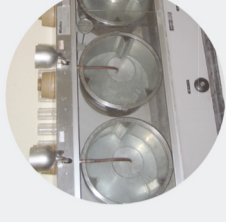
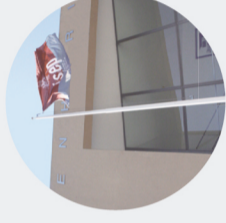




Aproveitamento energético da biomassa lenhocelulósica num reator de gasificação

CATARINA ISABEL SERRA PINTO

outubro de 2021



Aproveitamento energético da biomassa lenhocelulósica num reator de gasificação

CATARINA ISABEL SERRA PINTO
Outubro de 2021



Aproveitamento energético da biomassa lenhocelulósica num reator de gasificação

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Ramo: Energia e Biorrefinaria

Catarina Isabel Serra Pinto

Outubro 2021

Orientação: Doutora Albina Ribeiro

Doutora Paula Neto

Agradecimentos

Terminada toda realização deste projeto que possibilitou a conclusão do meu percurso académico, gostaria de manifestar os meus sinceros agradecimentos àqueles que, de alguma forma, contribuíram para a minha formação académica.

Gostaria de agradecer às minhas orientadoras Doutora Albina Ribeiro e Doutora Paula Neto por todos os momentos de orientação e indicações valiosas. O meu sincero agradecimento por todas as linhas orientadoras que permitiram realizar este tudo, mostrando sempre a vossa competência e conhecimento científico e, acima de tudo, a disponibilidade.

Por fim, mas não menos importante, à minha família, que sempre me acompanhou em todo o processo, permitindo que tudo fosse mais fácil.

A todos que de alguma forma apoiaram e contribuíram para o desenvolvimento deste projeto, o meu sincero muito obrigada.

Aproveitamento energético da biomassa lenhocelulósica num reator de gasificação

Mestrado em Engenharia Química

Ano Letivo 2020/2021

Sumário

O presente trabalho centrou-se no estudo do aproveitamento energético do eucalipto num reator de gasificação em leito fluidizado borbulhante, tendo-se realizado também o seu dimensionamento. Foi estudado um modelo de equilíbrio estequiométrico, de forma a avaliar a composição da fase gasosa produzida e comparar com o previsto por outros autores. Por fim, avaliou-se a potência térmica de gasificação e determinaram-se os parâmetros relativos à eficiência da gasificação. Como condições de operação considerou-se pressão de 1 atm, temperaturas de gasificação na gama de 750 °C a 900 °C e, como agentes de gasificação vapor de água, oxigénio e vapor combinado com oxigénio. Considerou-se também razão de equivalência, ER, igual a 0,2 e razão entre caudal mássico de vapor e de biomassa, SBR, igual a 1.

Relativamente à temperatura de gasificação, verificou-se que teve pouca influência na composição dos gases de saída. No entanto, o seu efeito foi mais notório, quando se utilizou como agente gasificante vapor de água e vapor de água combinado com oxigénio.

Face aos resultados obtidos no estudo do tipo de agente de gasificação concluiu-se que o vapor de água permitiu obter um gás com maior teor de H₂, cerca de 56 %. Utilizando oxigénio verificou-se um maior teor de CO, cerca de 57%, enquanto utilizando vapor de água combinado com oxigénio verificou-se maior teor de CO₂, cerca de 24 %. Quando se utilizou vapor de água o teor de CH₄ presente no gás foi mais elevado e apresentou valores entre 2,3 % e 0,7 %. A maior potência térmica obtida apresenta valores entre 1,4 e 1,9 kW e foi conseguida com vapor de água.

Relativamente aos parâmetros que caracterizam a gasificação também se verificou que a temperatura praticamente não tem influência, e a utilização de vapor de água permitiu obter parâmetros mais elevados. Assim, para uma temperatura constante, igual a 750 °C, obteve-se valores de 2,1 m³/kg, 1,2 e 11,1 MJ/m³ para rendimento do gás seco, eficiência do gás frio e poder calorífico superior do gás produzido, respetivamente. No que diz respeito ao dimensionamento do gasificador obteve-se uma altura de 1,30 m, para um diâmetro considerado de 70 mm.

Palavras-chave: Eucalipto, gasificação, gás de síntese, modelo de equilíbrio.

Aproveitamento energético da biomassa lenhocelulósica num reator de gasificação

Mestrado em Engenharia Química

Ano Letivo 2020/2021

Abstract

The present work focused on the study of the energetic utilization of eucalyptus in a bubbling fluidized bed gasification reactor, having also performed its sizing. A stoichiometric equilibrium model was studied in order to evaluate the composition of the gas phase produced and compare it with that predicted by other authors. Finally, the gasification thermal power was evaluated and the gasification efficiency parameters were determined. The operating conditions considered were pressure of 1 atm, gasification temperatures in the range of 750°C to 900°C, and as gasification agents, water vapor, oxygen, and steam combined with oxygen. We also considered an equivalence ratio, ER, equal to 0.2 and a ratio between steam and biomass mass flow, SBR, equal to 1.

Regarding the gasification temperature, it was found to have little influence on the composition of the output gases. However, its effect was more noticeable when water steam and water steam combined with oxygen were used as gasifying agents.

In view of the results obtained in the study of the type of gasifying agent, it was concluded that water vapor allowed for obtaining a gas with a higher content of H₂, around 56%. Using oxygen resulted in a higher CO content, about 57%, while using steam combined with oxygen resulted in a higher CO₂ content, about 24%. When water vapor was used the CH₄ content in the gas was higher and presented values between 2.3 % and 0.7 %. The highest thermal power obtained presents values between 1.4 and 1.9 kW and was achieved with water vapor.

Regarding the parameters that characterize the gasification it was also verified that the temperature has practically no influence, and the use of water vapor allowed higher parameters to be obtained. Thus, for a constant temperature, equal to 750 °C, values of 2.1 m³/kg, 1.2 and 11.1 MJ/m³ were obtained for dry gas yield, cold gas efficiency and higher calorific value of the produced gas, respectively. Regarding the sizing of the gasifier a height of 1.30 m was obtained, for a considered diameter of 70 mm.

Keywords: Eucalyptus, gasification, syngas, equilibrium model.

Aproveitamento energético da biomassa lenhocelulósica num reator de gasificação

Mestrado em Engenharia Química

Ano Letivo 2020/2021

Nomenclatura

$A_{transversal}$ – Área transversal do leito, em m^2 ;

a – Razão molar H/C;

b – Razão molar O/C;

c – Razão molar N/C;

$C_{d,or}$ – Coeficiente de descarga do orifício;

cp – Calor específico, em $cal/(mol.K)$;

D – Diâmetro do reator, em m;

d – Moles de vapor (agente gasificante e humidade da biomassa);

d_{BV} – Diâmetro da bolha, em m;

$d_{ciclone}$ – Diâmetro do ciclone, em m;

d_{eq} – Diâmetro equivalente da partícula, em m;

d_{or} – Diâmetro do orifício, em m;

d_p^* – Diâmetro adimensional da partícula;

e – Moles de ar;

ER – Razão de equivalência;

g – Aceleração da gravidade, em m/s^2 ;

$h_{f_{produtos}}^\circ$ – Entalpia padrão de formação dos produtos, em J/mol ;

$h_{f_{reagentes}}^\circ$ – Entalpia padrão de formação dos reagentes, em J/mol ;

H_{mf} – Altura do leito nas condições mínimas de fluidização, em m.

K_{eq1} – Constante de equilíbrio da reação 1;

K_{eq2} – Constante de equilíbrio da reação 2;

K_{eq3} – Constante de equilíbrio da reação 3;

m_{areia} – Massa de areia no leito, em kg;

$\dot{m}_{biomassa}$ – Caudal de biomassa alimentada, em g/min;

\dot{m}_{cinzas} – Caudal de cinzas, em g/min;

$\dot{m}_{H\ biomassa}$ – Caudal mássico de hidrogénio na biomassa, em g/min;

$\dot{m}_{H\ gás}$ – Caudal mássico de hidrogénio no gás produzido, em g/min;

$\dot{m}_{H\ vapor\ de\ água}$ – Caudal mássico de hidrogénio no agente de gasificação vapor de água, em g/min;

$MM_{biomassa}$ – Massa molar de biomassa, em g/mol;

$\dot{m}_{mistura}$ – Caudal mássico da mistura vapor de água e oxigénio, em g/min;

$MM_{vapor\ de\ água}$ – Massa molar de vapor de água, em g/mol;

$\dot{m}_{oxigénio}$ – Caudal mássico de oxigénio, em g/min;

\dot{m}_{vapor} – Caudal mássico de vapor de água, em g/min;

$\dot{n}_{biomassa}$ – Caudal molar de biomassa, em mol/min;

n_i – Coeficientes estequiométricos;

N_{or} – Número de orifícios por unidade de área, em orifícios/m²;

n_{or} – Número de orifícios;

P – Pressão absoluta do gasificador;

$PCS_{biomassa}$ – Poder calorífico superior da biomassa, em kJ/kg;

PCS_{CO} , PCS_{H_2} , PCS_{CH_4} – Poder calorífico superior de cada composto presente no gás de síntese, em MJ/m³ (condições PTN);

PCS_g – Poder calorífico superior do gás produzido, em kJ/kg;

Q – Energia térmica envolvida no processo, em J;

Re – Número de Reynolds;

$Re_{p,mf}$ – Número de Reynolds nas condições mínimas de fluidização;

SBR – Razão massa de vapor de água por massa de biomassa;

$S_{produtos}$ – Entropia dos produtos, em J/mol.K;

$S_{reagentes}$ – Entropia dos reagentes, em J/mol.K.

T – Temperatura de gasificação, em K;

TDH – Altura de transporte (*Transport disengagement height*), em m;

v_{fs} – Velocidade superficial, em m/s;

$\dot{V}_{gás}$ – Caudal de gás, em m³ (condições PTN);

V_{gs} – Caudal produzido de gás seco, em m³ (condições PTN);

V_{leito} – Volume do leito, em m³;

v_{mf} – Velocidade mínima de fluidização, em m/s;

v_{or} – Velocidade do gás através dos orifícios, em m/s;

$V_{partículas}$ – Volume das partículas, em m³;

v_t – Velocidade terminal, em m/s;

v_t^* – Velocidade terminal adimensional;

V_{vazios} – Volume de vazios no leito, em m³;

x – Moles de oxigénio estequiométrico;

X_{cinzas} – Fração de cinzas presentes na biomassa alimentada;

Y – Rendimento do gás seco, em m³/g (condições PTN);

y_i – Fração molar do componente i;

ρ_{areia} – Massa volúmica da areia, em kg/m³;

ρ_f – Massa volúmica do fluido, em kg/m³;

ρ_p – Massa volúmica da partícula, em kg/m³;

ΔG – Energia livre de Gibbs, em J;

ΔH – Calor envolvido no processo, em J;

$\Delta H_{25^\circ C}^\circ$ – Calor da reação de gasificação, em J;

$\Delta H_{comb,biomassa}^{25^\circ C}$ – Calor de combustão da biomassa a 25 °C, em J;

Δp – Queda de pressão no ciclone, em mm c.a;

Δp_{dist} – Queda de pressão no distribuidor, em Pa;

Δp_b – Queda de pressão do leito fluidizado, em Pa;

ΔS – Variação de entropia, em J/K;

$\sum \Delta H_{produtos}$ – Somatório da entalpia de todos os componentes na saída, em J;

$\sum \Delta H_{reagentes}$ – Somatório da entalpia de todos os componentes de entrada, em J;

ϵ_{mf} – Porosidade do leito nas condições de fluidização mínima;

Φ_s – Esfericidade da partícula;

μ_f – Viscosidade do fluido, em Pa.s;

$\%C, \%H, \%S, \%O, \%N, \%cinzas$ – Percentagem mássica em base seca dos vários componentes presentes na biomassa.

$\%CH_4, \%CO, \%CO_2, \%C_2H_4, \%C_2H_6, \%C_2H_2$ – Teor dos diferentes compostos presentes no gás produzido;

PTN – Pressão e temperatura nas condições normais

Índice geral

1. Introdução	1
1.1. Enquadramento	1
1.2. Temas e objetivos do projeto	2
1.3. Organização do relatório.....	3
2. Biomassa	5
2.1. Definição de biomassa	5
2.2. Tipos de biomassa.....	6
2.3. Biomassa lenhocelulósica e sua composição	8
2.4. Vantagens e desvantagens da biomassa como fonte de energia	9
2.5. Processos termoquímicos da biomassa	10
2.6. Pré-tratamento da biomassa	11
2.6.1. Separação de materiais estranhos na biomassa.....	11
2.6.2. Redução do tamanho da biomassa.....	12
2.6.3. Secagem da biomassa	13
2.6.4. Torrefação.....	13
2.6.5. Digestão anaeróbia	17
2.7. Biomassa em estudo: eucalipto.....	18
3. Gasificação	21
3.1. Agentes de gasificação.....	21
3.2. Etapas do processo de gasificação	23
3.2.1. Secagem.....	23
3.2.2. Pirólise	24
3.2.3. Reações de gasificação do carbonizado.....	24
3.3. Efeito da temperatura do leito.....	25
3.4. Tipos de reatores de gasificação	27
3.4.1. Gasificadores de leito móvel/fixo.....	29
3.4.2. Gasificadores de leito fluidizado	33
3.4.3. Gasificadores de fluxo arrastado	37
3.5. Critérios de avaliação da eficiência da gasificação	39
3.6. Modelo de equilíbrio.....	41
3.6.1. Modelo de equilíbrio estequiométrico	43

4. Dimensionamento do gasificador de leito fluidizado borbulhante.....	47
4.1. Velocidade mínima de fluidização e velocidade terminal	47
4.2. Dimensionamento do distribuidor	48
4.3. Balanços de energia ao gasificador.....	51
4.4. Dimensionamento do ciclone.....	53
4.5. Esquema da instalação	55
5. Resultados e discussões	57
5.1. Composição da fase gasosa – Modelo de equilíbrio estequiométrico	57
5.2. Hidrodinâmica e dimensionamento do gasificador	62
5.3. Dimensionamento do ciclone.....	64
5.4. Balanços de energia ao gasificador.....	64
5.5. Parâmetros de avaliação da eficiência da gasificação	66
6. Conclusões e propostas de trabalho futuro	69
Bibliografia.....	73
Anexos.....	77
Anexo A – Determinação dos coeficientes estequiométricos da reação de gasificação do modelo de equilíbrio estequiométrico.....	77
Anexo A.1 – Determinação da fórmula química da biomassa	77
Anexo A.2 – Determinação da quantidade de vapor de água e oxigénio a utilizar por mole de biomassa alimentada.....	78
Anexo A.3 – Determinação das constantes de equilíbrio	79
Anexo A.4 – Resolução do sistema de equações.....	84
Anexo B – Cálculos relativos à hidrodinâmica do leito	89
Anexo B.1 – Velocidades mínimas de fluidização e velocidades terminais	89
Anexo B.2 – Determinação dos caudais de agente de gasificação alimentados ao reator.....	92
Anexo C – Dimensionamento do distribuidor	97
Anexo D– Balanço de energia ao gasificador – Determinação da potência térmica necessária.....	101
Anexo E– Dimensionamento do ciclone	109
Anexo F– Determinação dos parâmetros de avaliação da eficiência da gasificação	113

Índice de Tabelas

Tabela 2.1: Representação dos dois grupos principais da biomassa e respetiva subclassificação ^[5]	7
Tabela 2.2: Composição de biomassa lenhocelulósica ^[5]	9
Tabela 2.3: Análise última e próxima da biomassa eucalipto.	19
Tabela 3.1: Valores do poder calorífico do gás produzido para diferentes agentes de gasificação ^[5]	22
Tabela 3.2: Valores obtidos por <i>Lv et al.</i> a diferentes temperaturas ^[20]	26
Tabela 3.3: Condições de operação e valores obtidos por <i>Lv et al.</i> e <i>Chang et al.</i> a diferentes temperaturas.....	27
Tabela 3.4: Valores do poder calorífico superior dos elementos CO, H ₂ e CH ₄ presentes no gás após gasificação da biomassa ^[5]	40
Tabela 4.1: Propriedades físicas da areia e biomassa.....	47
Tabela 4.2: Pressupostos para o dimensionamento do distribuidor.	49
Tabela 4.3: Coeficiente de orifício em função do número de Reynolds ^[25]	51
Tabela 4.4: Fatores de multiplicação do diâmetro para obter as diversas dimensões do ciclone de alta eficiência ^[30]	54
Tabela 5.1: Parâmetros para o dimensionamento do gasificador e do distribuidor.....	63
Tabela 5.2: Dimensões do ciclone.....	64
Tabela 5.3: Valores dos calores de reação e potência térmica para as diferentes temperaturas de gasificação e diferentes agentes gasificantes.	65
Tabela 5.4: Valores dos parâmetros de avaliação da eficiência da gasificação para as diferentes temperaturas de gasificação e diferentes agentes gasificantes.....	67
Tabela A.1: Registo dos valores para o cálculo das constantes de equilíbrio para diferentes temperaturas.....	83
Tabela A.2: Registo dos valores dos coeficientes estequiométricos referentes à alimentação de 1,34 moles vapor de água por 1 mol de biomassa para diferentes temperaturas de gasificação.....	86
Tabela A.3: Registo dos valores dos coeficientes estequiométricos referentes à alimentação de 0,204 moles de oxigénio por 1 mol de biomassa para diferentes temperaturas de gasificação.....	87

Tabela A.4: Registo dos valores dos coeficientes estequiométricos referentes a 1,34 mol de vapor de água combinado com 0,204 moles de oxigénio para diferentes temperaturas de gasificação.	88
Tabela B.1: Velocidades mínimas de fluidização e velocidade terminal para a areia e biomassa com diferentes fluidos a diferentes temperaturas de gasificação.....	91
Tabela B.2: Valores dos caudais de vapor de água a diferentes temperaturas de gasificação.	92
Tabela B.3: Velocidade superficial para o oxigénio a diferentes temperaturas de gasificação.	94
Tabela B.4: Velocidade superficial para a mistura vapor de água e oxigénio a diferentes temperaturas de gasificação.....	95
Tabela D.1: Caudais molares de entrada e saída do reator com vapor de água e uma temperatura de 750 °C.....	101
Tabela D.2: Caudais molares de entrada e saída obtidos por <i>Pinto et al.</i> com vapor de água combinado com oxigénio e uma temperatura de 750 °C.	106

Índice de Figuras

Figura 1.1: Geração de eletricidade a partir de biocombustíveis e resíduos por fonte, 1990-2018 ^[3]	2
Figura 2.1: Representação do ciclo da biomassa ^[7]	6
Figura 2.2: Esquema representativo dos principais componentes da biomassa vegetal ^[5]	8
Figura 2.3: Teores de CO (a), CO ₂ (b) e H ₂ (c) para diferentes temperaturas e pré-tratamentos ^[14]	14
Figura 2.4: Teores de CH ₄ (a) e C _n H _m (b) para diferentes temperaturas e pré-tratamentos ^[14]	15
Figura 2.5: Efeito de diferentes pré-tratamentos a diferentes temperaturas no teor de alcatrão (<i>tar</i>) e valor do poder calorífico (<i>HHV</i>) do gás produzido ^[14]	16
Figura 3.1: Diagrama ternário de carbono, hidrogénio e oxigénio ^[5]	21
Figura 3.2: Ilustração das etapas de um processo de gasificação ^[5]	23
Figura 3.3: Classificação de gasificadores ^[5]	28
Figura 3.4: Gama de aplicações dos diversos tipos de gasificadores ^[5]	28
Figura 3.5: Esquema representativo de um gasificador em contracorrente ^[5]	30
Figura 3.6: Esquema representativo de um gasificador de corrente descendente ^[5]	31
Figura 3.7: Esquema de operação de um gasificador em co-corrente e variação da temperatura ao longo da altura do reator ^[5]	31
Figura 3.8: Esquema representativo de um gasificador de correntes cruzadas ^[5]	32
Figura 3.9: Perda de pressão em função da velocidade superficial ^[22]	33
Figura 3.10: Esquema representativo de um gasificador de leito fluidizado borbulhante ^[5]	35
Figura 3.11: Esquema representativo de um gasificador de leito fluidizado circulante ^[5]	36
Figura 3.12: Esquema representativo de um gasificador de fluxo arrastado ^[5]	38
Figura 4.1: Esquema representativo de um ciclone padrão A de alta eficiência ^[30]	53
Figura 4.2: Esquema representativo da instalação. 1- garrafa com oxigénio; 2- permutador de calor; 3, 5 e 6 – válvulas; 4- alimentador helicoidal da biomassa; 7- forno vertical; 8- gasificador; 9- ciclone; 10- linha de oxigénio; 11- linha de vapor.	55

Figura 5.1: Representação gráfica do teor de H ₂ , em base seca, presente no gás, em função da temperatura de gasificação e do tipo de agente gasificante.	58
Figura 5.2: Representação gráfica do teor de CO, em base seca, presente no gás, em função da temperatura de gasificação e do tipo de agente gasificante.	59
Figura 5.3: Representação gráfica do teor de CO ₂ , em base seca, presente no gás, em função da temperatura de gasificação e do tipo de agente gasificante.	59
Figura 5.4: Representação gráfica do teor de CH ₄ , em base seca, presente no gás, em função da temperatura de gasificação e do tipo de agente gasificante.	61

1. Introdução

1.1. Enquadramento

No âmbito da unidade curricular Dissertação/Estágio, pretendeu-se realizar o dimensionamento de um reator de gasificação para o aproveitamento energético da biomassa lenhocelulósica.

Os combustíveis fósseis representam, desde a revolução industrial, um papel fundamental no desenvolvimento tecnológico, social e económico. Atualmente, estes recursos mantêm a sua posição dominante, sendo que são as fontes mais utilizadas para satisfazer a procura energética a nível mundial. Contudo, têm vários fatores negativos associados como o facto de se encontrarem na natureza em quantidades limitadas, de estarem distribuídos pelo mundo de forma não uniforme (dependências a nível energético em vários países) e de contribuírem para o aumento do efeito estufa. Como consequência, estes fatores desencadearam a procura por fontes de energia renovável, que têm como principais vantagens a emissão reduzida de gases de efeito estufa e o facto de serem fontes inesgotáveis de energia obtidas na natureza ^[1].

Por outro lado, a economia circular é um fator importante na medida que esta “é entendida como uma economia que promove ativamente o uso eficiente e a produtividade dos recursos por ela dinamizados, através de produtos, processos e modelos de negócio assentes na desmaterialização, reutilização, reciclagem e recuperação dos materiais. Desta forma, procura-se extrair valor económico e utilidade dos materiais, equipamentos e bens pelo maior tempo possível, em ciclos energizados por fontes renováveis” ^[2].

A nível mundial, pela Figura 1.1 é possível verificar a aposta de biocombustíveis, bem como resíduos para a geração de eletricidade, observando-se um crescimento entre os anos 1990 e 2018.

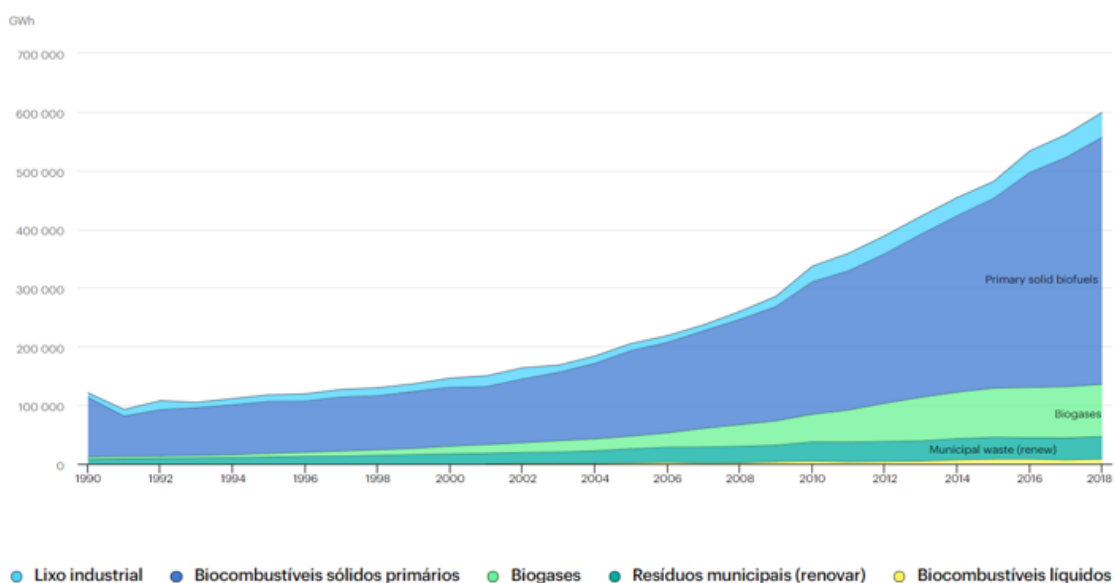


Figura 1.1: Geração de eletricidade a partir de biocombustíveis e resíduos por fonte, 1990-2018

[3].

Como referido anteriormente, a gasificação é a tecnologia que será abordada no presente projeto, sendo que segundo a *International Energy Agency Bioenergy*, esta é um processo de conversão térmica flexível com ampla aplicação em setores como geração de calor e energia, produção de combustível para transporte e ainda produção de produtos químicos. A mesma entidade apresenta como vantagens a combinação de flexibilidade de combustível e flexibilidade de produto, alta conversão do combustível, tecnologias adequadas para uma variedade de escalas, entre outras. Todos estes aspetos permitem verificar que a gasificação necessita de menores quantidades de matéria-prima, bem como menos limitações técnicas do que outras tecnologias avançadas produção de biocombustíveis [4].

O interesse de pesquisas e políticas na utilização eficiente de recursos tem vindo a crescer, sendo visível o aparecimento de oportunidades para a conversão de biomassa e resíduos de baixo valor para produtos de maior valor agregado [4].

1.2. Temas e objetivos do projeto

O tema deste projeto centra-se no aproveitamento energético de uma biomassa lenhocelulósica num reator de gasificação.

Os principais objetivos são a escolha da biomassa e o dimensionamento de um reator de gasificação que utiliza como combustível essa biomassa lenhocelulósica. Deste modo, pretende-se avaliar como as condições de operação do reator influenciam o rendimento energético do processo de gasificação.

1.3. Organização do relatório

No intuito de descrever as fases do projeto e, como abordagem preliminar, estruturou-se o presente relatório em 6 capítulos.

Neste primeiro capítulo é apresentado o enquadramento, de maneira a perceber como se encontra o tema face à atualidade. Também são apresentados o tema e objetivos e a organização do relatório.

Relativamente ao segundo capítulo são apresentados os fundamentos teóricos referentes à biomassa, no qual é feita a apresentação teórica dos temas como definição de biomassa, tipos de biomassa, composição da biomassa, vantagens e desvantagens do uso da biomassa como fonte de energia, os processos termoquímicos de conversão da biomassa, pré-tratamento da biomassa e ainda a biomassa em estudo – eucalipto.

O terceiro capítulo diz respeito à tecnologia utilizada no projeto, sendo esta a gasificação, no qual se apresenta vários agentes de gasificação, as etapas do processo de gasificação, o efeito da temperatura de operação do leito, os tipos de reatores de gasificação existentes e modelo de equilíbrio utilizado no presente trabalho.

No quarto capítulo encontra-se o dimensionamento do reator de gasificação de leito fluidizado borbulhante. Determinaram-se as condições de operação através de balanços de massa e energia, fez-se o dimensionamento do distribuidor e do ciclone e, por fim, é apresentado o esquema da instalação.

Relativamente ao quinto capítulo são apresentados os resultados obtidos e fez-se a comparação com valores retirados da bibliografia.

Por último, no último capítulo apresentam-se as conclusões do trabalho realizado e propostas de trabalhos futuros.

Aproveitamento energético da biomassa lenhocelulósica num reator de gasificação

Mestrado em Engenharia Química

Ano Letivo 2020/2021

2. Biomassa

As diferentes características que uma determinada biomassa apresenta, influenciam o seu desempenho num processo de conversão como combustão, pirólise, torrefação e gasificação. Assim, a compreensão adequada das propriedades físicas e químicas da matéria-prima é um fator essencial, sendo que no presente capítulo serão abordadas essas condicionantes ^[5].

2.1. Definição de biomassa

Na União Europeia a biomassa é definida como “fração biodegradável de produtos e resíduos provenientes da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), da silvicultura e das indústrias conexas, bem como a fração biodegradável de resíduos industriais e urbanos” ^[6].

A biomassa como fonte de energia renovável, tem a vantagem de ser constantemente formada pela interação de CO₂, ar, água, solo e luz solar com plantas e animais. A biomassa provém de origem vegetal (espécies de plantas) ou de origem animal (fontes de resíduos animais ou carcaças), ou de uma junção destas. Assim, as fontes de biomassa são as seguintes ^[5]:

- Agrícola, como é exemplo grãos alimentícios, bagaço (cana-de-açúcar moída), caules de milho, palha, cascas de sementes, cascas de nozes e excrementos de animais (gado, aves e porcos);
- Florestal, como por exemplo, árvores, resíduos de madeira, madeira ou casca de árvores e serragem;
- Municipal – lodo dos esgotos, combustíveis derivados de resíduos, resíduos alimentares, resíduos de papel e resíduos provenientes do trabalho de jardinagem;
- Culturas energéticas, como choupos, salgueiros, *switchgrass*, *alfafa*, *prairie bluestem*, milho e soja, *canola* e outros óleos vegetais;
- Biológico, como são exemplo os resíduos animais, espécies aquáticas e resíduos biológicos.

