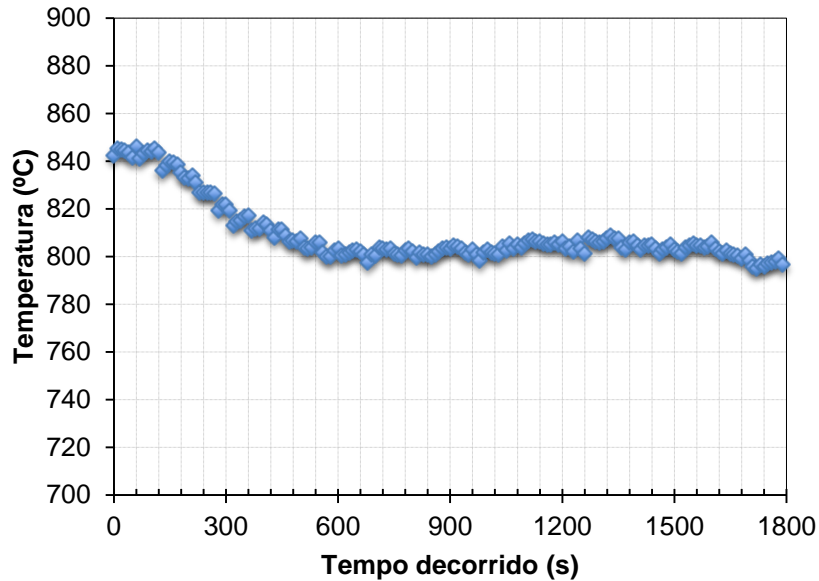


Figura 5.4 - Evolução da temperatura no interior no reator, ao longo do tempo, para uma temperatura de referência de 850 °C.

Pela análise da figura 5.4 verifica-se que a partir dos 10 minutos (600 s) a temperatura tende a estabilizar no interior do reator, para as condições do ensaio. Para todos os ensaios realizados observou-se uma estabilização da temperatura no interior do reator a partir dos 10 min.

A temperatura de cada ensaio é determinada calculando uma média aritmética dos valores que correspondem ao patamar de estabilidade, neste caso entre os 600 e os 1800 s, obteve-se um valor médio de temperatura de 803 °C. Para o mesmo ensaio, foram recolhidas e analisadas amostras do gás de produção ao longo de 30 minutos, em intervalos de 5 minutos, como mostra a figura 5.5.

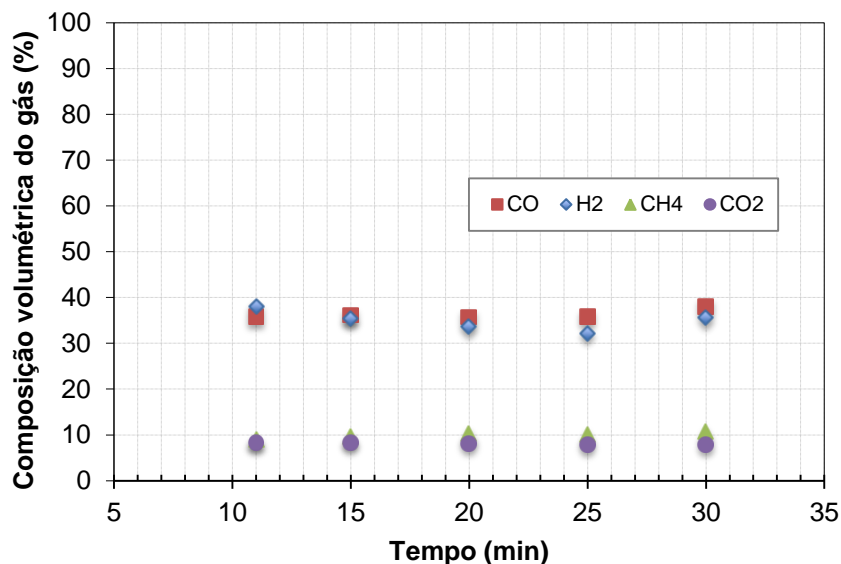


Figura 5.5 - Evolução da concentração de gás de produção, ao longo do tempo, para uma temperatura de referência de 850 °C.

Nas figuras 5.4 e 5.5 verifica-se que a estabilidade do perfil térmico e de concentrações não se atinge simultaneamente. Decorridos 15 minutos de ensaio, os compostos CO_2 e CH_4 aparentam ter uma composição volumétrica aproximadamente constante. Porém, o CO e, sobretudo, o H_2 apresentam uma ligeira diminuição entre os 15 e 25 minutos, que poderá dever-se ao elevado tempo de espera para injeção das seringas que continham a amostra, comprometendo a totalidade da mesma, devido às limitações das mesmas em termos de estanquidade. A seringa correspondente ao tempo 30 minutos, e tendo em conta a sua pouca utilização, foi a escolhida para a recolha das amostras nos ensaios.

Estipulou-se assim um tempo igual ou superior a 30 minutos para duração de cada ensaio, de forma a minimizar os erros de cálculo na determinação dos caudais.

Capítulo 6 . ESTUDO DA GASIFICAÇÃO DO GLICEROL TÉCNICO

O estudo da gasificação do glicerol técnico foi efectuado utilizando dois agentes de gasificação. Foi feito o estudo utilizando vapor de água como agente de gasificação e, posteriormente, foi avaliado o efeito da adição de ar ao vapor de água como agente de gasificação. Foram ainda avaliados os efeitos da temperatura do processo, do caudal de alimentação ao reator e a razão de mistura glicerol/água na alimentação.

Como já foi referido no ponto 5.1.2, o funcionamento do forno existente não permitiu o controlo da temperatura com base na temperatura do interior do reator. Isto significa que, para a mesma temperatura referência, a alteração do caudal ou da razão de mistura da alimentação se reflete na alteração das condições térmicas de estado estacionário no interior do reator. A forma encontrada para contornar esta dificuldade foi a realização do estudo dos efeitos anteriormente referidos para várias temperaturas.

6.1. Efeito da temperatura na gasificação

O estudo da temperatura é fundamental no processo de gasificação, sendo a sua influência evidente em muitos parâmetros que caracterizam o desempenho do processo. Para todos os parâmetros em estudo, que caracterizam a performance da gasificação, foi observado o mesmo comportamento para o efeito da temperatura.

A título de exemplo apresentam-se os principais resultados obtidos com caudal de alimentação de 3.8 mL/min, utilizando vapor como agente oxidante, com razão de mistura na alimentação de 40/60 (m/m). Os ensaios foram realizados para temperaturas de referência no intervalo de 850 °C a 1000 °C. A figura 6.1 mostra a evolução da composição do gás de produção, na gama de temperaturas estudadas. A temperatura e, naturalmente, a cinética influenciam fortemente a composição volumétrica do gás de produção.

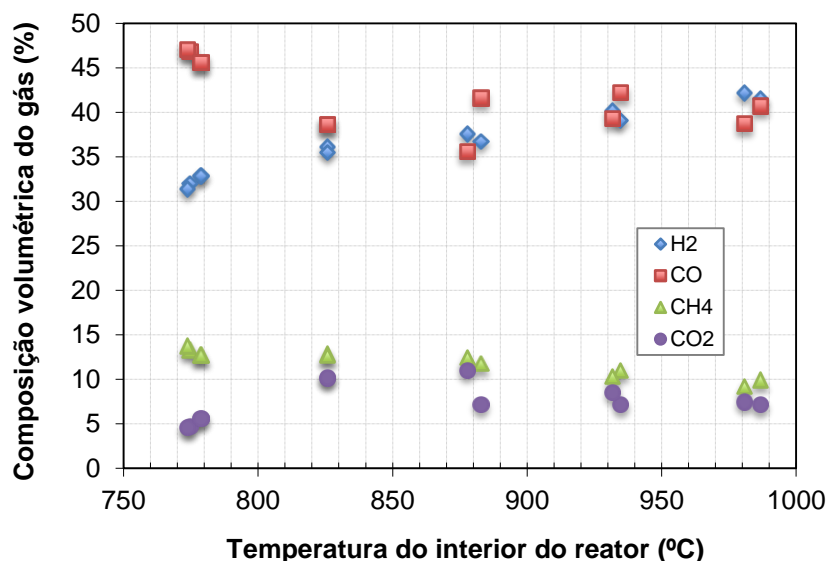


Figura 6.1 - Influência da temperatura na composição do gás de produção.

Verificou-se que o teor máximo de CO de 47 % diminuiu com o aumento da temperatura para valores da ordem dos 40 % a cerca de 850 °C, mantendo-se constante a partir desta temperatura, em valores na ordem dos 40 %. Em contrapartida, o H₂ aumenta continuamente com o aumento da temperatura, de 32 % para 42 %, na gama de temperaturas estudadas.

Com gamas de composição evidentemente diferentes, o teor de CH₄ diminuiu de 13 % para 10 % à medida que se aumentou a temperatura, sendo que a concentração de CO₂ subiu até aos 850 °C, de 5 % para 10 %, diminuindo posteriormente até cerca de 7 % para a temperatura mais elevada testada, 980 °C.

Estes comportamentos são justificados recorrendo às reações químicas descritivas dos processos de gasificação e que estão apresentadas na tabela 2.1. Até aos 850 °C, as reações de Boudouard (1) e gás-água (2), pelo seu carácter endotérmico, têm um papel importante, contribuindo para a produção de CO e H₂. Porém, pela reação de equilíbrio gás-água (8), na presença de água o CO é consumido, produzindo H₂ e CO₂, justificando o aumento do teor deste último até aos 850 °C [33]. Por ser exotérmica, esta reação deixa de ter importância à medida que se sobe na temperatura.

Assim, a partir dos 850 °C a reação de equilíbrio gás-água (8) perde importância, e por outro lado, apesar das reações de Boudouard (1) gás-água (2) continuarem a ocorrer, segundo *Basu* [14] para temperaturas superiores a 850 °C a velocidade total de produção de CO diminui como resultado da redução da velocidade de reacção de Boudouard (1). Assim, a taxa de produção de CO, segundo a reação gás-água (2), permanece constante. Esta poderá ser a explicação para a tendência de estabilidade observada, na concentração do CO, nas temperaturas mais elevadas estudadas.

O aumento mais acentuado de H_2 que se verifica para temperaturas superiores a 900°C pode ser explicado pela importância que assumem as reações de reforma húmida (10) e seca (12) do metano, nesta gama de temperaturas [34]. Estas reações levam ao consumo de CH_4 e são desfavorecidas com o aumento da temperatura, fundamentando o decréscimo do teor CH_4 observado, para as temperaturas mais elevadas.

A temperaturas elevadas, a formação do CO_2 segue provavelmente a reacção de reforma húmida do metano (11) [34, 35]. O CO_2 formado é, provavelmente, consumido pela reacção de reforma seca do metano justificando a redução observada no teor de CO_2 com o aumento da temperatura.

A influência da temperatura nas conversões quer de carbono quer de hidrogénio foi estudada e a figura 6.2 mostra os resultados das duas conversões para as condições em estudo. Um exemplo de cálculo elucidativo dos vários parâmetros de gasificação determinados neste trabalho, pode ser encontrado no anexo C, a partir de C.5 – C.13.

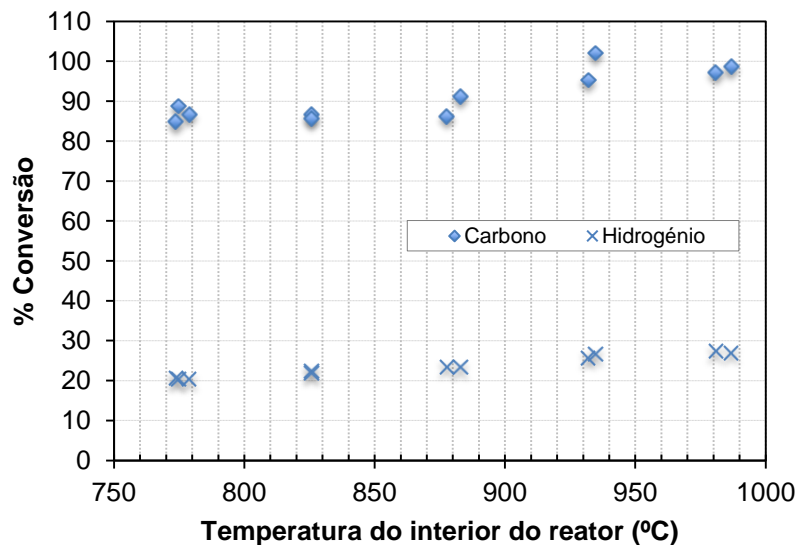


Figura 6.2 - Influência da temperatura nas conversões de carbono e hidrogénio.

Verificou-se que há uma tendência crescente em ambas as conversões com o aumento da temperatura. Na conversão de carbono verificou-se que o valor se manteve constante em cerca de 85 % até aos 850°C , verificando posteriormente um aumento significativo até próximo de 100 %, para as maiores temperaturas testadas.

Relativamente à conversão de hidrogénio, o comportamento mostrou-se idêntico ao do carbono tendo-se obtido valores de conversão mais baixos. Os valores máximos foram obtidos na gama de temperatura de $900\text{-}1000^\circ\text{C}$ situando-se em cerca de 27 %. O aumento mais acentuado, destes dois parâmetros, deve-se ao aumento mais intenso da produção de gás que se registou para temperaturas superiores a 900°C .

O rendimento de gás seco (figura 6.3) reflete o volume de gás produzido, e sabe-se que o aumento da temperatura favorece a fase gasosa dos processos de tratamento térmico como a gasificação. Os valores máximos obtidos, para este parâmetro, situaram-se na casa dos 1,25 m³/kg de glicerol.

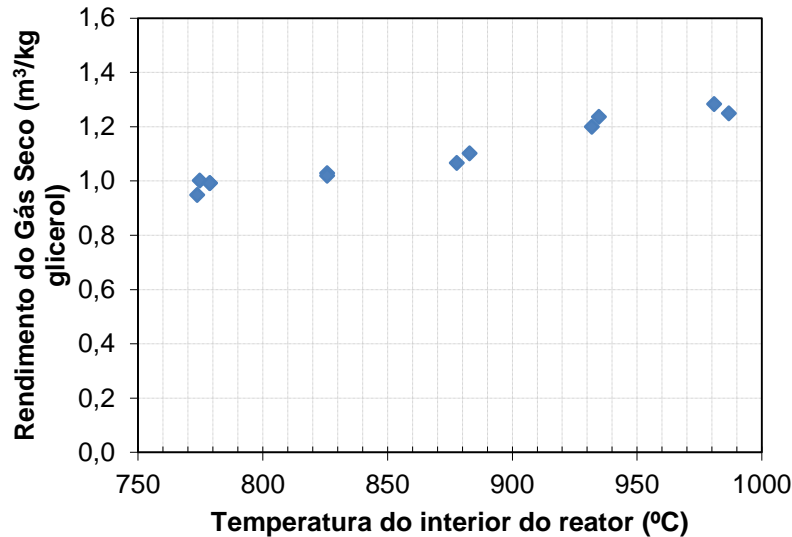


Figura 6.3 - Influência da temperatura no rendimento de gás seco.

A temperatura mostrou ter, igualmente, um papel preponderante na eficiência do gás frio, como consta na figura 6.4.

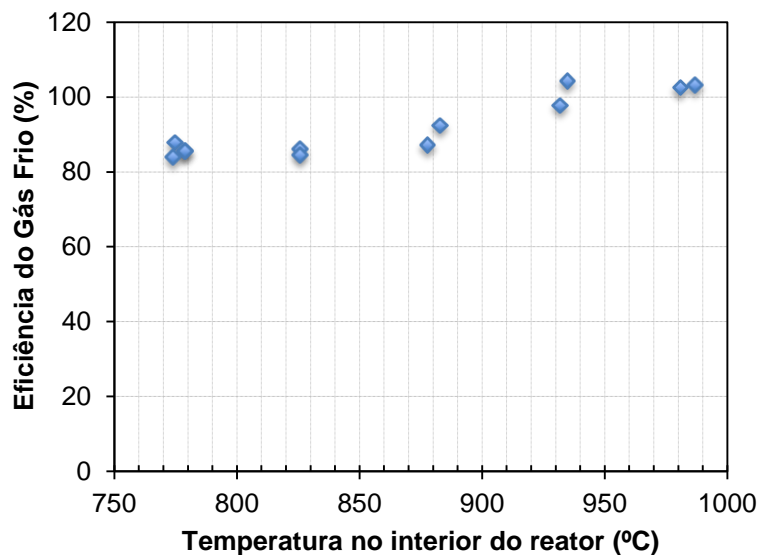


Figura 6.4 - Influência da temperatura na eficiência do gás frio.

