



Produção de Energia Elétrica a partir da Gaseificação de Resíduos de Couro

JULIANA PEREIRA DA SILVA

Outubro de 2021

Produção de Energia Elétrica a partir da Gaseificação de Resíduos de Couro

Juliana Pereira da Silva

Outubro 2021

Orientação: Dr.^a Paula Neto e Dr.^a Teresa Pimenta

Agradecimentos

Ao longo deste projeto surgiram situações que me fizeram ponderar desistir da sua conclusão. Tal não aconteceu em grande parte devido ao extraordinário apoio das minhas orientadoras no que concerne à orientação, partilha de conhecimentos e disponibilidade. Um muito obrigada à Doutora Teresa Pimenta e em especial à Doutora Paula Neto, que foi incansável e me ajudou em momentos de adversidade. Agradeço todo o acompanhamento e carinho.

Agradeço também à Doutora Anabela pela compreensão e palavras de ânimo.

Um obrigada à família, em especial ao meu irmão Simão pela motivação e opiniões.

Aos amigos em geral com destaque para o Pedro Ribeiro por todo o incentivo ao longo deste tempo.

Por fim, as todos que de alguma forma estiveram presentes no meu percurso académico e me fizeram crescer no âmbito pessoal e profissional.

Resumo

O presente projeto, em alternativa à deposição em aterro dos resíduos de couro provenientes da indústria do calçado, apresenta uma solução que consiste no seu tratamento térmico, através da gaseificação, e conseqüente produção de energia elétrica resultante do aproveitamento do gás de síntese produzido.

Após informação fornecida pelo CIETI acerca da constituição da biomassa, couro, estabeleceu-se um caudal de resíduos a tratar de 3 ton/h isento de humidade para contemplar a alimentação ao sistema.

Face a uma primeira análise, optou-se por canalizar o estudo para o dimensionamento de um reator para gaseificação e de uma turbina a gás para produção de energia elétrica. Em concordância com os cálculos efetuados relativamente aos dimensionamentos, balanços de massa e balanços de energia, conclui-se a necessidade de um reator com volume de 33,6 m³, uma área de escoamento de 6,1 m² e 5,8 m de altura. Contudo, e apesar da gaseificação ser essencialmente um processo endotérmico, obteve-se uma potência libertada de 3194 kW. Sendo o rendimento de conversão de carbono imposto como 100%, obteve-se para o rendimento de gás frio e gás seco os valores de 65% e 3,2 m³/kg respetivamente. Em relação à turbina a gás, considerando-se 30% de ar em excesso e admitindo-se 15% de perdas de calor na câmara de combustão, os valores do rendimento isentrópico da turbina e da máquina térmica foram de 88% e 83% respetivamente. A potência útil obtida para produção de energia elétrica foi de 2163 kW.

Considerando a tecnologia atual e o potencial energético envolvido, a gaseificação é vista como uma opção interessante aliada ao facto de reduzir o impacto ambiental.

Palavras-chave: biomassa, resíduos de couro, gaseificação, gás de síntese, turbina a gás

Abstract

The present project, as an alternative to the deposition of leather waste from the footwear industry, presents a solution that consists of thermal treatment, through gasification, and the consequent production of electrical energy resulting from the use of the syn gas produced.

After the information provided by CIETI about the constitution of biomass, leather, a flow of waste to be treated of 3 ton/h free of moisture was established to feed the system.

Given a first analysis, it was decided to channel the study towards the design of a reactor for gasification and a gas turbine for the production of electrical energy. In accordance with the calculations made regarding the sizing, mass balances and energy balances, the need of a reactor with a volume of 33,6 m³ was concluded, with a flow area of 6,1 m² and 5,8 m in height. However, and although gasification be essentially an endothermic process, a released power of 3194 kW was obtained. Being the carbon conversion yield imposed as 100%, the values of 65% and 3,2 m³/kg were obtained for the yield of cold gas and drygas, respectively. Regarding the gas turbine, considering 30% excess air and assuming 15% heat losses in the combustion chamber, the isentropic efficiency values of the turbine and the thermal machine were 88% and 83% respectively. The useful power obtained for the production of electrical energy was 2136 kW.

Considering current technology and the energy potential involved, gasification is seen as an interesting option allied to the fact that it reduces the environmental impact.

Keywords: biomass, leather waste, gasification, syn gas, gas turbine

Índice

1. Introdução	1
1.1 Enquadramento do tema	1
1.2 Objetivos	1
1.3 Estrutura da Dissertação	2
1.4 Resíduos de Couro.....	2
1.4.1 Indústria do Calçado.....	3
1.4.2 Impacto Ambiental.....	7
2. Tecnologia da Gaseificação	11
2.1 Gaseificação.....	11
2.1.1 – Trituração	13
2.1.2 – Secagem	13
2.1.3 – Agentes Gaseificantes	15
2.1.4 – Química da Gaseificação	16
2.1.5 – Gaseificação Catalítica.....	19
2.1.6 – Tipos de Gasificadores.....	21
2.1.7 – Gás de Síntese	31
2.2 Turbina a Gás para a Geração de Energia Elétrica	33
2.2.1– Ciclos da Turbina a Gás	33
3. Projeto.....	39
3.1 Composição Química da Biomassa.....	39
3.2 Dimensionamento do Gaseificador	40
3.2.1 Fluidização.....	41
3.2.2 Balanços Materiais e Energéticos.....	46
3.2.3 Dimensionamento do Reator	48
3.2.4 Razão de Equivalência e Parâmetros de Gaseificação	49
3.2.5 Cálculo da Potência a fornecer ao sistema	51
3.3 Esquema da Instalação e Dimensionamento da Turbina a Gás.....	53
3.4 Considerações	55
4. Conclusões	56
4.1 Conclusão	56
4.2 Sugestões para trabalhos futuros	57
Bibliografia	58
Anexos	63
Anexo A – Dimensionamento do Reator.....	63
A.1 – Cálculo da velocidade mínima de fluidização e velocidade terminal para as partículas de areia e biomassa	63
A.2 – Balanços Materiais e Energéticos	66
A.2.1 - Cálculo do Caudal de Ar a alimentar ao reator	66
A.2.2 - Cálculo das Dimensões do Reator.....	69
A.2.3 - Cálculo dos Parâmetros de Desempenho	71
A.3 - Cálculo da Potência a fornecer ao Sistema	73
Anexo B – Dimensionamento da Turbina a Gás	76
B.1 – Determinação do Caudal de Ar a entrar no compressor	77
a) Quantidade de Ar Estequiométrico	77
b) Considerando-se 30% de excesso de ar	78
B.2 – Composição da Corrente à saída da câmara de combustão	78
B.3 – Balanço de Energia à câmara de combustão	78
B.4 – Balanço à máquina térmica.....	80

Índice Figuras

Figura 1.1 - Distribuição das empresas por escalão de dimensão, 2015 [7].	4
Figura 1.2 - Fabricação de Sapato [10].	5
Figura 1.3 - Exportações de calçado português (2010/2017) [12].	6
Figura 1.4 - Quota dos Diferentes Continentes nas Exportações Mundiais de Calçado (valor), 2006-2016 [7].	7
Figura 1.5 - Algumas das opções propostas e praticadas na gestão de resíduos de calçado [20].	10
Figura 2.1 - Processos envolvidos na gaseificação de diversos materiais. Adaptado.	12
Figura 2.2 - Ilustração de um secador rotativo. Adaptado [31]	15
Figura 2.3 - Esquema de um gasificador de corrente ascendente (<i>updraft</i>). Adaptado [35].	23
Figura 2.4 - Esquema de um gasificador (<i>crossdraft</i>). Adaptado.	25
Figura 2.5 - Esquema de um gasificador Co-corrente (<i>downdraft</i>). Adaptado [35].	7
Figura 2.6 - Gasificador de Leito Fluidizado Borbulhante Winkler de alta temperatura (HTW). Adaptado [33].	27
Figura 2.7 - Exemplo de um Gasificador de Leito Fluidizado Circulante. Adaptado [33]	29
Figura 2.8 - Esboço simplificado do fluxo gás-sólido num gasificador de fluxo arrastado. Adaptado [33].	30
Figura 2.9 - Ciclo aberto direto. Adaptado [40]	34
Figura 2.10 - Ciclo indireto aberto. Adaptado [40]	34
Figura 2.11 - Ciclo fechado. Adaptado [40].	35
Figura 2.12 - Ciclo indireto fechado. Adaptado [33]	35
Figura 2.13 - Ciclo de Braynton ideal. Adaptado [40].	37
Figura 2.14 - Diagramas P-v e T-s representativos do ciclo de Brayton [39].	37
Figura 2.15 - Corte longitudinal de uma turbina a gás real. Adaptado [41] e [42].	38
Figura 2.9 - Ciclo aberto direto. Adaptado [40]	34
Figura 2.10 - Ciclo indireto aberto. Adaptado [40]	34
Figura 2.11 - Ciclo fechado. Adaptado [40].	35
Figura 2.12 - Ciclo indireto fechado. Adaptado [33]	35
Figura 2.13 - Ciclo de Braynton ideal. Adaptado [40]	37

Índice Tabelas

Tabela 1.1 - Representantes do Setor do Calçado. Adaptado [8].	5
Tabela 1.2 - Exportações de calçado português (2017). Adaptado [12].	6
Tabela 2.1 - Poder Calorífico dos processo de gaseificação. Adaptado [33].	16
Tabela 2.2 - Características gerais de gasificadores de leito fixo/móvel [33] e [37].	26
Tabela 3.1 - Análise última em base seca dos resíduos de couro acabado [44]	40
Tabela 3.2 - Análise Próxima dos resíduos de couro acabado em base seca [44].	40
Tabela 3.3 - Propriedades físicas da Areia e da Biomassa	43
Tabela 3.4 - Valores obtidos para as velocidades mínima de fluidização e terminal da areia e do couro.	45
Tabela 3.5 - Gama de valores a considerar para a composição do gás de síntese tendo em conta a temperatura do Ar. Adaptado [52].	46
Tabela 3.6 - Composição do Gás de Síntese em Base Seca, resultante da gasificação do couro acabado. Adaptado [23].	47
Tabela 3.7 – Caudais mássicos de entrada e saída do gasificador.	48
Tabela 3.8 - Composição da biomassa em base seca isenta de cinzas.	50
Tabela 3.9 - Calores de Combustão para $P = 1 \text{ atm}$ e $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. Adaptado [33].	51
Tabela A 1 - Composição da corrente de entrada (kg/h) da biomassa e do ar	67
Tabela A 2 - Composição da corrente de saída (kg/h)	68
Tabela A 3 - Calor específico, \bar{C}_p (cal/mol.k) dos Gases de Combustão para 700°C referido a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Adaptado [56].	72
Tabela B 1 - Balanço de massa ao reator	76
Tabela B 2 - Calor específico, \bar{C}_p (cal/mol.k) assumindo $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura. Adaptado [56]	77
Tabela B 3 - Dados de m_i , y_i e C_{p_i} para determinação do \bar{C}_p . Adaptado.	78

Nomenclatura

A	Nº moles de C nos componentes CO ₂ , CO e CH ₄
Ar	Número de Arquimedes
A _{reator}	Área do reator (m ²)
c _p	Capacidade Calorífica (kJ/(kg.K))
°C	Temperatura em Celsius
%C	% de C na biomassa
D _r	Diâmetro do reator (m)
d _p	Diâmetro da partícula (m)
d _{eq}	Diâmetro equivalente (m)
H _{reator}	Altura do reator (m)
K	Temperatura em Kelvin
MM	Massa molar (g/mol)
\dot{m}_{ar}	Caudal em massa do ar (kg/h)
$\dot{m}_{base\ seca}$	Caudal em massa em base seca (kg/h)
$\dot{m}_{água}$	Caudal em massa da água (kg/h)
m _C	Massa de biomassa (kg)
$\dot{n}_c\ biomassa$	Caudal molar da biomassa (kmol/h)
$\dot{n}_{gás\ seco}$	Caudal molar do gás seco (kmol/h)
\dot{n}_{ar}	Caudal molar do ar (kmol/h)
n	mole
PCI	Poder Calorífico Inferior (kJ/m ³)
PCS	Poder Calorífico Superior (kJ/m ³)
q	Necessidade Térmica (W)
R	Constante Gases Perfeitos (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
Re	Número de Reynolds
RE	Razão de Equivalência
T	Temperatura (°C)
T _{op}	Temperatura de operação (°C)
T _{ref}	Temperatura de referência (°C)
T ₃	Temperatura à saída da câmara de combustão (K)
T ₄	Temperatura à saída da turbina (K)

$t_{\text{residência}}$	Tempo de residência (s)
V_{reator}	Volume do reator (m^3)
V_{biomassa}	Volume da biomassa (m^3)
V_{areia}	Volume da areia (m^3)
V_{ar}	Volume do ar (m^3)
V_{g}	Volume total de gás produzido em m^3 (PTN)
v_{mf}	Velocidade mínima de fluidização (m/s)
v_{t}	Velocidade terminal de fluidização (m/s)
$\Delta H_{\text{e}298}$	Varição da entalpia da reação a 298 K (25 °C) (kJ/kg)
ΔH_{R}	Varição da entalpia dos reagentes (kJ/kg)
ΔH_{P}	Varição da entalpia dos produtos (kJ/kg)
ϵ_{mf}	Porosidade
ρ_{p}	Massa volúmica (g/m^3)
ϕ_{s}	Esfericidade
μ_{f}	Viscosidade do fluido (Pa.s)
η_{c}	Eficiência de Conversão do Carbono (%)
$\eta_{\text{gás frio}}$	Eficiência do Gás Frio (%)
$\eta_{\text{máquina}}$	Rendimento da máquina térmica (%)

Siglas

ADN	Ácido desoxirribonucleico
AICEP	Agência para o Investimento Comércio Externo de Portugal
ANI	Agência Nacional de Inovação
APICAPS	Associação Portuguesa dos Industriais de Calçado Componentes e Artigos de Pele e seus Sucedâneos
BFB	Leito Fluidizado Borbulhante
CFB	Leito Fluidizado Circulante
CIETI	Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial
COS	Sulfureto de Carbonilo
DME	Éter Dimetílico
FT	Fischer-Tropsch
HCN	Cianeto de Hidrogénio
IAPMEI	Instituto de Apoios às Pequenas e Médias Empresas e à Inovação
ISO	Organização Internacional de Organização
LER	Lista Europeia de Resíduos
PERSU	Plano Estratégico para os Resíduos Sólidos Urbanos
POPs	Poluentes Orgânicos Persistentes
UE	União Europeia
VAB	Valor Acrescentado Bruto

1. Introdução

No âmbito da unidade curricular Dissertação/Estágio do Mestrado em Engenharia Química – Energia e Biorrefinaria, foi desenvolvida a presente dissertação, que aborda a produção de energia elétrica por meio da gaseificação de resíduos de couro acabado.

1.1 Enquadramento do tema

Atualmente seria impensável produzir-se resíduos sem previamente saber qual a sua finalidade. Sendo a produção condicionada pela procura, é importante fomentar a ideia de que o consumo deve ser realizado de forma sustentável, desde o ato da compra e utilização até à eliminação de um dado produto, tendo em consideração os impactos ambientais, económicos e sociais.

Até finais da década de 90 do século passado, a gestão de resíduos urbanos em Portugal resumia-se à recolha e deposição nas mais de 300 lixeiras distribuídas pelo país. Após a aplicação do Plano Estratégico para os Resíduos Sólidos Urbanos (PERSU), as lixeiras foram encerradas e construídas novas infraestruturas de tratamento, valorização e deposição final de resíduos [1].

Tendo em conta o enorme volume de resíduos de couro produzidos anualmente, essencialmente pelas indústrias do curtume e do calçado, e a crescente preocupação em se aplicar a melhor solução de tratamento, surge neste âmbito o tema “Produção de Energia Elétrica a partir da Gaseificação de Resíduos de Couro”. Desta forma, pode-se ajudar a dar resposta à necessidade de escoamento, evitando a deposição em aterro que nem sempre é viável, como ainda beneficiar da produção de energia elétrica em prol da valorização energética, indo de encontro aos princípios básicos da sustentabilidade.

1.2 Objetivos

A presente dissertação tem como objetivo principal a produção de energia elétrica, a partir da gaseificação de resíduos de couro acabado, acrescentando assim valor ao resíduo. Para tal, delineou-se um conjunto de etapas a cumprir que são:

- Tratamento dos resíduos;
- Dimensionamento de um reator para a gaseificação dos resíduos;
- Dimensionamento de uma turbina a gás para produção de energia elétrica.

1.3 Estrutura da Dissertação

O presente relatório encontra-se dividido em 4 capítulos. O primeiro capítulo faz o enquadramento do tema, define quais os objetivos a abordar e refere ainda de que forma vai ser estruturada a dissertação. Neste capítulo constam ainda breves apontamentos da indústria do calçado no que toca à representatividade geográfica do setor em Portugal, representantes industriais do mesmo e ainda dados relativos às exportações. Consta também uma breve referência ao impacto ambiental associado. O segundo capítulo foca-se essencialmente na tecnologia da gaseificação. São expostos os vários pontos a considerar desde o tratamento físico do resíduo, química associada ao processo de gaseificação em si e apresentação dos diversos tipos de gaseificadores. Aborda o conceito de gás de síntese, fazendo a ponte de ligação para algumas noções teóricas relativas à turbina a gás para que seja então possível produzir-se energia elétrica.

O terceiro capítulo prende-se com a caracterização da biomassa, são efetuados balanços de massa e energia de forma a dimensionar-se um reator e, por conseguinte, acoplar uma turbina a gás com o intuito de produção de energia elétrica a partir do gás de síntese. O quarto e último capítulo faz referência às principais conclusões sobre a temática abordada e refere sugestões para trabalhos futuros.

1.4 Resíduos de Couro

O ato de curtir uma pele é um processo complexo, que tem por objetivo transformar um produto natural em algo que não apodreça, e simultaneamente conferir-lhe propriedades como resistência, macieza, textura, entre outras, de forma a poder ser utilizado no fabrico de produtos de uso comum. O produto obtido no final do processo é vulgarmente denominado couro [2].

Desempenhando um papel significativo relativamente à economia nacional, a indústria do couro e dos produtos do couro (C152) subdivide-se em cerca de 6800 6.759 indústrias de calçado e 1500 1.479 indústrias processadoras de couro distribuídas entre curtume e acabamento de peles com e sem pelo, fabricação de artigos de viagem e de uso pessoal, de marroquinaria, de correeiro e de seleiro [3]. A geração de um elevado volume de resíduos traduz-se no preocupante problema ambiental enfrentado pelas indústrias que utilizam o couro como matéria-prima principal. Estima-se que em Portugal 70 a 80% do couro se destina à indústria do calçado [4], o que evidencia a forte predominância deste tipo de indústria no mercado.

1.4.1 Indústria do Calçado

Durante alguns anos, o setor do calçado em Portugal sofreu um decréscimo nas vendas que por sua vez, levou à diminuição de empresas transformadoras e consequente aumento do número de desempregados.