A renovação da biomassa ocorre através do ciclo de carbono apresentado na Figura 2.1, sendo que a queima da biomassa liberta dióxido de carbono (CO_2) para a atmosfera. As plantas transformam esse CO_2 em hidratos de carbono, através do processo de fotossíntese, resultando na libertação de oxigénio. Assim, este processo ocorre continuamente, praticamente, sem libertação de CO_2 mantendo o ciclo quase fechado.

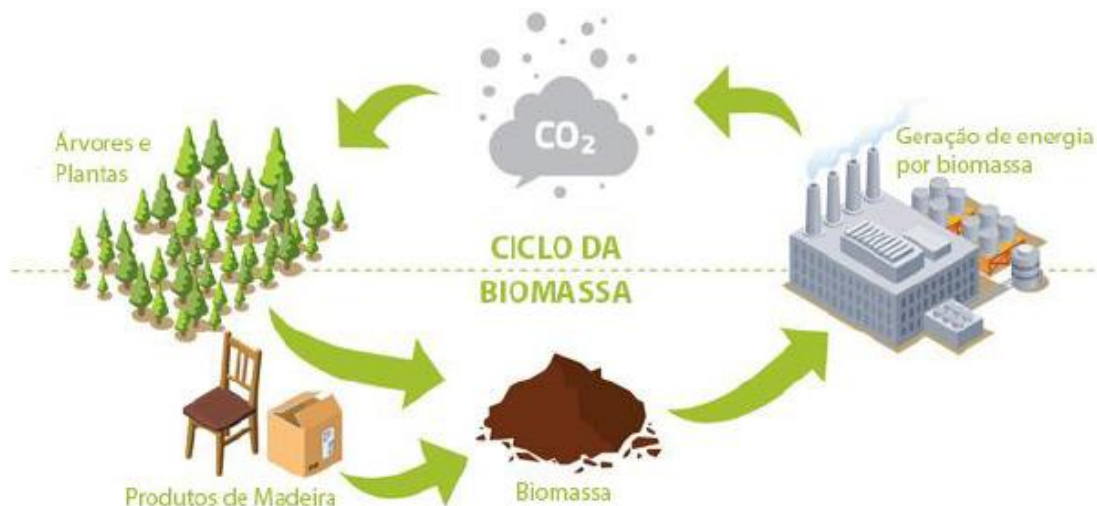


Figura 2.1: Representação do ciclo da biomassa ^[7].

O aproveitamento da biomassa ocorre por processos termoquímicos e processos biológicos.

2.2. Tipos de biomassa

Como referido no subcapítulo 2.1, a biomassa provém de várias fontes, sendo que o comitê europeu de normalização publicou a norma EN 14961 para a classificação da biomassa. Assim, tendo em conta a origem da biomassa, classificou a mesma em quatro grandes categorias, sendo estas biomassa lenhocelulósica, biomassa herbácea, biomassa proveniente de frutas e, por fim, combinações de biomassa e misturas ^[5].

A biomassa lenhocelulósica é a biomassa de árvores e arbustos, mas é de notar que nesta categoria não se inclui os frutos ou sementes que podem carregar. Biomassa herbácea são todas as plantas com caule não lenhoso que morrem no final da estação de crescimento, sendo que esta categoria compreende os grãos e cereais nelas presente. A

biomassa proveniente de frutas é classificada numa categoria diferente, contudo as frutas fazem parte das plantas lenhocelulósica ^[5].

Por outro lado, a biomassa pode ser dividida em dois grandes grupos, sendo estes biomassa virgem e biomassa residual. Na Tabela 2.1 encontra-se as variedades de biomassa dos dois grupos mencionados ^[5].

Tabela 2.1: Representação dos dois grupos principais da biomassa e respetiva subclassificação

^[5].

Biomassa Virgem	Biomassa terrestre	Biomassa florestal
		Gramíneas
		Culturas energéticas
		Colheitas cultivadas
	Biomassa aquática	Algas
		Plantas aquáticas
Biomassa residual	Resíduos municipais	Resíduos sólidos municipais
		Biossólidos, esgoto
		Gás de aterro sanitário
	Resíduos sólidos agrícolas	Pecuária e excrementos
		Resíduos de colheitas agrícolas
	Resíduos florestais	Casca, folhas, resíduos do chão
	Resíduos industriais	Madeira de demolições, serragem
		Resíduos de óleos/gordura

2.3. Biomassa lenhocelulósica e sua composição

As propriedades de uma determinada biomassa são um dos fatores mais importantes e têm influência na escolha da tecnologia de conversão, uma vez que é necessário avaliar as dificuldades que podem surgir durante a conversão energética [8].

A biomassa é constituída por materiais orgânicos como carboidratos, gorduras e proteínas, bem como por pequenas quantidades de minerais como sódio, fósforo, cálcio e ferro. Deste modo, na Figura 2.2 encontra-se representados os principais componentes da biomassa vegetal, sendo estes extrativos, componentes da parede celular e cinzas [5].

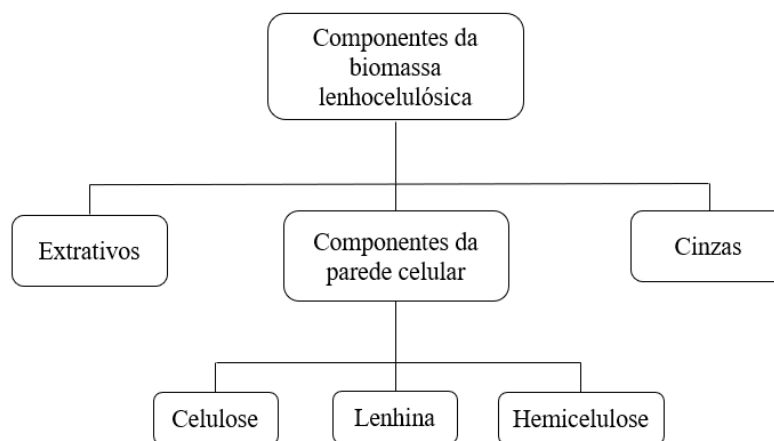


Figura 2.2: Esquema representativo dos principais componentes da biomassa vegetal [5].

Entende-se por extrativos todas as substâncias que se encontram no tecido vegetal ou animal, sendo que estas podem ser separadas por tratamentos com solventes ou recuperadas por evaporação da solução [5].

Relativamente aos componentes da parede celular, esta é constituída essencialmente por carboidratos (fibras de celulose e hemicelulose) e lenhina que variam de acordo com o tipo de planta [5]. A celulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ é um polissacarídeo linear composto por um só monómero de glicose e devido às suas ligações apresenta uma estrutura estável, sendo dificilmente quebrada através de hidrólise [8]. A celulose é constituída por frações diferentes, sendo estas alfa, beta e gama celulose. A alfa-celulose indica o conteúdo de celulose não degradado e de maior peso molecular na amostra, a beta-celulose é a percentagem de celulose que é degradada e a gama-celulose consiste maioritariamente

em hemicelulose, sendo que este último é um heteropolissacarídeo amorfo ^[9]. A lenhina é um composto aromático constituído por unidades de fenilpropano que aumenta a resistência da planta, conferindo-lhe características que dificultam a sua degradação ^[8]. É de referir que a função dos constituintes mencionados é conferir rigidez, resistência e impermeabilidade à biomassa ^[8].

Por fim, as cinzas dizem respeito ao componente inorgânico da biomassa ^[5].

Na Tabela 2.2 encontra-se representada a composição em celulose, hemicelulose e lenhina de vários tipos de biomassa lenhocelulósica.

Tabela 2.2: Composição de biomassa lenhocelulósica ^[5].

Planta	Celulose (%)	Hemicelulose (%)	Lenhina (%)
Plantas decíduas	40 - 44	15 - 35	18 - 25
Plantas coníferas	40 - 44	20 - 32	25 - 35
Salgueiro	50	19	25
<i>Larch</i>	26	27	35

A composição da biomassa também pode ser dada através da análise última e análise próxima. Na análise última considera-se os elementos básicos presentes no combustível como carbono, azoto, hidrogénio, oxigénio e enxofre, não contabilizando a humidade presente nele e os constituintes inorgânicos (cinzas). A análise próxima fornece a composição da biomassa em termos de humidade, matéria volátil, cinzas e carbono fixo ^[5].

2.4. Vantagens e desvantagens da biomassa como fonte de energia

A produção de energia através de biomassa apresenta algumas vantagens em comparação com os combustíveis fósseis, pois esta é uma fonte de energia limpa e renovável, é uma menor causadora de corrosão nos equipamentos e os gases resultantes da queima não interferem no efeito de estufa. A exploração local das energias renováveis contribui para uma maior independência, uma vez que há uma redução da utilização de petróleo e gás natural ^[10].

Em contrapartida, algumas propriedades da biomassa são inoportunas, uma vez que o processo de produção de energia torna-se mais complicado, nomeadamente pelo seu elevado teor de oxigénio, a sua natureza hidrofílica, o elevado teor de humidade, libertação de fumos (gases e cinzas volantes) durante a combustão, e também por possuir uma estrutura tenaz e fibrosa e uma composição heterogénea. A utilização de biomassa também apresenta uma desvantagem no que diz respeito à limitação do terreno, água e competição com a produção de alimentos ^[11]. Como exemplo, tem-se o milho que é utilizado para alimentação animal, mas que tem vindo também a ser explorado para a produção de bioetanol.

2.5. Processos termoquímicos da biomassa

Os processos termoquímicos da biomassa são a combustão, torrefação, pirólise e a gasificação.

A combustão é um processo químico, onde o material reage rapidamente com o oxigénio do ar. Do processo de combustão da biomassa resultam três produtos principais sendo estes cinzas, resíduos provenientes da combustão e gases. Se a reação for incompleta dá origem a monóxido de carbono, carbono, hidrocarbonetos, compostos de alcatrão e partículas que não foram queimadas. Por outro lado, caso seja completa formam-se óxidos de azoto e monóxido de carbono residual ^[8].

A torrefação é definida como “um processo termoquímico num ambiente inerte ou limitado de oxigénio onde a biomassa é lentamente aquecida até uma faixa de temperatura especificada e retida por um tempo estipulado de modo que resulte a degradação quase completa do seu conteúdo de hemicelulose, maximizando o rendimento mássico e de energia do produto sólido” ^[5].

Nos processos de pirólise e gasificação, a biomassa é submetida a temperaturas elevadas, onde ocorrem transformações à medida que a temperatura vai aumentando ^[12].

A pirólise ocorre em atmosfera isenta de oxigénio e a altas temperaturas, como referido. Deste processo é possível obter três produtos: bio-óleo (líquido), carbonizado (sólido), e os gases da pirólise (mistura de CO, CO₂, H₂, CH₄ e outros), independentemente da biomassa utilizada. A temperatura é definida em função dos produtos desejados.

Assim, a pirólise lenta, ocorre por volta dos 350 °C e favorece a produção de carbonizado, enquanto a pirólise rápida ocorre a cerca de 500 °C, favorecendo a produção de bio-óleo [12].

A gasificação é um processo que ocorre a temperaturas mais altas do que a pirólise, normalmente temperaturas acima de 700 °C. À medida que o combustível vai aquecendo, ocorrem etapas de secagem com libertação de vapor de água, volatização e gasificação propriamente dita. Os componentes do combustível reagem entre si até a formação dos produtos finais gasosos, sendo estes: hidrogénio (H₂), sulfeto de hidrogénio (H₂S), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e metano (CH₄), bem como o produto líquido composto por alcatrão, resíduos sólidos carbonizados e cinzas. “A proporção entre os produtos varia em função das condições de operação do processo, como temperatura e pressão, composição dos gases injetados (ou vapor), tempo de residência e arranjo do processo” [12].

No presente relatório irá estudar-se o processo de gasificação, sendo que, posteriormente, irá abordar-se o tema mais pormenorizadamente (capítulo 3).

2.6. Pré-tratamento da biomassa

Neste subcapítulo serão abordadas algumas técnicas de preparação da biomassa para esta ser utilizada num processo de conversão termoquímico, bem como pré-tratamentos para melhorar o processo de gasificação, em específico.

2.6.1. Separação de materiais estranhos na biomassa

A matéria-prima recolhida não pode ser alimentada diretamente no gasificador, uma vez que uma das razões é a existência de materiais estranhos misturados com a biomassa, sendo os mais comuns pedras, metais ferrosos (por exemplo, o ferro) e metais não ferrosos por exemplo, o alumínio. Assim, os equipamentos utilizados para remover estes materiais da biomassa são os separadores de pedras e vidros, os de metais não ferrosos e os de metais magnéticos [5].

Os separadores de pedras e vidro utilizam simultaneamente a vibração e uma corrente de ar adequada [5].

Relativamente aos separadores de materiais não ferrosos, estes apresentam um rotor com blocos magnéticos, sendo que dependendo da aplicação podem ser feitos de cerâmica de ferrite ou de um íman de terras raras. Os rotores giram a velocidades elevadas (superior a 3000 rpm) produzindo uma “corrente parasita” que consoante a massa volúmica e a resistividade dos diferentes materiais, reage de forma diferente, criando uma força de repulsão nas partículas carregadas ^[5].

A utilização de ímanes poderosos para separar o ferro e outros materiais magnéticos da alimentação (corrente da biomassa) é um procedimento padrão em muitas instalações industriais. Normalmente, os ímanes encontram-se em vários lugares ao longo da corrente de alimentação para atrair materiais magnéticos, que depois são descarregados ^[5].

2.6.2. Redução do tamanho da biomassa

A biomassa que será alimentada provem de vários sítios, pelo que a existência de sólidos com dimensões elevadas ou lixo é bastante comum. Assim, para além de ser necessário remover os materiais estranhos, também deve ser controlado o tamanho da biomassa. Os equipamentos mais usados para reduzir o tamanho da biomassa são: cortadores, trituradores, moinhos e pulverizadores ^[5].

Relativamente aos equipamentos do tipo cortador existe o cortador com várias lâminas e o cortador em espiral com um cortador helicoidal montado num eixo (conforme a biomassa é alimentada, o cortador puxa e corta em pedaços). É de referir que o consumo de energia de um cortador é relativamente baixo ^[5].

Os trituradores são utilizados para cortar a biomassa em pedaços pequenos, sendo que os mais comuns são os trituradores de disco e os de tambor rotativo. Nos trituradores de disco as lâminas encontram-se no disco e a biomassa é alimentada pela lateral. Nos trituradores de tambor rotativo as lâminas são colocadas nas ranhuras e à medida que o tambor roda, a biomassa é alimentada numa extremidade ^[5].

Caso sejam necessários tamanhos de partícula mais pequenos utilizam-se moinhos, sendo que os moinhos de martelo podem ser utilizados para este propósito. Neste equipamento a biomassa é atirada para a parede do moinho e esmagada pelos martelos ^[5].

2.6.3. Secagem da biomassa

A biomassa quando é colhida pode conter 40 % a 60 % de humidade superficial, sendo necessário secá-la, uma vez que num processo de gasificação a biomassa deve conter um teor de humidade inferior a 10 %. Após a secagem, a biomassa ainda pode absorver humidade da atmosfera, sendo que deixa de o fazer após o processo de torrefação ^[5].

A necessidade de armazenar a biomassa ao ar livre é bastante frequente, uma vez que a mesma apresenta baixa densidade e necessita de espaço de armazenamento elevados, apesar da biomassa poder absorver a humidade da chuva e neve. Por outro lado, colocar a biomassa armazenada ao ar livre pode ter um efeito positivo. Exemplo disto é a palha que muitas vezes é colocada no campo durante alguns dias ou semanas de maneira a perder a humidade antes de ser colocada em fardos ^[5]. Com isto, conclui-se que a meteorologia irá indicar se é uma boa opção colocar a biomassa ao ar livre para perder humidade ou optar por outras técnicas de secagem.

2.6.4. Torrefação

A biomassa apresenta algumas características como alto teor de humidade, elevada razão O/C, baixa densidade aparente e natureza heterogénea que dificultam o processo de gasificação. Por outro lado, a formação de alcatrão durante o processo de gasificação é maior na biomassa bruta. Assim, o pré-tratamento por torrefação poderá remover algumas destas condicionantes, permitindo que a biomassa seja mais adequada para a gasificação.

Raut et al. (2016) utilizaram madeira de choupo concluíram que a torrefação diminuiu a formação de alcatrão em 79 % e aumentou a qualidade do gás. Relativamente à análise próxima, os mesmos autores verificaram a diminuição da humidade de 4,64 % (biomassa bruta) para 2,49 % (biomassa torrificada a 250 °C durante 1 hora); na análise última, constataram um aumento do teor de carbono e, conseqüentemente aumento do poder calorífico ^[13].

Pinto et al. (2017) que utilizam eucalipto como biomassa também concluíram que o pré-tratamento por torrefação permite melhorar a qualidade energética do gás produzido. Por outro lado, fazem referência ao pré-tratamento de peletização que também melhora o processo, principalmente quando a mesma é feita com biomassa torrificada ^[14].

Na Figura 2.3 é possível verificar os teores de CO, CO₂ e H₂ no gás produzido em base seca, obtidos a diferentes temperaturas com biomassa bruta, pré-tratamentos por torrefação e peletização e a combinação dos mesmos.

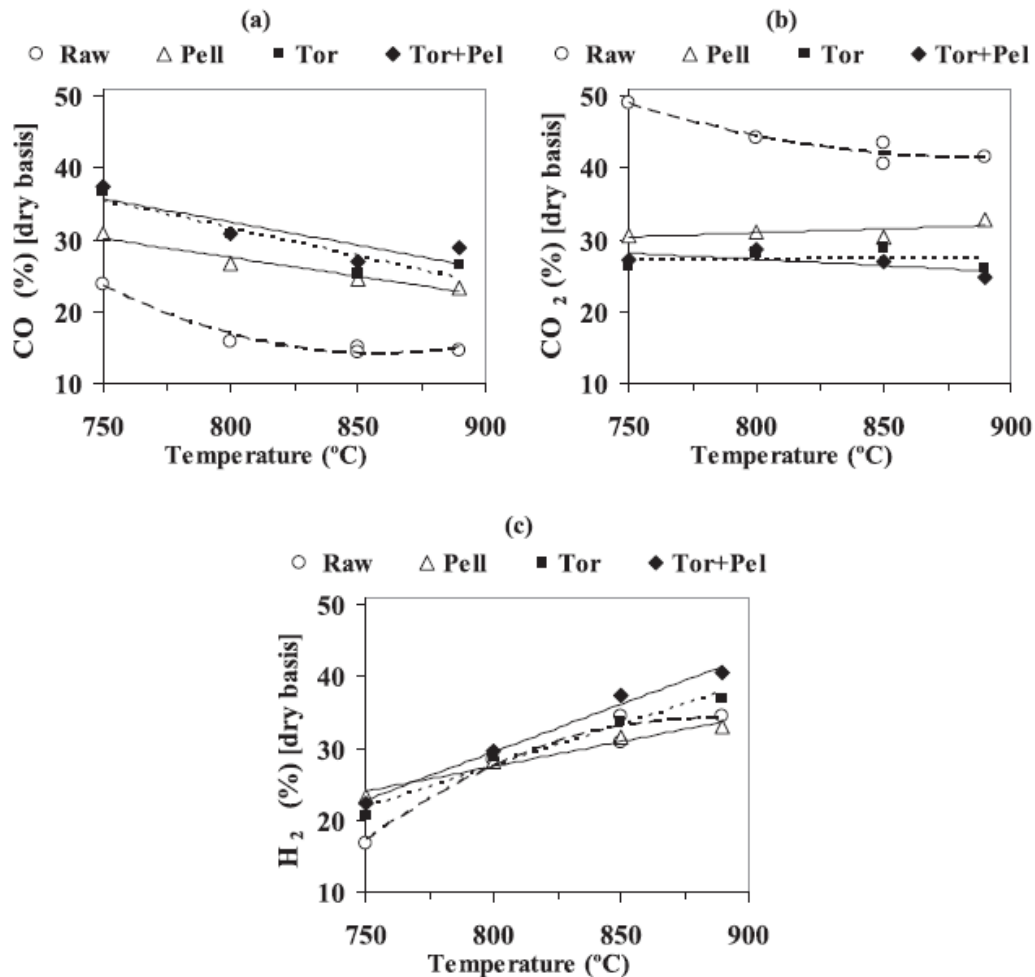


Figura 2.3: Teores de CO (a), CO₂ (b) e H₂ (c) para diferentes temperaturas e pré-tratamentos

[14].

Pela análise da Figura 2.3 (a), os autores concluíram que o teor de CO diminuiu à medida que a temperatura de gasificação aumentou. Para uma determinada temperatura verifica-se que para a combinação dos pré-tratamentos torrefação e peletização atingiu-se o maior valor de teor de CO, sendo que a diferença é mínima para a biomassa apenas com pré-tratamento por torrefação. A utilização de biomassa na forma de péletes permitiu que o teor de CO na composição do gás produzido aumentasse cerca de 60 % comparado com a gasificação de biomassa bruta. Por outro lado, a biomassa na forma de péletes

apresenta um teor de CO no gás produzido 16 % menor que o obtido para a biomassa torrificada ^[14].

Também é possível verificar nos gráficos (b) e (c) da Figura 2.3 que o teor de CO₂ aumenta com o aumento da temperatura apenas para o pré-tratamento *Pell* e que em todos os pré-tratamentos o teor de H₂ aumentou com o aumento da temperatura. Assim, concluiu-se que a reação de deslocamento gás-água foi favorecida, permitindo a conversão de CO em CO₂ e H₂. Por outro lado, o teor de CO₂ no gás produzido diminuiu com os pré-tratamentos para uma temperatura constante ^[14]. É de referir que as reações mencionadas encontram-se apresentadas no capítulo 3, secção 3.3.

Na Figura 2.4 (a) e (b) encontra-se a variação dos teores de CH₄ e hidrocarbonetos (C_nH_m) no gás produzido, respetivamente, obtidos a diferentes temperaturas e com diferentes pré-tratamentos.

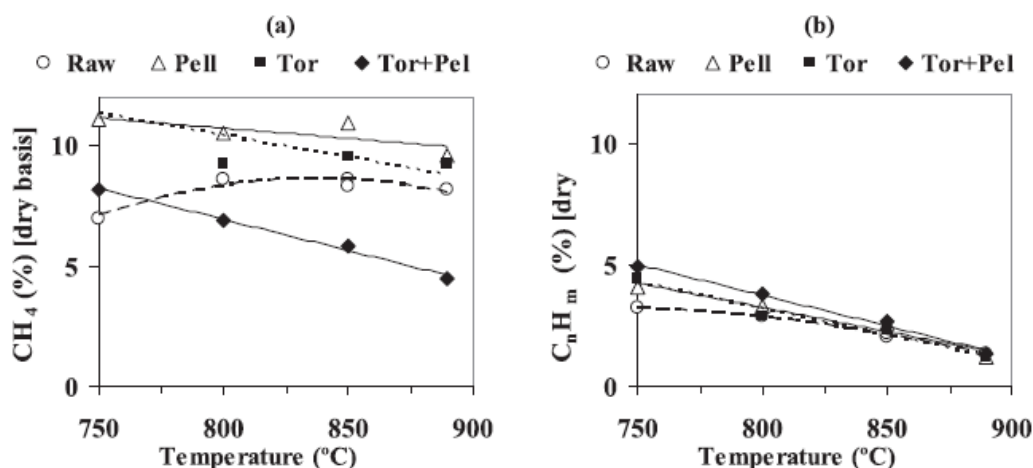


Figura 2.4: Teores de CH₄ (a) e C_nH_m (b) para diferentes temperaturas e pré-tratamentos ^[14].

Analisando a Figura 2.4, os autores verificaram que a biomassa com pré-tratamento de peletização levou a obtenção de um gás com maior teor em metano, CH₄, (11,1% e 9,6%, respetivamente a 750 °C e 890 °C) e a biomassa bruta conduziu aos menores teores de hidrocarbonetos (C_nH_m) (3,2% e 1,3%, respetivamente a 750 °C e 890 °C). É de referir que para todos os pré-tratamentos utilizados houve um decréscimo do teor de CH₄ com o aumento da temperatura de gasificação, ou seja, as reações de gasificação e conversão de

hidrocarbonetos foram favorecidas. Com biomassa bruta verificou-se o aumento da % de CH_4 com o aumento da temperatura ^[14].

Na Figura 2.5 (a) e (b) verifica-se o efeito do pré-tratamento da biomassa no teor de alcatrão e no valor do poder calorífico no gás produzido obtido com diferentes temperaturas de gasificação.

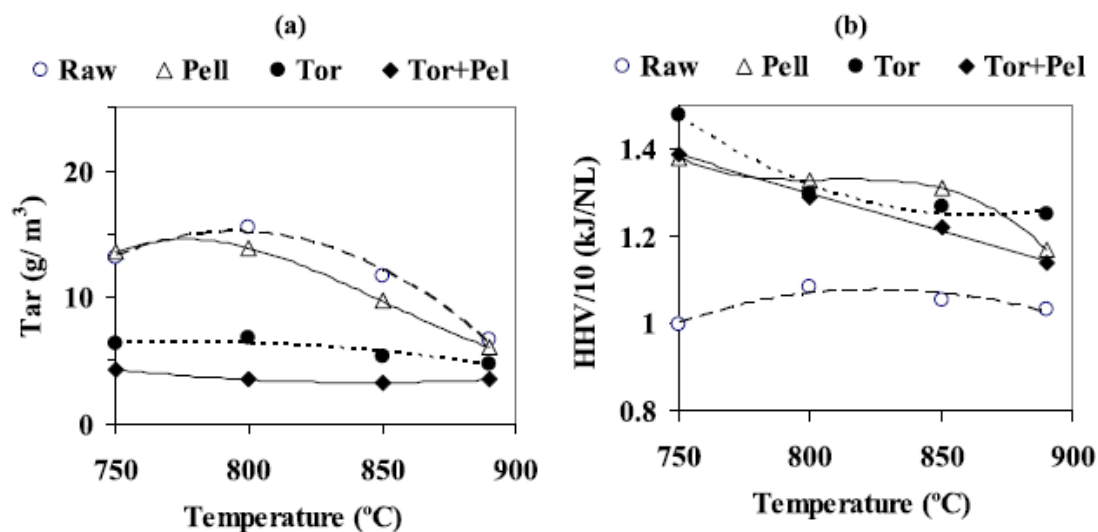


Figura 2.5: Efeito de diferentes pré-tratamentos a diferentes temperaturas no teor de alcatrão (*tar*) e valor do poder calorífico (*HHV*) do gás produzido ^[14].

A utilização de péletes de biomassa torreficada permitiu a obtenção de menor teor de alcatrão, enquanto que para a biomassa bruta verificou-se o maior teor de alcatrão. O pré-tratamento peletização diminuiu, em média, o teor de alcatrão em 12 % comparado com a biomassa bruta ^[14].

Na Figura 2.5 (b) verifica-se que os pré-tratamentos permitiram o aumento do poder calorífico do gás produzido, sendo que os valores mais elevados foram obtidos a 750 °C. Também é possível concluir que, em geral, o poder calorífico diminui com o aumento da temperatura de gasificação, uma vez que os teores de hidrocarbonetos são menores. O valor mais elevado de poder calorífico verificado foi com biomassa que sofreu pré-tratamento de torrefação, apresentando um valor de 1,48 kJ/dm³ (condições PTN) a 750 °C, seguida de biomassa em forma de péletes e péletes torreficados ^[14].

2.6.5. Digestão anaeróbia

Como referido anteriormente, a biomassa lenhocelulósica é composta por três componentes principais como hemicelulose, celulose e lenhina. No processo de gasificação, a biomassa pode ser convertida em H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , hidrocarbonetos e água em diferentes proporções. Normalmente, durante a gasificação, a lenhina produz quatro vezes mais hidrogénio do que a celulose e, aproximadamente, três vezes mais do que as hemiceluloses. Por outro lado, também apresenta um poder calorífico mais elevado que os outros dois componentes. Assim, um pré-tratamento que aumente o teor de lenhina, irá melhorar o processo de gasificação ^[15].

O conteúdo de celulose e hemicelulose de uma biomassa pode ser reduzido através da digestão anaeróbia, uma vez que é um processo biológico que modifica os componentes da biomassa, sendo que no final do processo a biomassa apresenta um maior teor de lenhina. Neste processo a biomassa é convertida em biogás na ausência de oxigénio ^[15].

Chen et al. (2019) estudaram a gasificação num reator de leito fixo em co-corrente (*downdraft*) de palha de milho pré-tratada pelo processo de digestão anaeróbia, considerando como condições operatórias diferentes tempos de retenção (7 d, 14 d, 21 d e 28 d) e temperaturas de 600 °C a 800 °C ^[15].

Face à análise última e próxima, concluíram que os teores de hidrogénio e oxigénio da palha de milho pré-tratada diminuíram, uma vez que a biomassa foi parcialmente degradada durante o processo de digestão anaeróbia. Assim, o oxigénio diminuiu de 41,19 % (palha de milho) para 38,68 % (palha de milho pré-tratada com tempo de retenção 28 d). A razão molar H/C também sofreu um decréscimo, devido ao aumento dos grupos aromáticos e diminuição dos grupos funcionais alifáticos. Os dois aspetos referidos contribuem para o aumento do poder calorífico da biomassa e, conseqüentemente melhoraram a gasificação da mesma. A degradação da hemicelulose e da celulose por digestão anaeróbia foi relativamente fácil, sendo que em resultado disso o teor de lenhina aumentou durante o processo. Os mesmos autores analisaram a composição elementar dos componentes da biomassa, concluindo que a lenhina apresenta maior teor de carbono do que a hemicelulose e celulose e, assim sendo, o poder calorífico da lenhina também será superior. Por fim, também verificaram que o teor de alcatrão nos gases produzidos a

partir de palha de milho pré-tratada diminuiu com o aumento do tempo de retenção na digestão anaeróbia e temperatura de gasificação ^[15].