Mais uma vez, também a eficiência do gás frio manifestou um aumento ligeiro de 85 % para 90 % entre os 770 °C e 880 °C, e um aumento significativo a partir dos 900 °C, tendo chegado aos 100 % para as temperaturas mais elevadas. Estes resultados mostram, um elevado potencial de transferência de energia da corrente de alimentação para a corrente de gás de produção e evidenciam a importância do aumento da temperatura.

Por fim, e apesar da composição volumétrica de gás de produção variar, o poder calorífico do gás é pouco influenciado pela temperatura, como se verifica na figura 6.5.

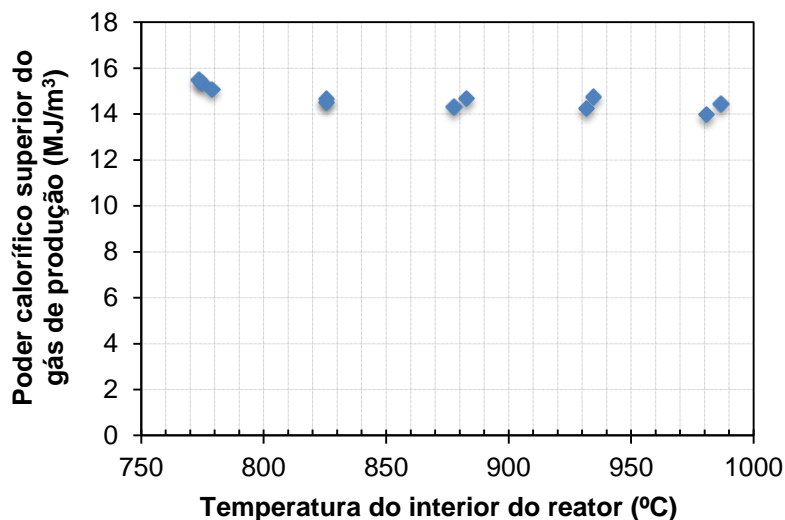


Figura 6.5 – Influência da temperatura no poder calorífico superior do gás.

Verificou-se uma ligeira diminuição nos valores do PCS_g com o aumento da temperatura, de 15 MJ/m^3 para 14 MJ/m^3 . Este comportamento deve-se, essencialmente, ao facto dos poderes caloríficos superiores individuais do H_2 e do CO serem muito semelhantes, pelo que o aumento do H_2 compensa o decréscimo do CO na contribuição energética do gás de produção. Por outro lado, o decréscimo do teor de CH_4 com o aumento da temperatura, cujo poder calorífico superior é o mais elevado dos compostos em estudo, contribui para a ligeira redução observada do PCS do gás de produção.

O conjunto de resultados obtidos no estudo do efeito da temperatura mostra que existe, efetivamente, uma gama de temperatura (850-900 °C) a partir da qual a cinética química parece influenciar predominantemente o processo de gasificação do glicerol usando vapor de água como agente oxidante.

6.2. Efeito do caudal de alimentação ao reator

O caudal de alimentação da mistura ao reator pode ser determinante para averiguar o tempo de residência ótimo para o desempenho da gasificação. Tendo em conta as limitações construtivas da instalação, foram estudadas três caudais: 3,8 mL/min, 6,5 mL/min e 10,0 mL/min. Foi estudada a influência do caudal na performance do processo para uma mistura, com uma composição em 40 % (m/m) de glicerol e 60 % (m/m) de água. A água usada nos ensaios foi da corrente pública.

Para os caudais de 3,8 mL/min e 6,5 mL/min foram estudadas quatro temperaturas distintas de referência. Porém, para o caudal de valor mais elevado (10 mL/min), verificou-se

que o sistema de condensação existente não tinha capacidade para tratar a corrente de saída do reator, pelo que foi estudada apenas a temperatura de 900°C, como referência.

Não se verificaram diferenças consideráveis nos valores da conversão, quer de hidrogénio quer de carbono, para os diversos caudais estudados, como consta na figura 6.6.

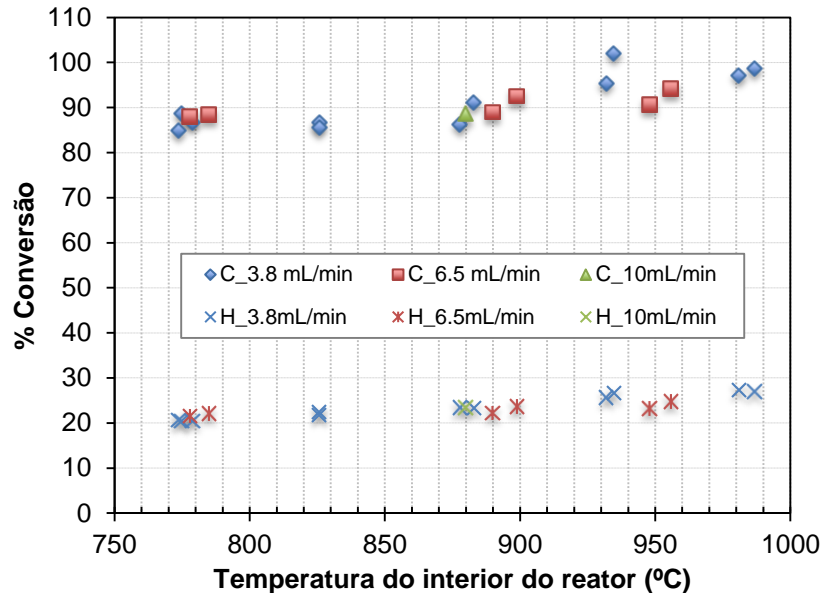


Figura 6.6 – Efeito do caudal na conversão de carbono e hidrogénio.

Para a temperatura de cerca de 900°C, a conversão de carbono apresentou valores de 91,1 %, 88,6 % e 92,5 % e a conversão de hidrogénio de 23,4 %, 22,4 % e 23,4 %, para os caudais de 3,8 , 6,5 e 10,0 mL/min respectivamente.

De igual forma, no rendimento do gás seco, o caudal mostrou ter pouca influência, como se pode verificar na figura 6.7.

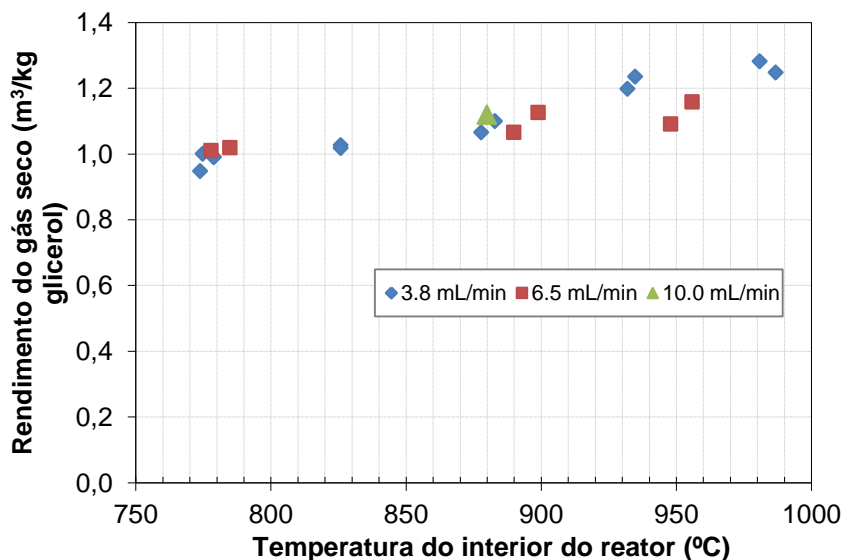


Figura 6.7 – Efeito do caudal da mistura no rendimento de gás seco.

Verifica-se que, para temperaturas no interior do reator na ordem nos 900 °C, se obtêm valores de 1,10 , 1,26 e 1,12 m³/kg glicerol para os caudais de 3,8 , 6,5 e 10,0 mL/min, respetivamente. Contudo, acima de 900 °C verificou-se que este parâmetro apresentou valores superiores aquando da utilização do caudal mais baixo.

Como a eficiência do gás frio é calculada a partir do rendimento do gás produzido, esta refletiu o mesmo comportamento ao longo da temperatura, como se confere na figura 6.8.

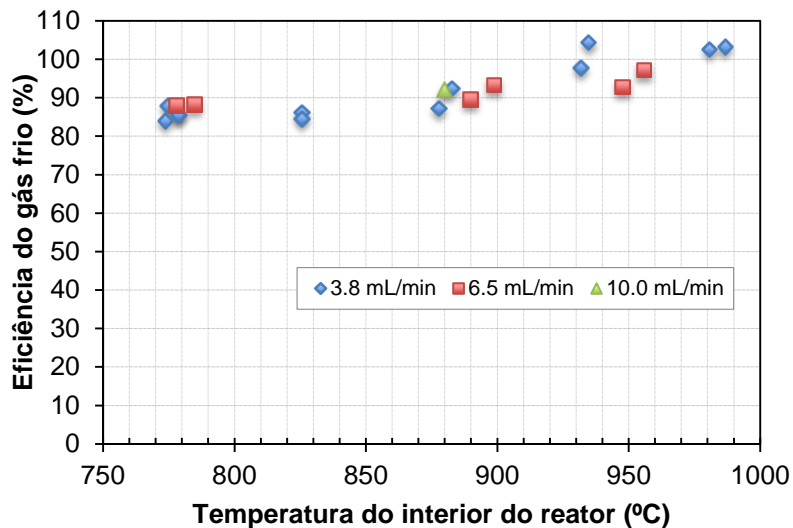


Figura 6.8 – Efeito do caudal na eficiência do gás frio.

Do mesmo modo, tal como se verificou na figura 6.7, para temperaturas superiores a 900 °C obtiveram-se valores da eficiência do gás frio superiores para o caudal mais baixo.

Na determinação dos compostos presentes no gás de síntese para os três caudais anteriormente mencionados, verificou-se que não existiram diferenças significativas nos valores das suas concentrações volumétricas, refletindo-se este facto na independência do poder calorífico do gás de produção relativamente ao caudal utilizado, como demonstra a figura 6.9.

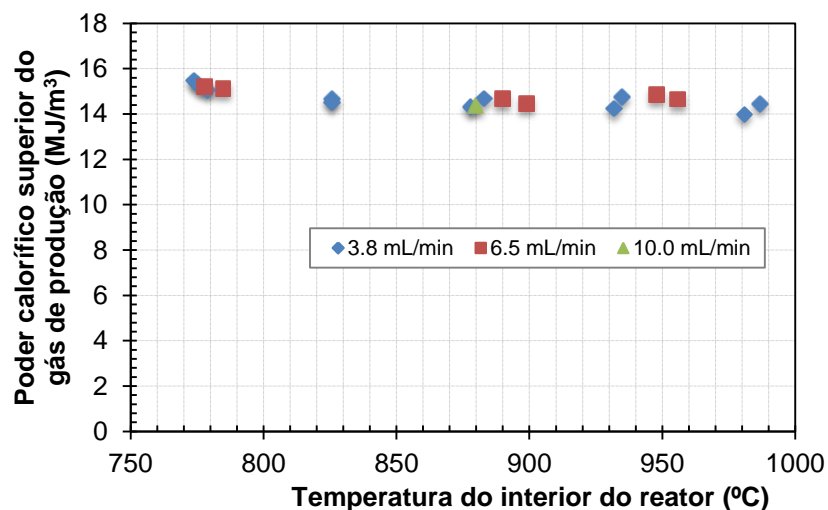


Figura 6.9 – Efeito do caudal de alimentação no poder calorífico do gás produzido.

Verificou-se que, independentemente do caudal alimentado ao reator, a composição média do gás produzido apresentou valores semelhantes, numa gama de temperaturas compreendida entre os 750 e os 1000 °C, tendo sido obtidos valores de PCS_g de 15,3 e 14 MJ/m³, respetivamente.

Posto isto, o caudal selecionado para os estudos seguintes foi o correspondente a 3,8 mL/min. Além dos valores satisfatórios obtidos nos parâmetros apresentados anteriormente, este caudal não apresentou limitações em termos de temperaturas de trabalho nem dificuldades na operação do sistema de condensação.

6.3. Efeito da razão de mistura glicerol/água

Neste estudo foram avaliadas quatro razões de misturas glicerol/água distintas (25/75, 40/60, 60/40 e 75/25) afim de analisar a sua influência no desempenho do processo de gasificação.

6.3.1. Evolução da composição do gás de produção

A razão de mistura mostrou ter influência na composição do gás produzido, como se verifica na figura 6.10.

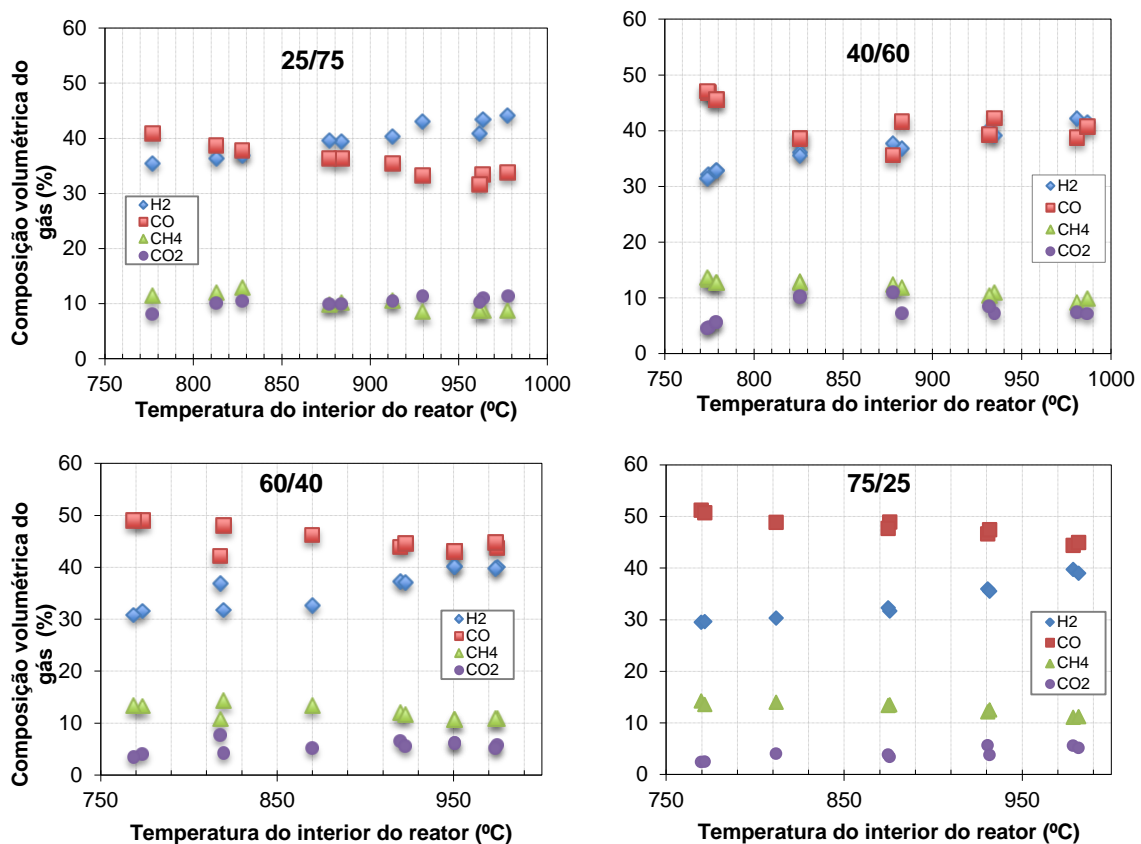


Figura 6.10 – Evolução da composição do gás de produção para as quatro razões de misturas estudadas.