A indústria do calçado português transformou-se, e deixou de ser vista como um setor condenado à extinção para ganhar um certo estatuto na medida em que os sapatos “Made in Portugal” se tornaram um caso de sucesso um pouco por todo o mundo.

Às concentrações geográficas de empresas interconectadas e instituições de uma determinada área de negócio, atribui-se a designação de *cluster*. *Clusters* envolvem uma matriz de indústrias ligadas e de dinâmicas de cooperação e competição entre as mesmas e as instituições existentes [5] e [6].

As indústrias representadas pela Associação Portuguesa dos Industriais de Calçado Componentes e Artigos de Pele e seus Sucedâneos (APICAPS), apresentam uma forte concentração geográfica sendo consideradas um *cluster*.

Os dois principais polos, localizados no norte de Portugal são:

- Felgueiras e Guimarães;
- Stª Maria da Feira, S. João da Madeira e Oliveira de Azeméis.

Existe também um terceiro núcleo, embora menos expressivo em:

- Alcobaça e Alcanena.

As empresas do *cluster* são predominantemente de reduzida dimensão, sendo que 88 % empregam até 49 pessoas e apenas 12 % empregam mais de 50 trabalhadores [7].

Na figura 1.1, verifica-se que a predominância de microempresas é ainda mais significativa na indústria dos artigos de pele.

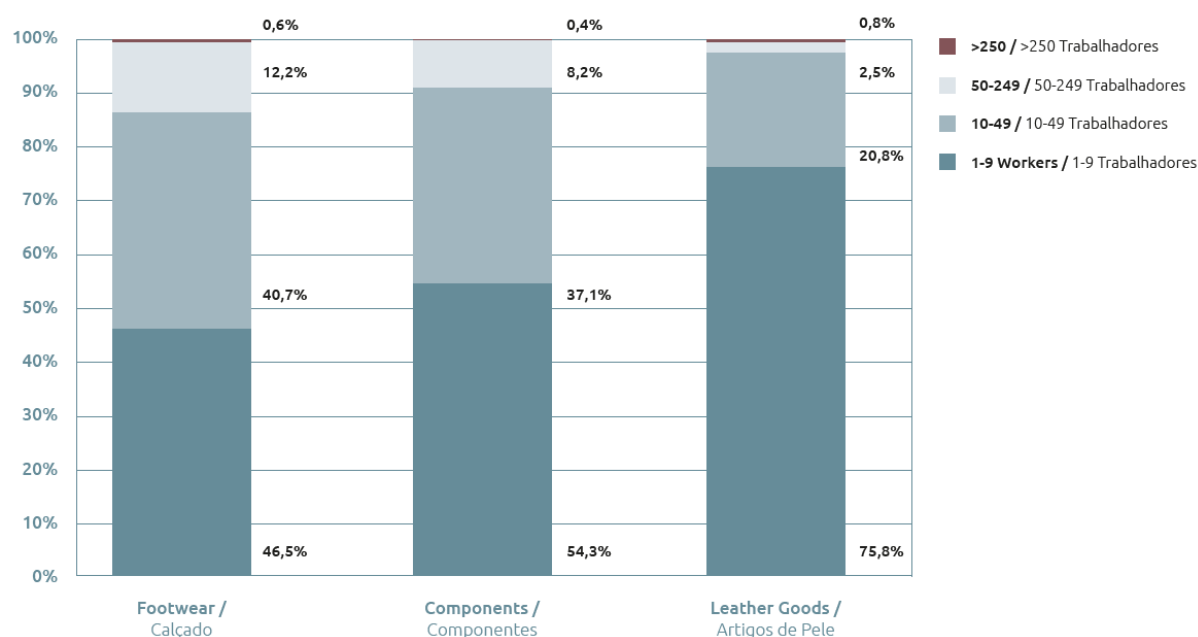


Figura 1.1 - Distribuição das empresas por escalão de dimensão, 2015 [7].

A representatividade da indústria do calçado na economia nacional, deve-se a um núcleo de agentes que a dinamizam, tendo a sua envolvimento permitido uma alteração do modelo produtivo, com aposta num aumento do Valor Acrescentado Bruto (VAB), ao nível do processo produtivo, originando resultados positivos no produto final [8]. A Tabela 1.1 apresenta os principais players do setor do calçado, isto é, entidades possuem equipas de trabalho, que estudam, pesquisam e elaboram constantemente mecanismos e estratégias eficientes que as coloquem em patamares elevados. Exemplos de verdadeiros representantes são entidades como a APICCAPS, o, a Agência Nacional de Inovação (ANI) e a Agência para o Investimento Comércio Externo de Portugal (AICEP), bem como outros fornecedores e utilizadores de tecnologia.

Tabela 1.1 – Representantes do Setor do Calçado. Adaptado [8]

Entidade Coordenadora do Cluster	Fornecedores de Tecnologia	Utilizadores de tecnologia
<ul style="list-style-type: none"> • APICCAPS 	<ul style="list-style-type: none"> • Centro Tecnológico do Calçado • Empresas tecnológicas • Institutos de Investigação • Universidades 	<ul style="list-style-type: none"> • Empresas do setor do calçado: <ul style="list-style-type: none"> - grandes, médias e pequenas - com e sem marca própria. • Centro Tecnológico do Calçado • Centro de Formação Profissional
Entidades Públicas		
<ul style="list-style-type: none"> • IAPMEI • ANI • AICEP 		

Em 2016, Portugal produziu 82 milhões de pares de calçado, atividade ilustrada na figura 1.2 e que mobilizou cerca de 39 mil trabalhadores, e exportou perto de dois mil milhões de euros, número que se pode verificar mais a frente na figura 1.3 . A produção foi dominada pelo calçado de senhora e homem, em couro, que representou dois terços dos pares produzidos e mais de três quartos do seu valor. O número de pares produzidos em Portugal aumentou 4 % e atingiu o nível mais elevado da última década, enquanto o número de empresas e o emprego permaneceram estáveis refletindo um reforço da produtividade. Relativamente a 2015, as exportações da indústria do calçado cresceram 3,2 %. E se é verdade que o crescimento não tem o fulgor de outros anos, este ganha especial relevo quando comparado com o de outros produtores mundiais, como é o caso de Itália que terá decrescido 0,9 % e de Espanha, cuja queda é de 7,8 %. Em termos do número de empresas, a indústria fechou em 2016 1473 empresas, menos duas que no ano anterior [7] e [9].



Figura 1.2 - Fabricação de Sapato [10].

Dados mais recentes indicam que da totalidade de produção anual de calçado, cerca de 95 % vai para os mercados externos perfazendo um total de 152 países nos 5 continentes [10].

O gráfico da figura 1.3 ilustra o valor em euros das exportações de calçado português entres os anos 2010 a 2017 evidenciando os dados já mencionados anteriormente no texto.

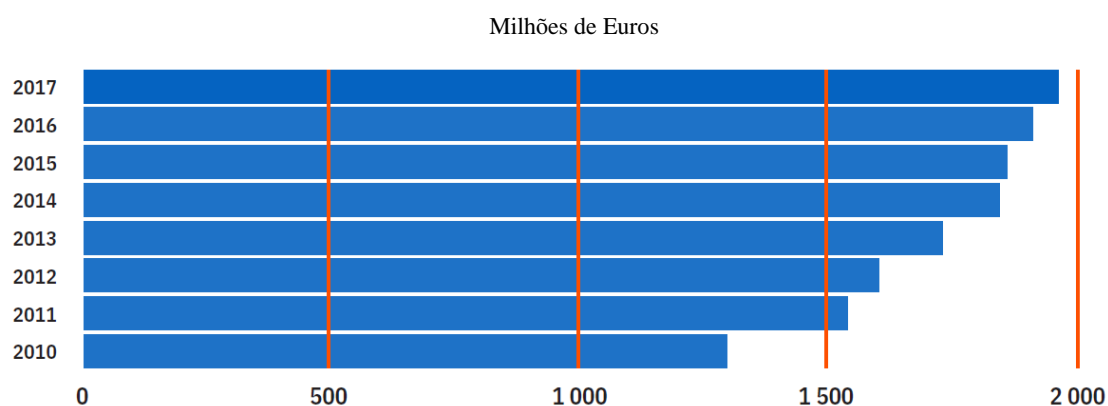


Figura 1.3 - Exportações de calçado português (2010/2017) [12].

O principal mercado para exportações é a Europa devido à proximidade, a própria União Europeia (EU) com a inexistência de barreiras alfandegárias e ainda o facto de a Europa ser vista como um mercado de poder de compra e que sabe valorizar o produto. A flexibilização, ao nível do produto e encomenda, bem como a rapidez de resposta, passou a ser a estratégia das indústrias nacionais. França, Alemanha, Holanda, Espanha e Reino Unido absorvem cerca de 70 % das exportações nacionais, continuando o mercado francês a ser o principal cliente dos sapatos portugueses. Dados relativos ao ano de 2017, ilustrados na Tabela 2.1, indicam que Portugal vende 410 milhões de euros para França, seguida pela Alemanha, com 376 milhões, Holanda com 281 milhões, Espanha com 174 milhões e Reino Unido com 125 milhões [9] e [11].

Tabela 1.2 - Exportações de calçado português (2017). Adaptado [12].

Milhões de Euros					
1	França	410	6	Dinamarca	107
2	Alemanha	376	7	USA	72
3	Holanda	281	8	Itália	54
4	Espanha	174	9	Bélgica	48
5	Reino Unido	125		Outros	316

No mercado internacional de calçado, a Ásia assume uma enorme preponderância, sendo responsável por cerca de 87 % da produção e 84 % das exportações, em volume. A China, por si só, assegura cerca de 60 % da produção e 70 % das exportações [7]. A Figura 1.4 compara os diferentes continentes avaliando as quotas nas exportações mundiais de calçado tendo por base o valor e não o volume. Apesar de a Ásia continuar a ser o maior exportador, a sua supremacia não é tão acentuada, tendo em conta o facto de exportar essencialmente calçado de baixa gama.

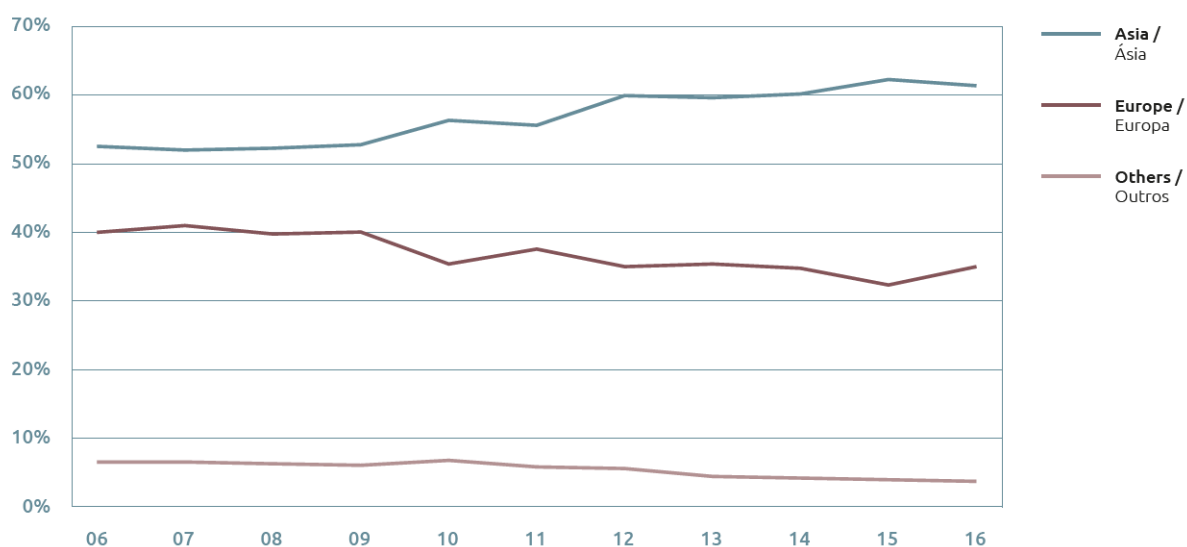


Figura 1.4 - Quota dos diferentes continentes nas exportações mundiais de calçado (valor), 2006-2016 [7].

Não obstante, a Europa continua a ser o principal destino do comércio internacional, absorvendo quase metade das importações mundiais, enquanto a quota da China pouco ultrapassa os 2 %.

A Europa é também o principal mercado de componentes para calçado, recebendo 47 % das importações mundiais, sendo a quota da Ásia é de 38 %. Nos artigos de pele, a Europa volta a liderar as importações, com 40 %, seguida da Ásia com 32 % e da América com 20 % [7].

1.4.2 Impacto Ambiental

A necessidade de conferir novas características ao couro, tornando-o mais flexível, macio, com uma maior resistência à temperatura e com menor tempo de processo, impulsionou a indústria a desenvolver novos processos de curtume. Nesta linha de pensamento, a indústria química alemã desenvolveu então um processo de curtume, cujo material curtido é à base de

sais de crómio. Trata-se de um curtume mineral (inorgânico), em que o couro toma o nome de *Wet Blue* (azul molhado), cor característica a todo o couro resultante deste tipo de curtume [13] e [14].

A crescente preocupação do setor de processamento de couro, mais concretamente das indústrias produtoras de couro *Wet Blue*, conjuntamente com a cadeia subsequente, constituída por indústrias de calçado e confeções, têm tentado adequar-se às normas internacionais de gestão ambiental, tal como descritas na série da Organização Internacional de Normalização (ISO) 14000, que estimulou a realização de diversas iniciativas no sentido de promover um destino adequado aos resíduos sólidos considerados perigosos, em função da presença de crómio [13].

O processo de classificação de resíduos traduz-se em duas fases. Numa primeira fase classifica-se o resíduo de acordo com a Lista Europeia de Resíduos (LER) e posteriormente avalia-se a perigosidade dos mesmos.

A LER diz respeito a uma lista harmonizada de resíduos que tem em consideração a sua origem e composição. A inclusão de uma substância ou objeto na lista, não significa que essa substância constitua um resíduo em todas as circunstâncias. Uma substância ou objeto só assume a natureza de resíduo, no momento em que o detentor se desfaz dele ou tem a intenção ou obrigação de se desfazer do mesmo [15].

As 842 entradas LER, isto é, a totalidade de códigos de 6 dígitos, dizem respeito a três tipos de resíduos, que podem ser catalogados como [7]:

- Resíduos que são **sempre perigosos**;
- Resíduos que são **sempre não perigosos**;
- Resíduos que podem ser **perigosos ou não perigosos**.

Relativamente à avaliação da perigosidade apresentada pelos resíduos, esta desenvolve-se em três etapas [16]:

- Caracterização do resíduo;
- Determinação das características de perigosidade;
- Determinação da presença de Poluentes Orgânicos Persistentes, POPs.

No final deste processo, referido de forma sucinta, é possível fazer uma atribuição correta do código LER que melhor caracteriza um dado resíduo, para que o mesmo possa ser encaminhado para o destino mais adequado, numa fase à posteriori [16].

Na indústria de Calçado Europeia, mais de 70 % do calçado de couro produzido incorpora couro bovino curtido com crómio. Apesar da existência de muitas metodologias e sistemas estudados e implementados nas últimas décadas, que minimizam a produção de resíduos durante a produção do couro em si, bem como do calçado, é inevitável a geração deste tipo de resíduo. Por exemplo, dependendo da qualidade do couro, do modelo e do tamanho do sapato, em média é estimado que por cada par produzido se gere 0,1 kg a 0,2 kg de resíduos de couro [17].

O Crómio só é considerado tóxico quando se encontra no estado de oxidação hexavalente (Cr^{6+}). O contacto com a pele, por via respiratória ou ingestão, provoca uma ação irritante e corrosiva no corpo humano, existindo a possibilidade de ocorrência dos diversos tipos de cancro associados ao aparelho respiratório, assim como a destruição das células de órgãos como rins e fígado. A estrutura do ácido desoxirribonucleico (ADN) pode ainda sofrer danos [18] e [19].

Por sua vez, os compostos de crómio trivalente (Cr^{3+}) possuem baixa toxicidade, não apresentando perigo para a saúde humana contudo, deve estar presente a possibilidade de oxidação dos mesmos no processo de transformação da pele na indústria de curtumes, com o intuito de evitar consequências prejudiciais à saúde dos operadores deste tipo de indústria, bem como dos utilizadores deste material [18] e [19].

Tratando-se o crómio de um dos principais metais poluentes, a sua presença torna-se nociva quando os resíduos são depositados em aterro. Devido às condições ambientais do meio, propícias a que ocorra degradação química dos resíduos, a probabilidade de contaminação do solo e da água subterrânea acresce consideravelmente.

A título de conclusão importa analisar, estudar e projetar metodologias que consigam minimizar a formação de resíduos, mas sobretudo encontrar alternativas viáveis em substituição dos aterros. Apesar de que sob o ponto de vista ambiental os resíduos estejam a ser corretamente encaminhados seria útil valorizá-los em prol de desperdiçá-los. A Figura 1.5 apresenta de forma sintetizada os tratamentos mais comuns para a generalidade dos resíduos sólidos.

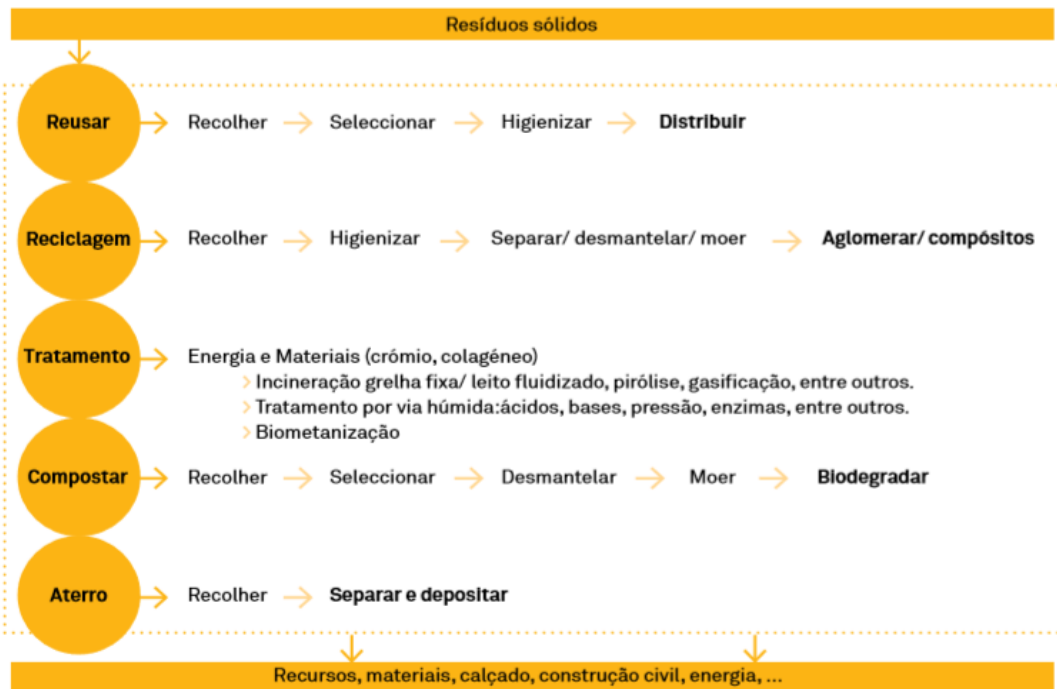


Figura 1.5 - Algumas das opções propostas e praticadas na gestão de resíduos de calçado [20].