2.7. Biomassa em estudo: eucalipto

No presente projeto, a biomassa em estudo é o eucalipto, sendo que está integrada na categoria de biomassa florestal.

O eucalipto é uma das espécies mais plantadas em todo o mundo, sendo que teve origem na Austrália. Apresenta características benéficas como a adaptação a várias condições de clima e solo (secas, fogos, resistência a insetos, tolerância à acidez e baixa fertilidade do solo), bem como uma grande diversidade de aplicação. O crescimento rápido deste tipo de árvores tem como vantagem o desenvolvimento da atividade económica florestal que alimenta as demais indústrias ^[16].

Segundo o Instituto de Conservação da Natureza e das Florestas (ICNF), em Portugal o eucalipto é a espécie florestal que ocupa maior área, correspondente a 844 mil hectares (26 % da área florestal do país), pelo que justifica a escolha desta biomassa para o presente trabalho (elevada disponibilidade) ^[17].

A nível nacional, o eucalipto é utilizado maioritariamente como matéria-prima de pasta de papel. Na Europa, Portugal apresenta um lugar de destaque na produção de pasta de papel e setores associados: 3º maior produtor de pasta, 11º na produção de papel e cartão e 2º maior produtor europeu de papel e cartão não revestido (UWF). Contudo gera alguns resíduos e a possibilidade de os utilizar para a produção de energia é fundamental para um desenvolvimento sustentável. Como exemplo tem-se a *The Navigator Company* que “gera, todos os anos entre 4% e 5% de toda a eletricidade produzida em Portugal, e mais de metade do total da energia verde nacional produzida com recurso a este combustível ecológico e não fóssil” ^[16].

No que diz respeito à caracterização da biomassa eucalipto, na Tabela 2.3 mostra-se a análise última e próxima da mesma tendo por base dois autores ^{[18][14]}.

Tabela 2.3: Análise última e próxima da biomassa eucalipto.

Análise	<i>Sales et al.</i> ^[18]	<i>Pinto et al.</i> ^[14]
Última (base seca e isenta de cinzas)	Valor (%)	Valor (%)
Carbono (C)	49,00	49,90
Azoto (N)	0,20	0,20
Hidrogénio (H)	6,30	5,80
Enxofre (S)	0,10	0,03
Oxigénio (O)	44,40	44,07
Próxima (base total)	Valor (%)	Valor (%)
Cinzas	0,79	1,5
Humidade	11,17	14,1
Matéria volátil	72,86	68,2
Carbono fixo	15,18	16,2

Dos dois autores apresentados na Tabela 2.3, para o presente trabalho considerou-se os valores experimentais obtidos por *Pinto et al.*

Aproveitamento energético da biomassa lenhocelulósica num reator de gasificação

Mestrado em Engenharia Química

Ano Letivo 2020/2021

3. Gasificação

A gasificação é um processo termoquímico que permite a conversão de matérias sólidas ou líquidas ricas em carbono, num combustível gasoso, com potencial energético elevado, designado por gás de produção. Assim, como produtos finais do processo de gasificação tem-se os compostos CO, CO₂, H₂, CH₄, H₂S que dizem respeito à fase gasosa, a parte líquida composta por alcatrão e, por fim a fase sólida constituída por resíduos sólidos e cinzas ^{[5][12]}.

3.1. Agentes de gasificação

É de referir que para este processo termoquímico é necessário um agente de gasificação como oxigénio, ar, vapor de água ou dióxido de carbono. Estes reagem com o carbonizado e hidrocarbonetos pesados, convertendo-os em gases de baixo peso molecular como o CO e o H₂ ^[5].

O poder calorífico e a composição do gás produzido num gasificador são função do tipo e quantidade do agente de gasificação ^[5]. Assim na Figura 3.1 encontra-se um diagrama ternário de carbono, hidrogénio e oxigénio que permite visualizar os diferentes caminhos de conversão.

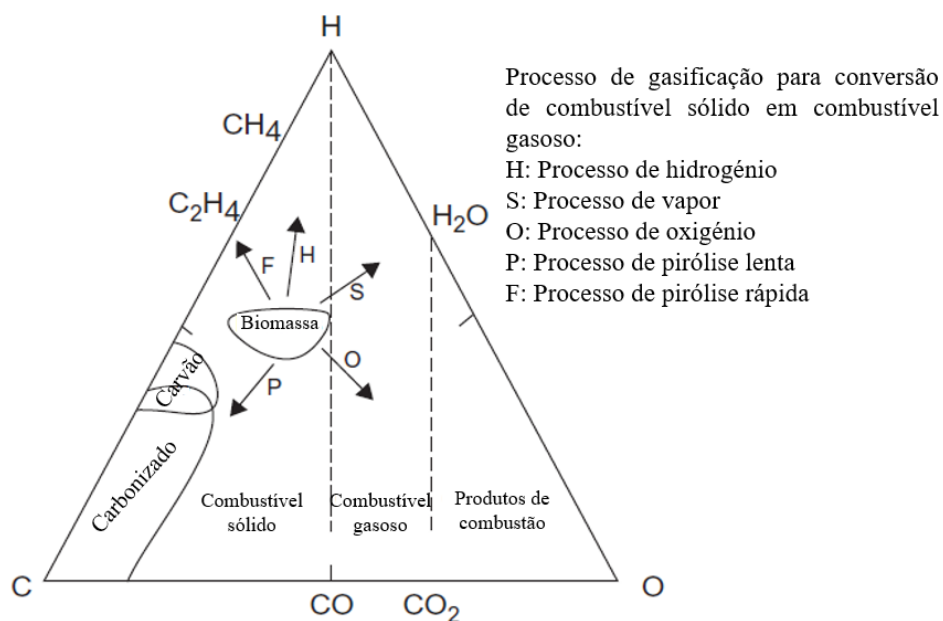


Figura 3.1: Diagrama ternário de carbono, hidrogénio e oxigénio ^[5].

O oxigénio é o agente de gasificação mais conhecido, sendo principalmente utilizado para combustão ou gasificação parcial num gasificador. Se a quantidade de O_2 fornecida ao reator de gasificação for baixa há a formação de CO, por outro lado, se este apresentar um teor mais elevado, favorece a formação de CO_2 . No caso da quantidade de oxigénio ser superior à estequiométrica, o processo passa de gasificação para combustão. Utilizando oxigénio, o processo move-se em direção ao vértice do oxigénio, presente no diagrama da Figura 3.1, obtendo-se um gás com baixo teor de hidrogénio e maior teor de compostos que contêm carbono, como CO e CO_2 [5].

Quando se utiliza vapor como agente de gasificação, verifica-se pelo diagrama da Figura 3.1 que o processo se move para cima em direção ao vértice do hidrogénio. Assim, o gás produzido apresenta uma razão H/C mais elevada [5].

O tipo de agente de gasificação também afeta o poder calorífico do gás produzido. Por exemplo, no caso de se utilizar ar em vez de oxigénio, o azoto presente no ar iria diluir o produto, reduzindo o poder calorífico do gás produzido. Na Tabela 3.1 encontram-se os valores do poder calorífico face ao agente de gasificação utilizado [5].

Tabela 3.1: Valores do poder calorífico do gás produzido para diferentes agentes de gasificação [5].

Agente de gasificação	Poder calorífico (MJ/m ³) (PTN)
Ar	4 – 7
Vapor	10 – 18
Oxigénio	12 – 28

Por outro lado, a gasificação com vapor de água é capaz de produzir um gás com poder calorífico de 10 a 18 MJ/m³ (PTN) e um teor de H_2 de 30 a 60% em volume. No entanto, as reações endotérmicas presentes neste processo reduzem a temperatura do leito, sendo necessário fornecer mais energia ao processo para elevar a temperatura acima de 700 °C. Na gasificação com vapor-oxigénio, o calor necessário é fornecido através de reações de oxidação parcial (reações exotérmicas). O gás produzido possui um teor elevado de H_2 e

o problema de diluição com azoto é evitado, mas o elevado custo para obtenção de O_2 puro coloca o processo numa posição desfavorável para aplicações industriais ^[19].

3.2. Etapas do processo de gasificação

As etapas principais de um processo de gasificação são as apresentadas na Figura 3.2 que se segue.

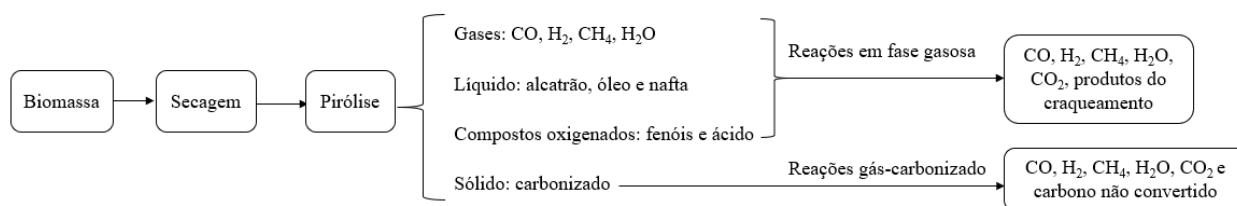


Figura 3.2: Ilustração das etapas de um processo de gasificação ^[5].

Primeiramente a biomassa, num processo de gasificação, é aquecida de forma a perder humidade, sendo que, posteriormente, sofre degradação térmica ou pirólise. Os produtos resultantes da pirólise (fase gasosa, sólida e líquida) reagem entre si, bem como com o agente de gasificação para formar o produto final da gasificação. Na maioria dos gasificadores comerciais, a energia térmica necessária para o processo de secagem, pirólise e reações endotérmicas provêm de uma determinada quantidade de energia libertada nas reações exotérmicas de combustão que ocorrem no interior do gasificador ^[5].

3.2.1. Secagem

A secagem é um processo importante, uma vez que por cada quilograma de humidade presente na biomassa, são consumidos cerca de 2242 kJ para 1 atm. Assim, deste modo, remover o máximo possível de água presente na biomassa antes que ela seja alimentada ao gasificador, é um fator relevante. Na maioria dos sistemas de gasificação, deve-se secar a biomassa até que a mesma atinja um teor de humidade de 10 a 20 % ^[5].

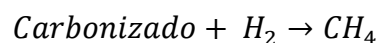
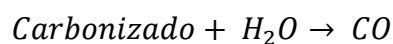
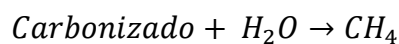
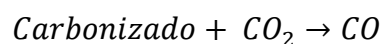
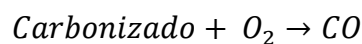
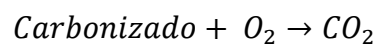
3.2.2. Pirólise

A pirólise envolve a decomposição térmica de moléculas de hidrocarbonetos da biomassa com elevada massa molar, em moléculas de menor massa molar (condensáveis e não condensáveis), sem reação química principal com ar, gás ou qualquer outro agente de gasificação. Nesta etapa obtém-se um produto importante, sendo este o alcatrão, formado pela condensação dos vapores presentes na fase gasosa produzido no processo. Uma vez que o alcatrão é um líquido pegajoso causa grandes problemas na operação dos gasificadores industriais [5].

3.2.3. Reações de gasificação do carbonizado

A etapa que ocorre após a pirólise envolve reações químicas entre os hidrocarbonetos presentes na biomassa, o vapor de água, o dióxido de carbono, o oxigénio e o hidrogénio, assim como reações entre os gases produzidos. De todas as reações, as mais importantes são aquelas que dizem respeito à gasificação do carbonizado, proveniente da pirólise, sendo que o carbonizado não é necessariamente carbono puro, apresentando uma pequena quantidade de hidrogénio e oxigénio [5].

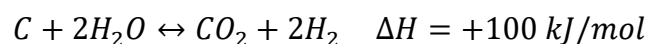
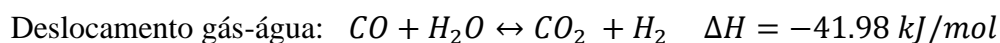
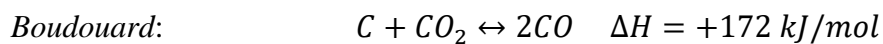
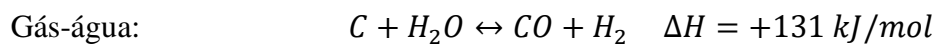
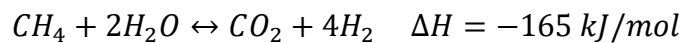
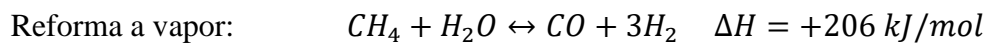
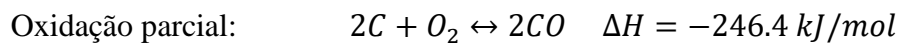
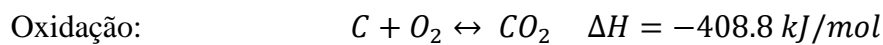
A gasificação do carbonizado presente na biomassa envolve várias reações entre o carbonizado e o agente de gasificação. Seguidamente encontram-se algumas dessas reações do carbonizado com oxigénio, dióxido de carbono, vapor de água e hidrogénio [5].



Normalmente, as reações de gasificação são endotérmicas, mas algumas delas também podem ser exotérmicas ^[5].

3.3. Efeito da temperatura do leito

Um dos parâmetros que afeta o valor do poder calorífico e a composição do gás produzido é a temperatura do leito. Assim, de acordo com o princípio de *Le Chatelier*, o efeito da temperatura na composição do gás depende do tipo de reações químicas. As principais reações que ocorrem durante o processo de gasificação são as seguintes ^{[19][5]}:



O principal objetivo da gasificação é a obtenção de um gás com alto teor de CO, H₂ e CH₄ com um poder calorífico médio a alto para que possa ser aplicado, por exemplo, em motores de combustão interna e turbinas. O aumento da temperatura de gasificação reduz o poder calorífico do gás produzido. Tal facto é expectável, uma vez que o calor necessário para o processo de gasificação provém da combustão da biomassa, sendo que altas temperaturas melhoram a combustão da biomassa, resultando na elevada produção de CO₂ e H₂ e, conseqüentemente, num baixo poder calorífico. Por outro lado, temperaturas elevadas no leito melhoram a conversão de carbono, craqueamento a vapor e reforma dos alcatrões, o que permite ter menos carbonizado, menor formação de alcatrão e alta eficiência do gás ^[19].

LV et al. (2004) estudaram o efeito da temperatura (temperaturas estudadas: 700 °C a 900 °C), sendo que as condições de operação foram uma taxa de alimentação constante de pinheiro de 0,445 kg/h, o tamanho das partículas entre 0,3 mm e 0,45 mm e, por fim, taxa de alimentação de ar de 0,5 m³/h e de vapor de 1,2 kg/h, sendo que este último irá pré-aquecer o ar. Posto isto, os autores concluíram que o aumento da temperatura conduziu ao aumento da eficiência de conversão do carbono, passando de 78,17 % para 92,59 %. Entende-se por eficiência de conversão de carbono como a fração de carbono na biomassa introduzida no reator e que foi convertida num gás. O autor considerou as percentagens de CH₄, CO, CO₂, C₂H₄, C₂H₆ e C₂H₂ que se encontram na composição do gás produzido, bem como a percentagem de carbono que se encontra na biomassa [20].

Por outro lado, também aumentou o rendimento do gás seco de 1,43 m³/kg (PTN) para 2,53 m³/kg (PTN) de biomassa. Relativamente ao poder calorífico, o aumento da temperatura de 700 °C para 900 °C não apresentou uma redução gradual, sendo que houve oscilação (decréscimo e aumento do valor do poder calorífico). No entanto, comparando os extremos da temperatura verifica-se que o poder calorífico diminui de 7.95 kJ/Nm³ para 7.36 kJ/Nm³. Na Tabela 3.2 é possível verificar os valores obtidos pelos autores *Lv et al.* [20].

Tabela 3.2: Valores obtidos por *Lv et al.* a diferentes temperaturas [20].

Temperatura (°C)	700	750	800	850	900
Eficiência de conversão do carbono (%)	78,17	80,66	85,90	92,35	92,59
Rendimento do gás seco (m ³ /kg biomassa) (PTN)	1,43	1,51	2,23	2,45	2,53
Poder calorífico (kJ/m ³) (PTN)	7945	7651	8560	8223	7362

Chang et al. (2020) utilizaram biomassa com alto teor de sólidos de palha de milho, lodo e excremento de gado, proveniente da digestão anaeróbia e, também utilizaram CO₂ como agente de gasificação. Posto isto, obtiveram conclusões diferentes face ao poder calorífico, concluindo que o mesmo aumenta com o aumento da temperatura, sendo para 950 °C quase o dobro do valor que apresentava para 650 °C. Os mesmos autores indicam

que o aumento da temperatura proporcionou o aumento do teor de CO, bem como o aumento da conversão de CO₂. Em contrapartida, o teor de CH₄ diminuiu ligeiramente com o aumento da temperatura, sendo que poderá estar na origem deste acontecimento a decomposição térmica do metano a 700 °C. Por fim, também concluíram que o aumento da temperatura proporciona o aumento da eficiência do gás ^[21].

Em forma de síntese é apresentado na Tabela 3.3 as condições de operação e resultados dos autores anteriormente referidos.

Tabela 3.3: Condições de operação e valores obtidos por *Lv et al.* e *Chang et al.* a diferentes temperaturas.

	<i>Lv et al.</i> ^[20]	<i>Chang et al.</i> ^[21]
Biomassa	Pinheiro	Sólidos de palha de milho, lodo e esterco de gado
Agente de gasificação	Ar	CO ₂
Temperatura	700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C e 900 °C	650 °C, 750 °C, 850 °C e 950 °C
Resultados	<p><u>O aumento da temperatura proporciona:</u></p> <p>Aumento da eficiência de conversão do carbono</p> <p>Aumento da eficiência do gás</p> <p>Diminuição do poder calorífico</p>	<p><u>O aumento da temperatura proporciona:</u></p> <p>Aumento da eficiência do gás</p> <p>Aumento do poder calorífico</p> <p>Aumento do teor de CO</p> <p>Aumento do teor de CO₂</p>

É de referir que *Chang et al.* utilizaram como agente de gasificação CO₂ que poderá levar a resultados diferentes aos obtidos por *LV et al.* que utilizaram ar e, por outro lado, a biomassa também é diferente.

3.4. Tipos de reatores de gasificação

Os gasificadores são, principalmente, classificados de acordo com o modo de contato gás-sólido e meio de gasificação. Assim, os gasificadores são divididos em três grandes grupos sendo estes: leito fixo ou móvel, leito fluidizado e leito de fluxo arrastado ^[5].

Cada um dos tipos de gasificadores referidos é subdividido, conforme representado na Figura 3.3.

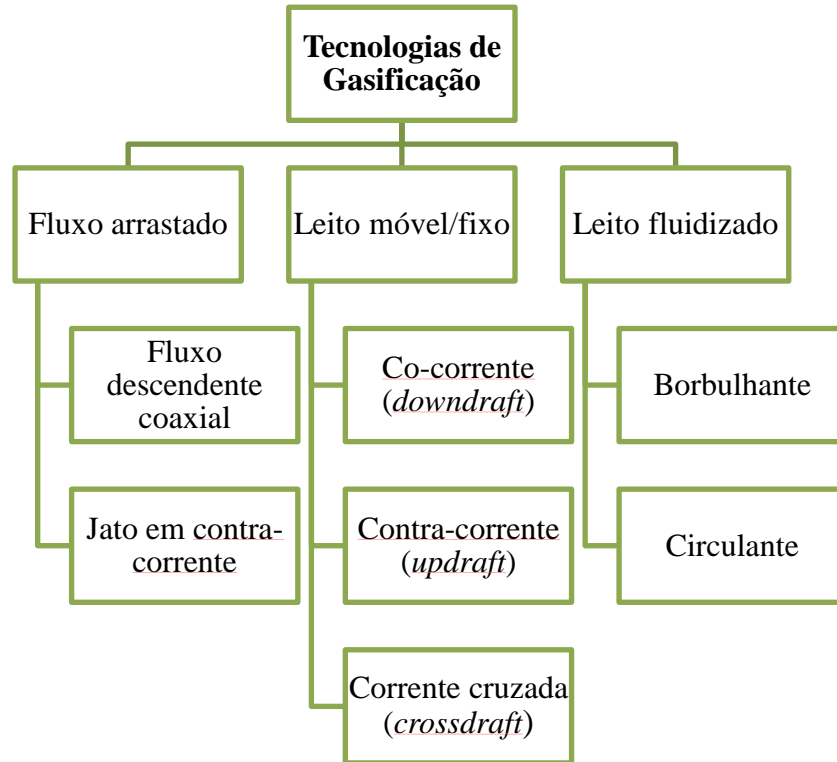


Figura 3.3: Classificação de gasificadores ^[5].

É de notar que um determinado gasificador não é, necessariamente, adequado para fornecer toda a gama de capacidades energéticas, sendo que existe uma gama apropriada de aplicação para cada gasificador ^[5]. Na Figura 3.4 encontra-se ilustrada a gama de aplicações específica para os diferentes tipos de gasificadores.

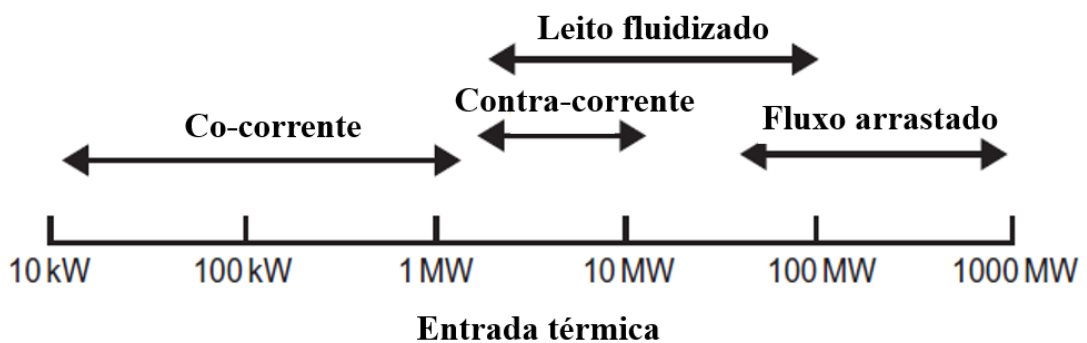


Figura 3.4: Gama de aplicações dos diversos tipos de gasificadores ^[5].

Pela Figura 3.4 verifica-se que gasificadores de leito móvel (co-corrente e contra-corrente) são utilizados para unidades com capacidades inferiores a 10 MW. Os gasificadores do tipo fluidizado são mais adequados para unidades intermédias entre 5 MW e 100 MW. Por fim, os de fluxo arrastado são utilizados para unidades de grande capacidade, superiores a 50 MW ^[5].

3.4.1. Gasificadores de leito móvel/fixo

Nos gasificadores de leito fixo, o combustível fica apoiado numa grade, justificando a designação de leito fixo. Por outro lado, também são chamados de leito móvel, uma vez que o combustível entra no topo e desce no interior do gasificador. Este tipo de gasificadores pode ser construído em tamanhos pequenos, a preços económicos, sendo esta razão que justifica a procura destes reatores em todo o mundo ^[5].

Relativamente ao grau de mistura e transferência de calor que ocorre dentro do leito móvel/fixo verifica-se que é baixo, o que dificulta a obtenção de uma distribuição uniforme do combustível, da temperatura e da composição do gás em toda a secção transversal do gasificador. Por este motivo os gasificadores de leito fixo são pouco eficazes para combustíveis de biomassa ou carvão com alto índice de aglutinação em unidades de elevada capacidade ^[5].

Neste tipo de reatores de gasificação pode-se verificar as regiões delimitadas para as várias reações, sendo estas: secagem, pirólise, gasificação e combustão (oxidação). Todas estas reações seguem uma sequência ao longo do reator, sendo que a combustão é a região mais próxima da zona de injeção do agente de gasificação (ar, oxigénio ou vapor de água) e a secagem a região mais distante da zona de injeção ^[22].

Existem três tipos de gasificadores de leito fixo ou móvel: contra-corrente, co-corrente e correntes cruzadas ^[5].

Reatores em contra-corrente

Num reator de gasificação em contra-corrente, o agente de gasificação (ar, oxigénio ou vapor) apresenta um escoamento ascendente, enquanto o combustível se move em sentido descendente e, assim sendo, o gás e os sólidos encontram-se em contra-corrente.

O gás produzido sai próximo do topo do gasificador, como é possível verificar na Figura 3.5. O agente de gasificação entra no leito através de uma grelha ou distribuidor, onde contacta com as cinzas quentes. À medida que o combustível vai descendo no reator sofre gasificação e as cinzas ficam depositadas no fundo do gasificador. Posto isto, através de uma grelha retira-se as cinzas do reator, sendo que muitas vezes apresenta um comportamento giratório ou alternado para facilitar a descarga das cinzas, principalmente em unidades grandes ^[5].

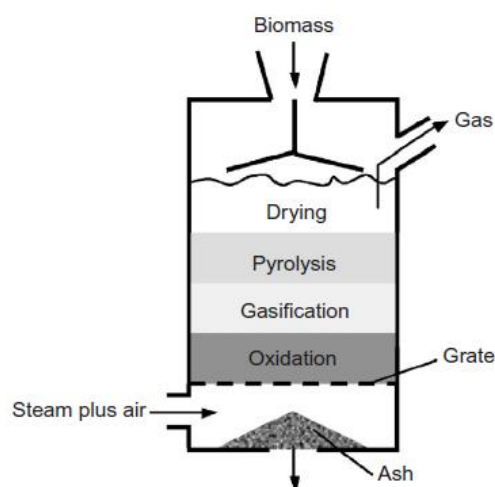


Figura 3.5: Esquema representativo de um gasificador em contracorrente ^[5].

Este tipo de gasificadores são adequados para biomassa com alto teor de cinzas (até 25 %) e alto teor de humidade (até 60 %). Também são utilizados para combustíveis de baixa volatilidade, como carvão vegetal. A produção de alcatrão é muito alta (30 g/m³ (PTN) a 150 g/m³ (PTN)), pelo que o torna inadequado para combustíveis de alta volatilidade e, também inviabiliza a sua utilização direta nos motores de combustão interna. Assim sendo, os gases produzidos são utilizados em equipamentos onde é feita apenas queima (aquecimento direto) ^{[5] [23]}.

Reatores em co-corrente

Nos gasificadores em co-corrente o ar entra no gasificador a uma determinada altura abaixo do topo. O produto gasoso tem escoamento descendente e sai pela parte inferior do gasificador. Uma vez que o gás produzido passa pela zona das cinzas quentes, o alcatrão no produto gasoso encontra condições favoráveis para sofrer craqueamento.

Desta forma, este tipo de gasificadores têm a menor taxa de produção de alcatrão pelo que são adequados para motores a gás ^[5]. Na Figura 3.6 encontra-se um esquema de um gasificador de corrente descendente e na Figura 3.7 um esquema de operação de um gasificador em co-corrente e a variação da temperatura ao longo da altura do reator.

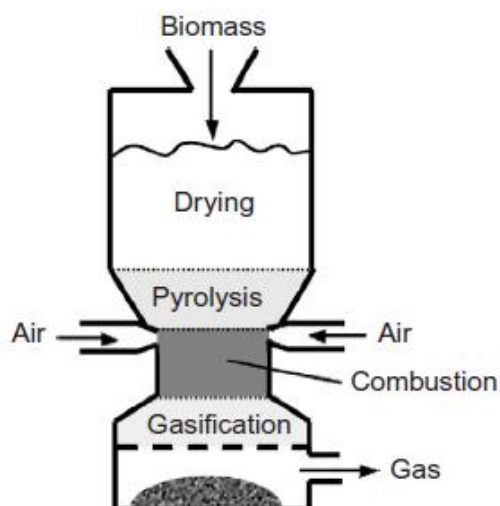


Figura 3.6: Esquema representativo de um gasificador de corrente descendente ^[5].

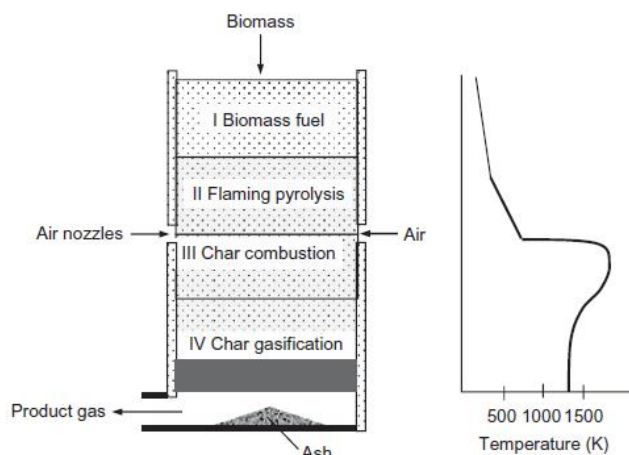


Figura 3.7: Esquema de operação de um gasificador em co-corrente e variação da temperatura ao longo da altura do reator ^[5].