Os resultados obtidos com as 4 razões de mistura estudadas mostraram que, o aumento do teor de água na alimentação se traduz na redução do teor de CO e CH₄ e no aumento do teor de H₂ e CO₂, no gás de produção. Este comportamento acentua-se para as 2 razões de mistura com teor de água mais elevado (40/60 e 25/75).

Pelo princípio de *Le Chatelier*, se um equilíbrio dinâmico é perturbado pela alteração das condições de reação, a posição de equilíbrio desloca-se para contrariar essa alteração. Assim, até cerca dos 850 °C este comportamento poderá dever-se à acentuação da deslocação no sentido direto da reação de equilíbrio gás-água (8) enquanto que, para temperaturas superiores a 900 °C, o aumento do teor de água poderá favorecer e acentuar a deslocação no sentido direto da reacção de reforma húmida do metano (11). Desta forma, verifica-se um aumento do consumo de CO e CH₄ e um aumento da produção do CO₂ e H₂.

Para as razões de mistura com menor teor de água (60/40 e 75/25) não se observaram diferenças significativas nas evoluções das composições obtidas. Com a redução da temperatura, a gama de concentrações obtida situou-se na casa dos 45-50 % para o CO, no intervalo de 30 a 40 % para o H₂, o CH₄ entre os 10 e 14 % e o CO₂ não ultrapassou os 5 %.

Para as outras duas misturas já referidas, com maior teor de água, as diferenças registadas acentuam-se sendo que, para a razão de mistura de 25/75 se obtiveram concentrações de CO na casa dos 34 a 41 %, de H₂ na casa dos 35 a 45 %, de CH₄ de 9 a 11 % tendo o CO₂ atingido os 11 %.

Outro facto que se observa com o aumento do teor de água na alimentação, é que o rácio H₂/CO aumenta no gás de produção (figura 6.11) porque, como se verificou anteriormente, tendencialmente, em todas as misturas foi observado um aumento de H₂ e uma diminuição de CO com o aumento da temperatura.

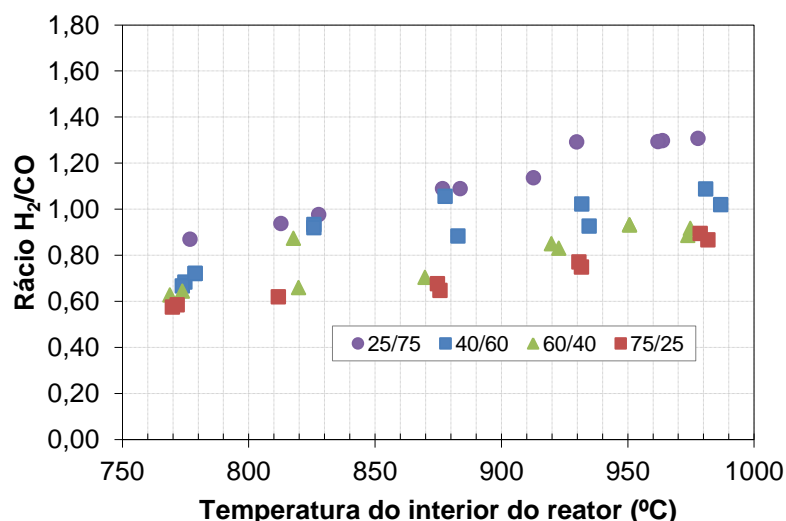


Figura 6.11 – Influência da mistura e da temperatura no rácio H₂/CO.

Para as duas razões de mistura com teor de água mais baixo este rácio foi sempre inferior a 1 tomando valores no intervalo de 0,6 a 0,9, na gama de temperaturas estudada. Para a razão de mistura 25/75 obtiveram-se valores superiores a 0,9 sendo que o valor mais elevado de 1,31 foi atingido a cerca de 980 °C.

A importância deste fator depende da finalidade a atribuir ao gás produzido, existindo intervalos típicos de valores para cada aplicação. Por exemplo, rácios mais baixos, iguais ou inferiores a 1, são típicos para a produção de ácido acético. Por outro lado, o intervalo 1 – 2,5 é o adequado ao processo de *Fischer-Tropsch*. Valores entre 2-3 aplicam-se à produção de metanol, e valores superiores a 3 são mencionados para a própria produção de hidrogénio ou amoníaco, se simultaneamente se verificar um rácio H_2/N_2 próximo de 3. [6, 36]

6.3.2. Parâmetros da gasificação

O efeito da razão de mistura na conversão de carbono, para as quatro misturas testadas, encontra-se representado na figura 6.12.

Os ensaios realizados com as diferentes misturas, até cerca dos 880 °C, mostraram que a razão de mistura não afetou significativamente a conversão de carbono, tendo-se obtido valores na casa dos 85 % a 90 %. A partir dos 900 °C, foi notória a alteração de tendência, tendo-se verificado que quanto maior o teor em água, maior a conversão em carbono. Como já foi referido, a produção de gás aumenta a partir dos 900 °C contribuindo para o aumento da conversão de C. Por outro lado, é possível que o aumento, já constatado, da importância da reacção de reforma húmida do metano (11) contribua para o aumento da conversão de C.

Assim, para valores acima dos 900 °C, a mistura com maior teor em glicerol, 75/25, apresentou valores mais baixos de conversão de carbono, na ordem dos 90 %, ao contrário do que aconteceu na mistura com menor teor em glicerol, 25/75, onde a conversão de carbono se encontrou próxima dos 100 %. Para as misturas de 40/60 e 60/40, os valores de conversão de carbono foram da ordem dos 95 %, sendo indiferente a escolha de qualquer uma destas razões de mistura.

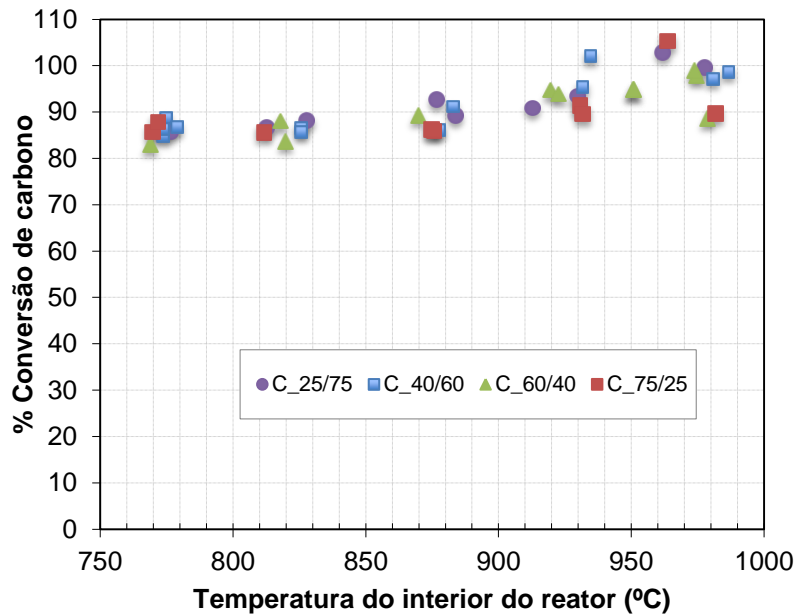


Figura 6.12 – Influência da razão de mistura glicerol/água na conversão de carbono.

De realçar que são apresentados valores para a conversão de carbono ligeiramente superiores a 100 % sendo devido, possivelmente, ao facto de já se ter atingido o limite máximo de conversão. Além disso, os valores obtidos têm associadas incertezas experimentais aquando da determinação das concentrações dos compostos que constituem o gás de síntese, assim como nas medições dos caudais de alimentação e condensados.

Para a conversão de hidrogénio, é notório o efeito do aumento do teor em água da mistura como se mostra na figura 6.13.

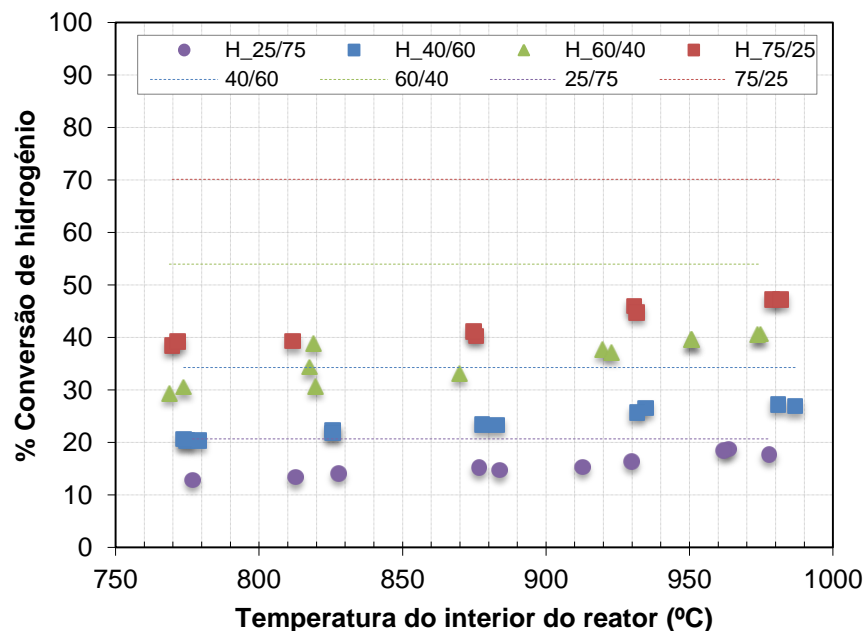


Figura 6.13 - Influência da razão glicerol/água na conversão de hidrogénio.

Na figura 6.13, as linhas a traço interrompido representam os valores correspondentes à conversão total do hidrogénio presente no glicerol para cada razão de mistura. Como se pode ver, quanto menor o teor de água na mistura, maior a percentagem de conversão em hidrogénio e maior o desfasamento entre o valor de conversão de hidrogénio obtido e a linha que corresponde à conversão total do hidrogénio presente no glicerol.

Verificou-se ainda que, para todas as misturas, existe um aumento ligeiro da conversão de hidrogénio até aos 900 °C, sendo esse aumento mais evidente a partir dessa temperatura. O valor mais elevado foi obtido com a mistura de 75/25 à temperatura de 980 °C, com um valor de 46 % na conversão.

Este parâmetro relaciona a quantidade de hidrogénio presente no gás produzido com a quantidade de hidrogénio na alimentação (31). Assim, quanto maior o teor de água na mistura, maior a quantidade de H₂ na corrente de alimentação. Em contrapartida, quanto maior o teor de água na mistura, menor o volume de gás produzido porque menor é o peso do glicerol na mistura e, conseqüentemente, menor é a quantidade de H₂ produzida. A combinação destes dois feitos justifica o comportamento obtido.

Do ponto de vista da energia em jogo para gerar vapor e obter os condensados que se formam, é importante perceber a relação entre o vapor alimentado e os condensados resultantes do processo.

A figura 6.14 mostra a razão entre a quantidade de condensados e a quantidade de vapor alimentado para os ensaios realizados com as quatro razões de mistura estudadas.

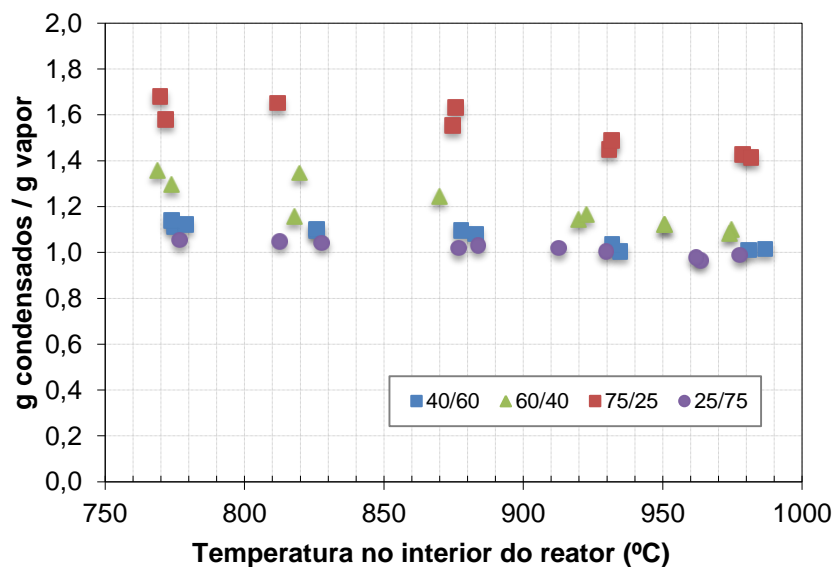


Figura 6.14 – Influência da razão de mistura na fração de condensados gerada.

Para a mistura com maior teor de glicerol constatou-se que a quantidade de condensados gerada foi muito superior à quantidade de vapor introduzida com a

alimentação. Estes resultados estão de acordo com o observado na figura 6.13, onde os desvios entre as conversões de hidrogénio obtidas e as conversões totais de hidrogénio no glicerol aumentam com o teor de água na alimentação. Este comportamento poderá dever-se à presença de compostos com hidrogénio na fracção condensável, o que justifica os resultados apresentados.

Para as razões de mistura com maior teor de água (25/75 e 40/60) a razão condensados/vapor foi muito próxima de 1. Admitindo que, grande parte dos condensados eram água, já que o grau de conversão do carbono se mostrou elevado, isto significa que a água formada não foi utilizada, reforçando a importância das reações de equilíbrio gás-água e de reforma a vapor no processo de gasificação do glicerol com elevado teor de vapor na alimentação.

Estes resultados revelam a possibilidade do estudo da integração energética, entre a corrente de condensados à saída do reator e a corrente de água alimentada ao reator

O rendimento do gás seco é outro parâmetro que, geralmente, acompanha a tendência da eficiência do gás frio. A figura 6.15 demonstra o comportamento deste parâmetro.

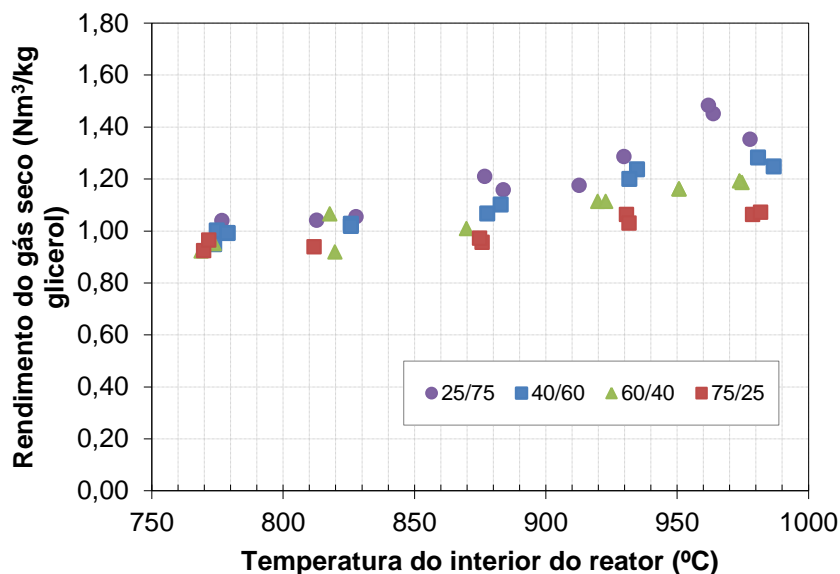


Figura 6.15 – Influência da razão de mistura no rendimento de gás seco.

Os resultados mostram que o volume de gás produzido, por cada kg de glicerol presente na corrente de alimentação, aumenta com o aumento da quantidade de água presente na alimentação. Mais uma vez, este efeito torna-se claro a partir dos 880 °C sendo que a mistura 25/75 apresentou valores superiores com o aumento da temperatura. Por outro lado, para a mistura 40/60 obtiveram-se valores ligeiramente superiores à mistura 60/40, sendo que a mistura 75/25 mostrou ser aquela com valores mais baixos de rendimento.

O valor mais alto foi obtido para 25/75, a 964°C, com 1,45 m³/kg de glicerol contrastando com a mistura 75/25, com 1,06 m³/kg de glicerol para a temperatura mais próxima.