Na presente dissertação, optou-se por efetuar o estudo da gaseificação de resíduos de couro acabado e conseqüente aproveitamento do conteúdo energético do gás de síntese resultante, para produção de energia elétrica.

2. Tecnologia da Gaseificação

A produção de resíduos tende a continuar em crescimento, sem aguardar soluções, enquanto causa sérios problemas de carácter permanente.

Para auxiliar na seleção do processo, é importante conhecerem-se as características químicas do resíduo a ser tratado, neste caso concreto o couro acabado. Algumas características são o poder calorífico, pH, composição química, relação teor de carbono/azoto, sólidos totais fixos, sólidos voláteis, teor de humidade e composição gravimétrica [21].

Esta informação é útil para se estabelecer as condições operacionais do processo de combustão, e conseqüentemente determinar o Poder Calorífico do resíduo, que se traduz na energia libertada pela combustão completa de um quilograma de combustível a pressão constante [22].

2.1 Gaseificação

O processo de gaseificação é uma tecnologia com uma prática de longa data. Nos últimos anos tem vindo a ser amplamente desenvolvida de forma a acrescentar valor a qualquer material sem ou com pouco valor, que contenha carbono, convertendo-o num gás combustível, designado gás de síntese, *syngas*, composto principalmente por monóxido de carbono (CO), hidrogénio (H₂) e metano (CH₄) e que pode ser queimado para gerar potência elétrica [23, 24]. Ainda a partir deste mesmo gás, podem ser obtidos todo o tipo de energia ou portadores de energia tais como calor, biocombustíveis, hidrogénio, biometano, assim como produtos químicos, podem ser obtidos. A síntese de Fischer-Tropsch (FT), produção de diesel, éter dimetílico (DME), metanol e metano são exemplos de processos técnicos estabelecidos que usam o gás de síntese como reagente. A gaseificação oferece assim um alto potencial e uma elevada eficiência de processo para permitir o aproveitamento dos resíduos para este efeito. Na gaseificação ocorre a oxidação do carbono contido nos resíduos a alta temperatura usando-se uma quantidade controlada de um oxidante que pode ser ar, oxigénio puro ou vapor de água. A composição e as propriedades do gás de síntese dependem da matéria-prima selecionada, mas também do tipo de gaseificador e das condições de operação do mesmo, como por exemplo o oxidante usado, a temperatura e o tempo de permanência deste no gaseificador [25].

Um processo de gaseificação inclui as seguintes etapas [26]:

- secagem
- pirólise (decomposição térmica)
- combustão parcial de alguns gases, vapores e carbonizado
- gaseificação dos produtos da decomposição.

Estas mesmas etapas podem ser categorizadas como processamento a montante (*upstream*), da gaseificação e processamento a jusante (*downstream*), como exemplifica a Figura 2.1. O processamento a montante inclui um conjunto de operações para tornar o material adequado ao processo de gaseificação. É necessária uma redução de tamanho para a obtenção de partículas com volumes apropriados, e a etapa de secagem é importante no sentido de se obterem valores de humidade favoráveis a que o processo ocorra de maneira eficiente. No final da gaseificação, o produto gasoso obtido necessita de ser previamente processado, sendo os processos envolvidos denominados de forma geral como processamento a jusante. O produto gasoso contém partículas, alcatrão, compostos alcalinos e compostos contendo azoto e enxofre, que por norma precisam de ser removidos, antes que o produto gasoso seja usado. Contudo, quantidades toleráveis dos contaminantes do gás de síntese dependem das aplicações do mesmo. Por exemplo, os sistemas de combustão podem trabalhar com quantidades relativamente grandes de alcatrão, por sua vez células de combustíveis e catalisadores de conversão de hidrocarbonetos obrigam que o gás de síntese contenha reduzidos níveis de alcatrão. As reações de *reforming* têm a capacidade de alterar a composição do produto final desejado, para utilizações específicas do gás de síntese.

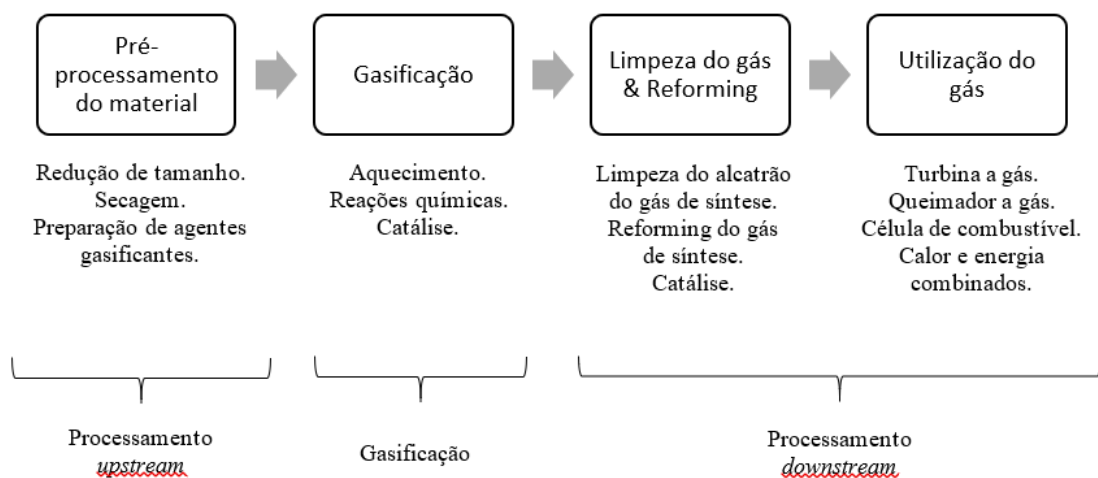


Figura 2. 1 - Processos envolvidos na gaseificação de diversos materiais. Adaptado [27].

Tendo como exemplo, um gás com alto teor de H_2 é requerido para aplicações em células de combustíveis, e gamas específicas de CO/H_2 querem-se para a produção de outros combustíveis e produtos químicos.

2.1.1 – Trituração

Partículas de menor tamanho têm maiores áreas de superfície por unidade de massa e tamanho de poros maiores, originando taxas mais rápidas de transferência de calor e gaseificação [27].

Deste modo, verifica-se a necessidade de rompimento das partículas dos resíduos de couro que sofrem uma ação mecânica que potencia a diminuição do seu tamanho e a sua homogeneidade.

Com base no tipo de redução, as etapas podem ser designadas por:

- redução grosseira;
- redução intermediária;
- redução fina.

Consoante a granulometria pretendida, podem ser utilizados os seguintes equipamentos:

- britadores: partículas grossas (150 mm – 50 mm);
- trituradores: partículas médias (50 mm – 1 mm);
- moinhos: partículas finas (< 1 mm) (28) e (29).

A escolha da granulometria do combustível deve ser efetuada tendo em conta o tipo de queimador a utilizar.

2.1.2 – Secagem

Dependendo do valor referente ao teor de humidade dos resíduos de couro a queimar, a etapa da secagem pode ou não, ser necessária. No caso de geração de calor e energia combinados, a humidade do resíduo deve ser a mais baixa possível, de forma a aumentar a eficiência geral e diminuir o custo líquido de calor. Para resíduos com valores de humidade inferiores a 10 %, o estágio de secagem pode não ser necessário [27].

É determinante na escolha do equipamento de secagem ter em conta a natureza e concentração da alimentação.

O equipamento de secagem pode ser classificado de acordo com os seguintes aspetos de projeto e funcionamento [28]:

- descontínuo ou contínuo;
- estado físico da alimentação;
- método de transporte do sólido: correia, rotativo, fluidizado;
- sistema de aquecimento: condução, convecção, radiação.

De uma forma geral, usa-se ar quente como meio de transferência de calor e de massa em secadores industriais. O ar pode ser aquecido de forma direta ou indireta, dependendo respetivamente se o aquecimento é realizado por intermédio dos produtos de combustão, do combustível usado, ou se é efetuado através de feixes de tubos com alhetas aquecidos a vapor de água [28].

Na escolha de um secador, há determinados fatores a ter em conta tais como [28]:

- condição física da alimentação;
- concentração da alimentação;
- especificação do produto em termos de secura e forma física;
- produção requerida;
- natureza do vapor.

Na indústria de processamento químico, os principais tipos de secadores utilizados são: de tabuleiros, de banda, rotativo, de leito fluidizado, pneumático, de tambor e por pulverização [28].

Contextualizando, caso haja necessidade de se proceder à etapa de secagem, esta pode ser do tipo contacto direto por meio de um gás quente, o ar, que evapora o líquido existente nas partículas sólidas do resíduo. Esta evaporação divide-se em duas partes principais que são: a difusão do líquido até à superfície e a evaporação na superfície [28]. Regra geral, uma secagem de partículas sólidas em regime contínuo implica a utilização de secadores rotativos, tendo por base os seus baixos custos de implementação e manutenção, bem como a facilidade da sua utilização [28]. Como tal, prevê-se que um secador rotativo em regime contínuo seja o mais apropriado à realidade em questão.

Nos secadores rotativos, o transporte dos sólidos é realizado ao longo do interior de um cilindro inclinado e rotativo. Os sólidos são aquecidos e secos por contacto direto do ar quente com o material a secar que é inserido numas das extremidades do secador e percorre a totalidade do equipamento com o auxílio das pás posicionadas no interior do tambor. Existem vários tipos de pás, as de rebatimento, de avanço e de alto rendimento, que favorecem a permuta térmica entre os gases quentes e o material submetido à secagem [28] e [30]. A alimentação ao reator

pode ser realizada em contracorrente ou cocorrente, dependendo se o material e o gás de secagem são ou não alimentados pela mesma extremidade do secador [30].

A figura que se segue ilustra um secador rotativo por contacto direto em regime de contracorrente.

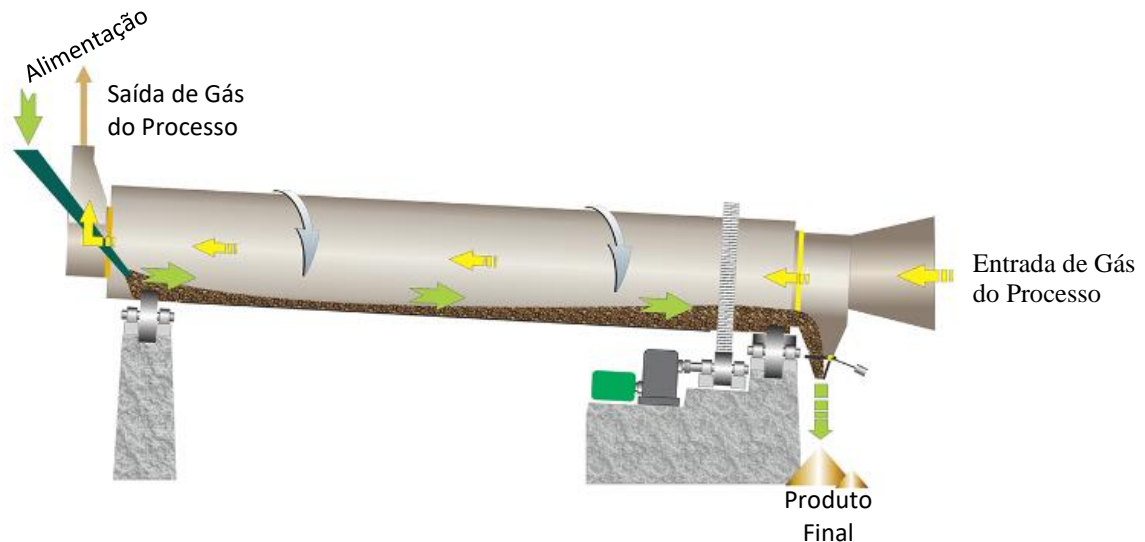


Figura 2. 2 – Ilustração de um secador rotativo. Adaptado [31].

2.1.3 – Agentes Gaseificantes

A gaseificação é um processo de conversão térmica para produzir um gás combustível ou um gás de síntese para posterior utilização e, como tal, é necessário a intervenção de um agente de gaseificação.

Os agentes de gaseificação reagem com o carbono sólido e os hidrocarbonetos mais pesados convertendo-os em gases de baixo peso molecular, como o CO e o H₂ [32].

Os principais agentes de gaseificação são [33]:

- oxigénio;
- ar;
- vapor de água;
- dióxido de carbono.

O poder calorífico e a composição do gás produzido no gasificador são função do tipo e quantidade de agente gasificador utilizado.

A gaseificação direta ocorre quando o agente de gaseificação é utilizado para oxidar parcialmente o material, fornecendo energia para manter a temperatura do processo. O oxigénio é maioritariamente usado para a combustão ou gaseificação parcial no gasificador. Se a quantidade de O₂ fornecida for baixa, há produção de CO, por outro lado, se este for alimentado

a um caudal superior, há favorecimento da formação de CO₂. Quando a quantidade de O₂ excede a quantidade estequiométrica, o processo é revertido de gaseificação para combustão. No caso de utilização de vapor de água como agente gasificador, os gases produzidos apresentam uma razão H/C superior.

A gaseificação pode também ser realizada de forma indireta, isto é, o processo decorre com agentes de gaseificação isentos de oxigénio, obrigando a que haja fornecimento de calor por via de uma fonte externa. A título de exemplo, a pirólise é um tipo de gaseificação indireta, cujo processo ocorre em atmosfera inerte. Independentemente do agente de gaseificação, em todas as situações referidas anteriormente, há geração de um gás combustível, alcatrão e de um resíduo sólido contendo carbono resultante da combustão incompleta de matéria orgânica, designada *char*.

Consoante o tipo de agente de gaseificação optado, o poder calorífico do gás produzido é variável. A tabela que se segue evidencia os valores médios de poder calorífico do gás combustível de acordo com o agente de gaseificação utilizado no processo [32] e [33].

Tabela 2.1 - Poder Calorífico dos processos de gaseificação. Adaptado [33].

Agente de Gaseificação	Poder Calorífico (MJ.m⁻³)
Ar	4 - 7
Vapor de Água	10 - 18
Oxigénio	12 - 28

O poder calorífico do gás combustível formado em processos de gaseificação com ar é afetado de forma significativa devido a presença de N₂. É passivo de observação que quando se opta pelo oxigénio como agente de gaseificação se obtém um gás com um poder calorífico mais elevado.

2.1.4 – Química da Gaseificação

Tendo por base um processo típico de gaseificação, os resíduos depois de secos sofrem degradação térmica, processo designado por pirólise. Os produtos da pirólise reagem entre si e com o agente de gaseificação formando os produtos finais da gaseificação. Na grande parte dos

gasificadores, a energia térmica requerida nas etapas da secagem, pirólise e reações endotérmica é proveniente de algumas reações exotérmicas de combustão, ocorridas dentro do reator [23].

De forma generalizada pode dizer-se que a gaseificação se dá em duas etapas. Inicialmente o resíduo é aquecido a uma elevada temperatura, que vai depender do tipo de gasificador a ser utilizado, e que suscita a evaporação dos componentes voláteis tais como H₂, CO, CO₂, H₂O, gases de hidrocarbonetos e alcatrão. Como restantes subprodutos estão tem-se *char* e cinzas. Nesta etapa não é necessário a presença de oxigénio. Posteriormente numa segunda etapa, o *char* é gasificado por meio de reações com oxigénio, vapor de água e hidrogénio a elevadas temperaturas [34].

As reações típicas que ocorrem na etapa da gaseificação, são as seguintes [33]:

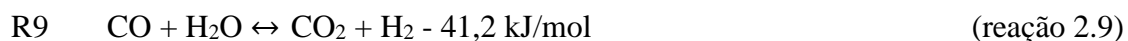
✓ **Reações de Carbono:**



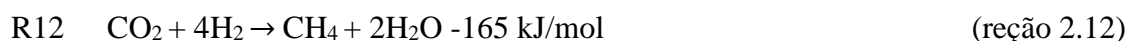
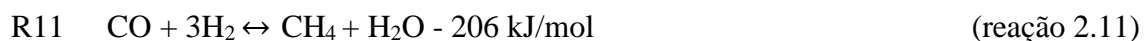
✓ **Reações de Oxidação:**



✓ **Reação de troca:**



✓ **Reações de Metanação:**



✓ **Reações de Reforma a Vapor:**



A reação 1.1 (R1), designa-se por reação de **Boudouard**, e a sua velocidade de reação é insignificante para temperaturas inferiores a 1000 K [33].

A reação de gaseificação do *char* no vapor, mais conhecida como a reação gás-água (R2), é das mais importantes, ou talvez mesmo a mais importante. A presença de hidrogénio inibe a gaseificação do *char* em vapor de água. Num primeiro passo, ocorre a dissociação de H₂O num centro ativo livre de carbono, libertando hidrogénio e formando um complexo de óxido na superfície do carbono C(O). Na segunda e terceira etapas, a superfície do complexo de óxido origina um novo centro ativo e uma molécula de CO.

De forma acelerar a reação, deve proceder-se à contínua remoção de H₂ da zona de reação [33].

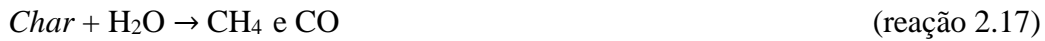
A reação de troca (R9), também designada por **reação de deslocamento gás-água**, é uma importante reação de fase gasosa que ocorre entre o vapor de água e um dos produtos da gaseificação. Esta reação faz com que o produto da reação seja enriquecido em hidrogénio à custa do CO [33].

A reação de **hidrogaseificação**, R3, envolve a gaseificação do *char* num meio rico em hidrogénio, promovendo a formação de metano e é importante no caso de se pretender a produção de gás natural sintético.

Reações de Gaseificação do Carbonizado (*Char*)

No processo de gaseificação, ocorrem reações químicas entre os hidrocarbonetos do resíduo, o vapor de água, o dióxido de carbono, o hidrogénio e o oxigénio no reator, bem como reações entre os gases produzidos. De uma forma geral, as reações de gaseificação são endotérmicas, isto é, o *char* a reagir com o CO₂ e o H₂O, mas outras podem ser exotérmicas, ou seja, o *char* reagir com o O₂ e o H₂. De seguida são exemplificadas reações do carbonizado com vários meios de gaseificação [33]:





As reações de 2.15 a 2.18 mostram como os agentes gasificantes reagem como o carbono sólido de modo a convertê-lo em moléculas de baixo peso molecular, tais como o monóxido de carbono e o hidrogénio.

Reações de Combustão do Carbonizado (Char)

Maioritariamente as reações de gaseificação são endotérmicas. Para fornecer a energia necessária, para as reações de gaseificação, bem como para o aquecimento, secagem e pirólise, tem de existir energia suficiente para ser libertada numa combustão exotérmica dentro do reator. A reação R5 é a melhor nesse sentido, uma vez que fornece uma elevada quantidade de calor por kmol de carbono consumido, seguida pela R4, que também produz o gás combustível CO, mas apenas produz 111 kJ/mol de calor, sendo a sua velocidade de reação relativamente lenta [33].