Reatores de correntes cruzadas

Os gasificadores de correntes cruzadas são reatores de leito móvel onde o combustível é alimentado a partir do topo, enquanto que o ar é alimentado numa entrada colocada na parte lateral do reator. Estes tipos de reatores de gasificação são principalmente usados

para gasificação de carvão vegetal que apresentam um baixo teor de cinzas. Ao contrário dos gasificadores do tipo co-corrente e contra-corrente, o gás produzido sai na parede lateral, num ponto oposto à entrada do ar. O ar entra a alta velocidade através de um conjunto de bocais que se encontram a uma determinada altura acima da grelha. O excesso de oxigénio em frente à entrada do ar facilita a combustão (oxidação) de parte do carbonizado e cria uma zona de alta temperatura (superior a 1500 °C). O restante carbonizado é gasificado em CO a jusante (zona seguinte). O gás produzido sai do gasificador do lado oposto à entrada do agente de gasificação. Por fim, o calor proveniente da zona de combustão é conduzido para a zona de pirólise, de modo que a biomassa que entra no sistema sofra pirólise. Na Figura 3.8 encontra-se o esquema de um gasificador de correntes cruzadas ^[5].

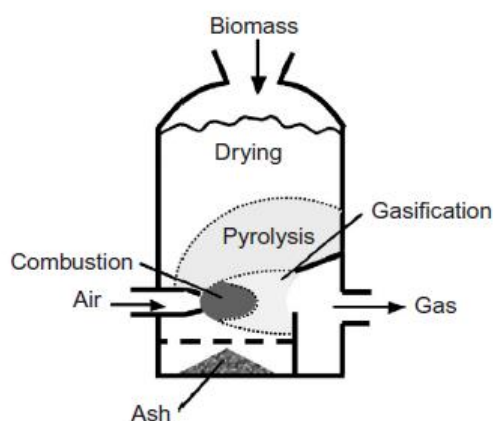


Figura 3.8: Esquema representativo de um gasificador de correntes cruzadas ^[5].

Geralmente, estes gasificadores são utilizados em unidades de biomassa de pequena escala, sendo que uma das suas principais características é o facto de possuir uma zona de reação relativamente pequena com baixa capacidade térmica, o que confere um tempo de resposta mais rápido do que qualquer outro tipo de leito móvel. Outra característica importante é o tempo de arranque muito menor (cerca de 5 a 10 minutos) do que nos reatores do tipo co-corrente ou contra-corrente. Como a produção de alcatrão é baixa (0,01 - 0,1 g/m³ (PTN)), um gasificador de correntes cruzadas necessita de um sistema de limpeza de gás relativamente simples ^[5].

3.4.2. Gasificadores de leito fluidizado

Os gasificadores de leito fluidizado são conhecidos por apresentarem uma excelente capacidade de mistura e uniformidade de temperaturas. Neste tipo de gasificadores existem partículas sólidas suspensas no leito, ou seja, a passagem do agente de gasificação através do leito a velocidades apropriadas mantém os sólidos no estado fluidizado [5]. Assim, na Figura 3.9 é possível verificar qual a velocidade mínima necessária para que as partículas se mantenham no estado de fluidização, v_{mf} [22].

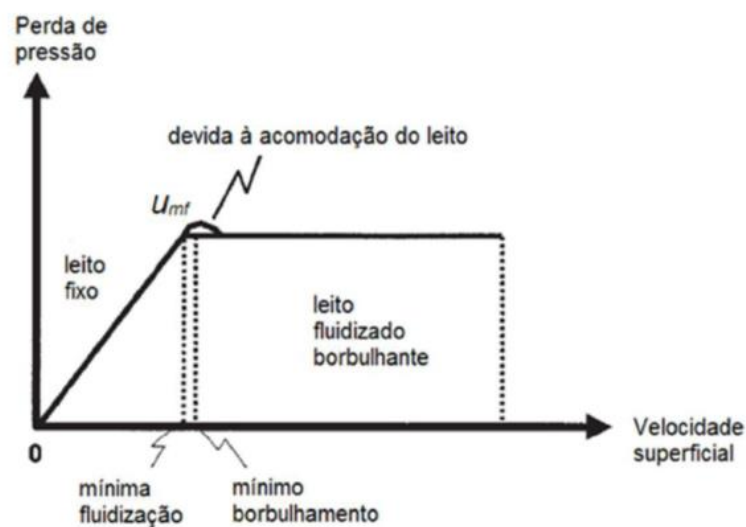


Figura 3.9: Perda de pressão em função da velocidade superficial [22].

Como é possível verificar na Figura 3.9, à medida que se aumenta a velocidade superficial altera-se o comportamento das partículas do leito no reator. O leito do reator é fixo quando a velocidade é abaixo da velocidade mínima de fluidização. Para o presente trabalho utilizou-se partículas do grupo B na classificação de *Geldart*. Assim, considerou-se que a velocidade mínima de borbulhamento é aproximadamente igual à velocidade mínima de fluidização. O leito mantém-se fluidizado até que a velocidade do gás atinja a velocidade terminal das partículas [22].

A excelente mistura entre o gás e os sólidos e grande inércia térmica do leito, tornam o gasificador relativamente insensível à qualidade do combustível. Por outro lado, a existência de temperaturas uniformes reduz bastante o risco de aglomeração de combustível [5].

Estes reatores podem operar à pressão atmosférica ou serem pressurizados a temperaturas baixas ou mais elevadas. As vantagens de operação pressurizada são: maior produção de gás para o mesmo volume de reator, diminuição do consumo interno de energia e redução de sinterização das cinzas. Por outro lado, as desvantagens são: a complexidade do sistema de alimentação pressurizado, aumento do teor de metano no gás produzido e aumento do custo dos equipamentos ^[22].

Os gasificadores de leito fluidizado têm aplicações limitadas na gasificação do carvão devido à baixa eficiência de conversão que apresenta, fruto das baixas temperaturas do leito (800 a 1000 °C). No entanto, são especialmente vantajosos para gasificação de biomassa lenhocelulósica devido à menor temperatura de gasificação em comparação com o carvão ^[19]. Existem dois tipos principais de leito fluidizado: borbulhante e circulante.

Reator de leito fluidizado borbulhante

Os gasificadores de leito fluidizado borbulhante são possivelmente a mais antiga aplicação comercial para a gasificação de carvão, contudo são apropriados para gasificação de biomassa. Também são particularmente adequados para unidades de tamanho médio, com capacidade de cerca de 25 MW_{th}. Dependendo das condições de operação, os gasificadores de leito borbulhante podem operar com temperaturas baixas ou altas, bem como à pressão atmosférica ou a pressões elevadas ^[5].

Nestes reatores a biomassa é triturada em tamanhos de partículas inferiores a 10 mm e é alimentada ao leito de materiais sólidos quentes por exemplo, areia quente. Esses materiais que constituem o leito são fluidizados com vapor, ar ou oxigénio, ou uma combinação dos vários agentes, dependendo da escolha do agente de gasificação. As cinzas geradas no processo são facilmente retiradas pelo fundo do leito. Geralmente, a temperatura do leito é mantida abaixo de 980 °C para carvão e abaixo de 900 °C para biomassa, de forma a evitar a fusão das cinzas e, conseqüentemente, a sua aglomeração ^[5]. Na Figura 3.10 encontra-se representado o esquema de um gasificador de leito fluidizado borbulhante.

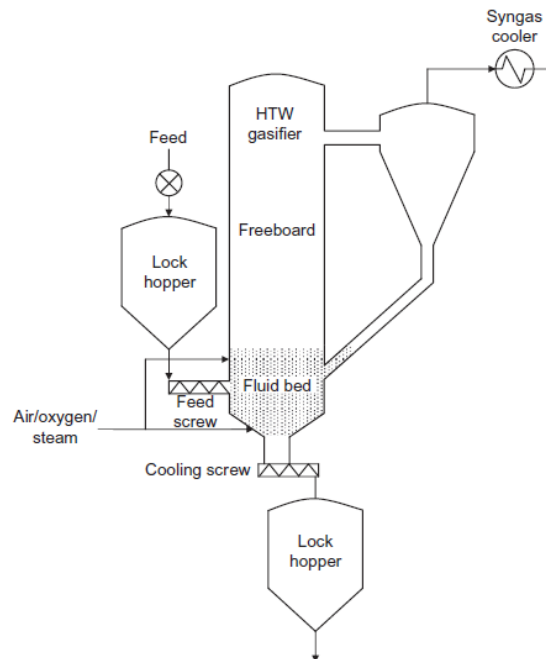


Figura 3.10: Esquema representativo de um gasificador de leito fluidizado borbulhante ^[5].

Para que a fluidização borbulhante se mantenha, o agente de gasificação (ar, oxigénio ou vapor) é alimentado pelo fundo do reator de gasificação ^[22].

Reator de leito fluidizado circulante (CFB)

Os reatores de leito fluidizado circulante operam num regime de fluidização rápida, ou seja, quando a velocidade de escoamento dos gases no interior do reator ultrapassa a velocidade terminal das partículas. Assim, à semelhança do reator de leito fluidizado borbulhante o agente de gasificação é alimentado pelo fundo do reator, mas a uma velocidade mais elevada ^[22].

Devido ao elevado tempo de residência do gás que os gasificadores de leito fluidizado circulante proporcionam, estes são adequados para a gasificação de biomassa, sendo que também são utilizados para combustíveis com elevado teor de voláteis. Normalmente um reator de leito fluidizado circulante é constituído por uma coluna onde há escoamento ascendente (*riser*), um ciclone e um dispositivo de reciclagem de sólidos, sendo que a gasificação se dá no *riser* ^[5]. Assim, na Figura 3.11 encontra-se um esquema de um gasificador de leito fluidizado circulante.

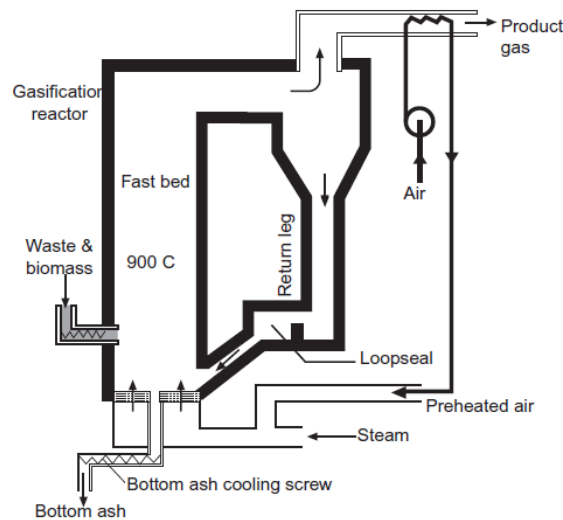


Figura 3.11: Esquema representativo de um gasificador de leito fluidizado circulante [5].

Num CFB, os sólidos são dispersos ao longo do reator, permitindo um elevado tempo de residência para o gás e também para as partículas finas. Como referido, anteriormente, a velocidade de fluidização num CFB é muito maior (3,5 m/s a 5,5 m/s) do que num gasificador de leito borbulhante (0,5 m/s a 1,0 m/s). Por outro lado, há migração em grande escala de sólidos para fora do reator, mas estes são devolvidos continuamente à base do mesmo. A taxa de recirculação dos sólidos e a velocidade de fluidização no reator apresentam valores suficientemente altos para manter o reator numa condição hidrodinâmica conhecida como leito fluidizado rápido. O reator opera entre uma gama de temperaturas de 800 °C a 1000 °C, dependendo do combustível e da aplicação. Por fim, o gás produzido no gasificador passa através de um ciclone, separando a maior parte das partículas que retornam ao leito pelo fundo [5].

De acordo com a Figura 3.11 verifica-se que o pré-aquecimento do ar é feito num permutador à saída do ciclone que tem como propósito o aumento da temperatura do ar de gasificação e indiretamente o aumento da temperatura do gasificador [5].

Uma das desvantagens dos gasificadores deste tipo é a necessidade de adicionar equipamentos de separação e retorno de sólidos, aumentando os custos de investimento e, conseqüentemente, os problemas de controle do processo [19].

3.4.3. Gasificadores de fluxo arrastado

Gasificadores de fluxo arrastado são o tipo de reatores de gasificação mais utilizados para gasificação em grande escala de carvão, coque de petróleo e resíduos de refinaria. É de referir que são ideais para a maioria dos tipos de carvão, contudo para o carvão de baixa qualidade, lenhina e biomassa não são adequados, uma vez que estas matérias-primas apresentam alto teor de humidade. Para o carvão com alto teor de cinzas, também não são adequados, pois a eficiência do gás frio diminui com o aumento do teor de cinzas [5].

Relativamente ao uso de biomassa como combustível no gasificador de fluxo arrastado é necessário ter em consideração várias vertentes. Uma delas é o facto destes gasificadores apresentarem baixo tempo de residência (alguns segundos), o que induz a que o combustível necessite de ser muito fino, mas, nem sempre proceder à moagem da biomassa fibrosa em partículas finas é fácil. Por outro lado, o ponto de fusão das cinzas formadas é também uma vertente importante. Uma biomassa que apresente alto teor de CaO e baixo teor de metais alcalinos (por exemplo Na, K) tem um ponto de fusão de cinzas elevado pelo que é necessária uma alta temperatura de combustão e, conseqüentemente, uma maior quantidade de oxigénio. Em contrapartida, para biomassa com elevado teor de metais alcalinos, o ponto de fusão das cinzas é muito mais baixo e, deste modo, é possível reduzir o oxigénio necessário para atingir uma temperatura acima da temperatura de fusão das cinzas. No entanto, as cinzas da biomassa derretida são muito agressivas, diminuindo a vida útil do revestimento refratário do gasificador [5].

Na Figura 3.12 encontra-se um esquema de um gasificador de fluxo arrastado.

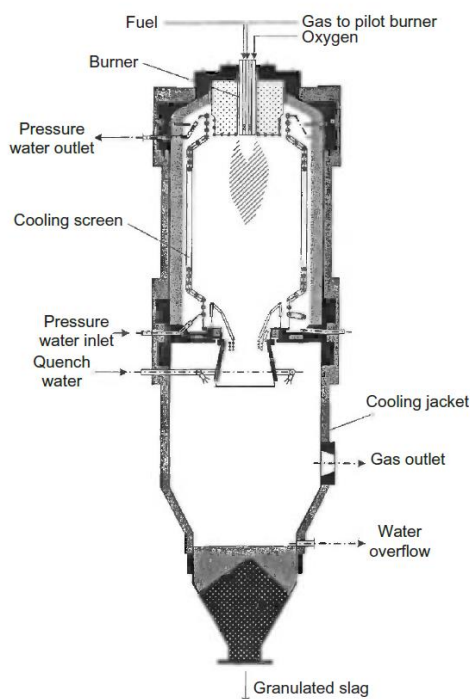


Figura 3.12: Esquema representativo de um gasificador de fluxo arrastado ^[5].

Neste tipo de gasificadores, o gás e o combustível entram em conjunto e escoam ao longo do reator em co-corrente. A temperatura de gasificação de um reator de fluxo arrastado geralmente excede os 1000 °C e atinge altas pressões (até 80 bar), bem como elevada turbulência de escoamento e elevadas taxas de reação química. Devido à elevada temperatura existente, as cinzas fundem e formam um filme com camadas sólidas e líquidas nas paredes do reator. Deste modo, as paredes do reator são, normalmente, de material refratário e, em alguns reatores, é necessário o arrefecimento por ação de um fluido de arrefecimento ^[5] ^[22].

Os reatores de fluxo arrastado produzem um gás isento de alcatrão e com um teor de metano muito baixo. Um gasificador deste tipo quando devidamente projetado pode atingir uma taxa de conversão de carbono próxima de 100 %. O gás produzido como se encontra muito quente dever arrefecido num permutador de calor a jusante ^[5].

3.5. Critérios de avaliação da eficiência da gasificação

A avaliação da performance do processo de gasificação pode ser estimada através de alguns indicadores como: eficiência de conversão do carbono, rendimento do gás seco, poder calorífico do gás de síntese, eficiência do gás frio e eficiência na conversão em hidrogénio.

Eficiência de conversão do carbono

A eficiência de conversão de carbono, η_C , corresponde à razão entre a massa de carbono nos gases produzidos e a massa de carbono presente na biomassa. Segundo *LV et al.* a eficiência de conversão do carbono pode ser expressa da seguinte forma ^[20]:

$$\eta_C = \frac{V_{gs} \times 1000 \times [\%CH_4 + \%CO + \%CO_2 + 2 \times (\%C_2H_4 + \%C_2H_6 + \%C_2H_2)] \times 12/22,4}{\dot{m}_{biomassa} \times (1 - X_{cinzas}) \times \%C} \times 100 \quad \text{(Equação 1)}$$

Em que:

V_{gs} – Caudal produzido de gás seco, em m³/min (Condições PTN);

$\%CH_4$, $\%CO$, $\%CO_2$, $\%C_2H_4$, $\%C_2H_6$, $\%C_2H_2$ – Percentagem molar dos diferentes compostos presentes no gás produzido;

$\dot{m}_{biomassa}$ – Caudal de biomassa alimentada em base seca, em g/min;

X_{cinzas} – Fração de cinzas presentes na biomassa alimentada;

$\%C$ – Teor de carbono em percentagem mássica determinado na análise última da biomassa em base seca e sem cinzas.

Rendimento do gás seco

O rendimento do gás seco, Y , é definido como o quociente entre o caudal de gás seco produzido no processo de gasificação nas condições PTN, V_{gs} , e a massa de biomassa seca alimentada ao gasificador, $\dot{m}_{biomassa}$, sendo que é determinado pela seguinte expressão ^[24]:

$$Y = \frac{V_{gs}}{\dot{m}_{biomassa}} \quad \text{(Equação 2)}$$

Poder calorífico superior do gás produzido (PCS)

O poder calorífico superior do gás produzido, PCS_g , é determinado pela seguinte expressão:

$$PCS_g = \frac{\%CO \times PCS_{CO} + \%H_2 \times PCS_{H_2} + \%CH_4 \times PCS_{CH_4}}{100} \quad \text{(Equação 3)}$$

É de referir que os valores dos PCS dos elementos CO, H₂ e CH₄ foram retirados de uma fonte bibliográfica e encontram-se na Tabela 3.4 [5].

Tabela 3.4: Valores do poder calorífico superior dos elementos CO, H₂ e CH₄ presentes no gás após gasificação da biomassa [5].

Elementos	CO	H ₂	CH ₄
PCS (MJ/m ³) (condições PTN)	12,63	12,74	39,82

Eficiência do gás frio

A eficiência do gás frio, $\eta_{gás\ frio}$, relaciona a energia produzida com a energia da matéria-prima alimentada ao reator, sendo que a expressão que traduz essa relação é a seguinte [5]:

$$\eta_{gás\ frio} = \frac{PCS_g \times Y}{PCS_{biomassa}} \quad \text{(Equação 4)}$$

Em que:

PCS_g – Poder calorífico superior do gás produzido, em kJ/m³ (condições PTN);

$PCS_{biomassa}$ – Poder calorífico superior da biomassa em base seca, em kJ/kg.

Eficiência na conversão de hidrogénio

A eficiência de conversão de hidrogénio, η_H , corresponde à razão entre a massa de hidrogénio presente no gás produzido, $\dot{m}_H \text{ gás}$, e o conteúdo de hidrogénio presente na biomassa (matéria-prima), $\dot{m}_H \text{ biomassa}$. Caso se utilize vapor de água como agente de gasificação é necessário contabilizar o hidrogénio presente no mesmo, $\dot{m}_H \text{ vapor de água}$, e, desta forma, recorre-se à seguinte expressão:

$$\eta_H = \frac{\dot{m}_H \text{ gás}}{\dot{m}_H \text{ biomassa} + \dot{m}_H \text{ vapor de água}} \quad \text{(Equação 5)}$$

3.6. Modelo de equilíbrio

O tipo de biomassa usada, o agente de gasificação, o tipo de reator, a temperatura e pressão de operação e ainda outras variáveis inerentes ao processo e com influência direta nas várias reações químicas que ocorrem, são inúmeros fatores que conduzem a correntes gasosas com diferentes composições. Uma das principais dificuldades no projeto de reatores de gasificação é saber a composição da corrente gasosa produzida.

Neste capítulo irá abordar-se um modelo de equilíbrio de maneira a obter uma previsão da composição do gás produzido e, conseqüentemente estudar o efeito das condições operatórias para uma determinada biomassa a alimentar ao gasificador. Por outro lado, se existirem limites e zonas operacionais perigosas e indesejáveis, a simulação poderá identificar os mesmos, permitindo perceber os benefícios e riscos associados [5].

É importante referir que uma simulação nunca deverá ser um substituto de bons dados experimentais, principalmente para sistemas de gás-sólido como gasificadores. No entanto, um bom modelo matemático permite [5]:

- encontrar as condições operacionais ideais;
- identificar áreas de operação perigosas;
- prever informações sobre condições operacionais extremas onde os ensaios experimentais são difíceis de realizar, bem como para uma gama maior de condições;

- interpretar melhor os resultados experimentais e analisar o comportamento anormal do reator de gasificação, caso isso ocorra.

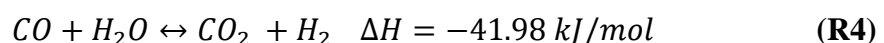
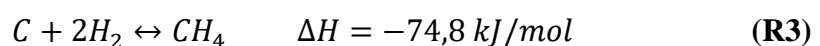
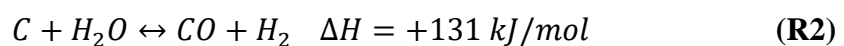
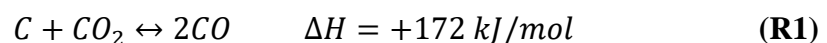
Os modelos de simulação de um gasificador podem ser classificados em 4 grupos, sendo estes: equilíbrio termodinâmico, cinética, dinâmica de fluidos computacional e rede neural artificial ^[5]. No presente trabalho vai-se abordar um modelo de equilíbrio termodinâmico, que é independente da geometria do reator de gasificação.

O modelo permite o estudo da influência dos parâmetros do combustível, bem como do processo. O equilíbrio químico ou termodinâmico não pode ser atingido dentro do reator, no entanto, o modelo fornece uma previsão razoável do rendimento máximo de um determinado produto pretendido. A previsão da influência de parâmetros hidrodinâmicos ou geométricos, como a velocidade de fluidização e a altura do gasificador não é possível através deste modelo ^[5].

O equilíbrio químico pode ser determinado por 2 métodos ^[5]:

- modelo estequiométrico – o valor da relação entre a concentração de produtos/reagentes pode ser comparado com o valor da constante de equilíbrio para uma dada temperatura;
- modelo não estequiométrico – minimização da energia livre de *Gibbs*.

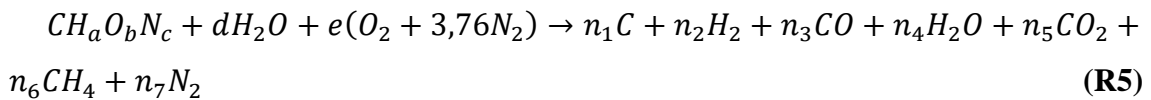
Neste trabalho o modelo que se vai usar, de forma a estimar a composição da corrente gasosa, corresponde ao modelo estequiométrico que apresenta uma abordagem simplificada, e tem por base as seguintes reações gerais de gasificação ^[5]:



3.6.1. Modelo de equilíbrio estequiométrico

Este modelo seleciona determinadas reações químicas que ocorrem num dado processo e as espécies nelas envolvidas. Normalmente inclui todas as espécies que contêm C, H e O, ou outros elementos dominantes. Caso se formem outros compostos numa pequena percentagem, os mesmos não serão considerados ^[5].

Como exemplo, apresenta-se a reação 5, que corresponde à reação geral de gasificação de 1 mol de biomassa com uma determinada quantidade de agente gasificante, neste caso ar e vapor de água. Há formação de carbono sólido e assume-se que não se forma alcatrão.



Em que:

a – Razão molar H/C;

b – Razão molar O/C;

c – Razão molar N/C;

d – Moles de vapor totais (agente gasificante e humidade da biomassa);

e – Moles de ar;

n₁, n₂, n₃, n₄, n₅, n₆, n₇ – Coeficientes estequiométricos.

Assim, conhecida a fórmula química da biomassa utilizada, e a quantidade de ar e vapor admitido ao reator de gasificação, pode-se determinar a composição da corrente gasosa. Posto isto, fica-se com 7 incógnitas que correspondem aos coeficientes estequiométricos e por isso é necessário ter também 7 equações.

A partir do balanço de massa a cada elemento tem-se as seguintes 4 equações ^[5]:

$$C: n_1 + n_3 + n_5 + n_6 = 1 \quad (\mathbf{Equação\ 6})$$

$$H: 2n_2 + 2n_4 + 4n_6 = a + 2d \quad (\mathbf{Equação\ 7})$$

$$O: n_3 + n_4 + 2n_5 = b + d + 2e \quad (\mathbf{Equação\ 8})$$

$$N: 2n_7 = c + 7,52e \quad \text{(Equação 9)}$$

Para se poderem obter as 3 equações independentes que ainda faltam para a resolução do sistema, é necessário atender às reações químicas anteriormente apresentadas, R1, R2, R3 e R4. Considerando que R4 (reação de deslocamento gás-água) é obtida pela subtração entre R2 (reação de gasificação do vapor) e R1 (reação de *Boudouard*), as reações de equilíbrio independentes consideradas serão R1, R2 e R3 isoladamente. As constantes de equilíbrio, K_{eq} , para R1, R2 e R3 são dadas por [5]:

$$K_{eq_1} = \frac{y_{CO}^2 \times P}{y_{CO_2}} \quad \text{(Equação 10)}$$

$$K_{eq_2} = \frac{y_{CO} \times y_{H_2} \times P}{y_{H_2O}} \quad \text{(Equação 11)}$$

$$K_{eq_3} = \frac{y_{CH_4}}{y_{H_2}^2 \times P} \quad \text{(Equação 12)}$$

Em que:

y_{CO} – Fração molar do composto CO;

y_{H_2} – Fração molar do composto H₂;

y_{H_2O} – Fração molar do composto H₂O;

y_{CH_4} – Fração molar do composto CH₄;

P – Quociente entre a pressão absoluta no gasificador em atm e pressão padrão, $p^\circ = 1$ atm.

Para se poder resolver o sistema é, primeiramente, necessário determinar as constantes de equilíbrio de cada reação. Partindo da definição da variação da energia livre de *Gibbs* padrão, ΔG^0 , que é dada pela seguinte expressão [5]:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T - T\Delta S_T \quad \text{(Equação 13)}$$

Onde:

$$\Delta H_T = \sum n_i h_{f_{produtos}}^{\circ} - \sum n_i h_{f_{reagentes}}^{\circ} + \sum n_i \Delta h_{produtos} - \sum n_i \Delta h_{reagentes}$$

(Equação 14)

e

$$\Delta S_T = \sum n_i S_{produtos} - \sum n_i S_{reagentes}$$

$$\Leftrightarrow \Delta S_T = \left[\sum n_i \times \left(cp_i \times \ln \left(\frac{T}{T_{ref}} \right) + S_i^{\circ} \right) \right]_{produtos} - \left[\sum n_i \times \left(cp_i \times \ln \left(\frac{T}{T_{ref}} \right) + S_i^{\circ} \right) \right]_{reagentes}$$

(Equação 15)

Em que:

ΔH_T – Calor envolvido no processo a T, em J;

T – Temperatura de gasificação, em K;

ΔS_T – Variação de entropia a T, em J/K;

$h_{f_{produtos}}^{\circ}$ – Entalpia padrão de formação dos produtos, em J/mol;

$h_{f_{reagentes}}^{\circ}$ – Entalpia padrão de formação dos reagentes, em J/mol;

$\Delta h_{produtos}$ – Entalpia de todos os componentes na saída, em J/mol;

$\Delta h_{reagentes}$ – Entalpia de todos os componentes de entrada, em J/mol;

$S_{produtos}$ – Entropia dos produtos, em J/mol.K;

$S_{reagentes}$ – Entropia dos reagentes, em J/mol.K.

A energia livre de *Gibbs* a uma temperatura T é dada por:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + R \times T \times \ln(Q) \quad \text{(Equação 16)}$$

No equilíbrio:

$$\Delta G = 0 \text{ e } Q = K_{eq} \quad \text{(Equação 17)}$$

Posto isto, obtém-se a expressão que permite determinar o valor da constante de equilíbrio de uma dada reação ^[5]:

$$K_{eq} = e\left(\frac{\Delta G^0}{R \times T}\right) \quad \text{(Equação 18)}$$

4. Dimensionamento do gasificador de leito fluidizado borbulhante

No presente projeto considerou-se um reator de leito fluidizado borbulhante, pelo que é importante determinar a velocidade mínima de fluidização e velocidade terminal das partículas (biomassa e areia).

4.1. Velocidade mínima de fluidização e velocidade terminal

A hidrodinâmica é um aspeto importante pois permite dimensionar o gasificador, sendo que, posteriormente, serão apresentadas as condições de operação.

Depois de uma pesquisa bibliográfica, consideraram-se as seguintes propriedades físicas para a areia e para a biomassa que se encontram representadas na Tabela 4.1 [25] [27].

Tabela 4.1: Propriedades físicas da areia e biomassa.