Relativamente à eficiência do gás frio, os resultados obtidos com as misturas testadas encontram-se na figura 6.16.

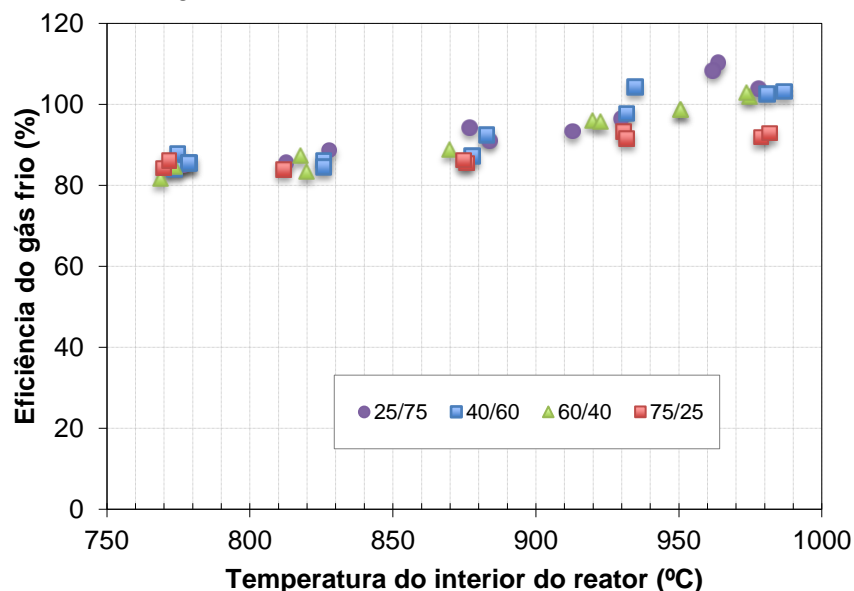


Figura 6.16 – Influência da mistura na eficiência do gás frio.

Até cerca de 880 °C não se observaram influências significativas da razão de mistura na eficiência do gás tendo-se obtido valores na casa dos 85-90 %. Todavia, a partir desta temperatura, os resultados mostraram um ligeiro aumento deste parâmetro com o aumento do teor de água na mistura. A mistura 25/75 apresentou os valores mais elevados, na ordem dos 110 % para a temperatura mais elevada e a mistura 75/25 apresentou os valores mais baixos, 92 %, para essa mesma temperatura. Para as misturas de 40/60 e 60/40 foram obtidos valores semelhantes, na casa dos 100 % para as temperaturas mais elevadas. Os elevados valores obtidos para este parâmetro significam que grande percentagem da energia contida no glicerol presente na alimentação foi transferida para o gás de produção.

Do ponto de vista energético, foi calculado o poder calorífico superior do gás produzido (figura 6.17) e a sua potência global (figura 6.18), de forma a averiguar a influência da razão de mistura e da temperatura nestes parâmetros.

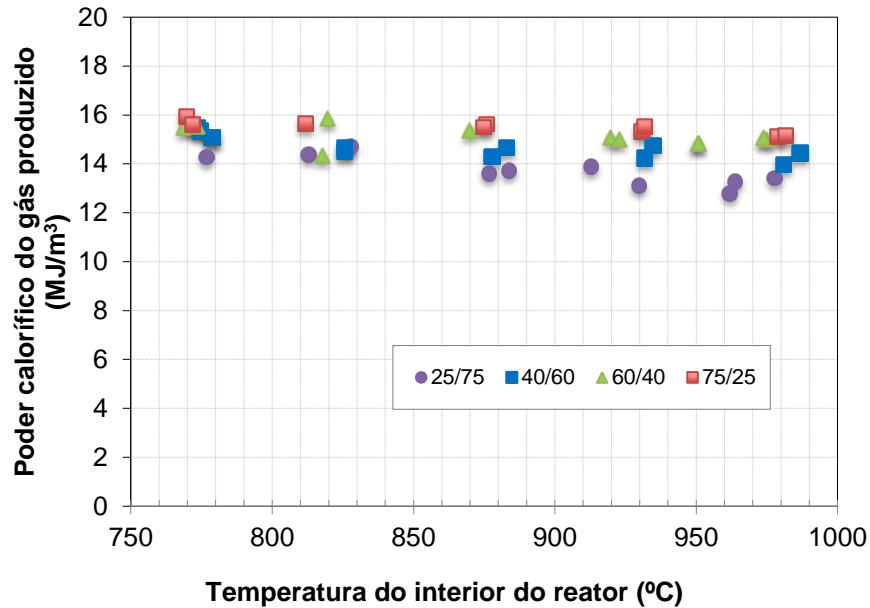


Figura 6.17 – Influência da razão de mistura no poder calorífico superior do gás produzido.

Os resultados obtidos mostram que o poder calorífico superior do gás de produção aumenta com o aumento do teor de glicerol na alimentação. Este aumento deve-se ao facto de o teor de CO e CH₄, no gás de produção, aumentar com o aumento do teor de glicerol (figura 6.10).

Apesar dos valores obtidos não refletirem grandes diferenças (13-16 MJ/m³), observou-se que a razão de mistura 75/25 apresentou valores superiores de PCS_g na gama dos 15-16 MJ/m³ para as temperaturas testadas.

Mais uma vez, não se verificaram diferenças significativas entre as misturas 40/60 e 60/40 nas temperaturas testadas, e a mistura 25/75 apresentou os valores mais baixos, com valores no intervalo de 13-14 MJ/m³.

A potência disponível no gás de produção aumenta com a redução do teor de H₂O na mistura alimentada ao reator como se observa nos resultados da figura 6.18.

Esta potência, definida como o produto do poder calorífico superior do gás pelo caudal de gás produzido, aumenta porque o PCS do gás aumenta e porque o caudal de gás produzido também aumenta com o aumento do teor de glicerol na alimentação, para o mesmo caudal.

Do ponto de vista energético, o aumento da fracção de água alimentada ao reator (por exemplo, para a mistura 25/75) não é vantajoso, quando comparado com a mistura de 60/40, visto que exige uma quantidade de energia superior para a vaporização da água. O aumento do teor de água na mistura só se mostra interessante quando o objetivo pretendido passa pela produção de hidrogénio.

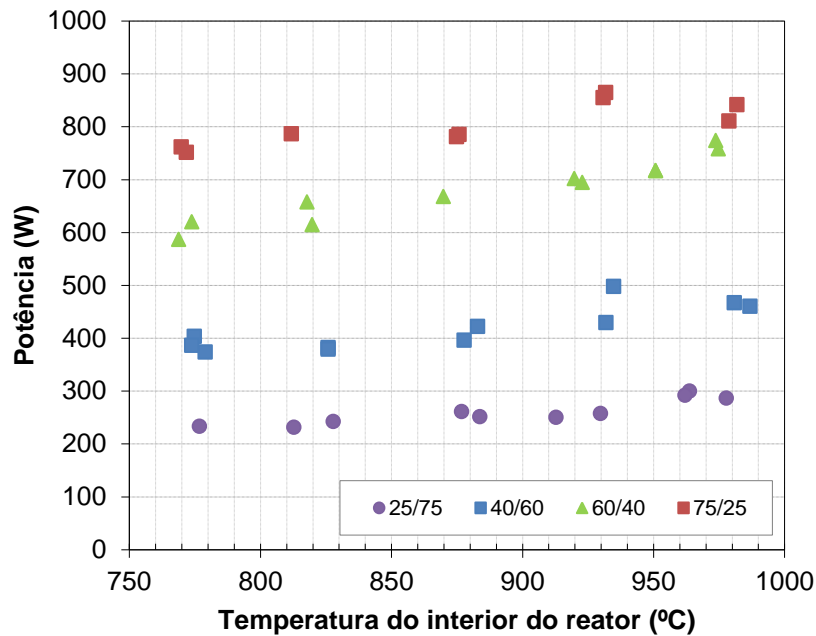


Figura 6.18 – Influência da razão de mistura na potência gerada.

A mistura 60/40 apresentou resultados da mesma ordem de grandeza relativamente à mistura 40/60, para os parâmetros que caracterizam a gasificação.

Posto isto, a razão de mistura 60/40 foi a selecionada para se proceder ao estudo da influência da adição de ar como agente gasificante e ao estudo da gasificação do glicerol bruto.

6.4. Influência da adição de ar como agente oxidante

O estudo da influência da adição de ar ao processo de gasificação foi efetuado com razão de mistura 60/40 com caudal de alimentação de 3,8 mL/min e um caudal de ar de 1,42 g/min, cuja razão de equivalência foi de 0,11 (ver anexo C.14). As temperaturas de referência estudadas foram entre 800 e 1000 °C, com incrementos de 50 °C.

Os resultados obtidos neste estudo foram comparados com os obtidos nos ensaios realizados sem ar, com a mesma razão de mistura.

Verificou-se que entre as réplicas realizadas existiu uma maior dispersão nos resultados obtidos, possivelmente associado ao facto de se ter estudado mais uma variável, ar.

Para a conversão de carbono verificou-se que a utilização de ar permitiu valores de conversão entre os 80 % e 99 %, tendo sido obtido um valor máximo de 99 % a cerca de 970 °C, valor este tão elevado quanto os obtidos com a mesma mistura na ausência de ar, como se verifica na figura 6.19.

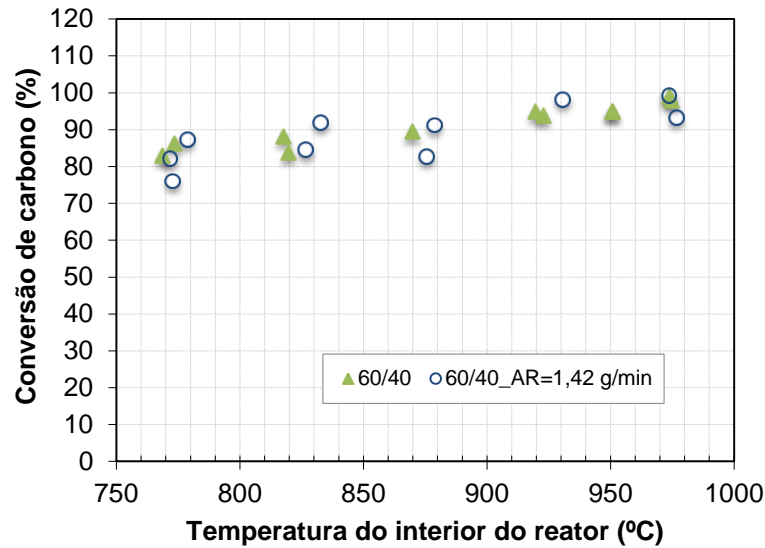


Figura 6.19 – Influência do ar na conversão de carbono.

Os valores obtidos para este parâmetro, quando comparados com os valores obtidos para a mesma razão de mistura mas sem ar, são iguais ou ligeiramente superiores. A utilização de ar como agente oxidante do processo pode ter favorecido reações como as de oxidação parcial (3) e/ou completa (4) do carbono em fase sólida.

Relativamente à conversão de hidrogénio, a utilização do ar não se mostrou influente no comportamento deste parâmetro, sendo que os valores obtidos aproximaram-se daqueles já conseguidos com a mesma mistura sem ar, tal como consta na figura 6.20.

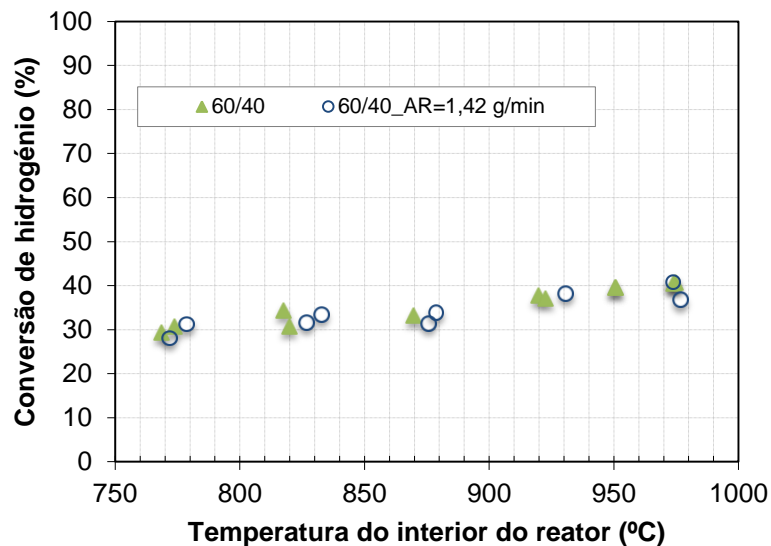


Figura 6.20 - Influência do ar na conversão de hidrogénio.

Relativamente à eficiência do gás frio, obtiveram-se valores ligeiramente inferiores quando se utilizou ar como auxiliar oxidante, como se pode observar na figura 6.21

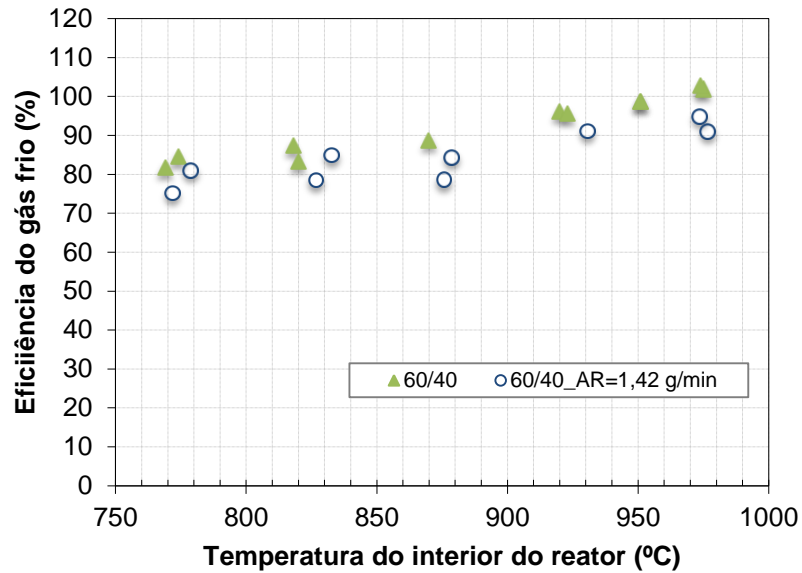


Figura 6.21 – Influência do ar na eficiência do gás frio.

Os valores obtidos nos ensaios realizados com ar e vapor de água como agentes de oxidação situaram-se na casa dos 75 – 95 %, ou seja, verificou-se uma redução de cerca de 7-8 % nos valores, quando comparados com os obtidos com a mesma razão de mistura e usando apenas vapor de água como oxidante. Com a adição de ar, foram registados os valores de eficiência mais baixos do estudo, quando comparados com os valores obtidos com as restantes misturas estudadas sem utilização de ar.

O rendimento do gás seco está diretamente relacionado com a eficiência do gás frio, pelo que a figura 6.22 demonstra o comportamento deste parâmetro nos ensaios realizados.

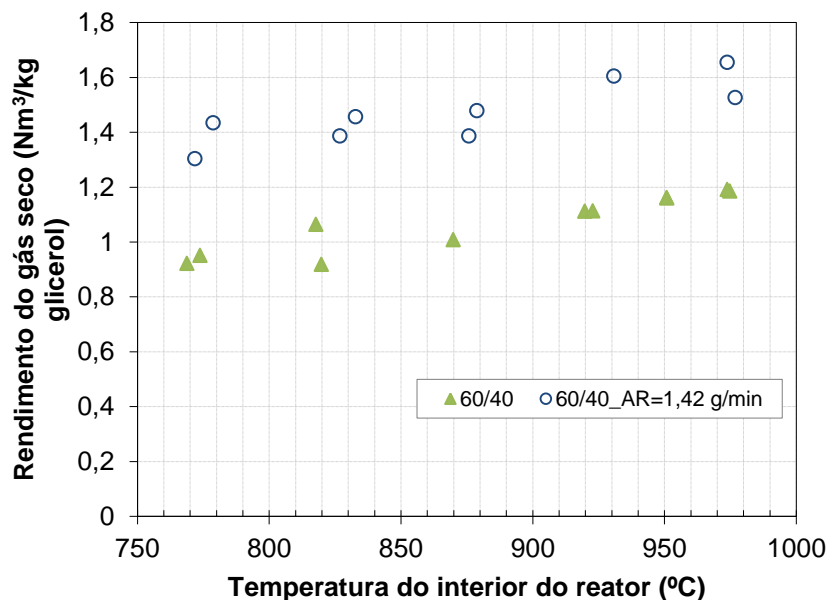


Figura 6.22 – Influência do ar no rendimento do gás seco.