2.1.5 – Gaseificação Catalítica

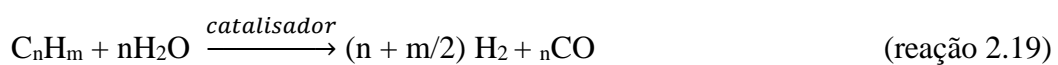
O uso de catalisadores em gaseificação não é de carácter obrigatório, mas pode facilitar em determinadas circunstâncias tais como [33]:

- na remoção do alcatrão presente no gás produzido, em especial se existir algum equipamento a jusante do reator que não possa tolerar a presença destes compostos;
- na redução do teor em metano, quando se pretende gás de síntese – mistura de CO e H₂.

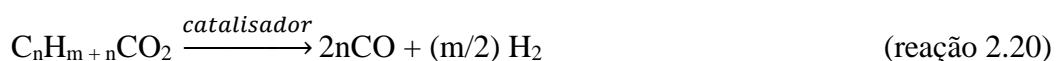
O desenvolvimento da gaseificação catalítica é impulsionado pela necessidade de *reforming* do alcatrão.

Quando o gás produzido passa sobre as partículas do catalisador, o alcatrão ou o hidrocarboneto condensável pode sofrer *reforming* na superfície do catalisador com vapor de água ou dióxido de carbono, produzindo-se assim mais hidrogénio ou monóxido de carbono (33). As reações podem ser escritas de forma simples como [33]:

- *Reforming* do vapor



- *Reforming* do dióxido de carbono



Através do *reforming* catalítico é possível eliminar-se o alcatrão, obtendo-se uma quantidade adicional de gás produzido. Desta forma, tanto o rendimento como o poder calorífico do gás produzido aumentam.

O *cracking* térmico, surge como uma outra opção para a eliminação dos alcatrões, embora com desvantagem de requerer temperaturas acima dos 1100 °C e produzir fuligem (*soot*). Uma outra razão ainda para o uso de catalisadores na gaseificação, é a remoção do metano no gás produzido. Para o efeito, pode usar-se o *reforming* catalítico com vapor de água ou dióxido de carbono. Este processo é importante na produção de gás de síntese que não tolera metano e que necessita de ter uma razão exata entre as quantidades de CO e H₂ [33].

No *reforming* com vapor, o metano reage com o vapor a uma temperatura entre 700 e 1100 °C na presença de um catalisador metálico [33].

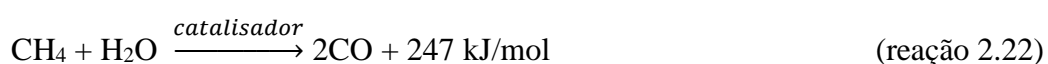
- Reforma a Vapor de Metano



Esta reação é amplamente utilizada na produção de hidrogénio a partir do metano sendo muito eficaz para catalisadores à base de níquel (33).

Por sua vez, o uso do *reforming* com dióxido de carbono não é tao habitual a nível comercial, no entanto, tem a potencialidade de reduzir dois gases de efeito de estufa numa só reação (CH₄ e CO₂) e também é uma boa opção para retirar o CO₂ do gás produzido como mostra a reação [33]:

- Reforma a Seco do Metano



Seleção do Catalisador

Os catalisadores utilizados nas reações de *reforming* devem ser escolhidos tendo em conta o seu objetivo e uso prático. Seguem-se os critérios a obedecer na seleção de um catalisador para a remoção dos alcatrões [33]:

- desempenho do catalisador;
- resistência à desativação por incrustação e sinterização;
- facilmente regenerado;
- forte e resistente ao atrito;
- custo reduzido.

Na remoção do metano, para além dos critérios referidos anteriormente, também devem ser tidos em conta os seguintes pontos [33]:

- o catalisador deve ser capaz de promover o *reforming* do metano;
- o catalisador deve proporcionar a razão CO/H₂ requerida para o gás de síntese.

Os catalisadores podem ser usados em reações in-situ e pós-gaseificação. In-situ o catalisador pode ser impregnado na biomassa antes da gaseificação ou ainda adicionado diretamente no reator, como no caso do leito fluidizado e embora esta aplicação seja eficaz na redução do alcatrão, não é eficaz na redução do metano. Na pós-gaseificação, os catalisadores são colocados num reator secundário a jusante do gasificador para converter o alcatrão e o metano formado, tendo como vantagem adicional o facto de ser independente da condição de operação do gasificador. O segundo reator pode ser operado a temperaturas ótimas às reações de *reforming* [33].

Os catalisadores na gaseificação da biomassa são divididos em três grupos [33]:

- metais alcalinos: dolomite (CaCO₃.MgCO₃);
- catalisadores de metais alcalinos: carbonato de potássio e carbonato de sódio.
- catalisadores com níquel.

2.1.6 – Tipos de Gasificadores

É necessário avaliar quantitativamente vários parâmetros operacionais, para que o processo possa ser estudado e o tipo de gasificador possa ser escolhido. Por sua vez, estas especificações vão estar relacionadas com as especificações do combustível, do próprio gasificador, bem como do gás de saída. Por norma, os gasificadores têm requisitos de combustível muito específicos e, por isso, é importante que sejam conhecidas as características físico-químicas do combustível, neste caso resíduos de couro acabado, de forma a que este espelhe a faixa de propriedades que oferece a operação aceitável. Informações sobre o tamanho, forma, densidade, poder calorífico, teor de água e teor de cinzas, são essenciais na hora de optar pelo gasificador a ser utilizado [23].

O rendimento mínimo e máximo do gasificador é o parâmetro mais importante, podendo ser mensurado em termos de entrada de energia derivada do consumo de combustível, ou de saída de energia derivada do fluxo de gás e do conteúdo energético do mesmo [23].

Existem três tipos fundamentais de gasificadores [33].

- de leito fixo/móvel (*updraft*, *downdraft*, *crossdraft*);
- de leito fluidizado (leito fluidizado borbulhante (BFB) ou circulante (CFB));

- de fluxo arrastado (*entrained bed*).

✓ Gasificadores de Leito Fixo/Móvel

Gasificadores caracterizados por um leito suportado por uma grelha, no qual o sólido se move lentamente para baixo, por ação da gravidade [19]. Em gasificadores de fluxo arrastado e leito fluidizado, o meio de gasificação transporta as partículas de combustível pelo reator, mas num gasificador de leito fixo (também conhecido por leito móvel), o combustível é apoiado numa grade (daí a designação leito fixo). O motivo pelo qual também podem ser designados por leito móvel deve-se ao facto de o combustível descer no gasificador como um tampão. Podem ser construídos em tamanhos pequenos e a preços bastante económicos. Tanto a mistura como a transferência de calor dentro do leito são baixas, dificultando a obtenção de uma distribuição uniforme do combustível, da temperatura e da composição do gás através da secção transversa do reator. É de salientar que combustíveis com tendência a aglomerar, podem formar aglomerados durante a gaseificação e, por isso, os gasificadores de leito fixo não são muito eficazes quando se pretende queimar algo com um elevado índice de aglomeração, em unidades de grande escala [33].

Existem três variantes principais: contracorrente (*updraft*), co-corrente (*downdraft*) e correntes cruzadas (*crossdraft*).

Gasificador Contra corrente (*updraft*):

No gasificador contra corrente, a alimentação é realizada pelo topo do reator descendo sobre o mesmo, enquanto o agente gasificador é introduzido na sua base, através de um distribuidor, onde contacta com as cinzas quentes. A saída dos gases é realizada próxima do topo do reator e as cinzas saem do gasificador através de uma grelha, processo que muitas vezes é feito sob movimento especialmente em grandes quantidades, para facilitar a descarga das cinzas [33] e [35]. A figura 2.3, apresenta um esquema deste gasificador.

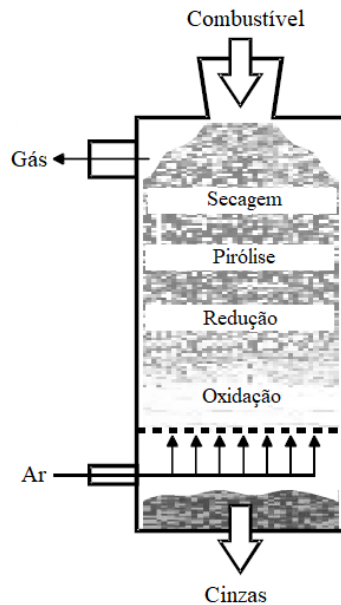


Figura 2. 3 – Esquema de um gasificador de corrente ascendente (*updraft*). Adpatado [35].

Na base do gasificador, mais concretamente na grelha, é o local onde o agente de gaseificação, neste caso o ar, vai reagir com o material a queimar para formar dióxido de carbono e vapor de água a elevadas temperaturas. O sólido residual após a libertação dos voláteis é queimado podendo a temperatura atingir valores na ordem dos 1300 °C. As cinzas caem através da grelha para a parte inferior e os gases quentes ascendem para serem reduzidos. Aquando da ascensão do gás, o CO₂ e o H₂O reagem endotermicamente com o *char* para formar CO e H₂, quer isto dizer que as reações de redução ocorrem na zona de redução, que atinge temperaturas de aproximadamente 750 °C. Acima da zona de redução ocorre a pirólise do material e os componentes voláteis são libertados. Por fim, já na zona mais superior, o material é seco e a temperatura desce para valores entre os 200 °C e os 300 °C [36].

Estes gasificadores são adequados quando estamos perante um elevado teor de cinzas (até cerca de 25 %) e a humidade do material a queimar também é elevada (até 60 %).

A produção de alcatrão é muito alta, entre 30 a 150 g/nm³, o que os torna inadequados para combustíveis com grande volatilidade. O gás produzido pode ser queimado diretamente num forno ou numa caldeira, sem necessidade de ser previamente limpo ou arrefecido [33].

Gasificador Co-corrente (*downdraft*):

O material é alimentado a partir do topo e o agente gasificador entra a uma determinada altura abaixo do topo, pela lateral [32]. O gás produzido escoia em sentido descendente, saindo pela parte inferior do gasificador. Uma vez que passa através das cinzas que se encontram a

uma elevada temperatura, o alcatrão tem assim as condições favoráveis para sofrer *cracking*. Por este motivo, o gasificador em questão apresenta uma menor taxa de produção de alcatrão, entre 0,015 – 3 g/Nm³ (33). A figura 2.4 ilustra esquematicamente o gasificador referido.

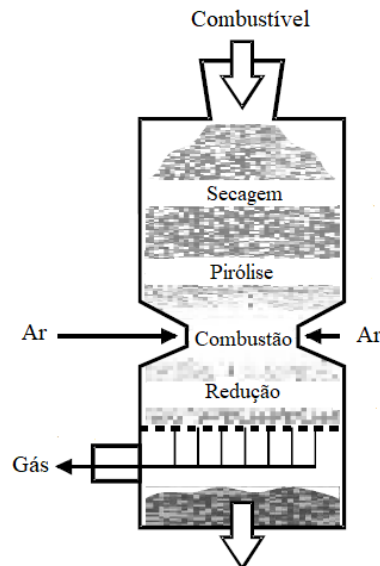


Figura 2. 4 – Esquema de um gasificador (*crossdraft*).
Adaptado [33].

O ar proveniente de um conjunto de *nozzles* colocados na periferia do gasificador, flui no sentido descendente, encontrando partículas de carvão pirolisado e desenvolvendo uma zona de combustão cujas temperaturas variam entre os 1200 °C e os 1400 °C. De seguida, o gás desce ainda mais através do leito de partículas quentes de carvão, gasificando-as. As cinzas produzidas saem com o gás, depositando-se no fundo do reator [33]. Este tipo de equipamento requer um menor tempo para arrancar e elevar a temperatura até à pretendida (cerca de 20 a 30 minutos), em comparação com o gasificador *updraft* [33].

Gasificador de Fluxo Cruzado (*crossdraft*):

Trata-se de um reator de leito móvel em que o combustível é alimentado pelo topo e o ar é injectado através de um *nozzle* lateral. Ao contrário dos gasificadores *downdraft* e *updraft*, o gás produzido sai pela parede lateral, num ponto oposto à entrada do ar, agente gasificador, facto que faz com que se lhe seja atribuído a designação de *sidedraft* [33].

Um *nozzle* localizado a determinada altura acima da grelha, como se verifica na figura 2.5, possibilita a entrada de ar a alta velocidade no gasificador.

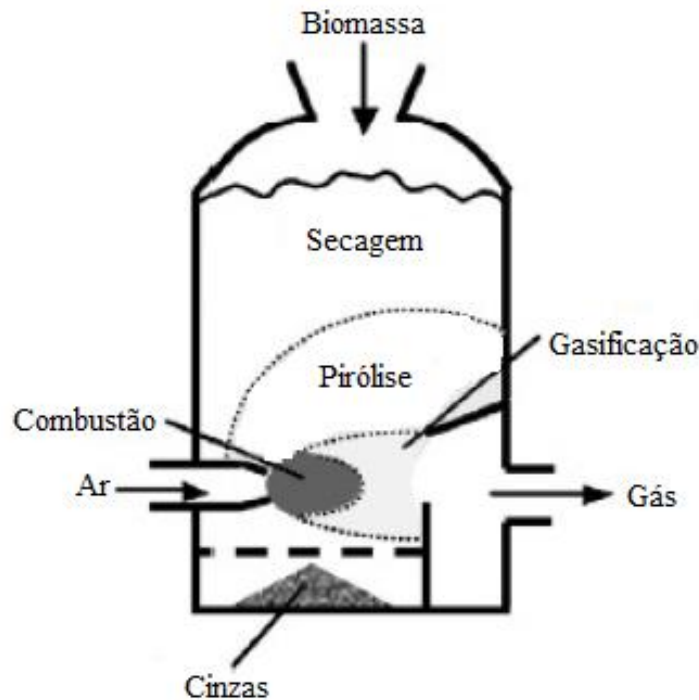


Figura 2. 5 - Esquema de um gasificador Co-corrente (*downdraft*). Adaptado [35].

O excesso de oxigênio em frente ao *nozzle* de entrada facilita a combustão de parte do carbonizado e potencia a criação de uma zona de alta temperatura, superior a 1500 °C, sendo o restante gasificado na zona seguinte [33]. O calor formado durante a combustão é conduzido para a zona de pirólise, de modo a que o resíduo fresco seja pirolisado enquanto passa por ele. Relativamente a outros reatores de leito móvel, é importante salientar que possui uma zona de reação relativamente pequena com capacidade térmica baixa, mas em contrapartida o tempo de resposta é mais rápido. O tempo de arranque entre 5 e 10 minutos é inferior ao dos dois reatores referidos anteriormente [33].

No que diz respeito à produção de alcatrão é baixa, 0,01 – 0,1 g/m³ e, por isso, o sistema de limpeza de gás é relativamente simples. Tendo em conta que as camadas de combustível e cinzas isolam as paredes da zona de alta temperatura, o reator pode ser construído em aço comum com revestimentos refratários no *nozzle* e na zona de saída de gás [33].

Este tipo de reator é menos adequado para combustíveis com altos teores de cinzas ou alcatrão, não obstante, podem pirolisar combustíveis com elevado teor de humidade, na condição do topo do reator for aberto, de forma a deixar escapular a humidade [33].

Em suma, a tabela que se segue apresenta diversos parâmetros que permitem comparar os três gasificadores anteriormente referidos.

Tabela 2.2 – Características gerais de gasificadores de leito fixo/móvel [33] e [37].

Tipo de gasificador	<i>Updraft</i>	<i>Downdraft</i>	<i>Crossdraft</i>
<i>Teor de Humidade (% base húmida)</i>	43 (máx 60)	12 (máx. 25)	10 - 20
<i>Teor de Cinzas (% base seca)</i>	1,4 (máx. 25)	0,5 (máx. 6)	0,5 – 1,0
<i>Granulometria (mm)</i>	30 - 150	20 - 100	5 - 20
<i>Temperatura de gases na saída (°C)</i>	200 - 400	700	1250
<i>Temperatura de fusão das cinzas (°C)</i>	< 1000	< 1250	-
<i>Teor de alcatrão (g/Nm³)</i>	30 - 150	0,015 – 0,5	0,01 – 0,1
<i>Gama de Aplicação (MW)</i>	2 - 30	1 - 2	-
<i>Eficiência de gás quente (%)</i>	90 - 95	85 - 90	75 - 90
<i>PCI do gás (kJ/kg)</i>	5,0 – 6,0	45 – 5,0	4,0 – 4,5

✓ Gasificadores de Leito Fluidizado

O leito fluidizado é formado por sólidos granulados que são mantidos fluidizados pela passagem do agente de gaseificação através do leito [33].

Este tipo de gasificador é conhecido por proporcionar boas misturas entre a alimentação e o oxidante, o que permite melhores transferências de massa e calor [19]. Tal facto assegura que o material seja uniformemente distribuído no leito e, por isso, determinada quantidade de combustível parcialmente reagida, imperativamente irá sair nas cinzas, sendo também praticamente insensíveis à qualidade do combustível [33] e [19]. Por sua vez, a uniformidade da temperatura reduz consideravelmente o risco de aglomeração do combustível [33].

Quanto à produção de alcatrão neste tipo de gasificador, situa-se entre os valores dos reatores *updraft* e os *downdraft*, tomando o valor médio de cerca de 10 g/Nm³ [33].

Existem dois tipos de gasificadores de leito fluidizado que são: Leito Fluidizado Borbulhante (BFB) e Leito Fluidizado Circulante (CFB). A diferença entre ambos está relacionada com a velocidade a que o gás escoar pelo leito. No reator de leito borbulhante, a

velocidade do agente gasificador em escoamento ascendente é baixa, variando entre 1 a 3 m/s. Por sua vez, a velocidade ascendente do agente gasificador do leito circulante varia entre 5 a 10 m/s [36].

Gasificador de Leito Fluidizado Borbulhante (BFB):

Embora tenham sido desenvolvidos inicialmente para a gaseificação do carvão, os gasificadores BFB (*Bubbling Fluidized-Bed*) são apropriados para tratamento de biomassa e, dependendo do tipo de funcionamento, podem operar a baixas ou elevadas temperaturas à pressão atmosférica ou a pressões elevadas [33].

A biomassa deve ser triturada em partículas com dimensões inferiores a 10 mm e introduzida diretamente no leito fluidizado. Os agentes de gaseificação podem ser vapor de água, ar, ou oxigénio, ou uma combinação entre eles. Por norma, a temperatura do leito é mantida abaixo de 980 °C para o carvão e dos 900 °C para a biomassa, de forma a evitar a fusão das cinzas e conseqüente aglomeração das mesmas. As cinzas resultantes do processo são retiradas na base da coluna [33]. Na figura que se segue está representado um exemplo do gasificador descrito.