Propriedade	Areia	Biomassa (Eucalipto)
Diâmetro equivalente da partícula, d_{eq} (m)	$4,5 \times 10^{-4}$ [25]	$1,25 \times 10^{-3}$ [14]
Esfericidade da partícula, Φ_s	1 [25]	0,65 [25]
Porosidade do leito, ε_{mf}	0,42 [25]	0,7 [25]
Massa volúmica, ρ_p (kg/m ³)	2590 [26]	703 [27]

Pela metodologia citada por *Kunii e Levenspiel* determinou-se o valor da velocidade mínima de fluidização, v_{mf} , para a areia e biomassa e, posteriormente, a velocidade terminal, v_t , das partículas (areia e biomassa). Assim, na condição de fluidização incipiente tem-se [25]:

$$\frac{150 \times (1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \times \Phi_s^2} \times Re_{p,mf} + \frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3 \times \Phi_s} \times Re_{p,mf}^2 - \frac{d_{eq}^3 \times \rho_f \times (\rho_p - \rho_f) \times g}{\mu_f^2} = 0 \quad \text{(Equação 19)}$$

Onde:

$$Re_{p,mf} = \frac{d_{eq} \times v_{mf} \times \rho_f}{\mu_f} \quad \text{(Equação 20)}$$

Em que:

$Re_{p,mf}$ – Número de Reynolds nas condições mínimas de fluidização;

ρ_f – Massa volúmica do fluido, em kg/m³;

g – Aceleração da gravidade, em m/s²;

μ_f – Viscosidade do fluido, em Pa.s.

De forma a determinar a velocidade terminal, v_t considerou-se o método proposto por *Haider e Levenspiel*. Neste método são apresentados dois novos parâmetros, sendo eles: diâmetro adimensional da partícula, d_p^* e velocidade terminal adimensional, v_t^* [25].

$$d_p^* = d_{eq} \times \left[\frac{\rho_f \times (\rho_p - \rho_f) \times g}{\mu_f^2} \right]^{\frac{1}{3}} \quad \text{(Equação 21)}$$

$$v_t^* = v_t \times \left[\frac{\rho_f^2}{\mu_f \times (\rho_p - \rho_f) \times g} \right]^{\frac{1}{3}} \quad \text{(Equação 22)}$$

A velocidade terminal adimensional pode ser calculada pela seguinte correlação, válida para partículas esféricas:

$$v_t^* = \left[\frac{18}{d_p^{*2}} + \frac{0,591}{d_p^{*0,5}} \right]^{-1}, \Phi_s = 1 \quad \text{(Equação 23)}$$

Para o caso de as partículas não serem esféricas utiliza-se a seguinte correlação:

$$v_t^* = \left[\frac{18}{d_p^{*2}} + \frac{2,335 - 1,744 \times \Phi_s}{d_p^{*0,5}} \right]^{-1}, 0,5 < \Phi_s < 1 \quad \text{(Equação 24)}$$

4.2. Dimensionamento do distribuidor

Para ser possível a realização do projeto do distribuidor foi necessário fixar alguns parâmetros, nomeadamente o diâmetro do gasificador, SBR, ER, caudal de biomassa a alimentar ao reator, diâmetro dos orifícios do distribuidor e, por fim quociente entre o caudal de biomassa e a massa de areia. O diâmetro do gasificador teve em consideração

diâmetros de gasificadores à escala laboratorial. Por outro lado, os valores de SBR e ER foram baseados nas condições de operação impostas por *Pinto et al* ^[14].

É de referir que SBR é definido como a razão entre os caudais mássicos de vapor e de biomassa e a razão de equivalência, ER, é definida como a razão entre o número de moles de O₂ alimentado e o número de moles de O₂ estequiométrico face ao caudal de biomassa alimentado.

Assim sendo, os pressupostos e condições de operação do presente trabalho encontram-se na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Pressupostos para o dimensionamento do distribuidor.

Propriedade	
Diâmetro do reator, D (m)	7×10^{-2}
SBR	1
ER	0,2
Caudal de biomassa, $\dot{m}_{biomassa}$, (g/min)	40
Diâmetro dos orifícios do distribuidor, d_{or} (m)	1×10^{-3}
$\frac{\dot{m}_{biomassa} [28] [29]}{m_{areia}}$	2

De forma a determinar a altura da coluna correspondente ao reator de gasificação é necessário garantir que não há transporte de partículas. Deste modo, é importante estimar o valor da altura de transporte, TDH (*transport disengagement height*), sendo que se recorreu à expressão proposta por *Martin Rhodes* ^[26].

$$TDH = 4,47 \times d_{BV}^{0,5} \quad \text{(Equação 25)}$$

É de referir que segundo a classificação proposta por *Geldart*, a areia considerada para o presente projeto corresponde ao grupo B. Assim, a expressão que permite estimar o diâmetro da bolha, d_{BV} , correspondente a esse grupo de partículas é a seguinte:

$$d_{BV} = \frac{0,54}{g^{0,2}} \times (v_{fs} - v_{mf})^{0,4} \times (H_{mf} + 4 \times N_{or}^{-0,5})^{0,8} \quad \text{(Equação 26)}$$

Para determinar o diâmetro da bolha é então necessário determinar a altura mínima de fluidização, H_{mf} , e o número de orifícios por unidade de área do distribuidor, N_{or} . Este último valor depende do diâmetro do distribuidor.

Assim, a altura do leito nas condições mínimas de fluidização, H_{mf} , foi determinada através da seguinte equação [25]:

$$H_{mf} = \frac{V_{leito}}{A_{trasmversal}} = \frac{m_{areia}}{\rho_{areia} \times (1 - \varepsilon_{mf}) \times A_{trasmversal}} \quad \text{(Equação 27)}$$

Em que:

V_{leito} – Volume do leito, em m³;

m_{areia} – Massa de areia no leito, em kg;

ρ_{areia} – Massa volúmica da areia, em kg/m³;

$A_{trasmversal}$ – Área transversal do leito, em m²;

H_{mf} – Altura do leito nas condições mínimas de fluidização, em m.

Para dimensionar um distribuidor de prato perfurado é necessário determinar a queda de pressão através do leito fluidizado, Δp_b , a partir da equação proposta por *Kunii* e *Levenspiel* [25]:

$$\Delta p_b = (1 - \varepsilon_{mf}) \times H_{mf} \times g \times (\rho_p - \rho_f) \quad \text{(Equação 28)}$$

A queda de pressão do distribuidor, Δp_{dist} , deverá ser 20 % a 40 % da queda de pressão prevista para leito fluidizado. Assim, considerou-se o valor intermédio 30 %, sendo possível determinar a queda de pressão do distribuidor através da seguinte expressão [25]:

$$\Delta p_{dist} = 0,3 \times \Delta p_b \quad \text{(Equação 29)}$$

A partir do caudal do agente gasificante alimentado ao reator é possível determinar o número de Reynolds a montante do distribuidor [25]:

$$Re = \frac{D \times \rho_f \times v_{fs}}{\mu_f} \quad \text{(Equação 30)}$$

Na Tabela 4.3 apresentam-se os valores dos coeficientes de orifício em função do número de Reynolds [25].

Tabela 4.3: Coeficiente de orifício em função do número de Reynolds [25].

Re	100	300	500	1000	2000	> 3000
$C_{d,or}$	0,68	0,7	0,68	0,64	0,61	0,60

Conhecendo o valor do coeficiente de descarga do orifício, $C_{d,or}$, determina-se a velocidade do fluido através dos orifícios, v_{or} com as propriedades do fluido a montante do distribuidor [25].

$$v_{or} = C_{d,or} \times \left(\frac{2 \times \Delta p_{dist}}{\rho_f} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{(Equação 31)}$$

Por fim, determina-se o número de orifícios por unidade de área no distribuidor, N_{or} , através da expressão [25]:

$$N_{or} = \frac{v_{fs}}{\frac{\pi}{4} \times d_{or}^2 \times v_{or}} \quad \text{(Equação 32)}$$

4.3. Balanços de energia ao gasificador

A partir do balanço de energia aplicado a um sistema aberto, em estado estacionário, é possível determinar a potência térmica envolvida no processo de gasificação.

$$Q = \sum \Delta H_{produtos} - \sum \Delta H_{reagentes} + \Delta H_{25^\circ C} \quad \text{(Equação 33)}$$

Onde:

$$\sum \Delta H_{produtos} = \sum \int_{298}^T n_i c_{p_i} dT \quad \text{(Equação 34)}$$

$$\sum \Delta H_{reagentes} = \sum \int_{298}^T n_i c_{p_i} dT \quad \text{(Equação 35)}$$

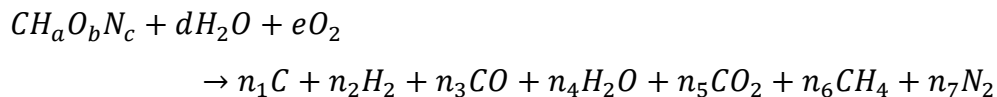
$$\Delta H_{25^\circ C} = \sum n_i h_{f_{produtos}}^\circ - n_i \sum h_{f_{reagentes}}^\circ \quad \text{(Equação 36)}$$

Em que:

$\Delta H_{25^\circ C}^\circ$ – Calor envolvido na reação de gasificação;

Q – Potência térmica envolvida no processo;

A reação de gasificação é:



Os reagentes considerados são:

- biomassa seca;
- agente gasificante - vapor de água;
 - oxigénio;
 - vapor de água + oxigénio.

Os produtos da reação de gasificação serão: C, H₂, CO, H₂O, CO₂, CH₄ e N₂.

Para se poder determinar $\Delta H_{25^\circ C}^\circ$, é preciso saber o valor da entalpia de formação da biomassa que pode ser calculada a partir do calor de combustão da mesma.

$$\Delta H_{comb,biomassa}^{25^\circ C} = -PCS_{biomassa} = \sum h_{f,produtos}^\circ - \sum h_{f,reagentes}^\circ \quad \text{(Equação 37)}$$

Onde o PCS da biomassa pode ser calculado pela equação empírica, presente na bibliografia [5]:

$$PCS_{biomassa} = 349,1 \times \%_C + 1178,3 \times \%_H + 100,5 \times \%_S - 103,4 \times \%_O - 15,1 \times \%_N - 21,1 \times \%_{cinzas} \quad \text{(Equação 38)}$$

Em que:

$\Delta H_{comb,biomassa}^{25^\circ C}$ – Calor de combustão da biomassa;

$\%_C, \%_H, \%_S, \%_O, \%_N, \%_{cinzas}$ – Percentagem mássica em base seca dos vários componentes presentes na biomassa.

4.4. Dimensionamento do ciclone

O ciclone é um dos equipamentos essenciais no processo de gasificação, tendo como objetivo a remoção de partículas sólidas presentes no gás produzido.

O método de *Macintyre* propõe dois modelos de ciclone: ciclone padrão A de alta eficiência e o ciclone padrão B de média eficiência. Para o projeto considerou-se o ciclone padrão A de alta eficiência, sendo que na Figura 4.1 encontra-se a sua representação [30].

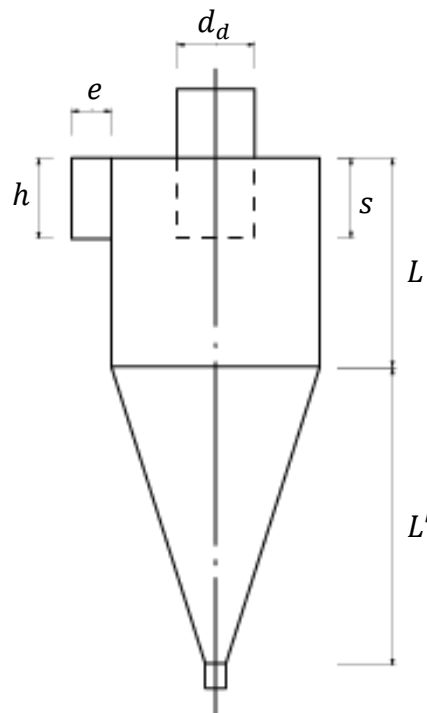


Figura 4.1: Esquema representativo de um ciclone padrão A de alta eficiência [30].

Posto isto, primeiramente, é necessário determinar o diâmetro do ciclone a partir do caudal de gás [30]:

$$\dot{V}_{gás} = 300 \times d_{ciclone}^2 \quad \text{(Equação 39)}$$

Onde:

$\dot{V}_{gás}$ – Caudal volumétrico do gás produzido, em ft³/min;

$d_{ciclone}$ – Diâmetro do ciclone, em ft.

Na Tabela 4.4 encontram-se fatores de multiplicação do diâmetro de forma a determinar as diversas dimensões do ciclone de alta eficiência, apresentadas na Figura 4.1 ^[30].

Tabela 4.4: Fatores de multiplicação do diâmetro para obter as diversas dimensões do ciclone de alta eficiência ^[30].

Dimensão	<i>d</i>	<i>h</i>	<i>e</i>	<i>s</i>	<i>d_d</i>	<i>L</i>	<i>L'</i>
Fator de multiplicação do diâmetro	1	0,5	0,2	0,5	0,5	1,5	2,5

Um outro parâmetro importante é a determinação da perda de carga no ciclone, Δp . O método de *Macintyre* considerou uma expressão empírica que utiliza as dimensões presentes na Figura 4.1, sendo que na expressão encontra-se um fator *K* que depende do tipo de entrada ^[30].

$$\Delta p = \frac{12 \times e \times h}{K \times d_d^2 \times \sqrt[3]{\frac{L}{d_{ciclone}}} \times \sqrt[3]{\frac{L'}{d_{ciclone}}}} \quad \text{(Equação 40)}$$

sendo que:

$K = 0,5$ para entrada simples sem guias;

$K = 1$ para entrada com guias retas;

$K = 2$ para entrada com guias expansoras.

Todas as dimensões presentes na equação anterior são expressas em *pés* e a perda de carga é expressa em polegadas de água.

4.5. Esquema da instalação

Na Figuras 4.2 encontra-se a representação esquemática da instalação.

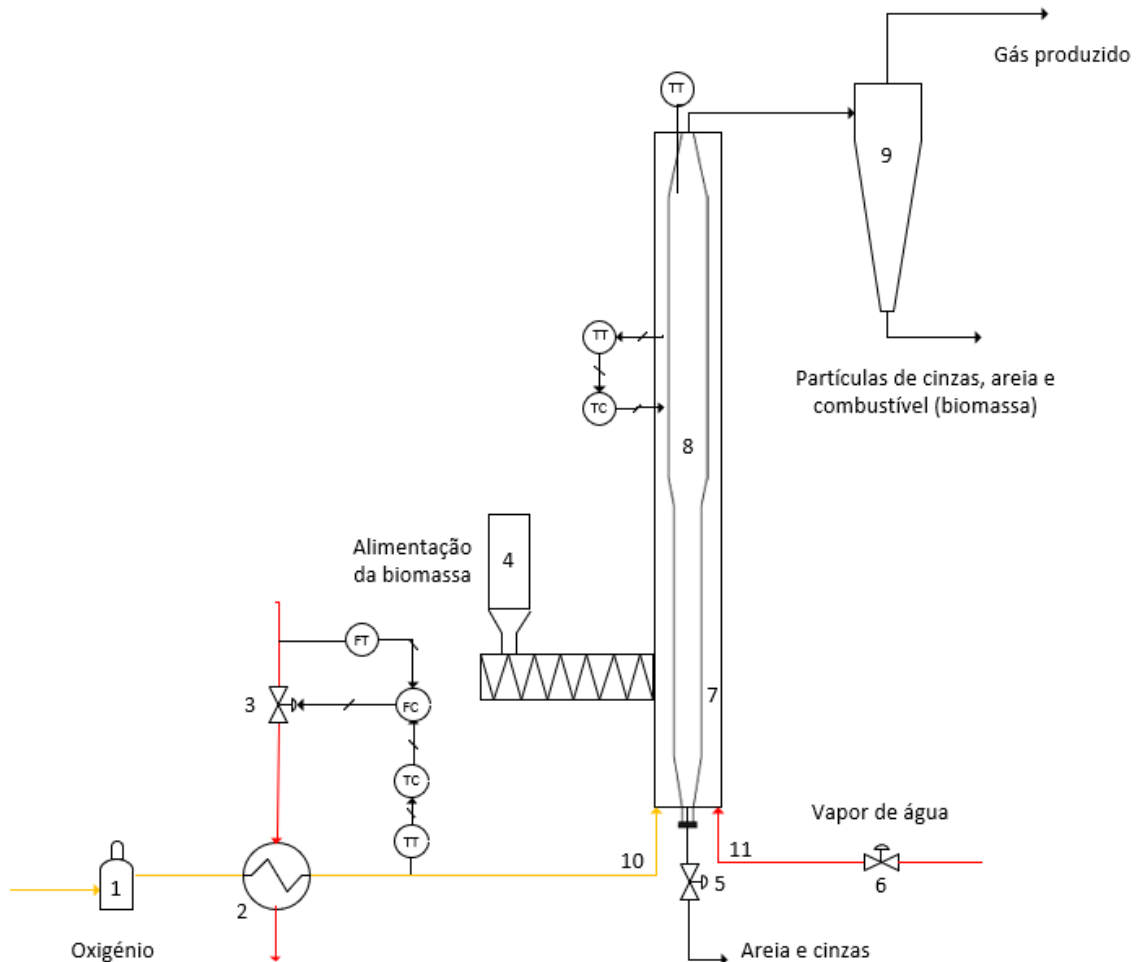


Figura 4.2: Esquema representativo da instalação. 1- garrafa com oxigénio; 2- permutador de calor; 3, 5 e 6 – válvulas; 4- alimentador helicoidal da biomassa; 7- forno vertical; 8- gasificador; 9- ciclone; 10- linha de oxigénio; 11- linha de vapor.

O reator de gasificação presente na Figura 4.2 é um reator de leito fluidizado borbulhante.

Primeiramente a biomassa previamente seca é triturada em partículas menores, sofre peneiração e, seguidamente, é alimentada ao reator. No interior do reator existe um leito com partículas de areia fluidizado à custa do agente gasificante que é alimentado pela base do reator abaixo do distribuidor. O gás produzido sai pelo topo do reator e é dirigido para um ciclone de forma a separar as partículas suspensas que podem existir no gás.

A medição de temperatura e o controlo do processo é fundamental para gerar os melhores resultados possíveis, sendo necessário a instalação de termopares que permite a leitura de temperatura. Implementou-se, também o controlo em cascata, que usa a medida de uma variável secundária, caudal de vapor. Este controlo utiliza a saída da variável de controlo principal, temperatura de saída do oxigénio no aquecedor, como *set-point* do controlador ligado à segunda variável. Colocou-se, também, um medidor de temperatura no interior do reator de gasificação. Por último, encontra-se um medidor de temperatura no interior do forno vertical que leva a informação a um controlador.

5. Resultados e discussões

Na presente secção serão apresentados os resultados obtidos referentes à composição da fase gasosa obtida pelo modelo de equilíbrio estequiométrico, aos parâmetros hidrodinâmicos, ao dimensionamento do gasificador, ao dimensionamento do ciclone, à potência térmica envolvida no processo e, por fim aos parâmetros correspondentes à avaliação da eficiência da gasificação.

5.1. Composição da fase gasosa – Modelo de equilíbrio estequiométrico

Com a finalidade de avaliar o modelo estequiométrico compararam-se os valores obtidos para a composição do gás com os resultados experimentais apresentados por outros autores ^[14]. Os resultados obtidos, presentes nesta secção, tiveram por base os cálculos apresentados no anexo A.

O presente trabalho também teve como objetivo o estudo da influência da temperatura de gasificação, bem como do agente de gasificação utilizado na composição do gás produzido.

É importante referir que a composição da biomassa e os pressupostos considerados tiveram por base as condições de operação consideradas por *Pinto et al* para ser possível realizar a comparação dos resultados ^[14]. A composição da biomassa determinada pelos autores encontra-se na Tabela 2.3 presente no capítulo 2 secção 2.7. As condições de operação estão presentes na Tabela 4.2 que se encontra no capítulo 4 secção 4.2, sendo que correspondem a $SBR=1$ e $ER=0,2$. Os cálculos efetuados para determinar a composição do gás produzido estão presentes no anexo A.4.

Assim, seguidamente representou-se na Figura 5.1 a composição de H_2 no gás em base seca em função da temperatura de gasificação e do agente de gasificação considerado, bem como valores experimentais de *Pinto et al*.

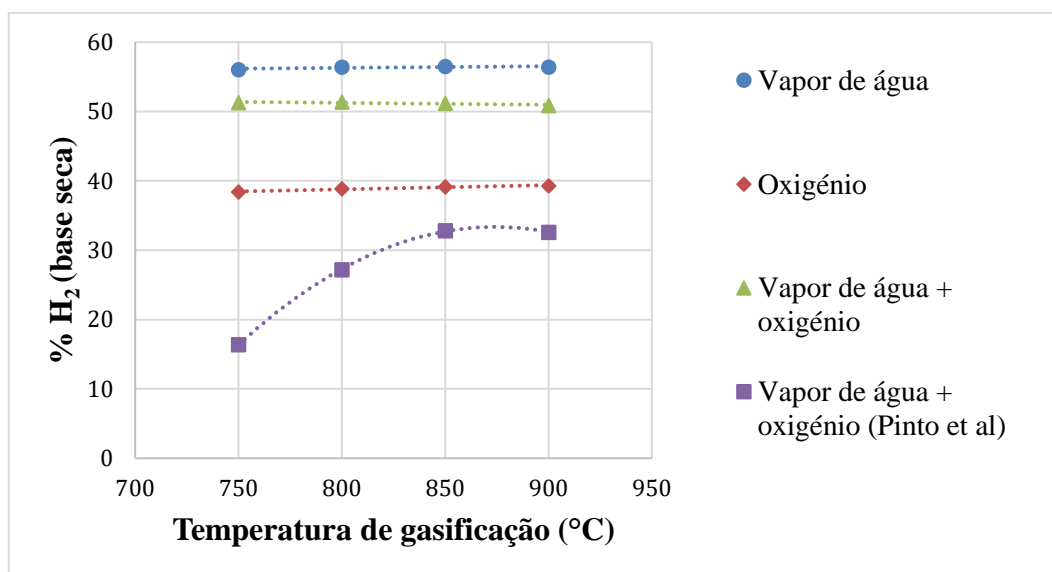


Figura 5.1: Representação gráfica do teor de H_2 , em base seca, presente no gás, em função da temperatura de gasificação e do tipo de agente gasificante.

Analisando a Figura 5.1 verificou-se que a composição de hidrogénio, obtida pelo modelo, com os diferentes tipos de agente de gasificação manteve-se praticamente constante com o aumento da temperatura de gasificação.

Relativamente ao tipo de agente gasificante, conclui-se que o vapor de água possibilita a formação de um gás de síntese com maior teor de hidrogénio, por volta dos 56 %. Em contrapartida, o oxigénio é o agente gasificante que permite obter um gás de síntese com menor teor de hidrogénio, rondando os 39 %.

Face aos resultados obtidos por *Pinto et al.* observou-se que a temperatura de gasificação teve influência no teor de hidrogénio, aumentando com o aumento da temperatura. Os autores obtiveram um teor de H_2 de 16,4 % e 32%, em base seca, para as temperaturas 750 °C e 900 °C, respetivamente, quando usaram vapor de água combinado com oxigénio.

Por fim, verificou-se que os dados obtidos através do modelo estequiométrico apresentam um comportamento diferente relativamente aos experimentais, uma vez que utilizando vapor de água combinado com oxigénio a temperatura não teve influência na composição de H_2 no gás e apresenta um valor de cerca de 51 %.

Nas Figura 5.2 e 5.3 encontram-se as composições obtidas de CO e CO₂, respetivamente, no gás em base seca em função da temperatura de gasificação e do tipo de agente de gasificação, bem como valores experimentais de *Pinto et al.*

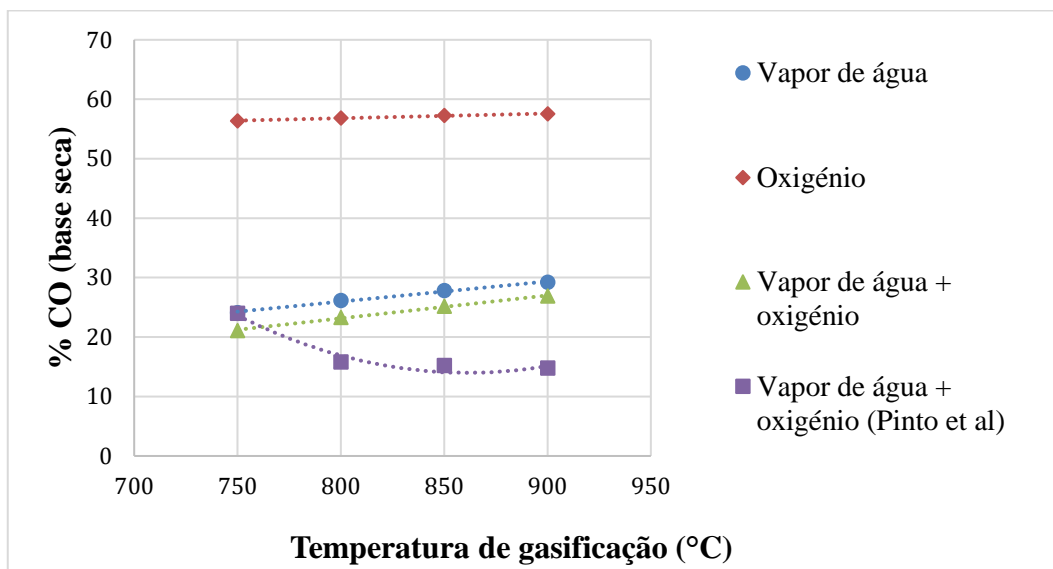


Figura 5.2: Representação gráfica do teor de CO, em base seca, presente no gás, em função da temperatura de gasificação e do tipo de agente gasificante.

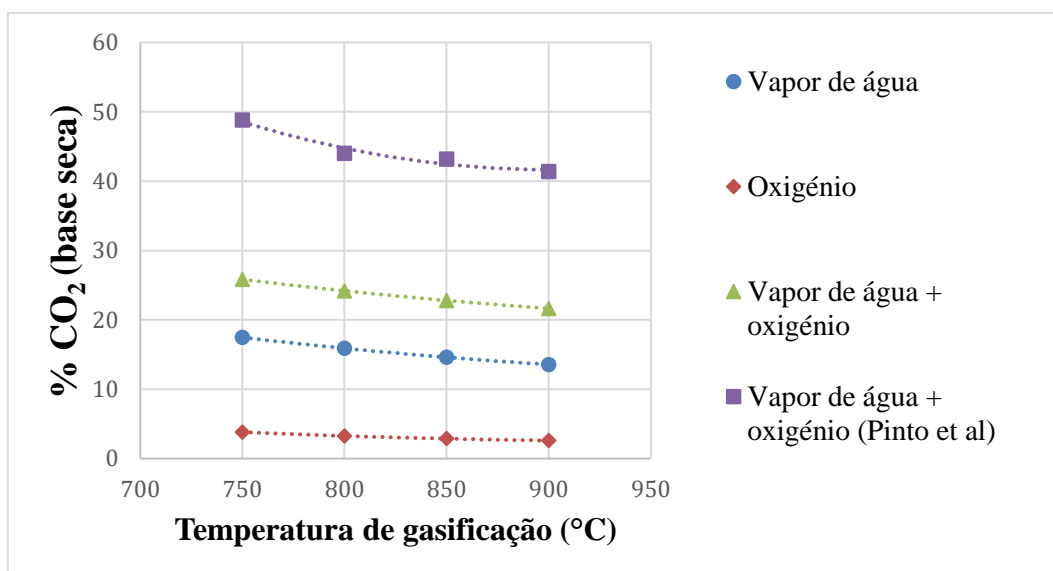


Figura 5.3: Representação gráfica do teor de CO₂, em base seca, presente no gás, em função da temperatura de gasificação e do tipo de agente gasificante.

Pelas Figuras 5.2 e 5.3 observou-se que utilizando oxigénio como agente gasificante obtém-se um gás com uma maior concentração em monóxido de carbono e menor teor de

dióxido de carbono. O CO apresenta um conteúdo entre 56 % e 58 %, para uma temperatura de 750 °C e 900 °C, respetivamente, e o CO₂ valores entre 3,8 % e 2,6 %, para 750 °C e 900 °C, respetivamente. Tal facto é expectável, uma vez que se trata de um processo de gasificação onde a quantidade de oxigénio é sempre inferior à estequiométrica.

Por outro lado, para os vários tipos de agente gasificante verificou-se nas Figuras 5.2 e 5.3 que um aumento da temperatura de gasificação proporciona um aumento do teor de CO e diminuição do teor de CO₂.

Segundo os resultados obtidos por *Pinto et al.*, utilizando vapor de água combinado com oxigénio, o aumento da temperatura levou a uma diminuição do teor de CO no gás e uma diminuição de CO₂ quando gasificaram biomassa bruta. Os autores obtiveram um conteúdo de CO no gás de, aproximadamente, 24 % e 15 %, em base seca, para as temperaturas 750 °C e 900 °C, respetivamente. No que diz respeito ao conteúdo em CO₂, obtiveram valores de, aproximadamente, 49 % e 41 %, em base seca, para as temperaturas 750 °C e 900 °C, respetivamente. Através do modelo estequiométrico, para as mesmas condições consideradas por *Pinto et al.*, obteve-se um teor de CO entre 21 % e 27 %, para as temperaturas 750 °C e 900 °C, respetivamente e um teor de CO₂ de 26 % e 22 %, para as mesmas temperaturas, respetivamente.

Uma das razões que pode justificar a diferença de resultados entre os valores experimentais dos autores e os obtidos pelo modelo estequiométrico, foi a escolha das reações para o modelo, nomeadamente a reação de deslocamento gás-água que é exotérmica e, por isso, o aumento de temperatura favorece a formação de CO e diminuição de CO₂.