Verificou-se que, tal como seria de esperar devido à adição de ar, o rendimento do gás seco apresentou valores numa gama superior à verificada para a mesma mistura mas

sem a adição de ar. No intervalo de temperaturas compreendido entre 770 °C e 980 °C, a mistura com ar apresentou valores entre 1,30 – 1,66 m³/kg glicerol. Os valores obtidos situam-se na gama de valores típica, para este parâmetro, quando se utiliza ar como agente oxidante. Como foi referido anteriormente, é claro que este incremento está intimamente relacionado com a adição de ar, e portanto de azoto, à entrada do reator. Apesar dos valores de rendimento de gás seco terem subido, registou-se uma diminuição dos valores do poder calorífico do gás produzido, o que justifica a diminuição dos valores de eficiência do gás frio observada (figura 6.21). O comportamento do poder calorífico superior do gás de produção está representado na figura 6.23.

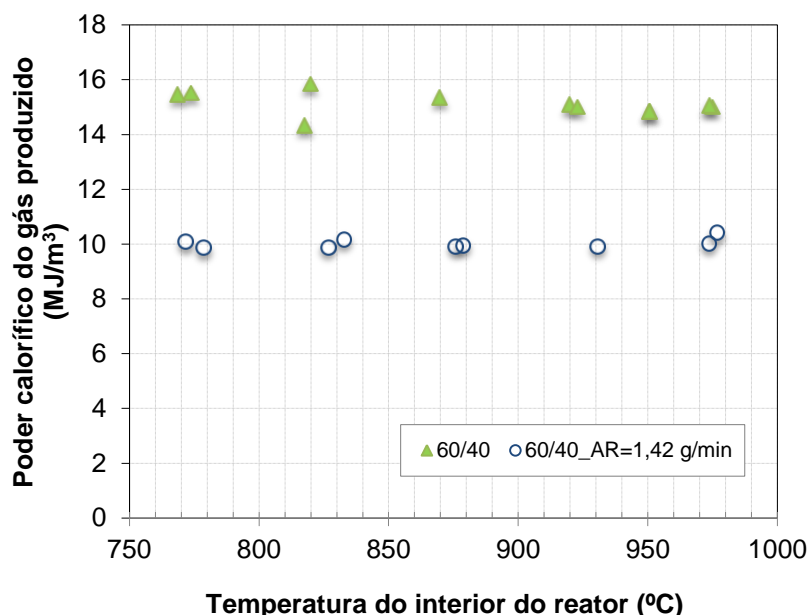


Figura 6.23 – Influência do ar no poder calorífico superior do gás produzido.

Com a adição de ar era expectável que se verificasse uma descida no poder calorífico do gás de produção, devido ao efeito de diluição provocado pelo azoto do ar. Na gama de temperaturas testada, os valores de PCS_g desceram de uma gama de 15,5 – 15,0 MJ/m³ para um valor médio de 10,0 MJ/m³ nos ensaios em que foi utilizado ar como agente de oxidação. De qualquer forma, os valores obtidos nos ensaios realizados com vapor e ar, são superiores aos valores típicos de gasificação cujo agente de oxidante é apenas ar (4-7 MJ/m³).

Na figura 6.24 são apresentados os resultados da adição de ar como agente oxidante nos valores obtidos para a potência disponível no gás de produção.

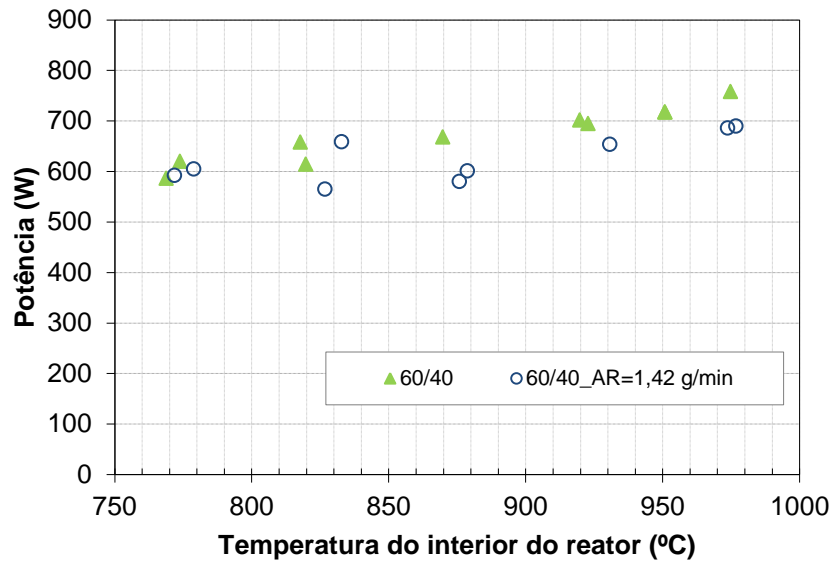


Figura 6.24 – Influência do ar na potência gerada.

Como se viu anteriormente, o volume de gás aumentou com a adição de ar e em contrapartida o poder calorífico do gás diminuiu, contribuindo para uma pequena redução da potência do gás de produção, na casa dos 7-10 %, nos ensaios em que foi utilizado ar. Os valores de potência obtidos situaram-se entre 600 e 700 W, nos ensaios realizados utilizando ar e vapor como agentes de oxidação. Quer o poder calorífico superior do gás quer a potência gerada têm implícita a composição volumétrica do gás obtido.

A figura 6.25 permite observar a influência direta do ar na composição volumétrica do gás obtido, quando comparada com a composição obtida nos ensaios realizados na ausência desse oxidante.

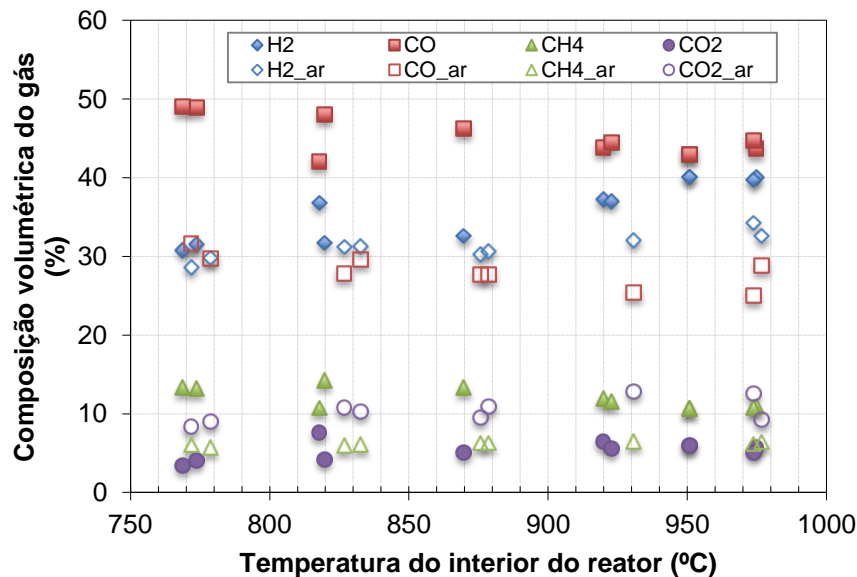


Figura 6.25 – Influência do ar na composição volumétrica do gás produção.

Os resultados apresentados na figura 6.25 mostram que, efetivamente, a presença do ar teve um impacto direto na composição volumétrica do gás produzido. A utilização de ar provocou um aumento dos valores de CO_2 , registando-se um aumento dos valores de 5-

6 % para 8-10 %, enquanto que para todos os outros compostos analisados se observou uma redução dos valores obtidos. A concentração de CH_4 diminuiu para valores, aproximadamente constantes com a temperatura, na ordem dos 6 %. A composição em H_2 baixou para valores na casa dos 30-34 %, tendo-se verificado uma diminuição na taxa de crescimento deste composto para temperaturas superiores a 900 °C. O CO foi o composto onde se observou a maior redução nos valores obtidos tendo diminuído significativamente para valores compreendidos entre 31 – 25 %. Pela diminuição observada da composição de todos os compostos, à exceção do CO_2 , concluiu-se que, possivelmente, a presença de ar como agente oxidante, favorece a oxidação parcial do H_2 , CO e CH_4 , de acordo com as reações (5), (6) e (7).

Assim, pela análise das composições de H_2 e CO , verificou-se que a gasificação do glicerol técnico com ar apresentou rácios H_2/CO superiores, quando comparado com os resultados obtidos para a gasificação na ausência de ar, para a mesma razão de mistura. A figura 6.26 mostra os resultados obtidos.

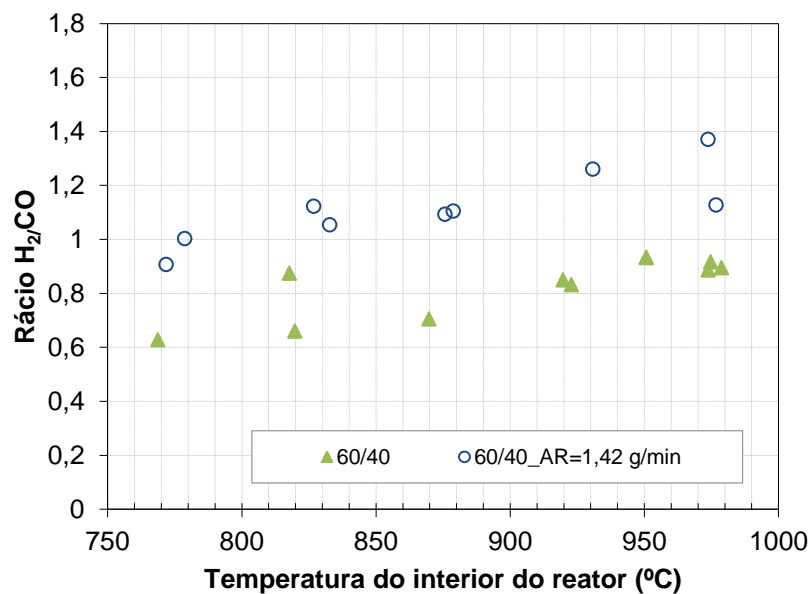


Figura 6.26 – Influência do ar no rácio H_2/CO .

Na gasificação da mistura utilizando ar, os valores obtidos encontravam-se compreendidos entre 0,9 – 1,4. Estes valores foram superiores aos obtidos para a gasificação da mesma mistura na ausência de ar, na casa dos 0,6 – 0,9.

Os resultados obtidos para os valores dos parâmetros de gasificação mostram que, por um lado, o impacto da utilização de pequenas quantidades de ar como agente de oxidação é pequeno e que, poderá existir uma vantagem do ponto de vista do balanço energético ao processo, já que se favorecem algumas reações de oxidação exotérmicas.

Por outro lado, o rácio H_2/CO quando se gasifica o glicerol na presença de ar apresentou valores superiores, o que poderá resultar numa vantagem para a aplicação do gás de produção em determinados processos.

Capítulo 7 . ESTUDO DA GASIFICAÇÃO DO GLICEROL BRUTO

Neste capítulo apresentam-se os resultados inerentes ao estudo da gasificação do glicerol bruto proveniente de um processo de produção de biodiesel.

Os ensaios foram realizados com a razão de mistura de 60/40, com um caudal de 3.8 mL/min e foi usado apenas o vapor como agente de gasificação. Foi comparada a sua performance de gasificação com a obtida para a mesma razão de mistura usando glicerol técnico.

Devido às características do glicerol bruto, nomeadamente à presença de sais de cloro, enxofre e fósforo, foram realizados poucos ensaios no estudo da sua gasificação, porque a presença dos referidos sais conduziu à danificação do reator, tendo comprometido o seguimento do estudo.

Foram estudados os parâmetros convencionais de caracterização da gasificação e feita uma avaliação da composição volumétrica do gás de produção ao longo de uma gama de temperaturas estudada.

A figura 7.1 mostra a diferença de resultados obtidos relativos à composição volumétrica do gás de produção, usando glicerol bruto e glicerol técnico.

Para ambas as amostras obteve-se um comportamento crescente do teor de H_2 à medida que se aumenta a temperatura, porém para o glicerol bruto os valores da composição obtidos foram superiores, compreendendo uma gama entre 39 – 44 %. Para o glicerol técnico, para temperaturas mais baixas os valores foram da ordem dos 30 %, aumentando para 40 %, nas temperaturas superiores e aproximando-se dos valores do glicerol bruto.

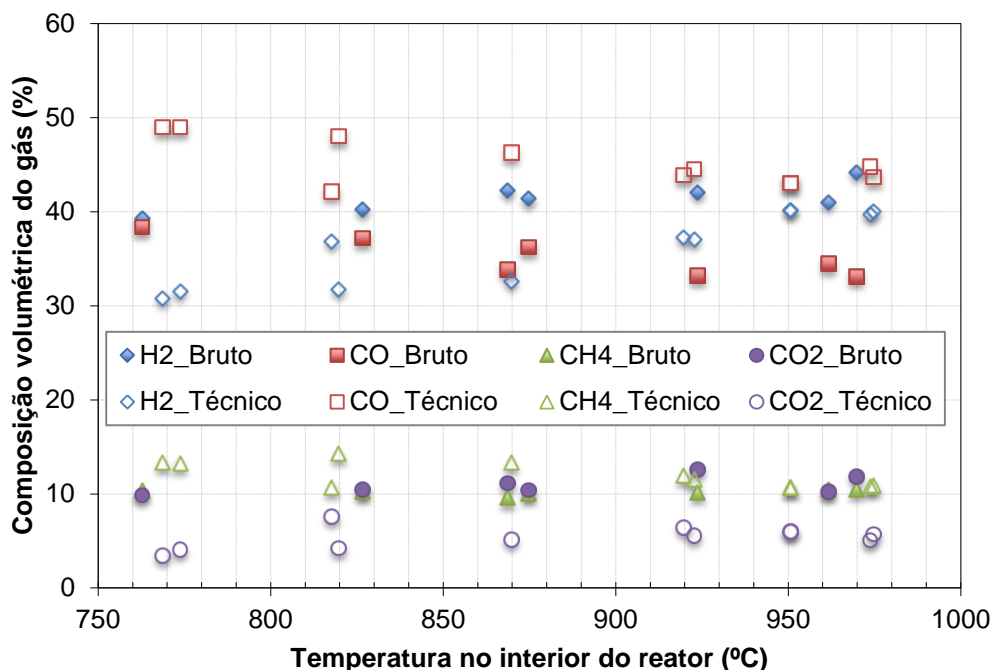


Figura 7.1 – Influência da utilização do glicerol bruto na composição do gás de produção.

Para o glicerol bruto, foi observada uma taxa de crescimento de H_2 aproximadamente constante contrariamente ao que se observou para a gasificação do glicerol técnico, onde se registou um crescimento acentuado da produção de H_2 a partir dos 900 °C. Este facto faz com que os teores de H_2 obtidos com o glicerol bruto, a baixas temperaturas, sejam superiores aos obtidos com o glicerol técnico.

Em contrapartida, os valores de CO obtidos com o glicerol bruto diminuíram relativamente aos valores obtidos com o glicerol técnico. Na gama de temperaturas estudada, os valores do glicerol bruto diminuíram de 38 % para 33 %, com o aumento da temperatura, enquanto que no glicerol técnico o decréscimo foi de 49 % para 43 %.

Quanto à produção de CH_4 , para as temperaturas mais baixas, o glicerol bruto apresentou resultados ligeiramente inferiores, com um valor de 10 % e o glicerol técnico com 13 %. Contudo, com o aumento da temperatura essa diferença atenuou-se, estabilizando ambas as amostras na casa dos 10 % em CH_4 .