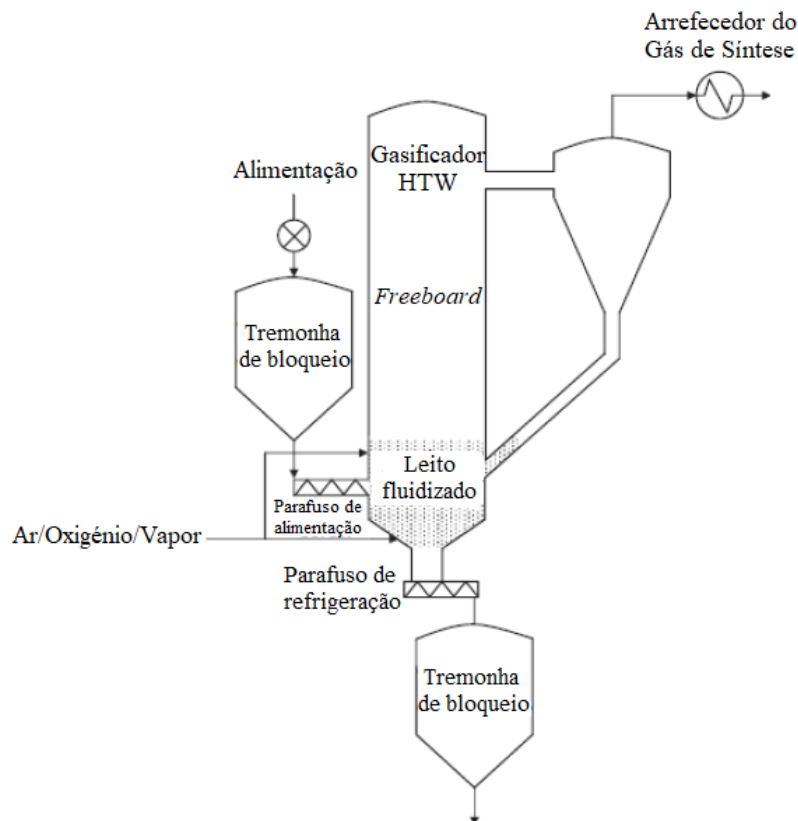


Figura 2. 6 – Gasificador de Leito Fluidizado Borbulhante Winkler de alta temperatura (HTW). Adaptado [33].

O processo HTW, do inglês *High Temperature Winkler*, produz um gás de melhor qualidade em comparação com o gás que é produzido por leitos fluidizados de baixa temperatura tradicionais [33].

Gasificador de Leito Fluidizado Circulante (CFB):

Gasificadores CFB (*Circulating Fluidized-Bed*) são apropriados para gaseificação de biomassa devido ao longo tempo de residência do gás que proporcionam, sendo especialmente adequados para combustível com teores em voláteis elevados. Um reator CFB compreende tipicamente uma coluna onde ocorre escoamento ascendente, onde se processa a gaseificação, um ciclone e um dispositivo para recirculação dos sólidos [33].

Num CFB, os sólidos são dispersos ao longo de toda a coluna, permitindo um tempo de residência elevado tanto para o gás como para as partículas finas. A velocidade de fluidização num CFB é muito maior (3,5 – 5,5 m/s) do que num BFB (0,5 – 1,0 m/s). Há uma migração em grande escala dos sólidos para fora da coluna, que por sua vez são capturados e retornam para a base da mesma.

A recirculação dos sólidos e a velocidade de fluidização na coluna são suficientes para manter os sólidos no reator numa condição hidrodinâmica conhecida como *fast fluidized bed*. A temperatura no reator pode variar entre os 800 °C e os 1000 °C [33].

O gás produzido no gasificador passa através de um ciclone, que o separa das partículas que retomam ao leito. Tal como ilustra a figura 2.6, Foster Wheeler desenvolveu um gasificador CFB, onde um pré-aquecedor de ar está localizado no tubo vertical abaixo do ciclone para elevar a temperatura do ar de gaseificação e indiretamente elevar a temperatura do gasificador.

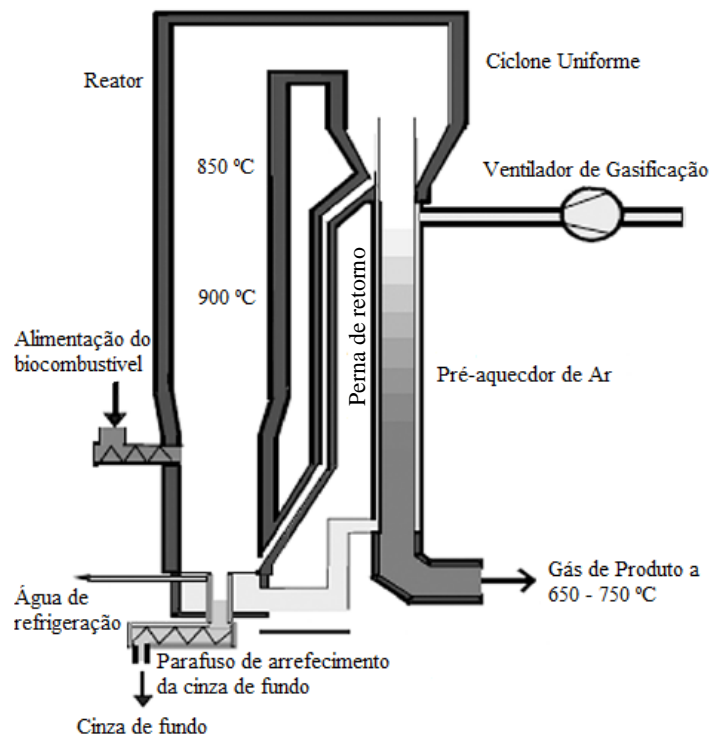


Figura 2. 7 – Exemplo de um Gasificador de Leito Fluidizado Circulante. Adaptado [33].

✓ Gasificadores de Fluxo Arrastado (*Entrained Fluidized Beds*)

É o tipo de gasificador mais bem-sucedido e amplamente utilizado para larga escala de gaseificação de carvão, coque de petróleo e resíduos de refinaria [33].

O carvão (granulometria fina) e o agente oxidante são alimentados em co-corrente, formando desta forma um leito que é arrastado e degradado em simultâneo e, devido a este arrastamento, o tempo de residência é bastante curto, sendo de apenas alguns segundos, com eficiências de conversão de carbono próximas dos 100 % [26] e [38]. Estes gasificadores funcionam a temperatura e pressão elevadas, sendo o escoamento muito turbulento, permitindo assim uma rápida conversão da alimentação e uma alta produtividade [26].

Alcatrão, óleo, fenóis e outros líquidos produzidos no decorrer da desvolatilização do carvão no interior do gasificador, são decompostos em hidrogénio, monóxido de carbono e pequenas quantidades de outros hidrocarbonetos. É possível tratar-se praticamente qualquer tipo de carvão e produzir um gás limpo e sem alcatrão [26].

A figura 2.8 descreve o princípio de funcionamento de um reator de fluxo arrastado.

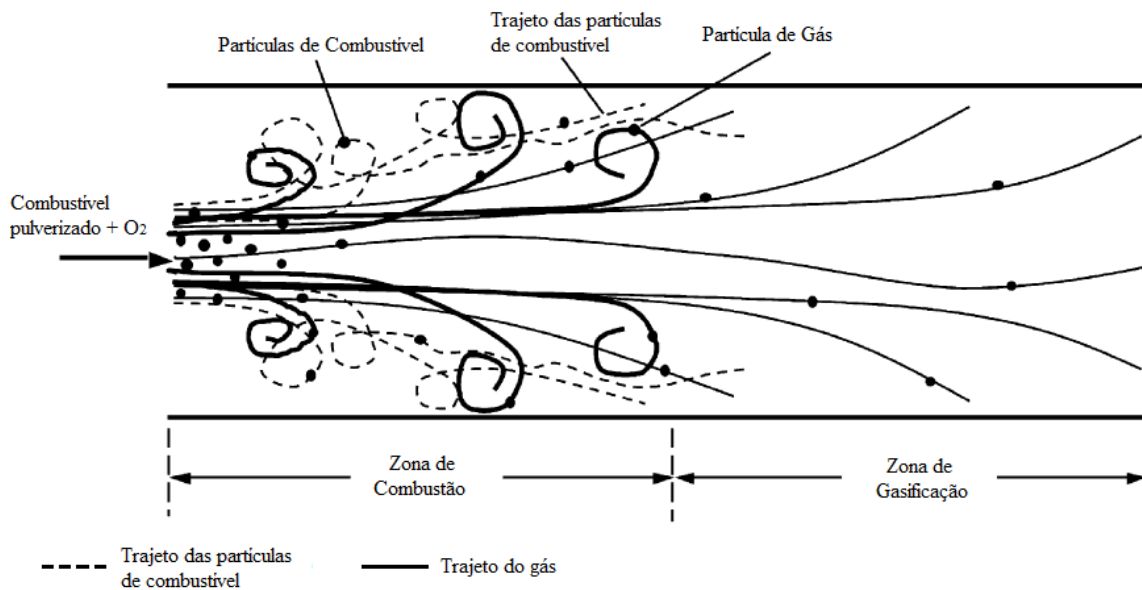


Figura 2. 8 – Esboço simplificado do fluxo gás-sólido num gasificador de fluxo arrastado. Adaptado [33].

O jato de alta velocidade forma uma zona de recirculação perto da zona de entrada. As partículas finas de combustível são rapidamente aquecidas pelo calor radioativo proveniente das paredes quentes da câmara do reator e dos gases quentes a jusante, começando a queimar em excesso de oxigénio. Praticamente todo o combustível é consumido perto da zona de entrada através do processo de desvolatilização, podendo a temperatura atingir valores na ordem dos 2500 °C. Como a reação de combustão consome quase todo o oxigénio alimentado, o carvão residual sofre reações de gaseificação em ambientes de CO_2 e H_2O a jusante desta zona. Essas reações são relativamente lentas em comparação com as reações de desvolatilização, de modo que o carvão demora muito mais tempo a converter-se em gás [33].

De salientar que os reatores em questão não são de utilização comum na gaseificação de biomassa devido a variadas razões nomeadamente:

- o facto de o tempo de residência das partículas ser curto, é necessário que a granulometria dessas mesmas partículas seja fina, o que para determinados tipos de biomassa nem sempre é fácil de se obter;

- a necessidade de fundição das cinzas. No caso de a biomassa conter um elevado teor de CaO e baixa concentração em metais alcalinos como o Na e o K , o ponto de fusão da cinza é alto e, de modo a se atingir as temperaturas elevadas que são necessárias, o consumo de oxigénio aumenta significativamente [26].

No entanto, para biomassas com elevado teor de metais alcalinos, o ponto de fusão da cinza é bastante inferior, reduzindo a quantidade de oxigénio necessário para elevar a temperatura das cinzas acima do seu ponto de fusão. Não obstante, as cinzas da biomassa fundida são extremamente agressivas, o que reduz o tempo de vida útil do material refratário do gasificador [26].

2.1.7 – Gás de Síntese

A gaseificação da biomassa é um tratamento térmico que resulta na produção de um gás de síntese, pequenas quantidades de carvão e cinzas. O gás de síntese bruto pode conter três tipos principais de impurezas que são:

- partículas sólidas (não convertidas como carvão e cinzas);
- impurezas inorgânicas (halogenetos, compostos de enxofre, azoto);
- impurezas orgânicas (alcatrão, aromáticos, dióxido de carbono) [33].

Tal como anteriormente referido, o gás de síntese está na origem da produção de importantes produtos químicos, tais como: hidrogénio, produzido em refinarias, diesel, através da síntese de Fischer-Tropsch, fertilizantes, através da amónia, metanol, para a indústria química e eletricidade, gerada pela combustão [33].

A gaseificação é a via preferida para a produção de gás de síntese a partir de carvão ou biomassa. As duas principais alternativas de produção de gás de síntese a partir de biomassa ou combustível fóssil são: gaseificação a baixa temperatura (< 1000 °C) e a alta temperatura (> 1200 °C) [33].

A gaseificação a baixa temperatura é normalmente realizada a temperaturas abaixo dos 1000 °C e na grande parte dos gasificadores de baixa temperatura, o agente de gaseificação é o ar, que introduz azoto indesejado no gás. Ocorre a produção de hidrocarbonetos mais pesados juntamente com CO e H₂. Por sua vez, a gaseificação a elevadas temperaturas é realizada acima dos 1200 °C, onde a biomassa é convertida essencialmente em CO e H₂ [33].

Quando se pretende utilizar o gás de síntese para a obtenção de calor, a limpeza não é necessária, pois o mesmo após passar pela etapa de troca térmica, deve passar por um sistema de controlo das emissões gasosas. Nos sistemas em que o gás de síntese é utilizado para a produção de energia elétrica, como motores de combustão interna e turbinas a gás, devem ser observáveis os limites tolerantes dos contaminantes presentes, havendo a necessidade de proceder a uma limpeza do mesmo de forma a promover a sua qualidade [19].

Devem ser tidos em conta dois aspetos que são a remoção das impurezas indesejadas e o acondicionamento do gás para obtenção do correto rácio entre H_2 e CO de acordo com o uso pretendido. Para limpar o gás de poeira ou partículas, existem quatro opções:

- ciclone;
- tecido ou outro filtro de barreira;
- filtro eletrostático;
- sistema de purificação (*solvente scrubber*) [33].

Entre as impurezas orgânicas, o alcatrão é a mais indesejável, existindo três principais opções para a sua remoção que são:

- esfregar com um líquido orgânico (por exemplo, éster metílico);
- *cracking* catalítico por catalisadores à base de níquel ou areia de olivina;
- *cracking* a altas temperaturas.

Primeiramente ocorre o arrefecimento rápido em água (*water quenching*) que remove as partículas de carvão e cinza. De seguida, a hidrólise remove COS (sulfureto de carbonilo) e HCN (cianeto de hidrogénio) convertendo-os em H_2S e NH_3 . A amónia e halogenetos podem ser lavados com água, seguido de adsorção de H_2S , que pode ser removido com a água de lavagem. Os adsorventes sólidos ou líquidos são usados para remover dióxido de carbono do produto gasoso (gás do produto) [33].

2.2 Turbina a Gás para a Geração de Energia Elétrica

As turbinas a gás são equipamentos que estão incluídos no grupo de motores de combustão interna e têm uma alargada gama de operações que varia desde pequenas potências como 100 KW a elevadas potências como 180 MW, concorrendo assim com motores de combustão interna DIESEL e OTTO como com instalações a vapor [39].

Esta máquina consiste num sistema de produção de potência em que o ar comprimido recebe calor, que normalmente é proveniente da queima de um combustível, e é então expandido numa turbina que produz energia para movimentar o compressor e realizar trabalho útil. Têm uma grande variedade de aplicações tais como: funcionamento de equipamento mecânico em instalações industriais, produção de energia elétrica, fonte de potência em todo o tipo de aviões, utilização em ciclos combinados, entre outras [40].

A utilização de uma máquina térmica pressupõe a obtenção de elevados valores de energia mecânica. Assim sendo, é necessário que o combustível possua um elevado poder calorífico. O gás de síntese (combustível) é resultante da queima dos resíduos de couro e, por isso, o seu poder calorífico é relativamente baixo, optando-se por estudar a transformação da energia calorífica daí resultante em potência elétrica, uma turbina a gás para o efeito, de forma a maximizar todo o calor proveniente da queima.

2.2.1– Ciclos da Turbina a Gás

A estrutura mais simples de uma turbina a gás, para produção de energia elétrica, contempla três elementos fundamentais que são o compressor rotativo (C), a câmara de combustão (CC) e a turbina (T) e ainda o motor de arranque e o alternador.

As turbinas a gás operam em Ciclo Aberto ou em Ciclo Fechado. O esquema representado na figura 2.9 exemplifica uma possibilidade de funcionamento de uma turbina a gás em ciclo aberto em que o ar é aquecido diretamente através da combustão. O ar atmosférico é comprimido e conduzido à câmara de combustão onde, juntamente com o combustível e por ação de uma faísca se dá a combustão da mistura. Os gases resultantes desta combustão são expandidos na turbina, fornecendo potência à mesma e ao compressor e, por fim, são expelidos pelo bocal da exaustão [39] e [40].

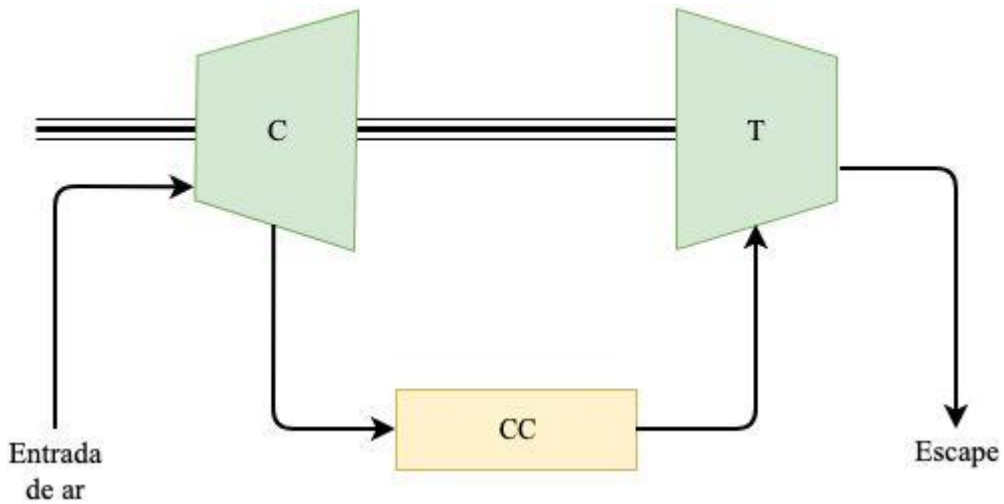


Figura 2. 9 – Ciclo aberto direto. Adaptado [40].

O aquecimento do ar pode ser também realizado de forma indireta, através da troca de calor com um fluido mais quente, assim como o ciclo pode ser fechado. Dependendo das condições e limitações existentes, podem ser adotadas diferentes alternativas de funcionamento de uma turbina a gás [40].

A figura 2.10 representa um ciclo indireto aberto, cuja diferença para o ciclo representado anteriormente reside no facto de o aquecimento do ar ser realizado através da troca de calor com um fluido externo.