Na Figura 5.4 encontra-se o teor de CH₄, em base seca, presente no gás de síntese em função da temperatura e do tipo de agente de gasificação, bem como os valores experimentais obtidos por *Pinto et al.*

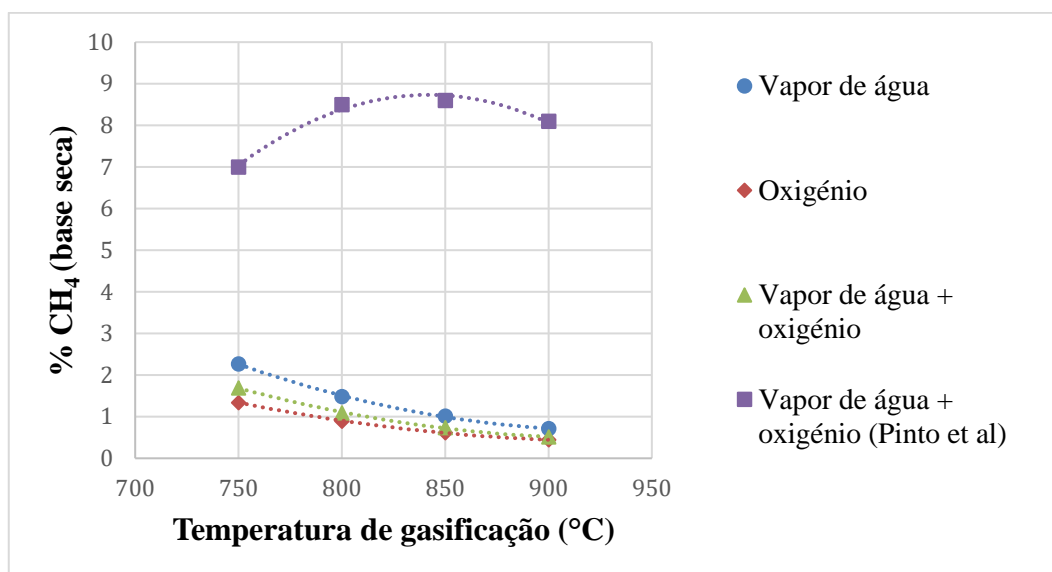


Figura 5.4: Representação gráfica do teor de CH_4 , em base seca, presente no gás, em função da temperatura de gasificação e do tipo de agente gasificante.

Com a análise da Figura 5.4 verifica-se que para todos os agentes gasificantes, o aumento da temperatura levou à diminuição do teor de CH_4 , ou seja, na reação de gasificação a conversão de hidrocarbonetos foi favorecida. Verificou-se também que o vapor de água permite obter uma maior quantidade de CH_4 no gás produzido devido à existência de hidrogénio no vapor.

Os resultados obtidos por *Pinto et al.* para biomassa bruta apresentam um comportamento diferente, pelo que o teor de CH_4 aumentou com o aumento da temperatura quando gasificaram biomassa bruta com vapor de água combinado com oxigénio. Os autores obtiveram um teor de CH_4 de, aproximadamente, 7 % e 8 % para as temperaturas 750 °C e 900 °C, respetivamente.

Por fim, conclui-se que os resultados experimentais de *Pinto et al.* com biomassa bruta e os obtidos pelo modelo estequiométrico usado, apresentam algumas divergências. Este facto pode ser justificado pela escolha das reações de gasificação usadas no modelo estequiométrico.

5.2. Hidrodinâmica e dimensionamento do gasificador

Uma vez que se considerou a gasificação num reator de leito fluidizado borbulhante, foi necessário determinar a velocidade superficial do agente gasificante para garantir as condições de operação pretendidas.

Determinou-se as velocidades mínimas de fluidização e velocidades terminais para a areia e biomassa nas diferentes condições de gasificação. No anexo B.1 encontram-se os cálculos necessários à obtenção dessas velocidades.

Inicialmente, de forma a determinar o caudal de vapor de água sobreaquecido a utilizar, a 1 atm e à temperatura de 750 °C, 800 °C, 850 °C e 900 °C e, conseqüentemente o caudal de biomassa, analisaram-se as velocidades mínimas de fluidização e velocidades terminais da areia. Uma vez que as partículas de areia são do Grupo B, a velocidade mínima de fluidização é aproximadamente igual à velocidade mínima de borbulhamento. O valor da velocidade superficial considerado para assegurar as condições de operação pretendidas foi de 0,8 m/s. É importante justificar que se considerou o valor de 0,8 m/s, uma vez que na bibliografia as velocidades superficiais para reatores de leito fluidizado borbulhante estão compreendidas entre 0,5 m/s e 1 m/s. Fixando então o diâmetro da coluna em 70 mm foi possível determinar o caudal de vapor sobreaquecido (Tabela B.2). Considerando SBR igual a 1, o caudal de biomassa a alimentar ao reator foi de 40 g/min.

Se o oxigénio à temperatura de gasificação, entre 750 °C e 900 °C, for o agente de gasificação é necessário saber qual o caudal a ser alimentado para garantir um valor de ER igual a 0,2. Uma vez que o caudal de biomassa já foi fixado, então determina-se o caudal de oxigénio, sendo que o valor obtido foi cerca de 10,9 g/min. Posto isto, foi necessário determinar a velocidade superficial do oxigénio através do leito de areia para verificar se as condições de operação de leito fluidizado borbulhante eram conseguidas. Obtiveram-se valores de velocidade superficial entre 0,13 m/s e 0,14 m/s (Tabela B.3) que correspondem a valores satisfatórios, uma vez que são superiores à velocidade mínima de fluidização (valores entre 0,09 m/s e 0,08 m/s) e inferiores à velocidade terminal das partículas (valores entre 3,98 m/s e 3,82 m/s).

Posto isto, conhecendo os caudais de vapor de água e oxigénio que asseguram as condições de SBR igual a 1 e ER igual a 0,2 determinou-se as velocidades superficiais quando o agente de gasificação é a combinação dos mesmos. Assim sendo as velocidades determinadas apresentam valores entre 0,89 m/s e 1,02 m/s (Tabela B.4).

É importante referir que no anexo B.2 apresentam-se os cálculos necessários à determinação dos caudais de agente de gasificação, bem como as respetivas velocidades superficiais.

O dimensionamento do distribuidor para o reator de gasificação foi feito de acordo com a velocidade mais elevada obtida e que apresenta um valor de 1,02 m/s para gasificação a 900 °C com vapor de água combinado com oxigénio. Os cálculos para este dimensionamento encontram-se no anexo C.

Na Tabela 5.1 encontram-se os resultados obtidos relativamente ao dimensionamento do gasificador.

Tabela 5.1: Parâmetros para o dimensionamento do gasificador e do distribuidor.

Reator de gasificação	
Diâmetro (mm)	70
Velocidade mínima de fluidização (m/s)	0,096
Velocidade de operação (m/s)	1,02
Altura mínima de fluidização (m)	0,21
TDH (m)	1,18
Altura do gasificador (m)	1,30
Distribuidor	
Nor (m²)	22127
Diâmetro da bolha (m)	0,10
nor	85

Analisando a Tabela 5.1 verifica-se que o diâmetro da bolha é cerca de 0,10 m, sendo superior ao diâmetro da coluna, 0,07 m. Uma vez que não é fisicamente possível, pois no limite o diâmetro de bolha será igual ao diâmetro da coluna, calculou-se a TDH com o diâmetro da coluna de 70 mm, apresentando um valor de 1,18 m.

Para estabelecer a altura do reator de gasificação considerou-se um incremento de 10 % relativo ao valor da TDH. Desta forma obteve-se $H/D = 18,6$. Este quociente está de acordo com os valores encontrados na bibliografia para vários reatores de leito fluidizado borbulhante. *Pinto et al.* utilizou um reator de leito fluidizado borbulhante com 1500 mm de altura e 80 mm de diâmetro, $H/D = 18,75$. Por outro lado, *Alauddin et al.* realizaram estudos em diferentes reatores de leito fluidizado borbulhante, obtendo razões compreendidas entre 6,4 e 44^{[14][19]}.

5.3. Dimensionamento do ciclone

Recorreu-se ao método de *Macintyre* para fazer o dimensionamento do ciclone. Assim, o projeto do ciclone foi determinado a partir do maior caudal de gás produzido no gasificador, ou seja, quando se utiliza como agente de gasificação vapor de água combinado com oxigénio. No anexo E estão presentes os cálculos necessários para a determinação das dimensões do ciclone.

Na Tabela 5.2 encontram-se as dimensões do ciclone, tendo por base o esquema apresentado na Figura 4.1 presente no capítulo 4 secção 4.

Tabela 5.2: Dimensões do ciclone.

d (m)	h (m)	e (m)	s (m)	d_d (m)	L (m)	L' (m)
0,067	0,034	0,013	0,034	0,034	0,10	0,17

Por fim, obteve-se uma perda de carga no ciclone de 78,47 mm c.a.

5.4. Balanços de energia ao gasificador

Do ponto de vista energético, foi calculada a potência térmica do processo e analisou-se a influência da temperatura e do tipo de agente gasificante, estando no anexo D os cálculos necessários a esta determinação.

Assim, na Tabela 5.3 encontram-se os valores, obtidos pelo modelo estequiométrico, dos calores de reação e de potência térmica para as diferentes temperaturas de gasificação e para diferentes agentes gasificantes, bem como os valores da potência térmica calculada usando os dados experimentais de *Pinto et al.*

Tabela 5.3: Valores dos calores de reação e potência térmica para as diferentes temperaturas de gasificação e diferentes agentes gasificantes.

Temperatura (°C)	Agente gasificante	$\Delta H_{25^\circ\text{C}}$ (kJ/min)		Q (kW)	
		Modelo	<i>Pinto et al.</i>	Modelo	<i>Pinto et al.</i>
750	Vapor de água	118,09	_____	1,38	_____
	Oxigénio	-12,31	_____	0,77	_____
	Vapor de água + Oxigénio	-48,89	-17,61	-1,39	-0,40
800	Vapor de água	126,35	_____	1,60	_____
	Oxigénio	-9,28	_____	0,90	_____
	Vapor de água + Oxigénio	-42,42	-18,93	-1,21	-0,39
850	Vapor de água	132,05	_____	1,77	_____
	Oxigénio	-7,33	_____	1,01	_____
	Vapor de água + Oxigénio	-37,81	-18,81	-1,07	-0,36
900	Vapor de água	136,09	_____	1,91	_____
	Oxigénio	-6,04	_____	1,11	_____
	Vapor de água + Oxigénio	-34,39	-18,95	-0,95	-0,35

Pela análise da Tabela 4.3 verificou-se que o aumento da temperatura provoca o aumento da potência térmica do processo de gasificação. Também é possível observar que usando vapor de água a potência térmica é maior. Contudo, verificam-se valores

negativos para o calor de reação e para a potência térmica no caso do uso de oxigénio e vapor de água combinado com oxigénio.

A reação de gasificação é uma reação endotérmica, no entanto o conjunto de reações que ocorre dentro do reator envolve também algumas reações exotérmicas. Este facto, aliado às reações escolhidas para aplicação do modelo estequiométrico pode justificar os valores negativos obtidos para o calor de reação, $\Delta H_{25}^{\circ} \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Por outro lado, para justificar o valor da potência térmica teremos de pensar de outra forma. Para iniciar o processo de gasificação é necessário fornecer energia, sendo que com o decorrer do processo as reações envolvidas podem contribuir para um valor de potência térmica positiva ou negativa. Quando se utiliza vapor de água combinado com oxigénio verifica-se que as reações contribuíram para a potência ser negativa, ou seja, o processo liberta mais energia do que aquela que necessita, o que não será a realidade industrial, mas com caudais de biomassa tão pequenos é natural que tal facto aconteça. *Pinto et al.* obtiveram também valores negativos, pelo que está de acordo com os valores obtidos pelo modelo.

5.5. Parâmetros de avaliação da eficiência da gasificação

No que diz respeito à eficiência de conversão do carbono e hidrogénio, estes parâmetros apresentam o valor de 1, uma vez que como pressupostos considerou-se que o carbono presente na biomassa estava na fase gasosa. Como se trata de resultados obtidos através do modelo estequiométrico, o hidrogénio presente na biomassa também se encontra na fase gasosa. No anexo F encontra-se o exemplo de cálculo quando se utiliza vapor de água e uma temperatura de gasificação de 750 °C.

Na Tabela 5.4 encontram-se os valores dos restantes parâmetros de avaliação da eficiência da gasificação para as diferentes temperaturas de gasificação e diferentes tipos de agentes gasificantes. Os cálculos necessários à determinação destes parâmetros encontram-se no anexo F.

Tabela 5.4: Valores dos parâmetros de avaliação da eficiência da gasificação para as diferentes temperaturas de gasificação e diferentes agentes gasificantes.

Temperatura (°C)	Agente gasificante	Rendimento do gás seco (m ³ /kg) (PTN)		PCS do gás do produzido (MJ/m ³) (PTN)		Eficiência do gás frio	
		Modelo	<i>Pinto et al.</i>	Modelo	<i>Pinto et al.</i>	Modelo	<i>Pinto et al.</i>
750	Vapor de água	2,12	_____	11,09	_____	1,22	_____
	Oxigénio	1,51	_____	8,95	_____	0,70	_____
	Vapor de água + Oxigénio	1,92	0,77	8,91	10,00	0,88	0,343
800	Vapor de água	2,14	_____	11,17	_____	1,24	_____
	Oxigénio	1,53	_____	8,98	_____	0,71	_____
	Vapor de água + Oxigénio	1,92	1,14	8,96	10,70	0,89	0,552
850	Vapor de água	2,15	_____	11,23	_____	1,24	_____
	Oxigénio	1,53	_____	9,00	_____	0,71	_____
	Vapor de água + Oxigénio	1,91	1,23	9,00	10,50	0,89	0,59
900	Vapor de água	2,14	_____	11,26	_____	1,24	_____
	Oxigénio	1,54	_____	9,01	_____	0,72	_____
	Vapor de água + Oxigénio	1,90	1,27	9,02	10,30	0,88	0,59

Analisando a Tabela 5.4 verificou-se que o aumento da temperatura não influenciou o rendimento do gás seco, para os vários agentes de gasificação. *Pinto et al.*, que utilizaram como agente de gasificação vapor de água combinado com oxigénio, concluíram que o rendimento do gás seco aumentou com o aumento da temperatura de gasificação, sendo que para essa situação os resultados obtidos pelo modelo praticamente não variam com o aumento da temperatura. Por outro lado, para uma temperatura de gasificação constante, o rendimento do gás seco apresenta o maior valor quando se utilizou vapor de água e menor quando se utilizou oxigénio.

Relativamente ao poder calorífico superior do gás de síntese, em todas as situações observou-se um aumento à medida que a temperatura de gasificação aumentava. Segundo a literatura, era de esperar a diminuição do poder calorífico com o aumento da temperatura devido à diminuição de hidrocarbonetos no gás. Contudo, o aumento do teor de hidrogénio e monóxido de carbono justificam o aumento do PCS, pois existem em maior quantidade do que CH_4 e, sendo assim, a diminuição de hidrocarbonetos não provoca a diminuição do PCS. Considerando a temperatura de gasificação constante, verificou-se que o PCS é mais elevado quando se utilizou vapor de água como agente de gasificação e menor quando se utilizou vapor de água combinado com oxigénio. Os autores *Pinto et al.* obtiveram valores de PCS dentro da ordem de grandeza que o modelo apresenta, sendo que o aumento da temperatura de 750 °C para 800 °C provocou o aumento do PCS e de 800 °C para 900 °C um decréscimo do mesmo.

Os valores da eficiência do gás frio para a situação que se utiliza vapor de água apresentam valores superior a 100 %, sendo que se pode concluir que a energia obtida nos gases formados é maior do que a energia da biomassa. Para o agente de gasificação oxigénio observou-se que a temperatura não influencia esta eficiência, obtendo-se um valor de cerca de 70 %. Quando se utilizou vapor de água com oxigénio verificou-se que os valores rondam os 88 % e 89 %, concluindo-se, também, que a temperatura de gasificação não influenciou esta eficiência. Segundo *Pinto et al.* que utilizaram vapor de água combinado com oxigénio houve um aumento da eficiência do gás frio com o aumento da temperatura, apresentando valores compreendidos entre 34,3 % e 59 % para as temperaturas 750 °C e 900 °C, respetivamente.

6. Conclusões e propostas de trabalho futuro

O objetivo do presente trabalho centrou-se na escolha da biomassa para aproveitamento energético, tendo em conta as várias espécies existentes em Portugal, de modo a perceber a sua disponibilidade. A seleção do reator de gasificação também foi um dos objetivos, sendo que se considerou um tipo de reator que se adequa à gasificação de biomassa lenhocelulósica. Posto isto, estudou-se um modelo de equilíbrio estequiométrico de forma a avaliar a composição da corrente gasosa produzida e comparar os resultados obtidos com dados experimentais de outros autores.

Os resultados obtidos pelo modelo à escala laboratorial permitiram concluir que, para todos os tipos de agente de gasificação, o aumento da temperatura de gasificação praticamente não influenciou a composição do gás produzido.

Relativamente aos agentes de gasificação, através do modelo verificou-se que o vapor de água permitiu obter um gás com maior teor de hidrogénio, 56 %, enquanto o oxigénio possibilitou um gás com menor teor de hidrogénio, por volta dos 39 %. Assim sendo, conclui-se que a existência de hidrogénio no vapor de água permite obter um gás com maior teor de H_2 . Utilizando oxigénio verificou-se um maior teor de CO, cerca de 57% e menor conteúdo de CO_2 no gás formado, entre 3,8 % e 2,6 %. Utilizando vapor de água combinado com oxigénio verificou-se o contrário, ou seja, menor teor de CO e maior conteúdo de CO_2 . Era de esperar que tal facto se verificasse, uma vez que se utilizou oxigénio abaixo do necessário estequiometricamente e, por isso, quando se utilizou apenas oxigénio verificou-se uma maior formação de CO. Por outro lado, vapor de água combinado com oxigénio verificou-se uma maior formação de CO_2 , uma vez que o oxigénio da água compensou o facto do O_2 alimentado ser inferior ao necessário estequiometricamente. Por último, o teor de CH_4 presente no gás apresenta um maior valor utilizando vapor de água, 2,3 % e 0,7 % e menor quando se utilizou oxigénio, 1,34 % e 0,4 %, sendo que a razão será o facto de haver hidrogénio presente no vapor.

Procedendo à comparação dos resultados utilizando vapor de água combinado com oxigénio (modelo e dos autores) verifica-se que apresentam algumas divergências, sendo que é justificado pela escolha das reações para o modelo que, podem não corresponder à realidade.

No que diz respeito à hidrodinâmica, fixando a velocidade superficial para o vapor de água no valor de 0,8 m/s e SBR igual 1, obteve-se um caudal de vapor no valor de 40 g/min e, conseqüentemente, caudal de biomassa de 40 g/min. Quando o oxigénio à temperatura de gasificação é o agente de gasificação, de maneira a satisfazer um valor de ER igual a 0,2 para um caudal de biomassa de 40 g/min, obteve-se um caudal de oxigénio de 10,9 g/min e velocidades superficiais entre 0,13 m/s e 0,14 m/s. Por fim, utilizando vapor de água (40 g/min) combinado com oxigénio (10,9 g/min) obteve-se velocidades superficiais entre 0,89 m/s e 1,02 m/s.

O dimensionamento do gasificador foi realizado de acordo com a velocidade superficial mais elevada, cerca de 1,02 m/s. Assim sendo, considerando um diâmetro de 70 mm, obteve-se um TDH de 1,18 m e para a altura do gasificador considerou-se um incremento de 10 % ao valor da TDH, apresentando um valor de 1,30 m.

Relativamente aos balanços de energia, verificou-se que com o aumento da temperatura há o aumento da potência térmica do processo de gasificação quando se usa vapor de água como agente de gasificação. No entanto, verificou-se valores negativos no calor de reação e na potência térmica para os agentes de gasificação oxigénio e vapor de água combinado com oxigénio. Assim sendo, conclui-se que há a existência de reações exotérmicas justificando o calor de reação negativo e que utilizando caudais tão pequenos durante o processo também poderá conduzir a potências negativas (processo liberta mais energia do que aquela que necessita).

De forma a estudar a influência da temperatura nos parâmetros de avaliação da eficiência da gasificação, concluiu-se que para os vários agentes de gasificação o aumento da temperatura pouco influencia o rendimento do gás seco. Os valores do poder calorífico superior do gás de síntese apresentaram um ligeiro aumento com o aumento da temperatura, para todas as situações. Relativamente aos valores da eficiência do gás frio não se verificou uma influência significativa da temperatura de gasificação. Para uma temperatura de gasificação constante: o rendimento do gás seco apresenta o maior valor quando se utilizou vapor de água (2,12 Nm³/kg para 750 °C) e menor quando se utilizou oxigénio (1,5 Nm³/kg para 750 °C); o PCS foi mais elevado quando se utilizou vapor de água (11,1 MJ/Nm³ para 750 °C) e menor quando se utilizou vapor de água combinado

com oxigénio ($8,9 \text{ MJ/Nm}^3$ para $750 \text{ }^\circ\text{C}$); a eficiência do gás frio apresenta maior valor para vapor de água (superior a 100 %) e menor para o oxigénio (valores da ordem dos 70 %).

Como propostas de trabalho futuro sugere-se analisar instalações industriais, devido à complexidade do assunto e, só assim será possível avaliar devidamente as potências térmicas.

Bibliografia

- [1] Marques, A. (2015). *Utilização Energética da Biomassa em Portugal - Caso de estudo da Tratolixo* [Tese de Mestrado, Instituto Superior Técnico de Lisboa].
- [2] República Portuguesa - Ambiente. (2017). Liderar a Transição - Plano de Ação para a Economia Circular em Portugal: 2017-2020. Em *Resolução do Conselho de Ministros n.º 190-A / 2017*. <https://eco.nomia.pt/contents/ficheiros/paec-pt.pdf?fbclid=IwAR1cqHVE7vl2yBObIuH8wHAKCo6GEIMmF-AAOucU2ZtW8HA1wV9ZMBRZxIA>
- [3] Agency, I. E. (2021). *Renewables*. <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/renewables?fbclid=IwAR01H6r6fsUqxdcMjyauWywfvDjmw4UtGRvM0h0t8J6hHLYwsHKSonkqTmE>
- [4] Agency, I. E. (2021). *New Publication – Emerging Gasification Technologies for Waste & Biomass*. <https://www.ieabioenergy.com/blog/publications/new-publication-emerging-gasification-technologies-for-waste-biomass/?fbclid=IwAR2E-fQEOrcCcoYL0hzxAuRafKe4BLh1NQ5Q4MGQ1jXiOKuU8pp33nj5XP5Q>
- [5] Basu, P. (2013). *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory* (2ª ed.). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/C2011-0-07564-6>
- [6] Parlamento Europeu e do Conselho. (2001). DIRECTIVA 2001/77/CE de 27 de Setembro de 2001. Em *Jornal Oficial da União Europeia: Vol. nº L 283*. https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/PDF/?uri=CELEX%3A32001L0077&from=EN&fbclid=IwAR194XdrbsfmH5GvMeo_CLKdDWTI-VUym49xEi4CmSWhlG2f_X0K5Q_9iDU
- [7] ISEN. (2019). *Biomassa e Geração de Energia*. <https://www.isen.com.br/biomassa-e-geracao-de-energia/?fbclid=IwAR311t1u94kjuHgWawdcCWxGSdQWsYGZuqhXW0piwPqJQy2Vu4U4cWLbbs>
- [8] Ferreira, A. C. O. (2013). *Caracterização de vários tipos de biomassa para valorização energética* [Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro]. <https://ria.ua.pt/handle/10773/12119>
- [9] TAPPI. (1999). *Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp*. <https://research.cnr.ncsu.edu/wpsanalytical/documents/T203.PDF?fbclid=IwAR0qWVrFnFfXZP4XaA5Jb5II0r6t1jcxHJ2boHMQvRY9eQ4OQUGGUj1BqmE>
- [10] Santos, F. a. (2010). *Biocombustíveis: prós e contras* Fernando A. Santos. Em *Utad*. <http://www.fsantos.utad.pt/pub-fas/Biocombustiveis.pdf>

- [11] van der Stelt, M. J. C., Gerhauser, H., Kiel, J. H. A., & Ptasinski, K. J. (2011). Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. *Biomass and Bioenergy*, 35, 3748–3762. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.06.023>
- [12] Agroenergia, E. (2018). *Processos termoquímicos aplicados à biomassa florestal* (Vol. 29). <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/189256/1/DOC-29-CNPAE.pdf>
- [13] Raut, M. K., Basu, P., & Acharya, B. (2016). The Effect of Torrefaction Pre-Treatment on the Gasification of Biomass. *International Journal of Renewable Energy & Biofuels*, 2016, 13. <https://doi.org/10.5171/2016.823723>
- [14] Pinto, F., Gominho, J., André, R. N., Gonçalves, D., Miranda, M., Varela, F., Neves, D., Santos, J., Lourenço, A., & Pereira, H. (2017). Improvement of gasification performance of Eucalyptus globulus stumps with torrefaction and densification pre-treatments. *Fuel*, 206, 289–299. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.06.008>
- [15] Chen, G., Guo, X., Liu, F., Ma, Z., Cheng, Z., Yan, B., & Ma, W. (2019). Gasification of lignocellulosic biomass pretreated by anaerobic digestion (AD) process: An experimental study. *Fuel*, 247, 324–333. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.002>
- [16] Company, T. N. (2020). *The Newsletter: Conhecer o Eucalipto*. http://www.thenavigatorcompany.com/var/ezdemo_site/storage/original/application/a5eb5d7c3491f0ef009d7bcde3c80958.pdf
- [17] ICNF. (2019). *Inventário Florestal Nacional (IFN6) – Principais resultados – relatório* sumário. <https://www.fc.up.pt/pessoas/mccunha/Silvicultura/Aulas/estatisticas/IFN6-Principais-resultados-Jun2019.pdf>
- [18] de Sales, C. A. V. B., Maya, D. M. Y., Lora, E. E. S., Jaén, R. L., Reyes, A. M. M., González, A. M., Andrade, R. V., & Martínez, J. D. (2017). Experimental study on biomass (eucalyptus spp.) gasification in a two-stage downdraft reactor by using mixtures of air, saturated steam and oxygen as gasifying agents. *Energy Conversion and Management*, 145, 314–323. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.04.101>
- [19] Alauddin, Z. A. B. Z., Lahijani, P., Mohammadi, M., & Mohamed, A. R. (2010). Gasification of lignocellulosic biomass in fluidized beds for renewable energy development: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 2852–2862. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.07.026>
- [20] Lv, P. M., Xiong, Z. H., Chang, J., Wu, C. Z., Chen, Y., & Zhu, J. X. (2004). An experimental study on biomass air-steam gasification in a fluidized bed. *Bioresour Technology*, 95, 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.02.003>
- [21] Chang, S., Zhang, Z., Cao, L., Ma, L., You, S., & Li, W. (2020). Co-gasification of digestate and lignite in a downdraft fixed bed gasifier: Effect of temperature. *Energy*

- Conversion and Management*, 213, 10.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112798>
- [22] Castro, V. E. M. de C. (2020). Avaliação De Estratégias Para a Gaseificação De Resíduos De Biomassa Conforme Aspectos Logísticos E Tecnológicos [Tese de Mestrado, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia]. Em *Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53, Número 9).
- [23] Santos, I. da S. dos. (2003). Reator de Gaseificação de Biomassa em Fluxo Contracorrente [Tese de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa]. Em *Orton.Catie.Ac.Cr.* <http://orton.catie.ac.cr/repdoc/A2242E/A2242E.PDF>
- [24] Karimipour, S., Gerspacher, R., Gupta, R., & Spiteri, R. J. (2013). Study of factors affecting syngas quality and their interactions in fluidized bed gasification of lignite coal. *Fuel*, 103, 308–320. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.06.052>
- [25] Kunii, D., & Levenspiel, O. (1991). *Fluidization Engineering* (2^a ed.). Butterworth-Heinemann.
- [26] Rhodes, M. (2008). *Introduction to Particle Technology* (2a ed.). John Wiley & Sons Ltd. <https://doi.org/10.1002/9780470727102>
- [27] Alves, R. C., Oliveira, A. L. C., & Carrasco, E. V. M. (2017). Propriedades Físicas da Madeira de Eucalyptus cloeziana F. Muell. *Floresta e Ambiente*, 24, 1–7. <https://doi.org/10.1590/2179-8087.015312>
- [28] Johnny Matta, Benjamin Bronson, Peter E.G. Gogolek, Dillon Mazerolle, Jules Thibault, Poupak Mehrani (2017). Comparison of multi-component kinetic relations on bubbling fluidized-bed woody biomass fast pyrolysis reactor model performance, In *Fuel*, Volume 210, 625-638. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236117310797>
- [29] J.I. Montoya, C. Valdés, F. Chejne, C.A. Gómez, A. Blanco, G. Marrugo, J. Osorio, E. Castillo, J. Aristóbulo, J. Acero (2015). Bio-oil production from Colombian bagasse by fast pyrolysis in a fluidized bed: An experimental study, In *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Volume 112, 379-387. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165237014002800>
- [30] Macintyre, A. J. (1990). *Ventilação Industrial e Controle da Poluição* (2^a ed.). LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.
- [31] Perdas de Calor em um Gerador de Vapor. <https://essel.com.br/cursos/material/03/Ap21.pdf?fbclid=IwAR21DZ2Rbxx9yo8GZ42qAhgzycXdSHECMF7wmS7-Hp7EnwetG5vrnKNupB0>
- [32] Houghen, Olef A., Watson, Kenneth M., Ragatz, Roland A., 1984, *Chemical Process Principles*, 2^a edição, John wiley e Sons, Nova Iorque.