Relativamente à composição do CO_2 , com o glicerol bruto foram obtidos valores superiores e aproximadamente constantes em toda a gama de temperaturas estudada, na casa dos 10 %, em contraponto com os 3 % a 7 % obtidos para o glicerol técnico. Também para este composto se observa um comportamento diferente na taxa de crescimento para temperaturas inferiores a 900 °C, não se tendo registado um aumento como no caso da gasificação com glicerol técnico.

Globalmente, quando comparado com os resultados da evolução da composição do gás de produção na gasificação do glicerol técnico, o gás de síntese resultante da

gasificação do glicerol bruto apresentou valores mais baixos de CO e CH₄ e, por outro lado, aumentou a sua concentração em H₂ e CO₂.

Uma possível hipótese justificativa destes resultados poderá ser a presença de cerca de 2,5 % (m/m) de CH₃OH no glicerol bruto em estudo, cuja reforma a vapor se processa de acordo com a equação (36) [19]:



Esta reação, é importante na gama de temperaturas mais baixas estudadas, podendo estar na origem do aumento de teor de H₂ e CO₂ até cerca dos 900 °C. Associado a este facto poderão estar, igualmente, os cerca de 8 % (m/m) de H₂O adicionais presentes na amostra de glicerol bruto que, de acordo com o princípio de *Le Chatelier*, irão favorecer a reforma a vapor do metano, pela equação (11), levando a um decréscimo da concentração de CH₄. O aumento do teor de H₂O parece também favorecer a reação de equilíbrio gás-água (8), justificando a diminuição do CO.

Do ponto de vista da composição, o rácio H₂/CO é um parâmetro essencial para perceber a potencialidade do gás para determinadas aplicações, como se verificou anteriormente no capítulo 6. A figura 7.2 mostra os resultados deste rácio para as duas amostras estudadas.

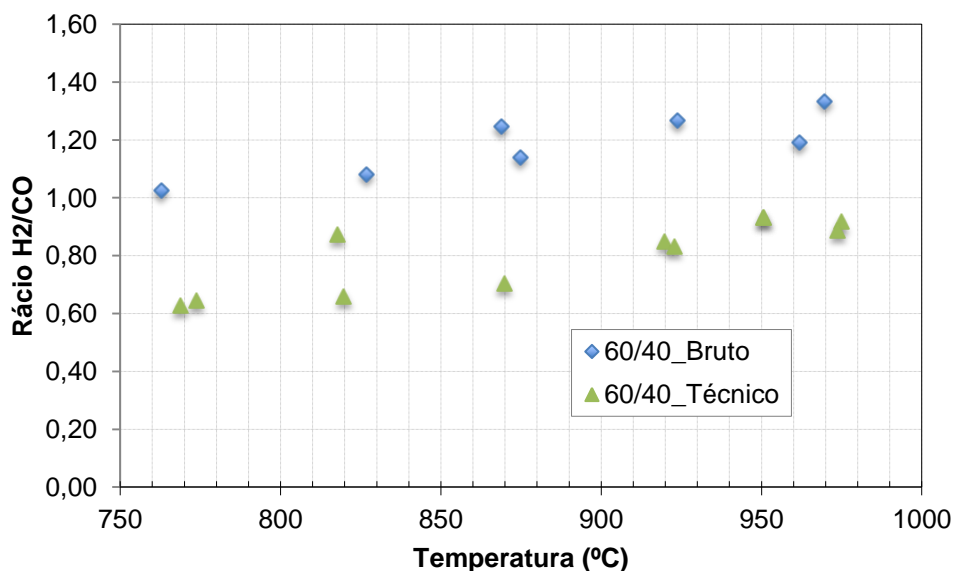


Figura 7.2 – Influência da utilização do glicerol bruto no rácio H₂/CO.

O valor do rácio H₂/CO aquando da gasificação do glicerol bruto apresentou valores superiores, entre 1,0 e 1,3, comparativamente ao intervalo 0,6 – 0,9 obtido para o glicerol técnico.

Os resultados obtidos para as conversões de carbono e hidrogénio são mostrados nas figuras 7.3 e 7.4.

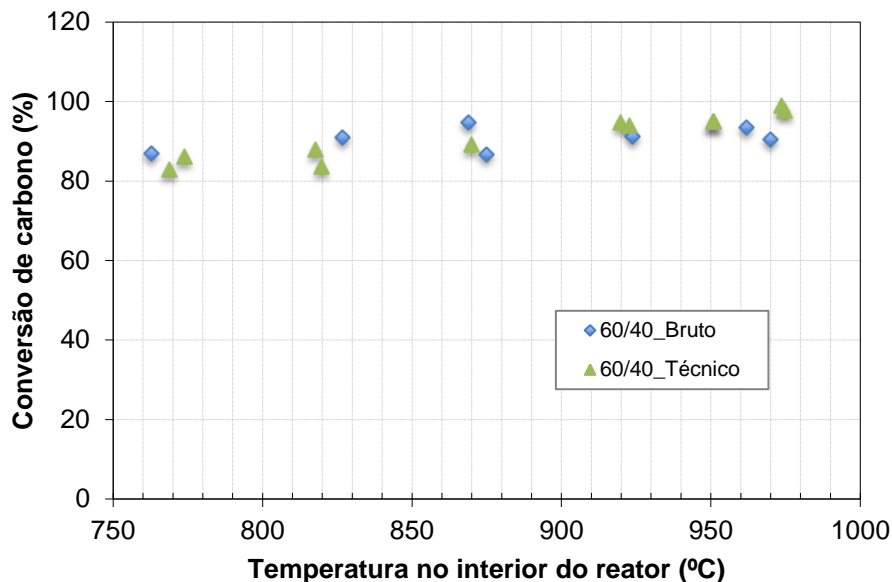


Figura 7.3 - Influência da utilização do glicerol bruto na conversão de carbono

Para temperaturas inferiores a 900 °C não se registou grande diferença na conversão de carbono obtida com as duas amostras de glicerol. A partir dos 900 °C, os valores de conversão de carbono obtidos para o glicerol técnico foram ligeiramente superiores aos do glicerol bruto. Para o glicerol bruto os valores obtidos variaram entre 80-85 %, sendo que para o glicerol técnico os valores ficaram compreendidos entre 83-98 %.

Os valores mais baixos de conversão de carbono para a gasificação do glicerol bruto, em temperaturas superiores a 900 °C, poderão estar relacionados com um aumento da conversão da fase sólida que, neste estudo, está a ser considerada desprezável. Visualmente, após abertura do reator depois de alguns ensaios, verificou-se um aumento na percentagem de resíduos sólidos depositados no interior do reator, contribuindo para a sua deterioração. Por outro lado, pela hipótese apresentada anteriormente para a reforma a vapor do metanol, esta reação poderá contribuir para valores de conversão de carbono semelhantes aos obtidos para a gasificação do glicerol técnico, a temperaturas mais baixas dado o seu carácter pouco endotérmico.

Quanto à conversão de hidrogénio os resultados apresentaram um comportamento idêntico, para ambas as amostras, para temperaturas de gasificação superiores a 900 °C, na casa dos 40 %. Para temperaturas mais baixas obtiveram-se conversões de hidrogénio superior em cerca de 2-3 %, com a amostra de glicerol bruto.

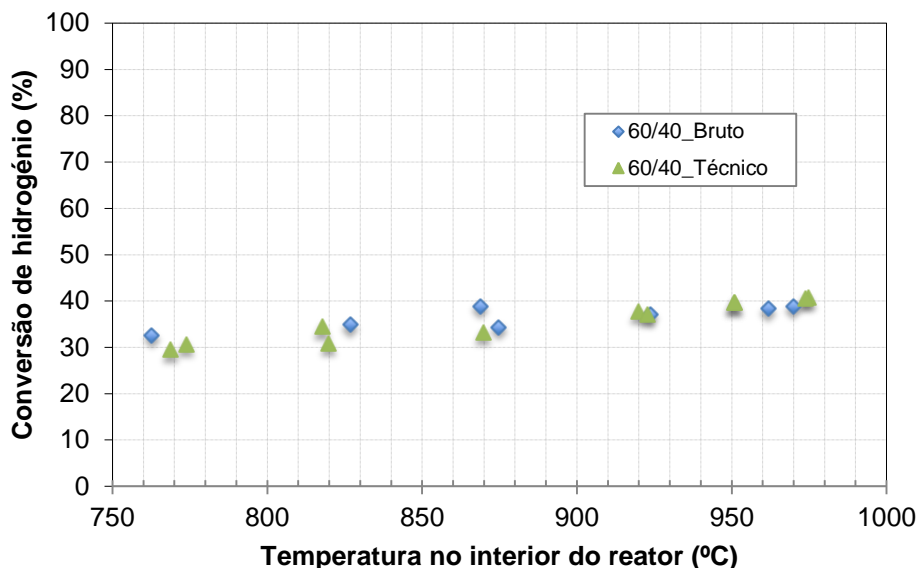


Figura 7.4 - Influência da utilização do glicerol bruto na conversão de hidrogênio.

Os resultados apresentados até ao momento têm um impacto direto nos valores obtidos para o rendimento de gás seco (figura 7.5).

Para temperaturas superiores a 900 °C, não se registaram diferenças nos valores de rendimento de gás tendo-se obtido valores máximos de 1,11 a 1,19 Nm³/kg glicerol para temperaturas entre os 920 °C e 980 °C.

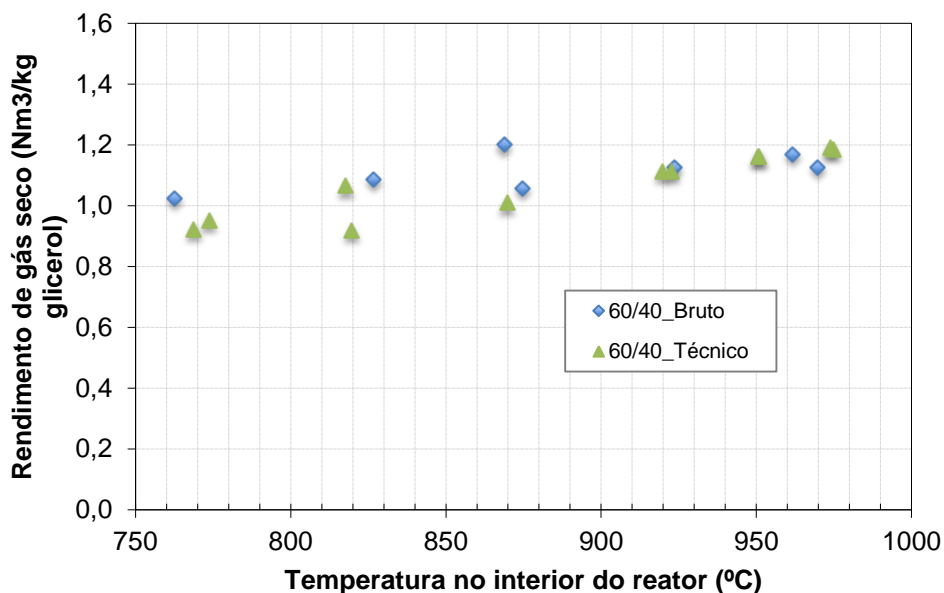


Figura 7.5 – Influência da utilização do glicerol no rendimento de gás seco.

Tendo em conta que o teor de glicerol no glicerol bruto é de 85,5 %, estes resultados mostram, efetivamente, que a produção de gás aumentou na amostra de glicerol bruto.

Analisando a eficiência do gás frio, figura 7.6, verifica-se que a gasificação de glicerol bruto apresentou valores superiores aos do glicerol técnico, em toda a gama de temperaturas testadas, sendo esta diferença mais acentuada para temperaturas inferiores a 900 °C.

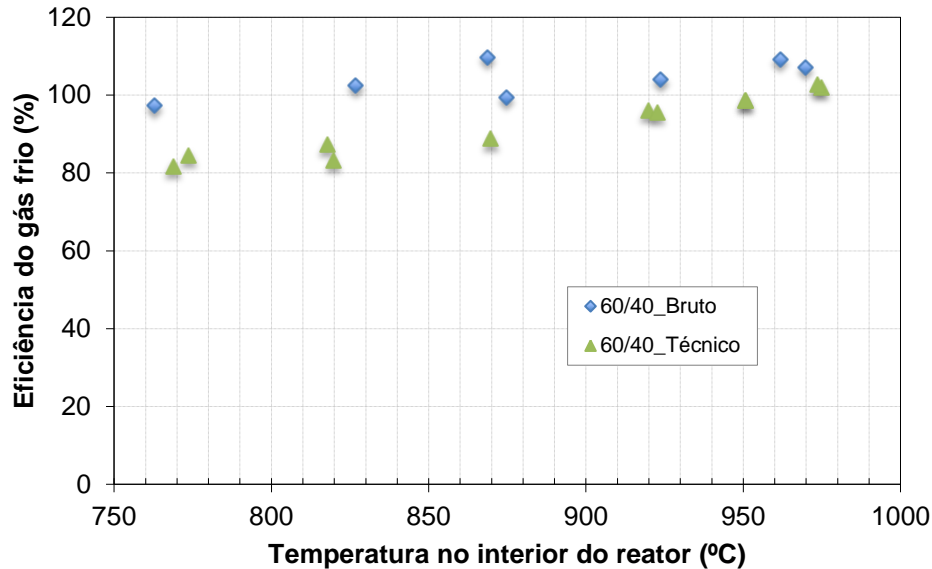


Figura 7.6 - Influência da utilização do glicerol bruto na eficiência do gás frio.

Com glicerol bruto foram registados valores crescentes entre 107 – 109 %, sendo que com o glicerol técnico os valores obtidos situaram-se nos 81 – 102 %. Estes resultados refletem, por um lado, o comportamento observado para a evolução do rendimento de gás e, por outro lado, o comportamento registado para a evolução do poder calorífico do gás de produção, apresentado na figura 7.7.

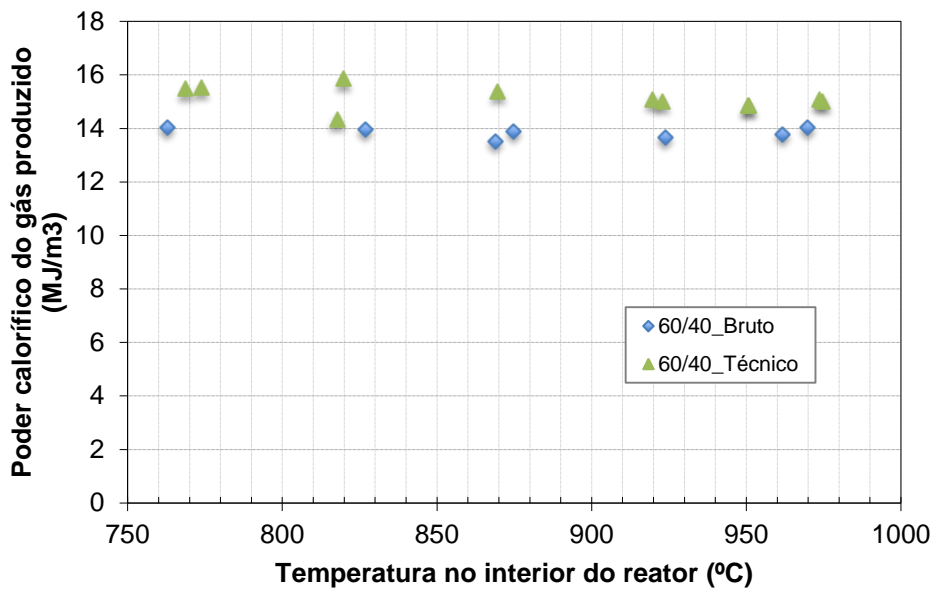


Figura 7.7 – Influência do glicerol bruto no poder calorífico do gás de produção.

O glicerol técnico apresentou valores de PCS_g ligeiramente superiores, na casa dos 15 MJ/m³, ao contrário do glicerol bruto com valores na casa dos 14 MJ/m³.

Na figura 7.8 apresentam-se os resultados obtidos para a potência disponível no gás de produção. Relativamente a este parâmetro, verificou-se que não existem diferenças significativas nos valores obtidos com as duas matérias-primas.