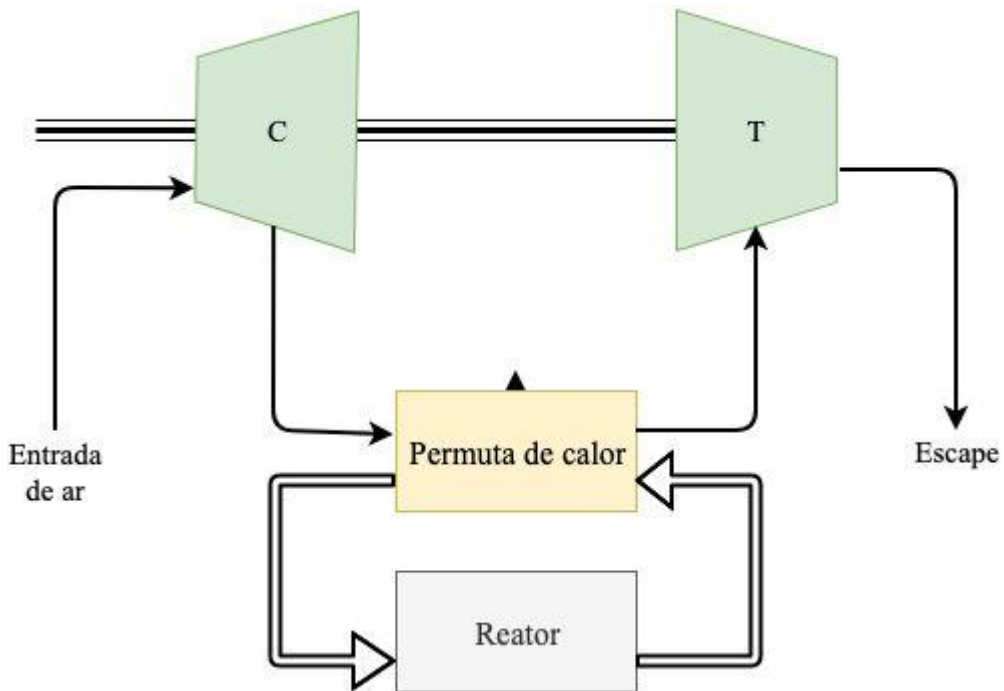


Figura 2. 10 – Ciclo indireto aberto. Adaptado [40].

A figura 2.11 ilustra o ciclo direto fechado , onde o ar é arrefecido por ar mais frio ou outro fluido de arrefecimento, após expansão da turbina, retomando ao estado de entrada no compressor.

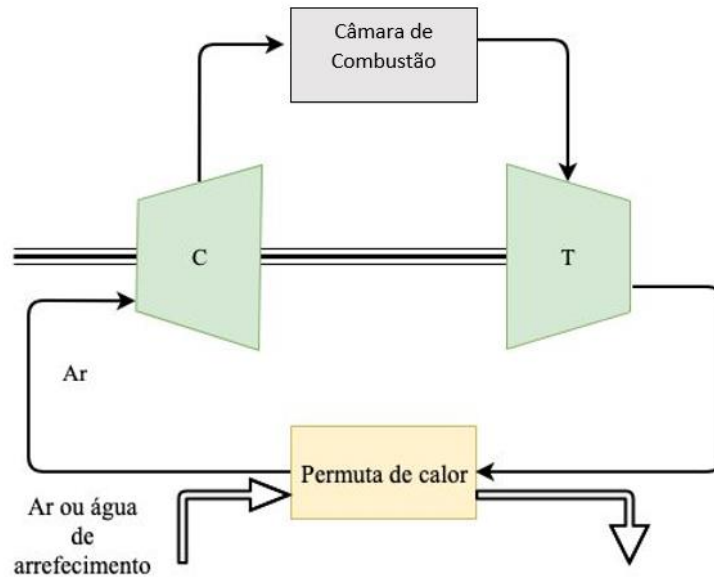


Figura 2. 9 – Ciclo direto fechado. Adaptado [40].

O ciclo indireto fechado representado na figura 2.12, difere do anterior pelo facto do aquecimento do ar ser realizado por intermédio de uma troca de calor com um fluido externo.

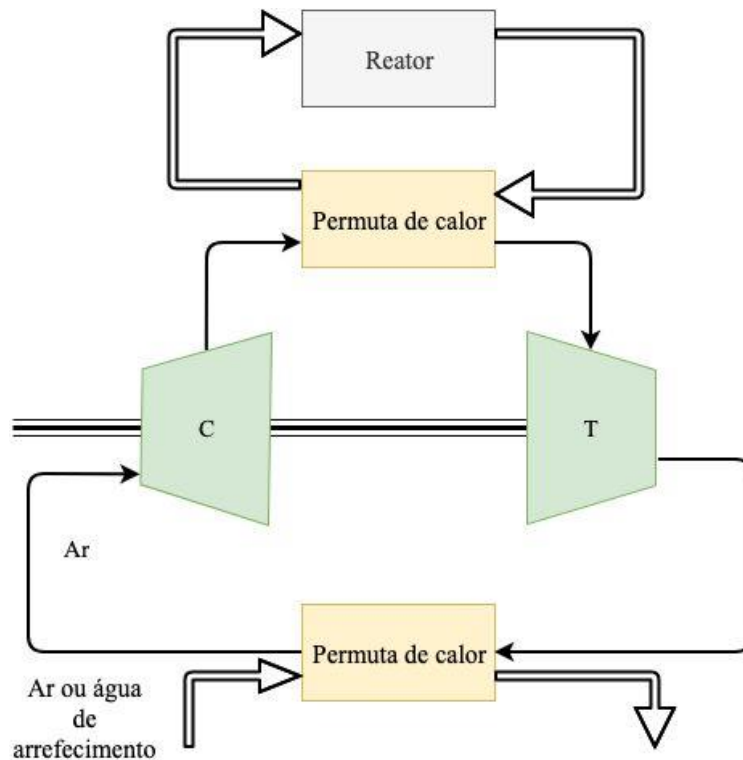


Figura 2. 12 – Ciclo indireto fechado. Adaptado [40].

O ciclo fechado comparativamente ao aberto possui algumas vantagens que são [40]:

- a possibilidade de serem utilizados combustíveis sólidos;
- a possibilidade de altas pressões em todo o ciclo, reduzindo o tamanho da turbomáquina em relação a uma potência requerida;
- evita a erosão das palhetas da turbina;
- elimina o uso de filtros;
- permite o aumento da transferência de calor devido à elevada densidade do fluido de trabalho;
- uso de gases com propriedades térmicas desejáveis.

Contudo, torna-se uma hipótese desvantajosa na medida em que é necessário investir-se num sistema externo de aquecimento do fluido de trabalho, envolvendo um ciclo auxiliar com uma diferença de temperatura entre os gases [39].

Ciclo de Brayton

O ciclo de Brayton é um ciclo ideal representativo da turbina a gás. Trata-se de uma aproximação dos processos térmicos que ocorrem nas turbinas a gás, descrevendo variações de pressão e temperatura dos gases [39] e [40].

Este ciclo é constituído por quatro processos. Inicialmente, o ar nas condições ambiente passa pelo compressor (C), onde se dá uma compressão adiabática e isentrópica, com aumento da temperatura e conseqüente aumento da entalpia. Depois de comprimido, o ar é direcionado à câmara de combustão (P) onde se mistura com o combustível, possibilitando a queima e aquecimento a pressão constante. Os gases que saem da câmara de combustão encontram-se a alta pressão e temperatura e, conforme passam pela turbina (T), expandem idealmente sem variação de entropia. O trabalho exercido pelo fluido faz com que a pressão e temperatura dos gases reduza, gerando-se potência mecânica. Parte da potência extraída através do eixo da turbina pode ser usada para acionar o compressor. A quarta e última etapa diz respeito à transferência de calor do fluido para o ambiente, não ocorrendo fisicamente no caso de se tratar de um ciclo termodinâmico aberto. Os processos anteriormente referidos e que se encontram representados na figura 2.13, são [40]:

- processo 1→2: compressão isentrópica
- processo 2→3: adição de calor a pressão constante
- processo 3→4: expansão isentrópica
- processo 4→1: rejeição de calor a pressão constante.

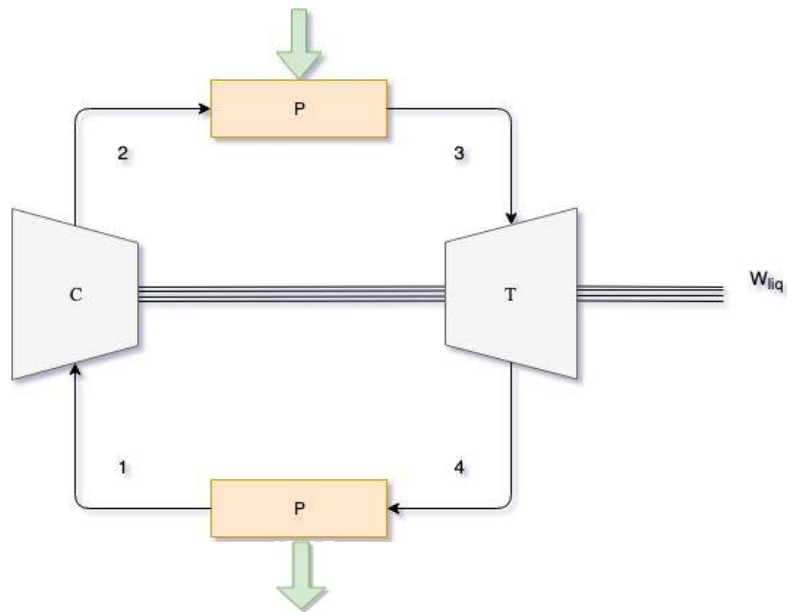


Figura 2. 13 – Ciclo de Braynton ideal. Adaptado [40].

A figura que se segue é representativa do ciclo de Braynton nos diagramas P-v e T-s.

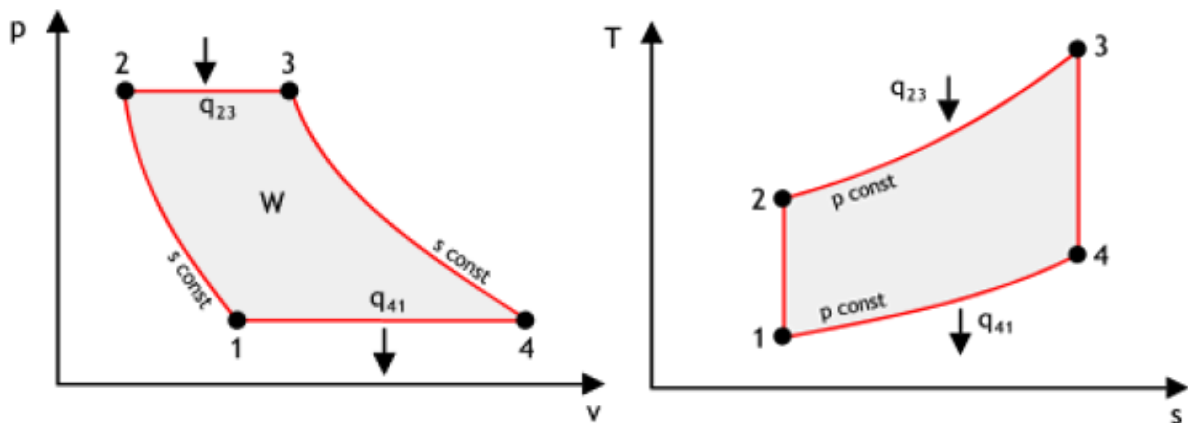


Figura 2. 14 – Diagramas P-v e T-s representativos do ciclo de Brayton [39].

A produção de energia numa turbina a gás real é resultado das seguintes etapas contínuas do ciclo de Brayton [39]:

- Admissão;
- Compressão;
- Combustão;
- Exaustão.

Na figura 2.15 estão representadas as principais partes de uma turbina a gás.

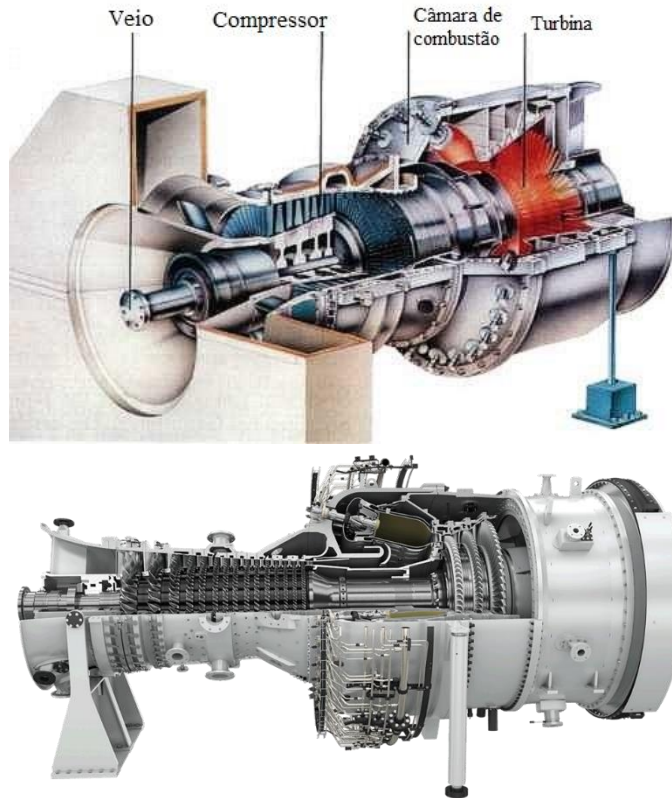


Figura 2. 15 - Corte longitudinal de uma turbina a gás real. Adaptado [41] e [42].

As equações que se seguem mostram como se calcula a eficiência térmica de uma turbina a gás é dada pela razão entre o trabalho líquido e o calor fornecido (40):

$$\eta = |W_{líq}| / |Q_H| \quad (\text{Eq. 1})$$

ou como $|W_{líq}| = |Q_H| - |Q_L|$, vem: (Eq. 2)

$$\eta = 1 - |Q_L| / |Q_H| \quad (\text{Eq. 3})$$

Se a turbina for ideal, ou seja, isentrópica a equação (3) pode ser escrita como:

$\eta = 1 - T_L/T_H$ sendo T_L a temperatura da fonte fria e T_H a temperatura da fonte quente.

3. Projeto

Este capítulo irá incidir numa proposta de instalação que passa pelo dimensionamento de um gasificador e de uma turbina a gás para a produção de energia elétrica. Como tal, é necessário um conhecimento prévio das características da biomassa a queimar de forma a dar seguimento à projeção da instalação. De seguida, deve ser tido em conta o conhecimento teórico anteriormente abordado em volta do processo de gaseificação, que irá sustentar a escolha do gasificador, bem como o fenómeno da fluidização implícito, sendo neste segmento abordados os balanços de massa e energia. Com o intuito de aproveitamento do gás de síntese gerado pela queima da biomassa, acoplou-se então uma turbina a gás a funcionar de acordo com o ciclo de Braynton para produção de energia elétrica.

3.1 Composição Química da Biomassa

Considera-se que independentemente do local de produção do calçado e metodologias associadas, a composição química dos resíduos de couro acabado é idêntica entre si.

De um modo geral, estabelecem-se dois tipos de análise de biomassa [43]:

- análise próxima → consiste na determinação da humidade, teor de voláteis, cinzas e carbono fixo;
- análise última → consiste na determinação quantitativa em carbono, hidrogénio, oxigénio, azoto e enxofre e, por vezes na determinação de outros elementos caso haja interesse.

Nas tabelas que se seguem encontram-se as propriedades da biomassa em questão, obtidas por análise última e análise próxima, com base num projeto desenvolvido no CIETI, ISEP.

Tabela 3.1 - Análise Última em base seca dos resíduos de couro acabado [44].

Análise Última	
Parâmetro	% (m/m) Base Seca
Carbono (C)	48,9
Hidrogénio (H)	6,00
Azoto (N)	11,4
Oxigénio (O)	27,3
Cinzas	6,4
Total	100

Tabela 3.2 - Análise Próxima dos resíduos de couro acabado em base seca [44].

Análise Próxima	
Parâmetro	% (m/m) Base Seca
Carbono Fixo	20,5
Voláteis	73,1
Cinzas	6,4

Considerou-se ainda que a biomassa possui uma humidade (M) de 7%, uma percentagem do elemento Crómio (Cr) de 2,5% e Poder Calorífico Superior (PCS) 4848 cal/g [44].

3.2 Dimensionamento do Gaseificador

Relativamente a outros tipos de contacto sólido-fluido, um gasificador de leito fluidizado tem as seguintes vantagens [45]:

- facilidade de manuseamento dos sólidos;
- obtenção de temperaturas uniformes no leito;
- coeficientes elevados de transferência de calor e massa entre as partículas e o fluido;
- transferência de calor elevada entre o leito e um objeto nele imerso;
- usados em operações de grande escala.

No caso em estudo optou-se por um Gasificador de Leito Fluidizado Borbulhante, uma vez que se trata do reator mais utilizado no processo de gasificação.

Quanto às condições operatórias, estas são escolhidas em função do tipo de processo e da biomassa a utilizar, sendo fulcrais para o bom funcionamento do reator e variam de acordo com as características do produto desejado. É também essencial entender o fenómeno de fluidização, que está inteiramente relacionado com o dimensionamento do reator em si, através da apresentação dos fundamentos teóricos necessários aos cálculos envolvidos.

3.2.1 Fluidização

A fluidização ocorre quando um fluxo de fluido, que pode ser gás ou líquido, ascendente através de um leito de partículas, adquire velocidade suficiente para suportar as partículas, sem arrastar as mesmas junto com o fluido [46].

No caso em estudo o fluxo trata-se de um gás e a força de arrasto é a força de atrito imposta por esse gás na partícula e, por sua vez, a partícula impõe uma força de arrasto igual e oposta ao gás. Desta forma, à medida que uma partícula se torna mais fluidizada afeta a velocidade local do gás ao seu redor, devido a essas forças de arrasto. Esse efeito é mínimo para partículas esféricas, contudo, a influência da força de arrasto é mais significativa para partículas de formato irregular [46].

Se um fluido passar ascendentemente através de um leito de partículas finas com um caudal baixo, o fluido apenas percola pelos espaços entre as partículas estacionadas, tratando-se assim de um leito fixo. Com o aumento do caudal do gás, as partículas vão-se distanciando permitindo a observação de uma pequena vibração e movimentações em regiões restritas, sendo atribuída a designação de leito expandido. Um aumento ainda maior, permite que se atinja um equilíbrio entre o peso do leito e as forças de arrasto e de impulsão, estando-se assim perante um leito fluidizado. A velocidade do gás nesta situação toma o nome de velocidade mínima de fluidização, que é a velocidade correspondente ao regime de fluidização incipiente. No caso de se tratar de partículas de pequeno tamanho, ocorre uma expansão considerável do leito antes de aparecerem as bolhas que caracterizam a fluidização borbulhante. Se em contrapartida as partículas forem mais densas, a expansão do leito não vai muito além daquela adquirida na condição de fluidização incipiente e as bolhas já surgem com a velocidade de fluidização mínima. Importa referir que em alguns leitos fundos em vasos estreitos surgem “slugs”, bolhas grandes que se formam pela união de bolhas menores [47].

Continuando o processo de aumento da velocidade do gás, o regime que se observa após a fluidização incipiente é a fluidização borbulhante, caracterizado por uma agitação mais violenta e um movimento dos sólidos mais vigoroso [47].