[33] Incropera, F.P., & DeWitt, D. P., 2002, *Fundamentals of heat and mass transfer*. New York: J. Wiley.

[34] Sarco, S. (2021). Steam Tables. <https://www.spiraxsarco.com/resources-and-design-tools/steam-tables/superheated-steam-region?fbclid=IwAR0WBy0cns4cTTmguhYw5xtyQfD8KcKprg08ICFOkdB135iEP2OHv0plJ2s#article-top>

Anexos

Anexo A – Determinação dos coeficientes estequiométricos da reação de gasificação do modelo de equilíbrio estequiométrico

Neste anexo encontram-se representados, de forma detalhada, os cálculos necessários para a determinação dos coeficientes estequiométricos referentes a:

$$\begin{aligned} - \text{SBR} &= 1 \\ - \text{ER} &= 0,2 \end{aligned}$$

Para isso foi necessário determinar a fórmula química da biomassa usada.

Anexo A.1 – Determinação da fórmula química da biomassa

De forma a apurar a fórmula química do Eucalipto, $CH_aO_bN_c$, teve-se em consideração a análise última da mesma, sendo que se utilizou os valores apresentados por *Pinto et al.*, 2017 [14].

Assim, primeiramente é necessário calcular o número de moles de cada elemento, considerando uma base de cálculo de 100 g de biomassa seca e isenta de cinzas. Considerou-se também que o teor de enxofre na biomassa era desprezável.

$$\text{moles}_C = m_{\text{biomassa}} \times \frac{\%_{\text{mássica C}}}{MM_C} = 100 \times \frac{0,499}{12} = 4,16 \text{ mol}$$

$$\text{moles}_H = m_{\text{biomassa}} \times \frac{\%_{\text{mássica H}}}{MM_H} = 100 \times \frac{0,058}{1} = 5,80 \text{ mol}$$

$$\text{moles}_O = m_{\text{biomassa}} \times \frac{\%_{\text{mássica O}}}{MM_O} = 100 \times \frac{0,441}{16} = 2,76 \text{ mol}$$

$$\text{moles}_N = m_{\text{biomassa}} \times \frac{\%_{\text{mássica N}}}{MM_N} = 100 \times \frac{0,002}{14} = 0,014 \text{ mol}$$

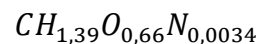
Considerando a fórmula da biomassa $CH_aO_bN_c$, determinam-se os coeficientes a, b e c:

$$a = \frac{\text{moles}_H}{\text{moles}_C} = \frac{5,8}{4,16} = 1,39$$

$$b = \frac{\text{moles}_O}{\text{moles}_C} = \frac{2,76}{4,16} = 0,66$$

$$c = \frac{\text{moles}_N}{\text{moles}_C} = \frac{0,014}{4,16} = 0,0034$$

Então a fórmula química da biomassa é a seguinte:



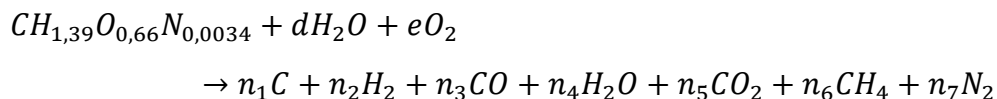
A massa molar da biomassa é:

$$MM_{biomassa} = MM_C + a \times MM_H + b \times MM_O + c \times MM_N$$

$$\Leftrightarrow MM_{biomassa} = 12 + 1,39 \times 1 + 0,66 \times 16 + 0,0034 \times 14 = 24,00 \text{ g/mol}$$

Anexo A.2 – Determinação da quantidade de vapor de água e oxigénio a utilizar por mole de biomassa alimentada

Na presente secção será apresentado o cálculo para determinar a quantidade dos agentes gasificantes, uma vez que se utilizará vapor de água, oxigénio e a combinação dos mesmos. Tendo por base a seguinte reação de gasificação:



E, considerando os pressupostos dos autores *Pinto et al.*, 2017:

$$\dot{m}_{biomassa \text{ seca e isenta de cinzas}} = 5 \frac{g}{min}$$

Para que $SBR = 1$, então:

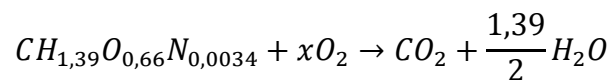
$$\dot{m}_{vapor \text{ de água}} = 5 \frac{g}{min}$$

O cálculo do número de moles de vapor (d) necessário para 1 mol de biomassa é determinado pela seguinte expressão:

$$d = \frac{\frac{\dot{m}_{\text{vapor de água}}}{MM_{\text{vapor de água}}}}{\frac{\dot{m}_{\text{biomassa}}}{MM_{\text{biomassa}}}} \times \text{moles}_{\text{biomassa}}$$

$$\Leftrightarrow d = \frac{5}{\frac{18,00}{5}} \times 1 = 1,34 \text{ mol}$$

Para determinar a quantidade de oxigénio, considerou-se uma razão de equivalência, ER , de 0,2. Assim de maneira a determinar o número de moles de oxigénio estequiométrico, x , e conseqüentemente o número de moles de oxigénio alimentado, considerou-se a seguinte reação de combustão da biomassa:



$$x = \frac{\frac{1,39}{2} + 2 - 0,66}{2} = 1,02 \text{ mol}$$

Logo:

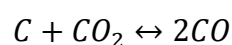
$$ER = \frac{\text{mol}_{O_2 \text{ alimentado}}}{\text{mol}_{O_2 \text{ estequiométrico}}}$$

$$\Leftrightarrow 0,2 = \frac{\text{mol}_{O_2 \text{ alimentado}}}{1,02}$$

$$\Leftrightarrow \text{mol}_{O_2 \text{ alimentado}}(e) = 0,2 \times 1,02 = 0,204 \text{ mol}$$

Anexo A.3 – Determinação das constantes de equilíbrio

Nesta secção encontra-se o exemplo de cálculo para a determinação da constante de equilíbrio para a temperatura de 750 °C (1023 K) da seguinte reação de equilíbrio:



Para tal, recorreu-se à definição da variação da energia livre de *Gibbs* padrão ($P = 1$ atm) para uma temperatura T , que é dada pela seguinte expressão:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T - T\Delta S_T$$

Primeiramente, é necessário determinar o calor envolvido no processo à temperatura de 1023 K tendo como temperatura de referência de 298 K, assim:

$$\Delta H_{1023} = \Delta H_{298}^0 + \sum n_i \Delta h_{\text{produtos}} - \sum n_i \Delta h_{\text{reagentes}}$$

$$\Leftrightarrow \Delta H_{1023} = \sum n_i h_{f_{\text{produtos}}}^{\circ} - \sum n_i h_{f_{\text{reagentes}}}^{\circ} + \sum n_i \Delta h_{\text{produtos}} - \sum n_i \Delta h_{\text{reagentes}}$$

$$\Leftrightarrow \Delta H_{1023} = n_{CO} \times h_{f_{CO}}^{\circ} - n_{CO_2} \times h_{f_{CO_2}}^{\circ} - n_C \times h_{f_C}^{\circ} + \sum n_i \Delta h_{\text{produtos}} - \sum n_i \Delta h_{\text{reagentes}}$$

onde:

$$\sum n_i \Delta h_{\text{produtos}} = n_{CO} \times \bar{c}_{p_{CO}} \times (T - T_{ref})$$

e

$$\sum n_i \Delta h_{\text{reagentes}} = n_{CO_2} \times \bar{c}_{p_{CO_2}} \times (T - T_{ref}) + n_C \times \bar{c}_{p_C} \times (T - T_{ref})$$

Os valores de \bar{c}_{p_i} de cada elemento entre $T = 1023 \text{ K}$ e $T_{ref} = 298 \text{ K}$ ^[33]:

$$\bar{c}_{p_{CO}} = 7,404 \frac{\text{cal}}{\text{mol.K}}$$

$$\bar{c}_{p_{CO_2}} = 11,417 \frac{\text{cal}}{\text{mol.K}}$$

$$\bar{c}_{p_C} = 1,6 \frac{\text{J}}{\text{g.K}}$$

Substituindo-se:

$$\sum n_i \Delta h_{\text{produtos}} = 2 \times 7,404 \times 4,18 \times (1023 - 298) = 44875,64 \text{ J}$$

e

$$\sum n_i \Delta h_{reagentes} = 1 \times 11,417 \times 4,18 \times (1023 - 298) + 1 \times 1,6 \times 12 \times (1023 - 298)$$

$$\Leftrightarrow \sum n_i \Delta h_{reagentes} = 48519,22 \text{ J}$$

Considerando ^[32]:

$$h_{fCO}^{\circ} = -110530 \frac{\text{J}}{\text{mol}}; h_{fCO_2}^{\circ} = -393510 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \text{ e } h_{fC}^{\circ} = 0 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Obtém-se:

$$\Delta H = 2 \times (-110530) - 1 \times (-393510) + 44875,644 - 48519,22 = 168806,42 \text{ J}$$

O valor de ΔS_{1023} é obtido pela expressão:

$$\Delta S_{1023} = \sum n_i S_{produtos} - \sum n_i S_{reagentes}$$

onde:

$$\sum n_i S_{produtos} = n_{CO} \times \left(cp_{CO} \times \ln\left(\frac{T}{T_{ref}}\right) + S_{CO}^{\circ} \right)$$

$$\Leftrightarrow \sum n_i S_{produtos} = 2 \times \left(7,404 \times 4,18 \times \ln\left(\frac{1023}{298}\right) + 197,67 \right)$$

$$\Leftrightarrow \sum n_i S_{produtos} = 471,68 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

e

$$\sum n_i S_{reagentes} = n_{CO_2} \times \left(cp_{CO_2} \times \ln\left(\frac{T}{T_{ref}}\right) + S_{CO_2}^{\circ} \right) + n_C \times \left(cp_C \times \ln\left(\frac{T}{T_{ref}}\right) + S_C^{\circ} \right)$$

$$\Leftrightarrow \sum n_i S_{reagentes}$$

$$= 1 \times \left(11,417 \times 4,18 \times \ln\left(\frac{1023}{298}\right) + 213,74 \right)$$

$$+ 1 \times \left(1,6 \times 12 \times \ln\left(\frac{1023}{298}\right) + 5,74 \right)$$

$$\Leftrightarrow \sum n_i S_{reagentes} = 302,02 \frac{J}{K}$$

Substituindo tem-se:

$$\Delta S_{1023} = 471,68 - 302,02 = 169,66 \frac{J}{K}$$

Uma vez determinados os valores do calor envolvido no processo e da entropia, substitui-se os mesmos na expressão da variação da energia livre de *Gibbs*, obtendo-se o seguinte:

$$\Delta G_{1023}^0 = 168806,42 - 1023 \times 169,66 = -4755,76 J$$

Por último, obtém-se o valor da constante de equilíbrio da reação apresentada anteriormente pela equação:

$$K_{eq} = e^{\left(\frac{-\Delta G^0}{R \times T}\right)}$$
$$\Leftrightarrow K_{eq} = e^{\left(\frac{-4755,76}{8,314 \times 1023}\right)}$$
$$\Leftrightarrow K_{eq} = 1,75$$

É importante referir que todos os valores específicos e valores de formação foram retirados de uma fonte bibliográfica [32].

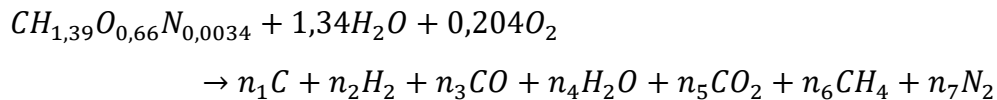
Para colocar a informação de forma sucinta, encontra-se na Tabela A.1 os valores de ΔH , ΔS e ΔG^0 para cada temperatura estudada e que permitiram determinar as constantes de equilíbrio das quatro reações mencionadas no capítulo 3.

Tabela A.1: Registo dos valores para o cálculo das constantes de equilíbrio para diferentes temperaturas.

Reação	T (K)	ΔH (J)	ΔS (J/K)	ΔG^0 (J)	K_{eq}
R1 $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	1023	168806,42	169,66	-4755,76	1,75
	1073	168441,76	169,23	-13146,48	4,37
	1123	168090,06	168,85	-21527,22	1,00 x 10 ¹
	1173	167727,07	168,46	-29881,22	2,14 x 10 ¹
R2 $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	1023	134221,10	138,77	-7737,04	2,48
	1073	134356,83	138,85	-14628,84	5,15
	1123	134465,03	138,89	-21503,61	1,00 x 10 ¹
	1173	134562,36	138,90	-28372,53	1,83 x 10 ¹
R3 $C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	1023	-91463,51	-109,17	20219,11	9,28 x 10 ⁻²
	1073	-91763,28	-108,87	25048,61	6,03 x 10 ⁻²
	1123	-91946,64	-108,40	29783,27	4,12 x 10 ⁻²
	1173	-92019,64	-107,79	34417,83	2,93 x 10 ⁻²
R4 $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	1023	-34586,85	-30,90	-2978,74	1,42
	1073	-34084,93	-30,38	-1482,36	1,18
	1123	-33625,03	-29,96	23,61	1,00
	1173	-33164,71	-29,56	1508,69	0,86

Anexo A.4 – Resolução do sistema de equações

Para se obter a composição da corrente gasosa resultado do processo de gasificação do eucalipto foi preciso considerar novamente a reação de gasificação. Agora já se conhece a quantidade de vapor de água e de oxigénio a alimentar ao gasificador por mole de biomassa. Tem-se então:



Foi feito o balanço de massa a cada um dos elementos químicos C, H, O, N e considerou-se também o valor das constantes de equilíbrio das 3 reações químicas apresentadas no capítulo 3. Para a resolução do sistema de equações com restrições de $n_i > 0 \forall n_i$ obteve-se $n_1 = 0$, ou seja, a conversão de carbono é de 100 %. Assim, foi novamente resolvido o sistema de equações considerando $n_1 = 0$ e as reações químicas R3 e R4. O exemplo de cálculo que será apresentado nesta secção diz respeito à gasificação da biomassa com apenas vapor de água a 750 °C e 1 atm. Também se considerou que não há formação de alcatrão.

$$\left\{ \begin{array}{l} n_3 + n_5 + n_6 = 1 \\ 2 \times n_2 + 2 \times n_4 + 4 \times n_6 = a + 2 \times d \\ n_3 + n_4 + 2 \times n_5 = b + d \\ 2 \times n_7 = c \\ K_{eq\ 3} = \frac{y_{CH_4}}{y_{H_2}^2 \times P} \\ K_{eq\ 4} = \frac{y_{CO_2} \times y_{H_2}}{y_{CO} \times y_{H_2O}} \end{array} \right.$$

Onde:

$$y_{CO} = \frac{n_3}{n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6 + n_7}$$

$$y_{CO_2} = \frac{n_5}{n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6 + n_7}$$

$$y_{H_2} = \frac{n_2}{n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6 + n_7}$$

$$y_{H_2O} = \frac{n_4}{n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6 + n_7}$$

$$y_{CH_4} = \frac{n_6}{n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6 + n_7}$$

Logo, substituindo, o sistema apresenta-se da seguinte forma:

$$\left\{ \begin{array}{l} n_3 + n_5 + n_6 = 1 \\ 2 \times n_2 + 2 \times n_4 + 4 \times n_6 = a + 2 \times d \\ n_3 + n_4 + 2 \times n_5 = b + d \\ 2 \times n_7 = c \\ K_{eq3} = \frac{n_6 \times (n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6 + n_7)}{n_2^2 \times P} \\ K_{eq4} = \frac{n_5 \times n_2}{n_3 \times n_4} \end{array} \right.$$

Considerou-se que a pressão do sistema $P = 1$ atm, sendo que substituindo os valores conhecidos, determina-se os coeficientes estequiométricos da reação de gasificação.

$$\left\{ \begin{array}{l} n_3 + n_5 + n_6 = 1 \\ 2 \times n_2 + 2 \times n_4 + 4 \times n_6 = 1,39 + 2 \times 1,34 \\ n_3 + n_4 + 2 \times n_5 = 0,66 + 1,34 \\ 2 \times n_7 = 0,0034 \\ 9,28 \times 10^{-2} = \frac{n_6 \times (n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6 + n_7)}{n_2^2 \times 1} \\ 1,42 = \frac{n_5 \times n_2}{n_3 \times n_4} \end{array} \right.$$

$$\Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} n_2 = 1,278 \\ n_3 = 0,550 \\ n_4 = 0,652 \\ n_5 = 0,398 \\ n_6 = 0,0517 \\ n_7 = 0,00172 \end{array} \right.$$

É importante referir que os valores determinados pelo modelo estão em base total. Para se apresentar a composição do gás em base seca procedeu-se ao seguinte cálculo:

$$\%_{H_2_{base\ seca}} = \frac{n_2}{n_2 + n_3 + n_5 + n_6 + n_7} \times 100$$

$$\Leftrightarrow \%_{H_2_{base\ seca}} = \frac{1,278}{1,278 + 0,550 + 0,398 + 0,0517 + 0,00172} \times 100$$

$$\Leftrightarrow \%_{H_2_{base\ seca}} = 56,06 \%$$

$$\%_{CO_{base\ seca}} = 24,12 \%$$

$$\%_{CO_2_{base\ seca}} = 17,48 \%$$

$$\%_{CH_4_{base\ seca}} = 2,27 \%$$

$$\%_{N_2_{base\ seca}} = 0,075 \%$$

De forma a colocar a informação sucinta, encontra-se representado na Tabela A.2, A.3 e A.4 o registo dos valores dos coeficientes estequiométricos para as diferentes temperaturas de gasificação e diferentes agentes gasificantes associados ao novo sistema de equações. Na Tabela A.2 encontram-se os valores referentes ao vapor de água como agente de gasificação para diferentes temperaturas de gasificação.

Tabela A.2: Registo dos valores dos coeficientes estequiométricos referentes à alimentação de 1,34 moles vapor de água por 1 mol de biomassa para diferentes temperaturas de gasificação.

Temperatura (°C)	750	800	850	900
$K_{eq\ 3}$	$9,28 \times 10^{-2}$	$6,03 \times 10^{-2}$	$4,12 \times 10^{-2}$	$2,93 \times 10^{-2}$
$K_{eq\ 4}$	1,42	1,18	1,00	0,86
n_2 (H ₂)	1,278	1,297	1,301	1,297
n_3 (CO)	0,550	0,601	0,640	0,672
n_4 (H ₂ O)	0,652	0,668	0,686	0,703
n_5 (CO ₂)	0,398	0,365	0,337	0,312
n_6 (CH ₄)	0,0517	0,0342	0,0233	0,0164
n_7 (N ₂)	0,00172	0,00172	0,00172	0,00172

Na Tabela A.3 encontram-se os valores referentes ao oxigénio como agente de gasificação para diferentes temperaturas de gasificação.

Tabela A.3: Registo dos valores dos coeficientes estequiométricos referentes à alimentação de 0,204 moles de oxigénio por 1 mol de biomassa para diferentes temperaturas de gasificação.

Temperatura (°C)	750	800	850	900
$K_{eq\ 3}$	$9,28 \times 10^{-2}$	$6,03 \times 10^{-2}$	$4,12 \times 10^{-2}$	$2,93 \times 10^{-2}$
$K_{eq\ 4}$	1,42	1,18	1,00	0,86
n_2 (H ₂)	0,624	0,637	0,645	0,649
n_3 (CO)	0,916	0,932	0,942	0,950
n_4 (H ₂ O)	0,030	0,031	0,033	0,034
n_5 (CO ₂)	0,062	0,053	0,047	0,043
n_6 (CH ₄)	0,022	0,015	0,010	0,0073
n_7 (N ₂)	0,00172	0,00172	0,00172	0,00172

Na Tabela A.4 encontram-se os valores referentes à combinação de vapor de água e oxigénio como agentes de gasificação para diferentes temperaturas de gasificação.

Tabela A.4: Registo dos valores dos coeficientes estequiométricos referentes a 1,34 mol de vapor de água combinado com 0,204 moles de oxigénio para diferentes temperaturas de gasificação.

Temperatura (°C)	750	800	850	900
$K_{eq\ 3}$	$9,28 \times 10^{-2}$	$6,03 \times 10^{-2}$	$4,12 \times 10^{-2}$	$2,93 \times 10^{-2}$
$K_{eq\ 4}$	1,42	1,18	1,00	0,86
n_2 (H ₂)	1,054	1,058	1,050	1,038
n_3 (CO)	0,434	0,480	0,517	0,548
n_4 (H ₂ O)	0,909	0,930	0,953	0,975
n_5 (CO ₂)	0,531	0,498	0,468	0,441
n_6 (CH ₄)	0,0348	0,023	0,015	0,010
n_7 (N ₂)	0,00172	0,00172	0,00172	0,00172

Anexo B – Cálculos relativos à hidrodinâmica do leito

Anexo B.1 – Velocidades mínimas de fluidização e velocidades terminais

No presente anexo será apresentado o exemplo de cálculo para a determinação da velocidade mínima de fluidização e da velocidade terminal para a areia usando vapor de água.

Para a areia considerou-se $d_{eq} = 4,5 \times 10^{-4} m$, $\Phi_s = 1$, $\epsilon_{mf} = 0,42$ e $\rho_p = 2590 kg/m^3$. Relativamente ao vapor de água sobreaquecido a $P = 1 atm$ e $T = 750 \text{ }^\circ C$ tem-se: $\rho = 0,212 kg/m^3$ e $\mu = 3,85 \times 10^{-5} Pa \cdot s$ [34].

Pela metodologia citada por *Kunii e Levenspiel* (1991) determinou-se o valor do número de Reynolds nas condições mínimas de fluidização, $Re_{p,mf}$:

$$\frac{150 \times (1 - \epsilon_{mf})}{\epsilon_{mf}^3 \times \Phi_s^2} \times Re_{p,mf} + \frac{1,75}{\epsilon_{mf}^3 \times \Phi_s} \times Re_{p,mf}^2 - \frac{d_{eq}^3 \times \rho_f \times (\rho_p - \rho_f) \times g}{\mu_f^2} = 0$$

$$\Leftrightarrow \frac{150 \times (1 - 0,42)}{0,42^3 \times 1^2} \times Re_{p,mf} + \frac{1,75}{0,42^3 \times 1} \times Re_{p,mf}^2 - \frac{(4,5 \times 10^{-4})^3 \times 0,212 \times (2590 - 0,212) \times 9,8}{(3,85 \times 10^{-5})^2} = 0$$

$$\Leftrightarrow Re_{p,mf} = 0,28$$

Definindo $Re_{p,mf}$, determina-se a velocidade mínima de fluidização:

$$Re_{p,mf} = \frac{d_{eq} \times v_{mf} \times \rho_f}{\mu_f}$$

$$\Leftrightarrow 0,28 = \frac{4,5 \times 10^{-4} \times v_{mf} \times 0,212}{3,85 \times 10^{-5}}$$

$$\Leftrightarrow v_{mf} = 0,11 \frac{m}{s}$$

Para determinar a velocidade terminal, v_t considerou-se o método proposto por *Haider e Levenspiel*.

$$d_p^* = d_{eq} \times \left[\frac{\rho_f \times (\rho_p - \rho_f) \times g}{\mu_f^2} \right]^{\frac{1}{3}}$$

$$\Leftrightarrow d_p^* = 4,5 \times 10^{-4} \times \left[\frac{0,212 \times (2590 - 0,212) \times 9,8}{(3,85 \times 10^{-5})^2} \right]^{\frac{1}{3}}$$

$$\Leftrightarrow d_p^* = 6,91$$

e, para partículas esféricas, a velocidade terminal adimensional é dado por:

$$v_t^* = \left[\frac{18}{d_p^{*2}} + \frac{0,591}{d_p^{*0,5}} \right]^{-1}$$

$$\Leftrightarrow v_t^* = \left[\frac{18}{6,91^2} + \frac{0,591}{6,91^{0,5}} \right]^{-1}$$

$$\Leftrightarrow v_t^* = 1,66$$

Por último, tem-se a seguinte expressão para determinar a velocidade terminal:

$$v_t^* = v_t \times \left[\frac{\rho_f^2}{\mu_f \times (\rho_p - \rho_f) \times g} \right]^{\frac{1}{3}}$$

$$\Leftrightarrow 1,66 = v_t \times \left[\frac{0,212^2}{3,85 \times 10^{-5} \times (2590 - 0,212) \times 9,8} \right]^{\frac{1}{3}}$$

$$\Leftrightarrow v_t = 4,64 \frac{m}{s}$$

Para o cálculo da v_{mf} e v_t no caso das partículas de biomassa o processo é o mesmo diferindo apenas nas propriedades e características de biomassa que são: $d_{eq} = 1,25 \times 10^{-3}m$, $\Phi_s = 0,65$, $\varepsilon_{mf} = 0,7$ e $\rho_p = 703 \text{ kg/m}^3$.

Na Tabela B.1 encontram-se os valores das velocidades mínimas de fluidização e velocidade terminal para a areia e biomassa com diferentes fluidos, vapor de água e oxigénio a diferentes temperaturas de gasificação.

Tabela B.1: Velocidades mínimas de fluidização e velocidade terminal para a areia e biomassa com diferentes fluidos a diferentes temperaturas de gasificação.

Temperatura (°C)	750			
Fluido	Vapor de água		Oxigénio	
Partícula	Areia	Biomassa	Areia	Biomassa
v_{mf} (m/s)	0,11	0,90	0,09	0,72
v_t (m/s)	4,64	6,37	3,98	4,83
Temperatura (°C)	800			
Fluido	Vapor de água		Oxigénio	
Partícula	Areia	Biomassa	Areia	Biomassa
v_{mf} (m/s)	0,11	0,86	0,09	0,70
v_t (m/s)	4,55	6,32	3,93	4,83
Temperatura (°C)	850			
Fluido	Vapor de água		Oxigénio	
Partícula	Areia	Biomassa	Areia	Biomassa
v_{mf} (m/s)	0,10	0,82	0,09	0,68
v_t (m/s)	4,45	6,28	3,87	4,82
Temperatura (°C)	900			
Fluido	Vapor de água		Oxigénio	
Partícula	Areia	Biomassa	Areia	Biomassa
v_{mf} (m/s)	0,10	0,79	0,08	0,66
v_t (m/s)	4,36	6,24	3,82	4,81

Anexo B.2 – Determinação dos caudais de agente de gasificação alimentados ao reator

Vapor de água

Uma vez que é necessário garantir que os inertes (areia) fluidizem, considerou-se uma velocidade superficial superior à velocidade mínima de fluidização da partícula de areia e inferior à sua velocidade terminal. Posto isto, analisando a Tabela B.1 o valor considerado será de 0,8 m/s para a fluidização com vapor de água. É de referir que o diâmetro do reator imposto foi de 70 mm e as propriedades do fluido são referentes a 1 atm e 750 °C ^[34].

Para determinar o caudal de vapor de água recorreu-se à seguinte expressão:

$$\dot{m}_{vapor} = v_{fs} \times A \times \rho_f$$

$$\Leftrightarrow \dot{m}_{vapor} = \left[0,8 \times \frac{\pi}{4} \times (70 \times 10^{-3})^2 \times 0,212 \right] \times 10^3 \times 60$$

$$\Leftrightarrow \dot{m}_{vapor} = 39,14 \frac{g}{min}$$

Na Tabela B.2 encontram-se os valores dos caudais de vapor de água para diferentes temperaturas de gasificação.

Tabela B.2: Valores dos caudais de vapor de água a diferentes temperaturas de gasificação.

Temperatura (°C)	ρ_{vapor} (kg/m ³)	\dot{m}_{vapor} (g/min)
750	0,212	39,14
800	0,202	37,30
850	0,193	35,64
900	0,185	34,12

Pela análise da Tabela B.2 verifica-se que o caudal de vapor de água varia entre 39,14 g/min e 34,12 g/min, pelo que se fixou o mesmo para 40 g/min. Assim sendo, o caudal de biomassa será de 40 g/min, pois o SBR = 1, segundo os pressupostos.

Oxigénio

Fixando o caudal de biomassa de 40 g/min e uma ER = 0,2, determina-se o caudal de oxigénio que é necessário alimentar ao gasificador. Assim, determinou-se, primeiramente, o caudal molar da biomassa:

$$\dot{n}_{biomassa} = \frac{\dot{m}_{biomassa}}{MM_{biomassa}} = \frac{40}{24} = 1,67 \frac{mol}{min}$$

Como determinado anteriormente, para ER = 0,2, era necessário alimentar ao gasificador 0,204 mol de O₂ por cada mole de biomassa, então o caudal mássico de O₂ necessário será:

$$\dot{m}_{oxigénio} = \frac{1,67}{1} \times 0,204 \times 2 \times 16 = 10,9 \frac{g}{min}$$

Posto isto, é preciso garantir que com este caudal, as condições de leito fluidizado borbulhante são asseguradas, para isso determinou-se a velocidade superficial do oxigénio no leito, sendo que as propriedades do oxigénio são referentes a 1 atm e 750 °C [33].

$$v_{fs} = \frac{\frac{\dot{m}_{oxigénio}}{60} \times 10^{-3}}{A \times \rho_f}$$

Com $\rho_{O_2} = 0,377 \frac{kg}{m^3}$, obtém-se:

$$v_{fs} = \frac{\frac{10,9}{60} \times 10^{-3}}{\frac{\pi}{4} \times (70 \times 10^{-3})^2 \times 0,377}$$

$$\Leftrightarrow v_{fs} = 0,13 \frac{m}{s}$$

Na Tabela B.3 encontram-se os valores da massa volúmica do oxigénio alimentado e respetiva velocidade superficial para diferentes temperaturas de gasificação.