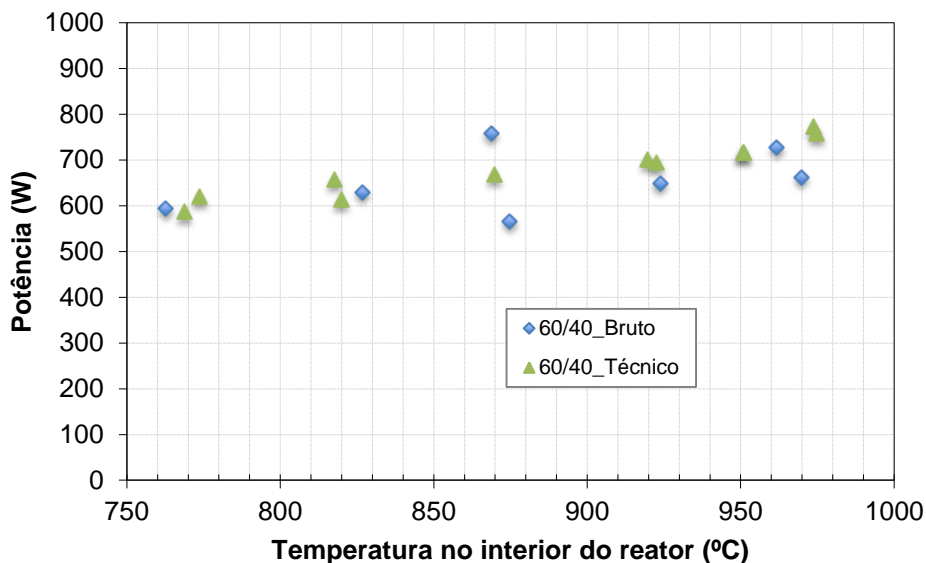


Figura 7.8 – Influência do glicerol bruto na potência gerada.

Ambas as amostras revelaram valores de potência compreendidos entre 600 e 760 W.

Verificou-se que o desempenho da gasificação quando se utiliza o glicerol bruto apresenta resultados satisfatórios e, em termos de volume de gás produzido, apresenta valores superiores quando comparados com a gasificação do glicerol técnico, na mesma razão de mistura. Adicionalmente, o rácio H_2/CO apresenta valores muito superiores quando se gasifica glicerol bruto, em cerca de 35 %, relativamente à gasificação do glicerol técnico.

Porém, e tendo em conta as limitações operacionais do reator previamente mencionadas, o estudo da gasificação do glicerol bruto carece da realização de um maior número de ensaios.

Capítulo 8 . CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Relembrando os objetivos deste trabalho, foi estudada a gasificação do glicerol técnico em reator de leito fixo usando vapor como agente de gasificação, sendo o trabalho dividido em quatro fases: estudo do efeito da variação da temperatura no interior do reator, estudo do efeito do caudal, estudo do efeito de quatro razões distintas de mistura glicerol/água e a influência da adição de ar a uma dessas misturas.

Foi também avaliada a gasificação do glicerol bruto, para uma das razões de mistura anteriormente testada, utilizando exclusivamente o vapor como agente oxidante.

Conclusões

Os resultados experimentais obtidos à escala laboratorial permitiram concluir que a temperatura tem uma influência indiscutível na performance do processo de gasificação do glicerol, sendo que todos os parâmetros de gasificação estudados apresentaram valores crescentes com a temperatura. Para temperaturas superiores a 900 °C, obtiveram-se valores mais elevados de todos os parâmetros em estudo, à exceção do poder calorífico superior, levando a concluir que esta temperatura influencia a cinética química reacional, afetando a composição do gás de síntese.

Concluiu-se ainda que, para o gasificador em estudo, a variação do caudal de alimentação não teve influência no desempenho do processo de gasificação. Deste modo, optou-se por estudar, detalhadamente, o processo de gasificação para o caudal mais baixo (3,8 L/min), de forma a suprimir as limitações encontradas a nível do sistema de condensação.

Quanto ao estudo do efeito da razão de mistura, do ponto de vista energético, quanto maior o teor de água alimentado maior o consumo de energia associado à vaporização da água. Assim, o aumento do teor de água na mistura é apenas vantajoso se o objetivo passar pela produção de hidrogénio.

Para a razão de mistura 25/75 e para as temperaturas mais altas, foram obtidos valores para os parâmetros que caracterizam a gasificação bastante elevados, com cerca de 100% de conversão em carbono, um rendimento máximo de gás frio produzido de 1,4 Nm³/kg glicerol e uma razão H₂/CO de cerca de 1,3. Em contrapartida, para a mistura com maior teor de glicerol, 75/25, os resultados apresentaram valores mais baixos, na maioria dos parâmetros calculados. Os resultados obtidos para as misturas 60/40 e 40/60 foram semelhantes, tendo apresentado valores intermédios às misturas limítrofes anteriormente mencionadas.

Para a mistura 60/40 e para as temperaturas mais altas estudadas, os valores da conversão de carbono foram elevados, cerca de 98 %, o rendimento máximo de gás seco 1,19 m³/kg glicerol e a razão H₂/CO cerca de 0,92. O estudo da gasificação desta mistura apresentou valores considerados bons, quando comparada com as restantes misturas, contornando as necessidades energéticas para vaporização da água, inerentes às misturas com maior teor de vapor.

Relativamente ao estudo da adição de ar concluiu-se que o gás de produção apresentou um rácio H₂/CO interessante do ponto de vista da sua aplicação industrial, superior em cerca de 35 % ao verificado para a gasificação efetuada apenas na presença de vapor de água. De realçar, que exceptuando o decréscimo no valor do poder calorífico superior do gás de produção, os restantes parâmetros de gasificação foram da mesma ordem de grandeza que os resultados obtidos para o estudo da mesma razão de mistura na ausência de ar. Para além disto, o facto de se utilizar ar como agente oxidante irá potenciar algumas reações de oxidação, o que poderá traduzir-se numa vantagem do ponto de vista energético.

Por fim, estudada a performance da gasificação de uma mistura 60/40 utilizando glicerol bruto e comparando-a com a mesma razão de mistura para o glicerol técnico, concluiu-se que o tratamento térmico desta matéria-prima com vapor de água resultou em valores da mesma ordem de grandeza ou até mais elevados, para as temperaturas mais altas estudadas. Em termos de rácio H₂/CO obtiveram-se valores de 1,3 e para o rendimento de gás seco os valores obtidos foram de cerca de 1,17 m³/kg glicerol. Os restantes parâmetros de gasificação avaliados foram semelhantes para as duas matérias-primas, verificando-se apenas uma ligeira diminuição no valor do poder calorífico superior do gás produzido com glicerol bruto. Estes resultados demonstram a possível viabilidade de

valorização energética do glicerol bruto resultante da produção de biodiesel, um problema que tem preocupado esta indústria nos últimos anos.

Sugestões para trabalhos futuros

Porém, e apesar das conclusões obtidas, ao longo deste estudo surgiram várias dificuldades de operação que necessitam de ser ultrapassadas em trabalhos futuros e um conjunto de sugestões para novos ensaios experimentais que permitirão aprofundar determinadas vertentes da gasificação e assim poder clarificar alguns dos resultados obtidos.

Ajustes da instalação experimental

Do ponto de vista da instalação experimental, existem duas lacunas essenciais que deveriam ser corrigidas nomeadamente ao nível da instrumentação da instalação e do sistema de condensação:

- colocação do termopar controlador do forno no interior do leito, de forma a poder realizar-se ensaios à mesma temperatura;
- instalação de vários termopares ao longo do reator de forma a avaliar o perfil térmico do mesmo;
- instalação de medidores de caudal mássicos para a alimentação e para a medição de caudal de gás de produção;
- instalação de um sistema de medição de consumos energéticos do forno ao longo dos vários ensaios;
- desenvolvimento de um novo sistema de condensação, possivelmente recorrendo a um permutador de duplo tubo com a possibilidade de reaproveitamento da energia térmica resultante.

Trabalho experimental a desenvolver

Para a gasificação do glicerol técnico:

- Estudar a influência de vários caudais de ar, com razões de equivalência superiores à estudada, avaliando esse factor noutras misturas;
- Avaliar o processo de gasificação com a adição de oxigénio puro.

Para a gasificação do glicerol bruto:

- Pré-tratamento da matéria-prima, de forma a minimizar o impacto dos sais na deterioração do reator;
- Realizar ensaios com várias misturas glicerol/água;
- Estudar o efeito da adição de ar ou oxigénio no desempenho da gasificação.

Lista de Referências

- [1] Diário da República, 1.ª série – N.º207. “Decreto-lei n.º117/2010.” 25 Outubro, 2010. <https://dre.pt/application/file/307738> (acedido em 15 de fevereiro 2016).
- [2] Entidade Nacional para o Mercado de Combustíveis (ENMC). “Os biocombustíveis no mundo.” <http://www.enmc.pt/pt-PT/atividades/biocombustiveis/benchmarking/> (acedido em 18 de fevereiro 2016).
- [3] Rodrigues, E. *Valorização do glicerol por oxidação catalítica*. Tese de mestrado. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (2008) 65 pp.
- [4] Anuar, M., Abdullah, A. *Challenges in biodiesel industry with regards to feedstock environmental, social and sustainability issues: A critical review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 58 (2016) 208-223.
- [5] Direção Geral de Energia e Geologia. “Renováveis – Estatísticas rápidas nº134.” <http://www.dgeg.pt> (acedido a 2 de março 2016).
- [6] Basu, P, 2013. *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction*. Practical Design and Theory. Academic Press, 2nd edition, 530 pp.
- [7] Lora, E., Andrade, R., Ángel, J., Leite, M., Rocha, M., Sales, C., Mendoza, M., Coral, D., 2012. *Biocombustíveis – volume 1*. Editora Interciência, 1ª edição, 1200 pp.
- [8] Galhetas, A. *Valorização de resíduos carbonosos de gasificação como precursores de materiais para a adsorção de poluentes em fase aquosa*. Tese de doutoramento em Energia e Ambiente. Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (2014), 212 pp.
- [9] McKendry, P. *Energy production from biomass (part 1): overview of biomass*. Bioresource Technology, vol. 83 (2002).
- [10] Warnecke, R. *Gasification of biomass: comparison of fixed bed and fluidized bed gasifier*. Biomass and Bioenergy, vol.18 (2000).

-
- [11] Almeida, A., Vieira, M., Neto, M., Pereira, I., Ribeiro, AM., Ribeiro, AC., Pilão, R. *Effect of temperature on the gasification of olive bagasse particles*. 6th International Congress of Energy and Environment Engineering and Management, Paris (2015).
- [12] Lopes, E. *Desenvolvimento de sistema de gasificação via análise de emissões atmosféricas*. Tese de doutoramento em Engenharia e Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Paraná (2014) 146 pp.
- [13] Kumar, A. *Thermochemical Biomass Gasification: a review of the current status of the technology*. *Energies* 2 (2009) 556-581.
- [14] Basu, P., 2006. *Combustion and gasification in fluidized beds*. Taylor & Francis Group.
- [15] Shayan, K, .Gerspacher, R., Gupta, R., Spiteri, R. *Study of factors affecting syngas quality and their interactions in fluidized bed gasification of lignite coal*. *Fuel* 103 (2013) 308-320
- [16] Lv, P., Xiong, Z., Chang, J., Wu, C., Chen, Y., Zhu, J. *An experimental study on biomass air-steam gasification in fluidized bed*. *Bioresource Technology* 95 (2004) 95-101.
- [17] Chen, G., Yao, J., Liu, J., Yan, B., Shan, R. *Biomass to hydrogen rich syngas via catalytic steam reforming of bio-oil*. *Renewable Energy* 91 (2016) 315-322.
- [18] Anitha, M., Kamarudin, S., Kofli, N. *The potential of glycerol as a value-added commodity*. *Chemical Engineering Journal* 295 (2016) 199-130.
- [19] Bohon, M. *Glycerol combustion and emissions*. *Proceedings of the Combustion Institute* 33 (2011) 2717-2724.
- [20] Leal, A., Soria, M., Madeira, L. *Autothermal reforming of impure glycerol for H₂ production: thermodynamic study including in situ CO₂ and/or H₂ separation*. *International Journal of Hydrogen Energy* 41 (2016) 2607-2620.
- [21] Wang, W. *Thermodynamic analysis of glycerol partial oxidation for hydrogen production*. *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 1401-1408.
- [22] Wang, X., Li, M., Wang, M., Wang, H., Li, S., Wang, S., Ma, X. *Thermodynamic analysis of glycerol dry reforming for hydrogen and synthesis gas production*. *Fuel* 88 (2009) 2148 – 2153.
- [23] Kale, G., Kulkarni, B. *Thermodynamic analysis of dry autothermal reforming of glycerol*. *Fuel Processing Technology* 91 (2010) 520-530.
- [24] Wen, G., Xu, Y., Ma, H., Xu, Z., Tian, Z. *Production of hydrogen by aqueous-phase reforming of glycerol*. *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 6657-6666.
- [25] Markocic, E. *Glycerol reforming in supercritical water: a short review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 23 (2013) 40-48.
- [26] Wang, X., Wang, N., Li, M., Li, S., Wang, S., Ma, X. *Hydrogen production by glycerol steam reforming with in situ hydrogen separation: a thermodynamic investigation*. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 10252-10256.

-
- [27] Zakaria, Z., Linekoski, J., Amin, N. *Thermodynamic analysis of glycerol steam reforming to ethylene*. *Jurnal Teknologi (Sciences&Engineering)* 67:3 (2014) 109 -115.
- [28] Valliyappan, T., Ferdous, D., Bakhshi, N. *Production of hydrogen and syngas via steam gasification of glycerol in a fixed-bed reactor*. *Topics in Catalysis* 49 (2008) 59-67.
- [29] González, J., Engo, G., Román, S., Rayo, M., Masa, F., Encinar, J. *On the search of efficient uses for glycerine: steam gasification*. *International Conference on Renewable Energies and Power Quality* (2011).
- [30] Yoon, S., Choi, Y., Son, Y., Lee, S., Lee, J. *Gasification of biodiesel by-product with air or oxygen to make syngas*. *Bioresource Technology* 101 (2010) 1227-1232.
- [31] Parente, R. *Desenvolvimento de reator poroso de gaseificação de biomassa líquida por oxidação parcial aplicado ao glicerol*. Tese de mestrado em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Ceará (2012) 93 pp.
- [32] Teixeira, P. *Gaseificação do glicerol a vapor em leito fixo e meio poroso não catalítico e cálculo do balanço energético*. Tese de mestrado em Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Ceará (2012) 55 pp.
- [33] Franco, C., Pinto, F., Gulyurtlu, I., Cabrita, I. *The study of reaction influencing the biomass steam gasification process*. *Fuel* 82 (2003) 835-842.
- [34] Pooya, L., Zamal, A. *Gasification of palm empty fruit bunch in a bubbling fluidised bed: a performance and agglomeration study*. *Bioresource Technology* 102 (2011) 2068-2076.
- [35] André, R., Pinto, F., Franco, C., Dias, M., Gulyurtlu, I., Matos, M., Cabrita, I. *Fluidised bed co-gasification of coal and olive industry wastes*. *Fuel* 84 (2005) 1635 -1644.
- [36] Bagajewicz, J. *Progress report for energy department of United States Government - Thermodynamic analysis of steam and CO₂ reforming of methane*. University of Oklahoma , <http://www.ou.edu/class/che-design/che3473-08/paper%20reforming.pdf> (acedido em 20 de julho de 2016).
- [37] Naviglio, D., Romano, R., Pizzolongo, F., Santini, A., Vito, A., Schiavo, L., Nota, G., Musso, S. *Rapid determination of esterified glycerol and glycerides in triglyceride fats and oils by means of periodate method after transesterification*. *Food Chemistry* 102 (2007) 399 – 405.
- [38] Rocha, R. *Processos de purificação/valorização do glicerol proveniente da produção de biodiesel*. Tese de Mestrado em Engenharia Química – ramo de Otimização Energética na Indústria Química. Instituto Superior de Engenharia do Porto (2009) 111 pp.