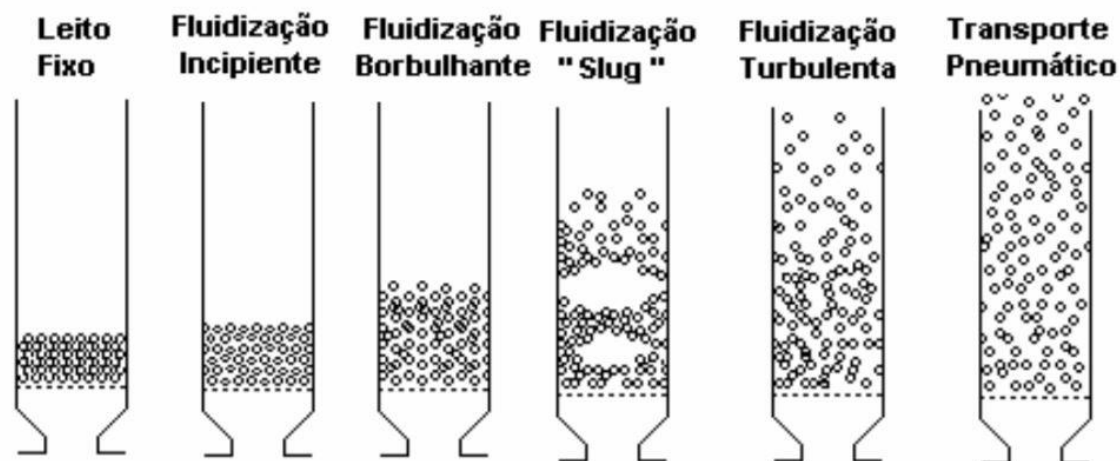


Figura 3. 1 – Regimes de fluidização por ordem crescente de velocidade do gás. Adaptado [47].

A fluidização turbulenta é um regime que antecede a condição de leito de arraste, ou também designada de fluidização rápida, em que as oscilações de queda de pressão no leito diminuem, uma vez que as grandes bolhas e espaços vazios desaparecem. Segue-se então o regime de fluidização rápida, que ocorre quando a velocidade do gás ultrapassa a velocidade terminal de sedimentação das partículas e o material começa a ser arrastado. Se a velocidade do gás for ainda maior, a suficiente para arrasar todo o material, então estamos perante a condição de transporte pneumático [47].

A figura que se segue ilustra os vários tipos de regimes de fluidização em função da velocidade do gás.

De forma a facilitar a compreensão dos tipos de fluidização já mencionados, é importante mencionar as partículas, que são um dos elementos mais importantes num leito. Geldart classificou as partículas em quatro grupos, A, B, C e D, de acordo com o seu tamanho e o tipo de fluidização que podem promover [45].

Velocidade Mínima de Fluidização e Velocidade Terminal

Para garantir o regime de fluidização borbulhante, é necessário o cálculo destas duas velocidades. Considerou-se a areia redonda como partícula inerte para o leito fluidizado. As suas propriedades físicas bem como as da biomassa encontram-se especificadas na tabela 3.3 que se segue. Os dados da areia são provenientes na íntegra da literatura [48]. Em relação à biomassa, o diâmetro médio da partícula tem por base pequenas partículas resultantes da trituração do couro acabado e corresponde a valores médios assumindo partículas cúbicas com 0,3 mm de aresta [44]. Dada a pequena dimensão destas partículas e consequente dificuldade

na determinação da sua massa volúmica, considerou-se a mesma semelhante à do couro [49]. Por fim, o parâmetro esfericidade e o diâmetro equivalente das partículas de biomassa estão calculados no anexo A.1.

Tabela 3. 3 – Propriedades físicas da Areia e da Biomassa.

Propriedade Física	Areia	Couro
Dimensões da partícula [m] (partículas de biomassa cúbicas)	$d_p = 3 \times 10^{-4}$ $d_{eq} = 3 \times 10^{-4}$	aresta = 3×10^{-4} $d_{eq} = 3,7 \times 10^{-4}$
Massa Volúmica ρ_p [kg/m ³]	2650	860
Esfericidade ϕ_s	0,86	0,81

Na condição de fluidização mínima, o peso aparente dos sólidos iguala as perdas por atrito no leito. A velocidade mínima de fluidização, é calculada a partir da equação:

$$\frac{150(1-\varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s^2} Re_{p,mf} + \frac{1,75}{\varepsilon_{mf}^3 \phi_s} Re_{p,mf}^2 = Ar \quad (\text{Eq. 4})$$

em que o número de Arquimedes é:

$$Ar = \frac{d_{eq}^3 \rho_f (\rho_p - \rho_f) g}{\mu_f^2} \quad (\text{Eq. 5})$$

e o número de Reynolds é:

$$Re_{p,mf} = \frac{d_{eq} \rho_f V_{mf}}{\mu_f} \quad (\text{Eq. 6})$$

Em relação à porosidade (ε_{mf}) da areia, tal como os parâmetros anteriores já referidos, recorreu-se à literatura e o valor a considerar é 0,42 (48). A porosidade é definida como a razão entre o volume do leito que não está ocupado com material sólido e o volume total do leito. Uma vez que as esfericidades de ambas as partículas são da mesma ordem de grandeza, pressupõe-se que o volume de leito que não está ocupado com material sólido seja idêntico. Dada a impossibilidade de se obter a porosidade do couro por via experimental, optou-se por assumir a mesma da areia.

O fluido a considerar é o ar, e admitindo-se comportamento de gás ideal, a sua massa volúmica (ρ_f), dependente da pressão e temperatura e pode ser calculada da seguinte forma:

$$\rho_f = \frac{P \times M}{R \times T} \quad (\text{Eq. 7})$$

com massa molar, $M = 0,0289 \text{ kg.mol}^{-1}$

A viscosidade do ar em função da temperatura, foi determinada com base na seguinte correlação (50):

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \times \frac{T_0+S}{T+S} \quad (\text{Eq. 8})$$

com $T_0 = 273,15 \text{ K}$, $\mu_0 = 1,716 \times 10^{-5} \text{ Pa.s}$ e $S = 111 \text{ K}$.

Para o cálculo da velocidade terminal, utilizou-se o método proposto por Haider e Levenspiel, que introduz dois parâmetros, o diâmetro da partícula adimensional, d_p^* (48):

$$d_p^* = d_p \left[\frac{\rho_f(\rho_p - \rho_f)g}{\mu_f^2} \right]^{1/3} \quad (\text{Eq. 9})$$

e a velocidade adimensional, v_t^* :

$$v_t^* = v_t \left[\frac{\rho_f^2}{\mu_f(\rho_p - \rho_f)g} \right]^{1/3} \quad (\text{Eq. 10})$$

$$v_t^* = \left[\frac{18}{(d_p^*)^2} + \frac{2,335 - 1,744 \phi_s}{(d_p^*)^{0,5}} \right]^{-1}, \quad 0,5 < \phi < 1. \quad (\text{Eq. 11})$$

A figura 3.2 ilustra o gráfico que relaciona o diâmetro da partícula adimensional com a velocidade terminal adimensional.

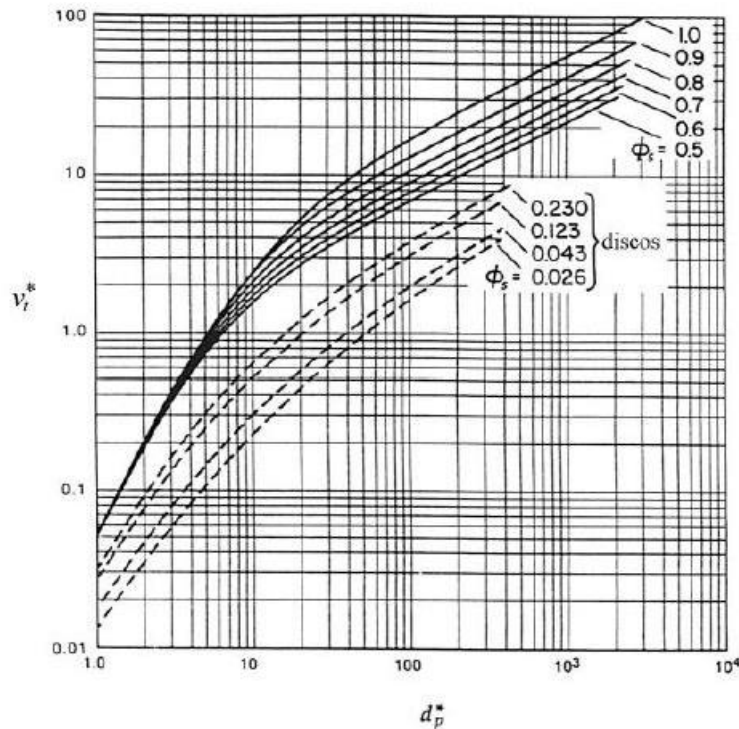


Figura 3. 2 – Gráfico para a determinação da velocidade terminal das partículas [48]

Sendo o reator escolhido de leito fluidizado borbulhante, o fenómeno de borbulhamento tem de acontecer e, por conseguinte, deveria ter sido calculada a velocidade mínima de borbulhamento. Tratando-se a areia de uma partícula pertencente ao Grupo Geldart B, a velocidade de borbulhamento é aproximadamente igual à velocidade mínima de fluidização [51].

As velocidades mínimas de fluidização e terminal para a areia e o couro à temperatura de 830 °C e cujos cálculos se encontram no anexo A.1, estão representadas na tabela 3.4.

Tabela 3. 4 – Valores obtidos para as velocidades mínima de fluidização e terminal da areia e do couro.

	v_{mf} [m.s ⁻¹]	v_t [m.s ⁻¹]
Areia	0,03	0,55
Biomassa (couro)	0,014	0,32

Com base nestes resultados, a velocidade superficial do ar deve estar compreendida entre a velocidade mínima de fluidização da areia (0,03 m.s⁻¹) e a velocidade terminal do couro (0,32 m.s⁻¹).

De acordo com estes limites escolheu-se para velocidade superficial do ar : $v_f = 0,3$ m/s

Para o tipo de reator em causa, leito fluidizado borbulhante, em que o gás utilizado é ar, a gama de temperaturas a considerar situa-se entre 780 °C a 830 °C, pois é o intervalo de valores de temperatura para os quais se conhece a composição do gás de síntese, presente na tabela 3.5. Para efeito de cálculo, optou-se pelo valor máximo de temperatura, pois é a que potencia a menor formação de alcatrão [52].

Tabela 3. 5 – Gama de valores a considerar para a composição do gás de síntese tendo em conta a temperatura do Ar. Adaptado [52].

Composição do gás de síntese	Agente de Gasificação Ar (780 – 830) °C % (V/V) Base Seca*
*H₂	5,0 – 16,3
*CO	9,9 – 22,4
*CO₂	9,0 – 19,4
*CH₄	2,2 – 6,2
*C₂H_n	0,2 – 3,3
*N₂	41,6 – 61,6
Vapor % (V/V) Base Húmida	11 -34

3.2.2 Balanços Materiais e Energéticos

Cálculo do Caudal de Ar a Alimentar ao Reator

Para a determinação do caudal de ar necessário para alimentar o reator, teve-se em conta os seguintes dados:

- Caudal de resíduos de couro a alimentar ao reator: 3 ton.h⁻¹;
- Análise última em base seca dos resíduos de couro presente na tabela 3.1;
- Composição do gás de síntese considerando a gasificação dos resíduos de couro acabado, cujos valores foram importados da literatura dada a impossibilidade da obtenção dos mesmos por via experimental. Estes valores estão apresentados na tabela 3.6 que se segue.

Tabela 3. 6 – Composição do Gás de Síntese em Base Seca, resultante da gasificação do couro acabado. Adaptado [23].

Composição do gás de síntese	% (V/V) Base Seca
Hidrogénio (H₂)	15
Oxigénio (O₂)	0,04
Azoto (N₂)	57,13
Metano (CH₄)	0,85
Monóxido de Carbono (CO)	14,4
Dióxido de Carbono (CO₂)	12,11
Etino (C₂H₂)	0,3
Etano (C₂H₆)	0,1

Primeiramente determinou-se o caudal de biomassa em base seca, tendo em conta que esta apresenta uma humidade de 7%. Assim, soube-se também a quantidade de água presente na biomassa e que corresponde a 210 kg.h⁻¹. Seguidamente calcularam-se os caudais molares para cada um dos constituintes da biomassa, tendo em consideração o facto do hidrogénio e do oxigénio estarem também presentes na humidade da biomassa. Através de um balanço ao Carbono (C), determinou-se o caudal molar total da fase gasosa em base seca, 404 kmol/h. A partir daí foi possível determinar o caudal molar dos vários componentes que constituem a fase gasosa. Por fim, pela subtração da quantidade de azoto existente na biomassa à quantidade de azoto presente no gás de síntese calculou-se o caudal de ar necessário alimentar ao reator, obtendo-se o valor de 8034 kg/h.

Calcularam-se também os caudais da corrente de saída, e compararam-se os mesmos com os da corrente de entrada, de forma a validar os cálculos dos balanços mássicos. A tabela 3.7 contém os resultados dos caudais que constituem as correntes de entrada e saída. Todas as etapas de cálculo encontram-se discriminadas no anexo A.2.1.

Tabela 3.7 – Caudais mássicos de entrada e de saída do gasificador.

	Corrente de Entrada (kg/h)	Corrente de Saída (kg/h)
Biomassa	3000	-
Ar	8034	-
Gases Secos	-	10474,7
Cinzas	-	178,56
Água	-	457,2
Total	11034	11110,46

Obtém-se uma diferença de 0,7%.

3.2.3 Dimensionamento do Reator

Simultaneamente o reator terá biomassa, areia e ar. Inteiramente relacionado com o seu dimensionamento e de forma a ser possível o controlo do comportamento do leito fluidizado, é importante estimar-se o tempo de residência do sólido, isto é, o tempo que as partículas de biomassa irão permanecer no reator e que por sua vez influenciará as reações químicas. Visto que algumas partículas podem sair do reator poucos segundos depois de entrarem e outras permanecerem durante mais tempo, é necessário avaliar-se o tempo médio de residência das mesmas. Segundo dados bibliográficos, admitiu-se que o tempo de residência não ultrapassará os minutos, uma vez que após esse período a conversão de carbono não compensa o tempo conferido [53].

De acordo com o caudal de resíduos de couro estipulado, 3 ton.h^{-1} , ou seja, 50 kg/min e assumindo-se 5 minutos como tempo de residência, a massa de resíduos de couro que irá permanecer no reator é de 250 kg. Considerando-se a densidade dos resíduos de couro 860 kg/m^3 , é possível determinar-se o volume que estes ocupam dividindo-se a sua massa pela respetiva densidade e obtendo-se assim um volume de ocupação de $0,29 \text{ m}^3$.

A areia é o componente mais denso que compõe o leito, sendo a principal responsável pela homogeneização da biomassa no leito durante o processo de gaseificação. Para efeitos de cálculo assumiu-se que a massa de areia é igual à massa de biomassa. Com estes dados e sabendo que a densidade da areia é 2650 kg/m^3 , determinou-se o seu volume, $0,094 \text{ m}^3$.

Considerou-se o tempo de residência do gás 4 segundos [53] e considerando a $T_{op} = 830 \text{ }^\circ\text{C}$, obtém-se para a massa volúmica do ar $0,319 \text{ kg/m}^3$. Desta forma, e, sabendo que a $\dot{m}_{ar} = 8034 \text{ kg/h}$ o volume do ar é de $27,6 \text{ m}^3$. Considerando um fator de segurança de 20 %, o volume do reator é:

$$V_{\text{reator}} = (V_{\text{biomassa}} + V_{\text{areia}} + V_{\text{ar}}) \times 1,2 = 33,6 \text{ m}^3$$

Por outro lado, como já foi referido a velocidade superficial do ar é $v_f = 0,3 \text{ m/s}$ e considerando o caudal de ar, $\dot{m}_{ar} = 8034 \text{ kg/h}$, obtém-se:

$$A_{\text{reator}} = 6,1 \text{ m}^2$$

$$\text{então, } D_r = 2,8 \text{ m}$$

Sabendo que $V_{\text{reator}} = 33,6 \text{ m}^3$ obtém-se:

$$H_{\text{reator}} = 5,5 \text{ m}$$

Os cálculos associados ao dimensionamento do reator encontram-se no anexo A.2.2.

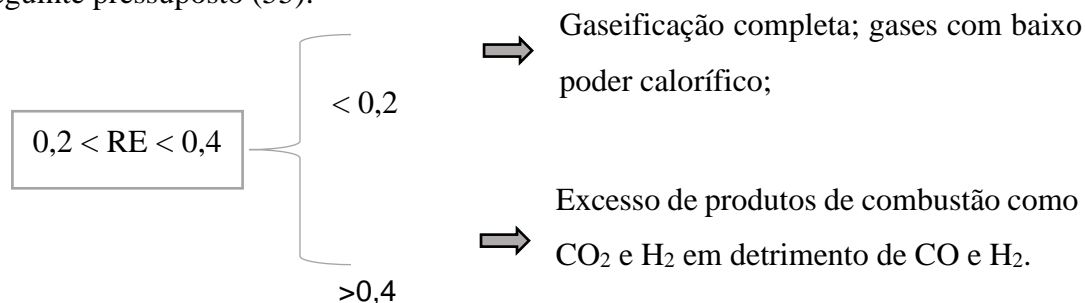
3.2.4 Razão de Equivalência e Parâmetros de Gaseificação

Sabendo o caudal de biomassa e a quantidade de ar alimentada ao reator, para garantir condições de fluidização borbulhante, é preciso verificar se a quantidade de oxigénio não excede a recomendada para que possa ocorrer gaseificação em boas condições.

A razão de equivalência é definida como:

$$RE = (n_{ar} \text{ estequiométrico} / \text{kmol biomassa}) / (n_{ar} / \text{kmol biomassa})$$

Para tal, começou-se por calcular o valor da Razão de Equivalência (RE) tendo por base o seguinte pressuposto (55):



Previamente determinou-se a fórmula química da biomassa para posterior cálculo do O_2 estequiométrico tendo em consideração a passagem de base seca para base isenta de cinzas.

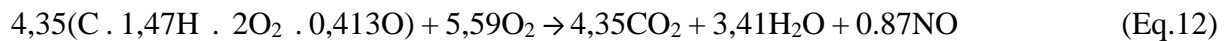
Sabendo-se que existe 7% de humidade e que por cada 100 g de biomassa existem 6,4 g de cinzas, significa que a massa de biomassa isenta de cinzas toma o valor de 93,6g. As frações dos componentes da biomassa isenta de cinzas foram obtidas pela divisão da respetiva

fração em base seca pela percentagem de massa de biomassa isenta de cinzas e estão presentes na tabela que se segue.

Tabela 3.8 – Composição da Biomassa em Base seca isenta de cinzas.

Parâmetro	Composição %(m/m) Base seca isenta cinzas
C	52,24
H	6,41
N	12,18
O	29,20

Conhecida a composição da biomassa em base seca isenta de cinzas, concluiu-se que a equação da reação de combustão é dada por:



Por conseguinte, calculou-se RE com o valor de 0,38.

Todos estes cálculos estão no anexo A.2.3.

Nesta fase é essencial a determinação dos parâmetros de desempenho, tais como a conversão do carbono, η_c , a eficiência do gás frio, η_g , e o rendimento do gás seco Y.