Tabela B.3: Velocidade superficial para o oxigénio a diferentes temperaturas de gasificação.

Temperatura (°C)	ρ_{O_2} (kg/m ³)	v_{fs} (m/s)
750	0,377	0,13
800	0,359	0,13
850	0,343	0,14
900	0,328	0,14

Vapor de água combinado com oxigénio

De forma a manter a razão de equivalência igual a 0,2 e SBR igual a 1 somou-se os caudais do vapor de água e oxigénio anteriormente determinados para a temperatura de 750 °C:

$$\dot{m}_{mistura} = \dot{m}_{vapor} + \dot{m}_{oxigénio}$$

$$\Leftrightarrow \dot{m}_{mistura} = 40 + 10,9 = 50,9 \frac{g}{min}$$

Como se trata de uma mistura é necessário calcular uma massa volúmica ponderada da mesma:

$$\rho_{mistura} = \frac{\dot{m}_{vapor}}{\dot{m}_{mistura}} \times \rho_{vapor} + \frac{\dot{m}_{oxigénio}}{\dot{m}_{mistura}} \times \rho_{oxigénio}$$

$$\Leftrightarrow \rho_{mistura} = \frac{40}{50,9} \times 0,212 + \frac{10,9}{50,9} \times 0,377$$

$$\Leftrightarrow \rho_{mistura} = 0,247 \frac{kg}{m^3}$$

Por fim, determina-se a velocidade de fluidização pela seguinte equação:

$$v_{fs} = \frac{\frac{\dot{m}_{mistura}}{60} \times 10^{-3}}{A \times \rho_{mistura}}$$

$$\Leftrightarrow v_{fs} = \frac{\frac{50,9}{60} \times 10^{-3}}{\frac{\pi}{4} \times (70 \times 10^{-3})^2 \times 0,247}$$

$$\Leftrightarrow v_{fs} = 0,89 \frac{m}{s}$$

Na Tabela B.4 encontram-se os valores da massa volúmica do oxigénio combinado com vapor de água alimentado e respetiva velocidade superficial para diferentes temperaturas de gasificação.

Tabela B.4: Velocidade superficial para a mistura vapor de água e oxigénio a diferentes temperaturas de gasificação.

Temperatura (°C)	$\rho_{mistura}$ (kg/m ³)	v_{fs} (m/s)
750	0,247	0,89
800	0,236	0,94
850	0,225	0,98
900	0,215	1,02

Anexo C – Dimensionamento do distribuidor

Neste anexo encontram-se os cálculos detalhados para o dimensionamento do distribuidor, sendo que será dimensionado de acordo com a velocidade de fluidização mais elevada, 1,02 m/s. Assim sendo, o agente de gasificação é a combinação de oxigénio e vapor de água a uma temperatura de 900 °C.

De forma a determinar a altura do leito nas condições mínimas de fluidização, H_{mf} , foi necessário estabelecer uma relação entre o caudal de biomassa e massa de areia no leito. Assim, através de algumas pesquisas optou-se por uma razão de 2 [28] [29].

Para $\dot{m}_{biomassa} = 40 \frac{g}{min} = 2,4 \frac{kg}{h}$, obtém-se: $m_{areia} = 1,2 kg$

Pela definição de porosidade tem-se:

$$\varepsilon_{mf} = \frac{V_{vazios}}{V_{leito}}$$

Então:

$$(1 - \varepsilon_{mf}) = \frac{V_{particulas}}{V_{leito}}$$

$$\Leftrightarrow (1 - \varepsilon_{mf}) = \frac{\frac{m_{areia}}{\rho_{areia}}}{A_{transversal} \times H_{mf}}$$

$$\Leftrightarrow (1 - 0,42) = \frac{\frac{1,2}{2590}}{\frac{\pi}{4} \times (70 \times 10^{-3})^2 \times H_{mf}}$$

$$\Leftrightarrow H_{mf} = 0,21 m$$

Para o projeto do distribuidor de prato perfurado é necessário determinar a queda de pressão através do leito fluidizado, Δp_b , a partir do balanço de forças das partículas:

$$\text{Força de arrasto} = \text{Peso das partículas} - \text{Força de impulso}$$

Obtendo-se:

$$\Delta p_b = (1 - \varepsilon_{mf}) \times H_{mf} \times g \times (\rho_p - \rho_f)$$

$$\Leftrightarrow \Delta p_b = (1 - 0,42) \times 0,21 \times 9,8 \times (2590 - 0,252)$$

$$\Leftrightarrow \Delta p_b = 3055,48 \text{ Pa}$$

É de referir que a massa volúmica do fluido, ρ_f , é ponderada, uma vez que é a combinação de vapor de água e oxigénio.

A queda de pressão no distribuidor, Δp_{dist} , deve ser entre 20 % e 40 % da queda de pressão do leito, Δp_b , sendo que se considerou o valor intermédio correspondente a 30 %.

$$\Delta p_{dist} = 0,3 \times \Delta p_b$$

$$\Delta p_{dist} = 0,3 \times 3898,92$$

$$\Leftrightarrow \Delta p_{dist} = 916,64 \text{ Pa}$$

É importante referir que se considerou um diâmetro do reator de 70 mm e uma velocidade de 1,02 m/s. O vapor de água entra no reator a 1 atm e 900 °C e o oxigénio entram no reator a 500 °C, pelo que as propriedades do fluido são ponderadas ^[33] ^[34]. Posto isto, o número de Reynolds a montante do distribuidor é calculado pela seguinte expressão:

$$Re = \frac{D \times \rho_f \times v_{fs}}{\mu_f}$$

Onde μ_f é a viscosidade ponderada dos dois fluidos e foi determinada da seguinte forma:

$$\mu_f = \frac{\dot{m}_{vapor}}{\dot{m}_{mistura}} \times \mu_{vapor,900^\circ C \text{ e } 1 \text{ atm}} + \frac{\dot{m}_{oxigénio}}{\dot{m}_{mistura}} \times \mu_{oxigénio,500^\circ C \text{ e } 1 \text{ atm}}$$

$$\Leftrightarrow \mu_f = \frac{40}{50,9} \times 4,41 \times 10^{-5} + \frac{10,9}{50,9} \times 4,06 \times 10^{-5}$$

$$\Leftrightarrow \mu_f = 4,33 \times 10^{-5} \text{ Pa.s}$$

Substituindo-se, obtém-se:

$$Re = \frac{(70 \times 10^{-3}) \times 0,252 \times 1,02}{4,33 \times 10^{-5}}$$

$$\Leftrightarrow Re = 416,39$$

O valor do número de Reynolds determinado corresponde a um coeficiente de atrito, $C_{d,or} = 0,69$. Assim sendo, determinou-se a velocidade da mistura através dos orifícios:

$$v_{or} = C_{d,or} \times \left(\frac{2 \times \Delta p_{dist}}{\rho_f} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\Leftrightarrow v_{or} = 0,69 \times \left(\frac{2 \times 916,64}{0,252} \right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\Leftrightarrow v_{or} = 58,85 \frac{m}{s}$$

Por fim, considerando um diâmetro de orifício de 1 mm, é possível determinar o número de orifícios por unidade de área no distribuidor através da expressão:

$$N_{or} = \frac{v_{fs}}{\frac{\pi}{4} \times d_{or}^2 \times v_{or}}$$

$$\Leftrightarrow N_{or} = \frac{1,02}{\frac{\pi}{4} \times (1 \times 10^{-3})^2 \times 58,85}$$

$$\Leftrightarrow N_{or} = 22127,36 \frac{\text{orifícios}}{m^2}$$

Considerando a área:

$$A = \frac{\pi}{4} \times D^2 = \frac{\pi}{4} \times 0,07^2 = 0,0038 \text{ m}^2$$

Obtém-se número de orifícios no leito:

$$n_{or} = 22127,36 \times 0,00385 = 85$$

Para o cálculo da TDH (*transport disengagement height*) é necessário determinar o diâmetro da bolha, pelo que se recorreu à seguinte expressão:

$$d_{BV} = \frac{0,54}{g^{0,2}} \times (v_{fs} - v_{mf})^{0,4} \times (H_{mf} + 4 \times N_{or}^{-0,5})^{0,8}$$
$$\Leftrightarrow d_{BV} = \frac{0,54}{9,8^{0,2}} \times (1,02 - 0,096)^{0,4} \times (0,21 + 4 \times 22127,36^{-0,5})^{0,8}$$
$$\Leftrightarrow d_{BV} = 0,10 \text{ m}$$

O valor da velocidade mínima de fluidização é ponderado entre a velocidade mínima de fluidização da areia com o vapor de água e a velocidade mínima de fluidização da areia com o oxigénio.

O diâmetro da bolha é cerca de 0,10 m, sendo superior ao diâmetro da coluna, 0,07 m. Uma vez que não é fisicamente possível, pois no limite o diâmetro de bolha será igual ao diâmetro da coluna, calculou-se a TDH com o diâmetro da coluna:

$$TDH = 4,47 \times d_{BV}^{0,5}$$
$$\Leftrightarrow TDH = 4,47 \times 0,07^{0,5}$$
$$\Leftrightarrow TDH = 1,18 \text{ m}$$

Anexo D– Balanço de energia ao gasificador – Determinação da potência térmica necessária

Neste anexo apresenta-se o exemplo de cálculo do balanço de energia ao processo, utilizando vapor de água como agente de gasificação e uma temperatura de gasificação de 750 °C.

Primeiramente foi necessário definir as correntes de entrada e saída do processo. Como no reator ocorre gasificação então o balanço de massa é apresentado na Tabela D.1.

É de referir que as moles de entrada são referentes a 40 g/min de biomassa seca e isenta de cinzas e 40 g/min de vapor de água.

Tabela D.1: Caudais molares de entrada e saída do reator com vapor de água e uma temperatura de 750 °C.

Componentes	Entrada (mol/min)	Consumido (-) / gerado (+) (mol/min)	Saída (mol/min)
Biomassa (s)	1,66	-1,66	0
H ₂ O (g)	2,22	-1,14	1,08
H ₂ (g)	0	+2,13	2,13
CO (g)	0	+0,91	0,91
CH ₄ (g)	0	+0,086	0,086
CO ₂ (g)	0	+0,66	0,66
N ₂ (g)	0	+0,0029	0,0029
Cinzas (s)	0,71 g/min	0	0,71 g/min

De maneira a determinar a potência térmica envolvida no processo recorreu-se à seguinte equação:

$$Q = \sum n_i \Delta h_{\text{produtos}} - \sum n_i \Delta h_{\text{reagentes}} + \Delta H_{25^\circ\text{C}}$$

Onde:

$$\sum n_i \Delta h_{produtos} = \sum n_i \times \bar{c}_p \times (T_{saída} - T_{referência})$$

O estado de referência considerado foi água líquida a 25 °C e a temperatura de saída dos produtos foi de 750 °C, sendo que o \bar{c}_p é o valor médio entre essa temperatura e a temperatura de referência para cada um dos componentes. Relativamente ao \bar{c}_p das cinzas foi encontrado na literatura um valor de 0,3 kcal/kg.°C [31].

Posto isto o somatório das entalpias dos produtos é:

$$\sum n_i \Delta h_{produtos} = 122,20 \frac{kJ}{min}$$

Para o cálculo do somatório das entalpias dos reagentes apenas se considerou o vapor de água a 750 °C, uma vez que a biomassa e as cinzas entram à temperatura de referência (25 °C).

$$\sum n_i \Delta h_{reagentes} = (h_{vapor\ 750\ ^\circ C\ e\ 1\ atm} - h_{liq.sat\ 25\ ^\circ C}) \times \dot{m}_{vapor}$$

$$\Leftrightarrow \sum n_i \Delta h_{reagentes} = (4043,39 - 104,8) \times 40 \times 10^{-3}$$

$$\Leftrightarrow \sum n_i \Delta h_{reagentes} = 157,54 \frac{kJ}{min}$$

Antes de proceder ao cálculo do calor de reação através dos calores de formação, foi necessário determinar o calor de formação da biomassa. Este valor será determinado a partir do PCS da biomassa. Assim, o cálculo do PCS segue a seguinte equação, sendo a percentagem dos componentes expressa em base seca:

$$\begin{aligned}
 PCS_{biomassa} = & 349,1 \times \%_C + 1178,3 \times \%_H + 100,5 \times \%_S - 103,4 \times \%_O \\
 & - 15,1 \times \%_N - 21,1 \times \%_{cinzas}
 \end{aligned}$$

Uma vez que a composição da biomassa presente na Tabela 2.3 é em base seca e isenta de cinzas foi necessário converter os valores para base seca:

$$\%_C = \frac{49,9 \times (100 - \%_{cinzas})}{100} = \frac{49,9 \times (100 - 1,5)}{100} = 49,2 \%$$

$$\%_H = \frac{5,8 \times (100 - 1,5)}{100} = 5,7 \%$$

$$\%_O = \frac{44,07 \times (100 - 1,5)}{100} = 43,4 \%$$

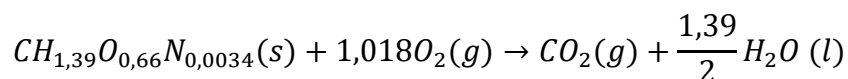
$$\%_N = \frac{0,2 \times (100 - 1,5)}{100} = 0,2 \%$$

Substituindo os valores, tem-se:

$$PCS_{biomassa} = 349,1 \times 49,2 + 1178,3 \times 5,7 - 103,4 \times 43,4 - 15,1 \times 0,2 - 21,1 \times 1,5$$

$$\Leftrightarrow PCS_{biomassa} = 19369,80 \frac{kJ}{kg}$$

Posto isto, considerou-se a seguinte reação de combustão:



Determinou-se o calor de formação da biomassa pela seguinte equação:

$$\Delta H_{comb, biomassa}^{25^\circ C} = -PCS_{biomassa} = \sum h_{f, produtos}^\circ - \sum h_{f, reagentes}^\circ$$

$$\Leftrightarrow -19369,80 \times 24 = \left(-393510 - 285830 \times \frac{1,39}{2} \right) - h_{f, biomassa}^\circ$$

$$\Leftrightarrow h_{f, biomassa}^\circ = -127039,54 \frac{J}{mol}$$

O cálculo do calor de reação foi determinado da seguinte forma:

$$\Delta H_{25^{\circ}\text{C}}^{\circ} = \sum n_i h_{f_{\text{produtos}}}^{\circ} - \sum n_i h_{f_{\text{reagentes}}}^{\circ}$$

$$\Leftrightarrow \Delta H_{25^{\circ}\text{C}}^{\circ} = 0,91 \times (-110530) + 0,086 \times (-74810) + 0,66 \times (-393510) \\ - 1,66 \times (-127039,54) - 1,14 \times (-241820)$$

$$\Leftrightarrow \Delta H_{25^{\circ}\text{C}}^{\circ} = 118088,11 \frac{\text{J}}{\text{min}} = 118,09 \frac{\text{kJ}}{\text{min}}$$

Por fim, substituindo os valores determinados, tem-se o valor da potência térmica envolvida no processo:

$$Q = 122,20 - 157,54 + 118,09$$

$$\Leftrightarrow Q = 82,75 \frac{\text{kJ}}{\text{min}} = 1,38 \text{ kW}$$

A potência térmica foi comparada com a que seria necessária para as condições experimentais apresentadas por *Pinto et al.* Tendo em consideração as condições de operação destes autores: agente de gasificação – vapor de água + oxigénio

$$\text{SBR} = 1$$

$$\text{ER} = 0,2$$

E sabendo que os dados experimentais obtidos por estes autores, para a composição do gás, são expressos em base seca, procedeu-se à determinação do caudal molar de gás seco através da definição de rendimento do gás seco, Y . De acordo com os autores: $Y = 0,77 \frac{\text{dm}^3}{\text{g daf}} (\text{PTN})$ e $\dot{m}_{\text{biomassa}} = 5 \frac{\text{g daf}}{\text{min}}$.

$$Y = \frac{V_{gs}}{\dot{m}_{\text{biomassa}}}$$

$$\Leftrightarrow 0,77 = \frac{\dot{n}_{gs} \times 22,4}{5}$$

$$\Leftrightarrow \dot{n}_{gs} = 0,172 \frac{\text{mol}}{\text{min}}$$

A composição do gás seco, para a temperatura de 750 °C, em percentagem encontra-se no corpo do presente relatório e apresenta os seguintes valores: 24 % de CO, 48,8 % de CO₂, 16,4 % de H₂, 7 % de CH₄ e 3,2 % de C_nH_m. Considerando que a percentagem de C_nH_m era adicionada à percentagem de CH₄, obteve-se um teor de CH₄ de 10,2 %. Assim sendo:

$$\dot{n}_{CO} = 0,24 \times 0,172 = 0,0413 \frac{mol}{min}$$

$$\dot{n}_{CO_2} = 0,488 \times 0,172 = 0,0839 \frac{mol}{min}$$

$$\dot{n}_{H_2} = 0,164 \times 0,172 = 0,0282 \frac{mol}{min}$$

$$\dot{n}_{CH_4} = 0,102 \times 0,172 = 0,0175 \frac{mol}{min}$$

Também é importante determinar o carbono presente no carbonizado e no alcatrão, sendo que se procedeu ao balanço de massa ao carbono:

$$\dot{m}_C \text{ entra} = \dot{m}_C \text{ nos gases} + \dot{m}_C \text{ no carbonizado e alcatrão}$$

$$\Leftrightarrow \frac{\dot{m}_{biomassa}}{MM_{biomassa}} \times MM_C = (\dot{n}_{CO} + \dot{n}_{CO_2} + \dot{n}_{CH_4}) \times MM_C + \dot{m}_C \text{ no carbonizado e alcatrão}$$

$$\Leftrightarrow \frac{5}{24,00} \times 12 = (0,0413 + 0,0839 + 0,0175) \times 12 + \dot{m}_C \text{ no carbonizado e alcatrão}$$

$$\Leftrightarrow \dot{m}_C \text{ no carbonizado e alcatrão} = 0,79 \frac{g}{min}$$

Posto isto, procedeu-se ao balanço de massa global de forma a determinar o número de moles de água no estado gasoso presente no gás produzido. Para as condições de operação de Pinto *et al.*: $\dot{m}_{biomassa} = 5 \frac{g \text{ daf}}{min}$, $\dot{m}_{vapor} = 5 \frac{g}{min}$, $\dot{n}_{O_2} = 0,0424 \frac{mol}{min}$.

$$\begin{aligned}
 \dot{m}_{biomassa} + \dot{m}_{vapor} + \dot{n}_{O_2} \times MM_{O_2} \\
 &= \dot{n}_{CO} \times MM_{CO} + \dot{n}_{CO_2} \times MM_{CO_2} \\
 &+ \dot{n}_{H_2} \times MM_{H_2} + \dot{n}_{CH_4} \times MM_{CH_4} + \dot{n}_{H_2O} \times MM_{H_2O} + \dot{n}_N \times MM_N \\
 &+ \dot{m}_C \text{ no carbonizado e alcatrão}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \Leftrightarrow 5 + 5 + 0,0424 \times 32 \\
 &= 0,0413 \times 28 + 0,0839 \times 44 + 0,0282 \times 2 \\
 &+ 0,0175 \times 16 + \dot{n}_{H_2O} \times 18 + \frac{5}{24,00} \times 0,0034 \times 14 + 0,79 \\
 \\
 \Leftrightarrow \dot{n}_{H_2O} &= 0,30 \frac{mol}{min}
 \end{aligned}$$

Na Tabela D.2 encontram-se os caudais molares das correntes de entrada e saída no reator de gasificação para posterior determinação da potência térmica do processo.

Tabela D.2: Caudais molares de entrada e saída obtidos por *Pinto et al.* com vapor de água combinado com oxigénio e uma temperatura de 750 °C.

Componentes	Entrada (mol/min)	Consumido (-) / gerado (+) (mol/min)	Saída (mol/min)
Biomassa (s)	0,208	-0,208	0
H ₂ O (g)	0,278	+0,022	0,30
O ₂ (g)	0,0424	- 0,0424	0
H ₂ (g)	0	+ 0,0282	0,0282
CO (g)	0	+ 0,0413	0,0413
CH ₄ (g)	0	+ 0,0175	0,0175
CO ₂ (g)	0	+ 0,0839	0,0839
N ₂ (g)	0	+ 3,54 x 10 ⁻⁴	3,54 x 10 ⁻⁴
C (s)	0	+ 0,79 g	0,79 g
Cinzas (s)	0,09 g	—	0,09 g

O valor de 0,09 g de cinzas foi determinado a partir dos dados da Tabela 2.3. Os autores consideram $\dot{m}_{biomassa} = 5 \frac{g\ daf}{min}$ que corresponde a uma percentagem de 84,4 %. A percentagem de cinzas na biomassa é cerca 1,5 %, então:

$$\dot{m}_{cinzas} = \frac{5 \times 1,5}{84,4} = 0,09 \frac{g}{min}$$

Utilizando as expressões anteriormente descritas tem-se:

$$\sum n_i \Delta h_{reagentes} = 20,32 \frac{kJ}{min}$$

$$\sum n_i \Delta h_{produtos} = 14,18 \frac{kJ}{min}$$

$$\Delta H_{25\ ^\circ C} = -17,61 \frac{kJ}{min}$$

$$Q = -23,75 \frac{kJ}{min} = -0,40\ kW$$

Anexo E– Dimensionamento do ciclone

O exemplo de cálculo apresentado nesta secção diz respeito aos resultados obtidos utilizando vapor de água combinado com oxigénio como agente de gasificação e uma temperatura de gasificação de 750 °C.

Para realizar o projeto do ciclone recorreu-se ao método proposto por *Macintyre*, sendo que se considerou o modelo do ciclone padrão A de alta eficiência. Assim sendo, determinou-se o diâmetro através da seguinte equação:

$$\dot{V}_{gás} = 300 \times d_{ciclone}^2$$

Onde:

$$\dot{V}_{gás} = \frac{\dot{n}_{gás} \times M_{gás}}{\rho_{gás}}$$

Em que:

$$\dot{n}_{gás} = (\dot{n}_{H_2} + \dot{n}_{CO} + \dot{n}_{H_2O} + \dot{n}_{CO_2} + \dot{n}_{CH_4} + \dot{n}_{N_2}) \times \frac{\dot{m}_{biomassa}}{MM_{biomassa}}$$

$$\Leftrightarrow \dot{n}_{gás} = (1,054 + 0,434 + 0,909 + 0,531 + 0,0348 + 0,00172) \times \frac{40}{24}$$

$$\Leftrightarrow \dot{n}_{gás} = 4,93 \frac{mol}{min}$$

e

$$M_{gás} = (\dot{n}_{H_2} \times MM_{H_2} + \dot{n}_{CO} \times MM_{CO} + \dot{n}_{H_2O} \times MM_{H_2O} + \dot{n}_{CO_2} \times MM_{CO_2} + \dot{n}_{CH_4} \times MM_{CH_4} + \dot{n}_{N_2} \times MM_{N_2}) / \sum \dot{n}_i$$

$$\Leftrightarrow M_{gás} = (1,054 \times 2 + 0,434 \times 28 + 0,909 \times 18 + 0,531 \times 44 + 0,0348 \times 16 + 0,00172 \times 28) / 2,96$$

$$\Leftrightarrow M_{gás} = 18,41 \frac{g}{mol} = 0,01841 \frac{kg}{mol}$$

Substituindo-se:

$$V_{gás} = \frac{4,93 \times 0,01841}{0,219}$$

$$\Leftrightarrow \dot{V}_{gás} = 0,414 \frac{m^3}{min} = 14,62 \frac{ft^3}{min}$$

Substituindo o caudal volumétrico do gás determina-se o diâmetro do ciclone:

$$d_{ciclone} = 0,22 \text{ ft} = 0,067 \text{ m}$$

Posto isto, através da Tabela 3.5 presente no capítulo 3 secção 8 conseguiu-se determinar as diversas dimensões do ciclone de alta eficiência:

$$h = 0,5 \times d_{ciclone} = 0,5 \times 0,22 = 0,11 \text{ ft} = 0,034 \text{ m}$$

$$e = 0,2 \times d_{ciclone} = 0,2 \times 0,22 = 0,044 \text{ ft} = 0,013 \text{ m}$$

$$s = 0,5 \times d_{ciclone} = 0,5 \times 0,22 = 0,11 \text{ ft} = 0,034 \text{ m}$$

$$d_d = 0,5 \times d_{ciclone} = 0,5 \times 0,22 = 0,11 \text{ ft} = 0,034 \text{ m}$$

$$L = 1,5 \times d_{ciclone} = 1,5 \times 0,22 = 0,33 \text{ ft} = 0,10 \text{ m}$$

$$L' = 2,5 \times d_{ciclone} = 2,5 \times 0,22 = 0,55 \text{ ft} = 0,17 \text{ m}$$

Por fim, calculou-se a perda de carga no ciclone, Δp . O método de *Macintyre* considerou a seguinte expressão:

$$\Delta p = \frac{12 \times e \times h}{K \times d_d^2 \times \sqrt[3]{\frac{L}{d_{ciclone}}} \times \sqrt[3]{\frac{L'}{d_{ciclone}}}}$$

$$\Leftrightarrow \Delta p = \frac{12 \times 0,044 \times 0,11}{1 \times 0,11^2 \times \sqrt[3]{\frac{0,33}{0,22}} \times \sqrt[3]{\frac{0,55}{0,22}}}$$

$$\Leftrightarrow \Delta p = 3,09 \text{ polegadas de água}$$

$$\Leftrightarrow \Delta p = 78,47 \text{ mm c. a.}$$

sendo que se considerou uma entrada com guias, logo o valor de K é 1.

Anexo F– Determinação dos parâmetros de avaliação da eficiência da gasificação

Nesta secção encontra-se o exemplo de cálculo para a determinação dos parâmetros de avaliação da eficiência da gasificação, utilizando vapor de água a 750 °C como agente de gasificação. A composição do gás de síntese obtido, diz respeito à gasificação de 40 g/min de biomassa com 40 g/min de vapor de água.

Eficiência de conversão do carbono

A eficiência de conversão do carbono apresenta o valor de 1, uma vez que foi um dos pressupostos considerados para o presente projeto.

Rendimento do gás seco

É de referir que o valor 3,79 presente na equação 2 diz respeito ao caudal de gás seco, obtido pelo modelo estequiométrico, em mol/min.

$$Y = \frac{V_{gs}}{\dot{m}_{biomassa}}$$

$$\Leftrightarrow Y = \frac{3,79 \times \frac{22,4}{1000}}{40 \times 10^{-3}}$$

$$\Leftrightarrow Y = 2,13 \frac{m^3}{kg} (PTN)$$

Poder calorífico superior do gás produzido

O cálculo do poder calorífico superior do gás é obtido a partir da equação 3. Os PCS dos componentes foram retirados da biografia, apresentado os valores: $PCS_{CO} = 12,63 \frac{MJ}{m^3} (PTN)$; $PCS_{H_2} = 12,74 \frac{MJ}{m^3} (PTN)$ e $PCS_{CH_4} = 39,82 \frac{MJ}{m^3} (PTN)$ [5].

$$PCS_g = \%_{CO} \times PCS_{CO} + \%_{H_2} \times PCS_{H_2} + \%_{CH_4} \times PCS_{CH_4}$$

$$\Leftrightarrow PCS_g = 0,241 \times 12,63 + 0,561 \times 12,74 + 0,0227 \times 39,82$$

$$\Leftrightarrow PCS_g = 11,09 \frac{MJ}{m^3} (PTN)$$

Eficiência do gás frio

$$\eta_{gás\ frio} = \frac{PCS_g \times Y}{PCS_{biomassa}}$$
$$\Leftrightarrow \eta_{gás\ frio} = \frac{11,09 \times 2,13}{19,37}$$
$$\Leftrightarrow \eta_{gás\ frio} = 1,22$$

Eficiência na conversão de hidrogénio

Uma vez que a composição do gás foi determinada a partir de um modelo de equilíbrio, a eficiência de conversão do hidrogénio apresenta o valor de 1, pois tudo o que entra de hidrogénio na biomassa está na corrente gasosa. Apresenta-se o exemplo de cálculo que prova que $\eta_H = 1$, para a situação que se utiliza vapor de água e uma temperatura de gasificação de 750 °C. Considerando a composição do gás para 1 mol de biomassa:

$$\eta_H = \frac{\dot{m}_H\ gás}{\dot{m}_H\ biomassa + \dot{m}_H\ vapor\ de\ água}$$
$$\Leftrightarrow \eta_H = \frac{(\dot{n}_{H_2} \times 2 + \dot{n}_{H_2O} \times 2 + \dot{n}_{CH_4} \times 4) \times MM_H}{(\dot{n}_{biomassa} \times 1,39 + \dot{n}_{H_2O} \times 2) \times MM_H}$$
$$\Leftrightarrow \eta_H = \frac{(1,278 \times 2 + 0,652 \times 2 + 0,0517 \times 4) \times 1}{(1 \times 1,39 + 1,34 \times 2) \times 1}$$
$$\Leftrightarrow \eta_H = 1$$

Os valores dos caudais molares dos componentes presentes no gás encontram-se na Tabela A.2.