ANEXO A - Métodos Experimentais para Caracterização das Matérias-Primas

A.1. Determinação do Poder Calorífico Superior (PCS)

O poder calorífico superior foi determinado recorrendo a uma bomba calorimétrica de oxigénio, *Parr 1341*, de acordo com a norma ASTM 240-02.

Este calorímetro é composto por três unidades interligadas entre si: *1341 Oxygen Bomb Calorimeter*, *1108 Oxygen Combustion Bomb* e *6772 Calorimetric Thermometer*.

A.2. Determinação do Teor de Glicerol

O teor de glicerol foi determinado através do método do periodato de sódio. O glicerol, na presença deste composto, é oxidado a ácido fórmico sendo este último determinado por titulação [37]. A reacção envolvida é a seguinte (A.1):



Pesa-se uma quantidade conhecida da amostra contendo glicerol (cerca de 0,5000 g), dilui-se em 25 mL de água destilada e neutraliza-se a solução (com NaOH ou HCl 0,1M, consoante o caso). Após ajuste do pH, adiciona-se um volume adequado de uma solução de metaperiodato de sódio 10% (m/m) (ver tabela A.1) e agita-se durante 1 minuto, no escuro.

Tabela A.1 – Volume de NaIO₄ a adicionar adequado ao teor de glicerol presente na amostra em estudo [38].

Teor de Glicerol Expectável	Volume de Metaperiodato de Sódio a adicionar	Concentração da solução de NaOH recomendada
0 -50 %	10 mL	0,05 M
50 – 100 %	25 mL	0,10 M

Posteriormente, adiciona-se 10 mL de uma solução de etilenoglicol 50% (m/m) e procede-se à sua agitação durante 5 minutos, igualmente no escuro.

Finalmente, procede-se à titulação do ácido fórmico com NaOH com concentração conhecida, sendo que o teor de glicerol é dado por (A.2):

$$\% \text{ glicerol} = \frac{NaOH \cdot V \cdot NaOH \cdot MM(\text{glicerol})}{m_{amostra}} \times 100 \quad (A.2)$$

A.3. Determinação do Carbono Total (CT)

A determinação do Carbono Total foi efetuada recorrendo a um analisador TOC- $V_{\text{CSH/CSN}}$, da marca *Shimadzu*.

Existem dois tipos de carbono a considerar, carbono orgânico (TOC) e carbono inorgânico (IC), pelo que o somatório dos dois origina o designado carbono total (CT):
 $CT = TOC + IC$.

A determinação do carbono total baseia-se numa combustão, a 680 °C cujo gás auxiliar ou gás de arraste é ar reconstituído com um caudal de 150 mL/min, de forma a que todo o carbono passe a CO_2 . O gás de arraste, contendo os produtos resultantes da combustão passa por um desumidificador electrónico, sendo também arrefecido. Posteriormente, atravessa uma célula de infravermelhos não dispersivos onde é detetado o CO_2 . A área do pico deste mesmo composto é proporcional à concentração de carbono na amostra em estudo.

A.4. Análise Qualitativa de Compostos por XRF

A análise de compostos elementares como o cloro, cálcio, enxofre e fósforo, foi efetivada recorrendo a uma metodologia de espectrometria de fluorescência por raios-X, num equipamento com uma tecnologia patenteada pela *Oxford Instruments*, modelo *X-Supreme 8000*.

Neste equipamento, em particular, o alvo é constituído por titânio e o detector é do tipo SDD (*Silicon Drift Detector*).

ANEXO B - Métodos Experimentais para Caracterização do Gás de Síntese

B.1. Cromatografia Gasosa com Detector de Condutividade Térmica

O cromatógrafo gasoso da marca Dani, modelo 1000 DPC está equipado com um injetor para colunas de enchimento OPT 333, com um detetor de condutividade térmica TCD OPT 266 e com uma coluna de enchimento 60/80 Carbonex-1000.

A análise dos compostos que constituem o gás de síntese pressupõe a implementação de um método específico de forma a ser possível a sua identificação. Os compostos a estudar são: H₂, O₂, N₂, CO, CH₄ e CO₂.

Nos detectores TCD é comum usar-se hélio como gás de arraste. Porém, o seu pico sobrepõe-se ao pico correspondente ao hidrogénio. Sendo assim, o gás de arraste selecionado foi o argon, sendo que as pressões estabelecidas para os dois canais do detector foram 2,00 bar e 0,50 bar, para os canais 1 e 2, respectivamente.

O método implementado compreende rampas de temperatura, que vão desde os 34 °C até aos 220 °C, como mostra a figura B.1.

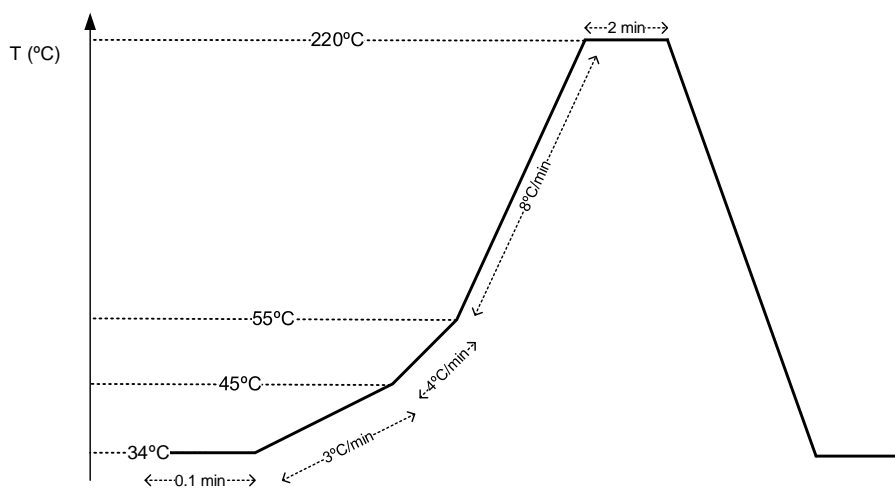


Figura B.1 – Programa de temperaturas para detecção dos constituintes do gás de síntese.

Com esta metodologia é possível separar os compostos de interesse. De realçar que todos os compostos foram calibrados individualmente (tabela B.1). Na figura B.2 consta uma cromatograma típico, com todos os compostos identificados.

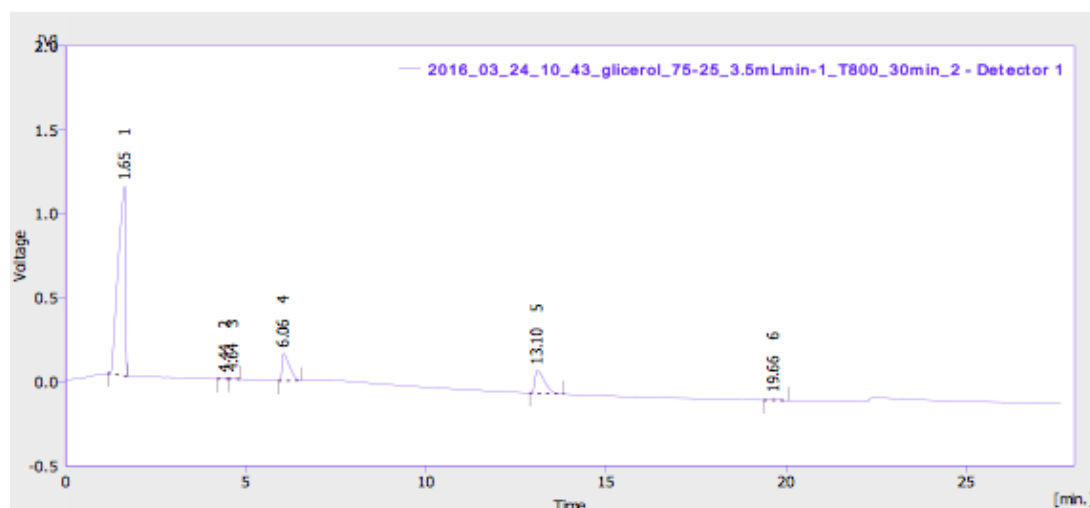


Figura B.2 – Cromatograma típico para a análise quantitativa e qualitativa dos compostos presentes no gás produzido.

Pela análise da figura B.2 identificam-se, por ordem, da esquerda para a direita: H₂, O₂, N₂, CO, CH₄ e CO₂. Na tabela B.1 constam os tempos de retenção inerentes a cada composto, e respectiva recta de calibração.

Tabela B.1– Tempos de retenção e rectas de calibração para cada composto em estudo.

Composto	Tempo de retenção usual (min)	Recta de Calibração
H ₂	≈ 1,643	$m \text{ mg} = \frac{\text{área mV.s} + 127,3}{653108,7} \quad R^2 = 0,9998$
O ₂	≈ 4,440	$m \text{ mg} = \frac{\text{área mV.s} + 19,2}{4195,9} \quad \Delta R^2 = 0,9957$
N ₂	≈ 4,643	$m \text{ mg} = \frac{\text{área mV.s} - 7,9}{4652,8} \quad \Delta R^2 = 0,9995$
CO	≈ 6,057	$m \text{ mg} = \frac{\text{área mV.s} + 7,2}{3923,9} \quad \Delta R^2 = 0,9984$
CH ₄	≈ 13,100	$m \text{ mg} = \frac{\text{área mV.s} + 26,3}{28237,9} \quad \Delta R^2 = 0,9997$
CO ₂	≈ 19,657	$m \text{ mg} = \frac{\text{área mV.s} - 31,9}{3290,4} \quad \Delta R^2 = 0,9980$

ANEXO C - Exemplos de cálculo para um ensaio típico

Condições do ensaio

- Matéria-prima: glicerol técnico
- Razão de mistura: 60/40
- Diâmetro interno do tubo da bomba peristáltica: 1,22 mm
- Temperatura de referência: 950°C

Resultados

- Temperatura média do leito: 920 °C
- Tempo total de ensaio: 31,18 min
- Início da produção de gás: 1,08 min

C.1. Cálculo do caudal de alimentação

$$m_{alimentação} = \frac{1299,35 - 1169,09}{31,18} = 4,18 \text{ g/min} \quad (\text{C.1})$$

$$m_{glicerol} = 4,18 \times 0,6 = 2,51 \text{ g/min} \quad (\text{C.2})$$

C.2. Cálculo do caudal de condensados

$$m_{condensados} = \frac{49,50 + 6,61 + 1,05 + 0,29 + 0,09}{31,18 - 1,08} = 1,91 \text{ g/min} \quad (\text{C.3})$$

C.3. Cálculo do caudal de gás de produção

$$m_{gás} = 4,18 - 1,91 = 2,27 \text{ g/min} \quad (\text{C.4})$$

C.4. Cálculo das composições volumétricas do gás de produção

Tendo em conta as rectas de calibração apresentadas no anexo B, e considerando que se injetou sempre 1 mL de gás de síntese no cromatógrafo, a tabela C4.1, apresenta o cálculo das concentrações.

Tabela C4.1 – Cálculo das composições volumétricas dos compostos que constituem o gás de síntese.

Composto	Área (mV.s)	Massa (mg)	$\rho_{20^{\circ}C}$ (mg/mL)	Composição volumétrica (%)
H ₂	20126,693	0,0310	0,0832	$\% v v = \frac{\text{Concentração } (\frac{mg}{mL})}{\rho_{20^{\circ}C}} = \frac{0,0310}{0,0832} \times 100 = 37,26$
O ₂	23,381	0,0101	1,3300	$\% v/v = \frac{0,0101}{1,3300} \times 100 = 0,76$
N ₂	46,433	0,0083	1,1650	$\% v v = \frac{0,0083}{1,1650} \times 100 = 0,71$
CO	1997,531	0,5109	1,1652	$\% v v = \frac{0,5109}{1,1652} \times 100 = 43,85$
CH ₄	2212,422	0,0793	0,6656	$\% v v = \frac{0,0793}{0,6656} \times 100 = 11,91$
CO ₂	419,784	0,1179	1,8300	$\% v v = \frac{0,1179}{1,8300} \times 100 = 6,44$

C.5. Cálculo da massa molecular do gás de produção

$$MM_{gás} = 0,3726 \times 2,02 + 0,0076 \times 32,00 + 0,0071 \times 28,00 + 0,4385 \times 28,00 + 0,1191 \times 16,05 + 0,0644 \times 44,01 = 18,22 \quad (C.5)$$

C.6. Cálculo do caudal molar de gás (mol/min)

$$n_{gás} = \frac{m_{gás}}{MM_{gás}} = \frac{2,27}{18,22} = 0,1246 \text{ mol/min} \quad (C.6)$$

C.7. Cálculo do poder calorífico superior do gás de produção (MJ/m³)

$$PCS_{gás} = \frac{0,3726 \times 3052 + 0,4385 \times 3018 + 0,1191 \times 9520 \times 4,18}{1000} = 15,02 \text{ MJ/m}^3 \quad (C.7)$$

C.8. Cálculo do volume de gás produzido (Nm³/min)

$$V_g = \frac{m_g}{MM_{gás}} \times \frac{22,4}{1000} = \frac{2,27}{18,22} \times \frac{22,4}{1000} = 0,0028 \text{ Nm}^3/\text{min} \quad (\text{C.8})$$

C.9. Cálculo do rendimento de gás seco (Nm³/kg glicerol)

$$Y = \frac{V_g}{m_{alimentação} \times 0,6} \times 1000 = \frac{0,0028}{4,18 \times 0,6} \times 1000 = 1,12 \text{ Nm}^3/\text{kg}(\text{glicerol}) \quad (\text{C.9})$$

C.10. Cálculo da eficiência do gás frio (%)

$$\eta_g = \frac{Y \times PCS_{gás}}{PCS_{glicerol}} \times 100 = \frac{1,12 \times 15,02 \times 1000}{17474,88} \times 100 = 96,27 \% \quad (\text{C.10})$$

C.11. Cálculo da conversão de carbono (%)

$$\eta_c = \frac{\frac{\%CO + \%CH_4 + \%CO_2}{100} \times n_{gás}}{m_{alimentação} \times 0,6} \times MM_{carbono} = \frac{0,4385 + 0,1191 + 0,0644 \times 0,1246}{4,18 \times 0,6} \times 12,01}{\frac{\% \text{ carbono no glicerol teórico}}{100}} \times 100 = 94,84 \% \quad (\text{C.11})$$

C.12. Cálculo da conversão de hidrogénio (%)

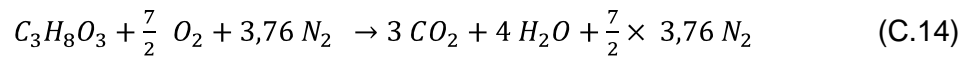
$$\eta_H = \frac{\frac{2 \cdot \frac{\%H_2}{100} + 4 \cdot \frac{\%CH_4}{100} \times V_g}{22,4 / 1000} \times MM_{hidrogénio}}{\frac{\% H \text{ teórico no glicerol}}{100} \times m_{alimentação} \times 0,6 + \frac{\% H \text{ teórico na água}}{100} \times m_{alimentação} \times 0,4}} = \frac{\frac{2 \times 0,3726 + 4 \times 0,1191 \times 0,0028}{22,4 / 1000} \times 1,01}{0,0878 \times 4,18 \times 0,6 + (0,1120 \times 4,18 \times 0,4)} \times 100 = 37,48 \% \quad (\text{C.12})$$

C.13. Cálculo da potência (W)

$$P = \frac{V_g \times PCS_{gás}}{60} \times 10^6 = \frac{0,0028 \times 15,09}{60} \times 10^6 = 704,2 \text{ W} \quad (\text{C.13})$$

C.14. Determinação da razão de equivalência

Considerando a combustão completa de uma mistura de 60/40 (m/m) (Glicerol Técnico: Água), um caudal médio de 4,31 g/min e MM (glicerol) = 92,09 g/mol (C.14).



Assim, para combustão completa de 1 mol de glicerol, são necessárias 16,66 mol de ar pelo que, tendo em conta o caudal e a razão de mistura em análise resulta que são necessários 0,81 kg ar/h para a combustão completa da amostra.

Se se adicionar 1,42 g/min de ar à gasificação de uma mistura 60/40 com glicerol bruto, vem que:

$$\phi = \frac{1,42}{\frac{0,81 \times 1000}{60}} = 0,11 \quad (C.15)$$