A eficiência de conversão do carbono é a razão entre a quantidade de carbono no gás produzido e a quantidade de carbono presente na biomassa e é dada pela seguinte expressão [26]:

$$\eta_c = \frac{12 \times A}{\%C \times m_C} \quad \text{em que:} \quad (\text{Eq. 13})$$

A – nº moles de C nos componentes CO₂, CO e CH₄

m_C = massa de biomassa

%C = % de C na biomassa

A eficiência do gás frio é calculada através da seguinte expressão:

$$\eta_g = \frac{V_g \times PCS_{gás}}{m_C \times PC_{biomassa}} \quad \text{em que:} \quad (\text{Eq. 14})$$

V_g – Volume total de gás produzido em m³ (PTN)

$PCS_{gás}$ – Poder Calorífico Superior do gás produzido [kJ/m³]

$PC_{biomassa}$ – Poder Calorífico da Biomassa [kJ/kg]

Para a eficiência do gás frio foi necessário recorrer a dados bibliográficos para obtenção dos calores de combustão presentes na tabela 3.9.

Tabela 3.9 – Calores de Combustão para P = 1 atm e T = 20 °C. Adaptado [33].

Composição	PCS (MJ/m³)	PCI (MJ/m³)
CO	- 12,63	- 12,63
H₂	- 12,74	- 10,78
CH₄	- 39,82	- 35,88
C₂H₆	- 70,29	- 64,34
C₂H₂	- 63,41	- 59,45

Calculou-se ainda o rendimento do Gás Seco através da equação:

$$Y = \frac{V_g}{(1-\%H) \times m_c} \quad (\text{Eq. 15})$$

A partir das equações 13,14 e 15 e de acordo com os cálculos apresentados no anexo A.2.3, obtiveram-se os seguintes valores:

- $\eta_c = 100 \%$
- $\eta_g = 65 \%$
- $Y = 3,2 \text{ m}^3/\text{kg}$.

O valor obtido para a conversão de carbono é precisamente 100% uma vez que se assumiu que, todo o carbono da biomassa estava presente nos gases, desprezando o que está contido nas cinzas.

3.2.5 Cálculo da Potência a fornecer ao sistema

Através do balanço de Energia ao Gasificador em estado estacionário dado pela equação 16, calculou-se as necessidades térmicas do processo

$$q = \Sigma \Delta H_P + \Delta H^{\circ}_{298} - \Sigma \Delta H_R \quad (\text{Eq. 16})$$

Para tal, foi necessário recorrer-se ao cálculo do calor padrão de reação a 25 °C, dado pela equação 17,

$$\Delta H^{\circ}_{298} = \Sigma \Delta H^{\circ}_{CR} - \Sigma \Delta H^{\circ}_{CP} \quad (\text{Eq. 17})$$

Em que:

$\Sigma \Delta H^{\circ}_{CR}$ - entalpia padrão de combustão dos reagentes

$\Sigma \Delta H^{\circ}_{CP}$ - entalpia padrão de combustão dos produtos

O cálculo de $\Sigma \Delta H_P$ e de $\Sigma \Delta H_R$ é feito através da expressão:

$$\Sigma \Delta H_{P/R} = n_i c_{pi} (T_i - T_{ref})$$

Considerando os seguintes dados:

$$T_{ref} = 25 \text{ }^{\circ}\text{C} = 278 \text{ K}$$

$$T_{\text{entrada da biomassa}} = 25 \text{ }^{\circ}\text{C} = 278 \text{ K}$$

$$T_{\text{entrada do ar}} = 77 \text{ }^{\circ}\text{C} = 350 \text{ K}$$

$$T_{\text{saída dos gases}} = 700 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Obtiveram-se os seguintes resultados:

$$\Delta H^{\circ}_{298} = -20,5 \times 10^6 \text{ kJ/h}$$

$$\Sigma \Delta H_P = 9,43 \times 10^6 \text{ kJ/h}$$

$$\Sigma \Delta H_R = 4,29 \times 10^5 \text{ kJ/h}$$

Obtendo-se finalmente:

$$q = -11,5 \times 10^6 \text{ kJ/h} = -3194 \text{ kW}$$

Todo os cálculos inerentes encontram-se no anexo A 2.3

Teoricamente, há libertação de calor, no entanto o processo quer no arranque quer no seu desenvolvimento terá necessidade de energia de forma a pré-aquecer todo o sistema e compensar as perdas de calor.

3.3 Esquema da Instalação e Dimensionamento da Turbina a Gás

Em resumo, pretende-se tratar um caudal de resíduos de couro de 3 ton/h, ou seja, 50 kg/min, com uma humidade de cerca de 7%. De salientar que a biomassa foi previamente seca de forma a ficar isenta de humidade e só assim ser usada na gaseificação. Assumindo-se 5 minutos como tempo de residência, irão permanecer no reator 250 kg de resíduos. Para tal, optou-se por um Gasificador de Leito Fluidizado Borbulhante com um volume de 36,4 m³. Os gases provenientes da gaseificação originam o gás de síntese que será alimentado à câmara de combustão, após ter sofrido o devido processo de limpeza que não foi abordado no presente relatório. Através de balanços de massa e de energia à câmara de combustão, foi possível determinar-se a entalpia de ar à entrada da mesma para posterior determinação da variação da entalpia dos reagentes e assim determinar o calor envolvido na reação. O objetivo final consistiu em direcionar os gases resultantes da combustão para uma turbina a gás, sendo necessário estimar a temperatura dos gases quentes à saída da câmara de combustão.

Para uma melhor compreensão do sistema de gaseificação com uma turbina acoplada, estruturou-se a instalação, com a representação dos principais equipamentos e as respetivas correntes de entrada e saída, como evidencia a figura 3.3.

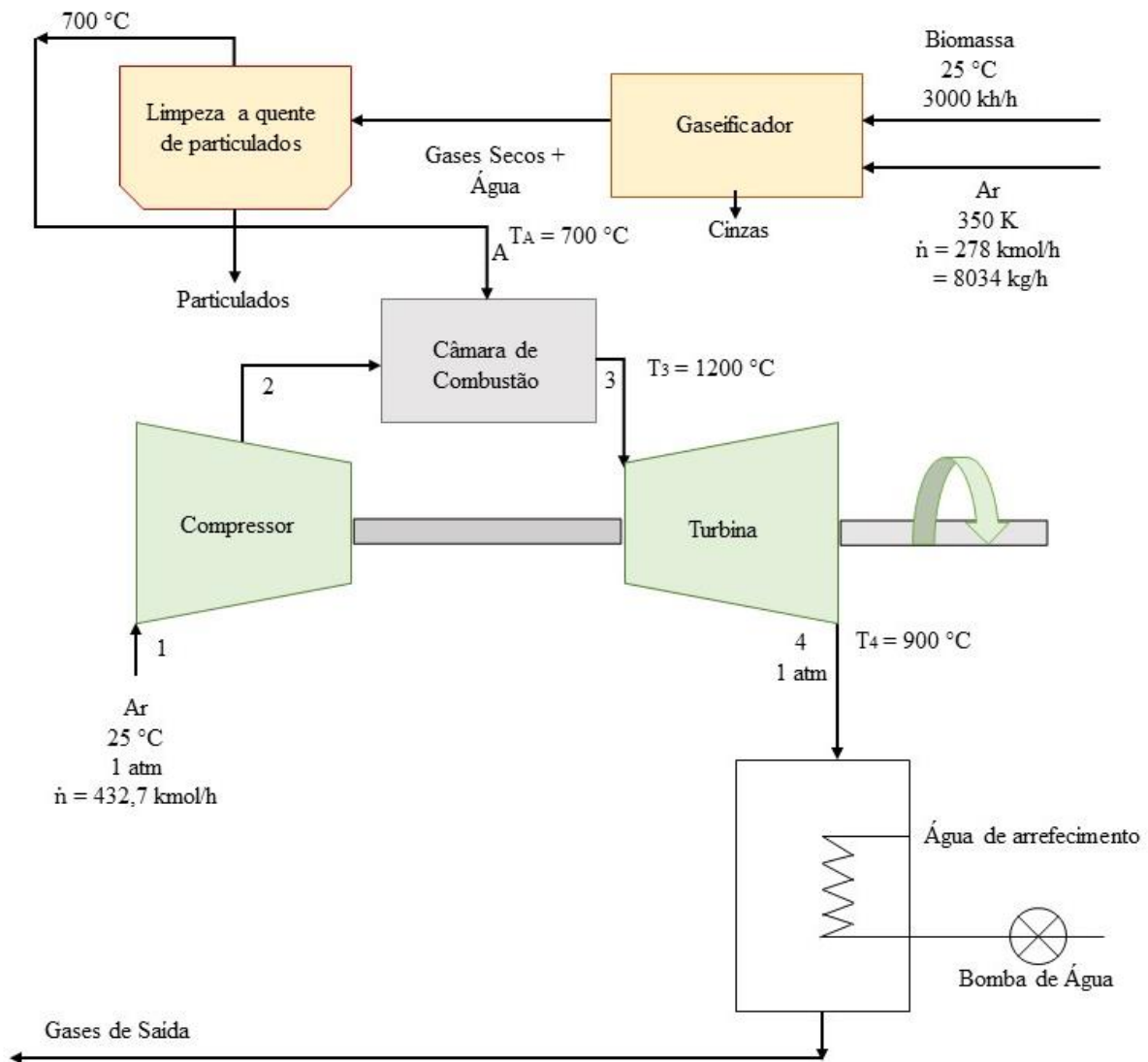


Figura 3.3 – Esquema da instalação com todas as correntes representadas.

Primeiramente determinou-se o caudal de ar a entrar no compressor e, para isso, considerou-se 30% de excesso de ar em relação ao estequiométrico, tendo em conta a composição do gás seco e o facto da reação de combustão ser completa. Obteve-se um caudal de ar (1) de 432,7 kmol/h, calculado no anexo B 1. O próximo passo consistiu num balanço de massa ao reator, de forma a determinar a composição molar da corrente à saída da câmara de combustão(3), tal como evidencia a tabela B 1 em anexo.

Calculou-se a entalpia do ar à entrada da câmara de combustão, $6,69 \times 10^5 \text{ kJ/h} = 2620 \text{ kW}$, para posterior determinação da variação da entalpia dos reagentes, $1,0 \times 10^7 \text{ kJ/h} = 2805 \text{ kW}$. Posto isto, chegou-se ao valor do calor de reação global, $-31666,9 \text{ MJ/h} = -8796 \text{ kW}$. Pelo cálculo da variação da entalpia dos produtos (3), foi necessário estimar T_3 . Para isso considerou-se como 1ª hipótese que a camara era adiabática e obteve-se $T_3 = 1506 \text{ °C}$. A partir

deste valor e assumindo perdas de 15 % obteve-se $T_3 = 1290,8 \text{ }^\circ\text{C}$. Contudo, para efeitos de cálculo, considerou-se que os gases resultantes da combustão entram na turbina a uma temperatura de $1200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Em último, determinou-se a temperatura à saída da turbina (T_4) recorrendo-se ao rendimento da turbina. Tendo-se determinado o calor específico médio da corrente dos gases e admitindo turbina ideal determinou-se temperatura T_4 ideal. Sabendo que a temperatura real tem de ser superior à ideal, assumiu-se $T_{4r} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ e calculou-se o rendimento da turbina, obtendo-se $\eta_{\text{isentrópico}} = 88\%$. Calculou-se ainda o trabalho real e o trabalho de compressão de forma a obter-se o trabalho útil a ser usado para a produção de energia elétrica. Como resultado final concluiu-se que a potência útil disponível foi de 2163 kW. Por fim, determinou-se o rendimento da máquina térmica obtendo-se $\eta = 82,6\%$. Todos estes cálculos encontram-se no anexo B.4.

3.4 Considerações

Determinou-se a temperatura dos gases à saída da turbina e verificou-se que apresentava um valor muito elevada, $T_4 = 900^\circ\text{C}$, e, portanto, esses gases têm ainda um grande potencial energético para aproveitamento térmico.

Uma hipótese a considerar no caso de a turbina ser muito dispendiosa, de forma a conseguir suportar esta temperatura ($T_4 = 900 \text{ }^\circ\text{C}$), é admitir um excesso de ar bastante mais elevado para que a temperatura da corrente dos gases à saída da câmara de combustão seja mais baixa. Desta forma, seria possível optar-se por um equipamento mais económico. Estas opções devem ser avaliadas relativamente às necessidades e ao custo de investimento.

4. Conclusões

4.1 Conclusão

Este trabalho teve como principal objetivo a produção de energia elétrica a partir da gaseificação de resíduos de couro provenientes essencialmente da indústria do calçado.

Estabeleceu-se 3 ton/h como caudal de resíduos a tratar após estes se encontrarem isentos de humidade. Os dados relativos à caracterização da biomassa, couro, foram fornecidos pelo CIETI. Face à quantidade de equipamentos necessários optou-se apenas por focar o estudo no dimensionamento de um reator para gaseificação e de uma turbina a gás para produção de energia elétrica aproveitando-se assim a energia do gás de síntese produzido.

Na sequência dos cálculos efetuados no que concerne a dimensionamentos, balanços de massa e balanços de energia obtiveram-se as seguintes conclusões:

- caudal de ar a alimentar ao reator, $\dot{m}_{ar} = 2,2 \text{ kg/s}$;
- dimensionamento do reator: $V = 33,6 \text{ m}^3$, $A_{escoamento} = 6,1 \text{ m}^2$, $H = 5,8 \text{ m}$;
- parâmetro de desempenho: eficiência da conversão de carbono (η_C) de cerca de 100% e eficiência do gás frio ($\eta_{gás \text{ frio}}$) de 65,0%;
- necessidade térmica, $q = - 11,5 \times 10^6 \text{ kJ/h}$;
- dimensionamento da turbina a gás: quantidade de ar estequiométrico = 69,9 kmol/h, considerando-se 30% de ar em excesso, $\dot{n}_{ar} = 432,7 \text{ kmol/h}$, admitindo-se 15% de perdas de calor, a temperatura à saída da câmara de combustão (T_3) = 1200 °C e temperatura à saída da turbina (T_4) = 900 °C.
- Rendimento isentrópico da turbina = 88%
- Potência de compressão = 186 kW
- Potência da turbina = 2349 kW
- Potência útil = 2163 kW
- Rendimento da máquina térmica ($\eta_{máquina}$) = 83%.

4.2 Sugestões para trabalhos futuros

Como proposta para trabalhos futuros sugere-se primeiramente avaliar o custo de investimento de uma turbina capaz de suportar gases a temperaturas elevadas versus admissão de um caudal de ar à câmara de combustão em excesso, de forma a baixar a temperatura dos gases à saída da mesma e conseqüentemente na entrada da turbina.

Avaliar ainda a possibilidade de pirólise e comparar vantagens e inconvenientes, de forma a perceber-se qual o processo mais compensatório ou se estariam em níveis satisfatórios semelhantes.

:

Bibliografia

- [1] Lipor. “Gestão de Resíduos: Conceitos.” <https://www.lipor.pt/pt/residuos-conceitos-fundamentais/gestao-de-residuos-conceito/> (acedido em 10 de novembro de 2018).
- [2] FIGUEIREDO, C.S.; NOGUEIRA, C.A.; PEDROSA, F.; GUIMARÃES, J., Novembro de 2000. *Guia Técnico – Sector dos Curtumes*, Elaborado no âmbito do “Plano Nacional de Prevenção de Resíduos Industriais”. INETI – Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial.
- [3] einforma. “Diretório de Empresas.” https://www.infoempresas.com.pt/C15_INDUSTRIA-COURO-PRODUTOS.html (acedido em 10 de novembro de 2018).
- [4] Gameiro, Cláudia, Maio de 2018. mediatejo.net. “Alcanena | Uma visita à Couro Azul para compreender os curtumes. “.. <http://www.mediatejo.net/alcanena-uma-visita-a-couro-azul-para-compreender-os-curtumes/> (acedido em 10 de novembro de 2018).
- [5] Porter, M. (1990). *The Competitive Advantages of Nations*. Londres: Macmillian.
- [6] Porter, M. (1998). *Clusters and the new economics of competition*. Harvard Business Review, 76.
- [7] Associação Portuguesa dos Industriais de Calçado Componentes e Artigos de Pele e seus Sucedâneos (APPICAPS). Calçado Componentes e Artigos de Pele - MONOGRAFIA ESTATÍSTICA. 2017. (versão PDF do documento descarregado a 22 de novembro de 2018).
- [8] Santos, B. Fernando, 2018. *O Setor de Calçado em Portugal e a sua Transformação à Luz da Indústria 4.0. Um estudo de Caso Múltiplo*. Trabalho Final de Mestrado, Lisbon School of Economics & Management da Universidade de Lisboa (versão PDF do documento descarregado a 8 de maio de 2019).
- [9] ECO - Economia Online. O velho calçado que se fez novo. <https://eco.pt/2017/03/30/calçado-o-velho-setor-que-se-fez-novo/> (acedido em 22 de novembro de 2018).
- [10] Expresso - Três coisas que tem mesmo de saber sobre a indústria portuguesas do calçado. <http://expresso.sapo.pt/economia/2017-02-11-Tres-coisas-que-tem-mesmo-de-saber-sobre-a-industria-portuguesa-de-calcado#gs.Iu5V2zM> (acedido em 22 de novembro de 2018).
- [11] Observador - Exportações portuguesas de calçado crescem 8,9%. <https://observador.pt/2017/05/11/exportacoes-portuguesas-de-calcado-crescem-89/> (acedido em 22 de novembro de 2018).
- [12] Associação Portuguesa dos Industriais de Calçado Componentes e Artigos de Pele e seus Sucedâneos (APPICAPS). Facts & Numbers. Portuguese Shoes. 2018. (versão PDF do documento descarregado a 10 de maio de 2018).

[13] Ferreira, Eber Lopes, 2011. Etno Botânica. PELES – COURO – MODA - A MATANÇA DE ANIMAIS E O CROMO. <http://www.etno-botanica.com/2011/02/peles-couro-moda-matanca-de-animais-e-o.html> (acedido em 22 de novembro de 2018).

[14] CP, CRC Couro. http://www.hunifome.com.br/Materia_Prima_couro.pdf (versão PDF do documento descarregado a 22 de novembro de 2018).

[15] APA - Agência Portuguesa do Ambiente - Classificação de Resíduos. <https://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84&sub2ref=254&sub3ref=264> (acedido em 22 de novembro de 2018).

[16] Agência Portuguesa do Ambiente - Guia de Classificação de Resíduos (2017). https://www.apambiente.pt/_zdata/Políticas/Resíduos/Classificacao/Guia%20de%20Classificacao%20de%20resduos_20171023.pdf (versão PDF do documento descarregado a 25 de novembro de 2018).

[17] Centro Tecnológico do Calçado de Portugal. Junho 2012. Valorização de Resíduos de Couro Curtido com Crómio. <https://www.ctcp.pt/docs/docmediagaleria/373ca0.pdf> (versão PDF do documento descarregado a 22 de novembro de 2018).

[18] Peter C.Dartsch et al, Nephrotoxic and Hepatotoxic effects of a chromium (VI) compound in comparison to a basic chromium (III) tanning agent, *World Leather* 11, No 3, 5/1998, p. 66-70

[19] Wenzel, Bruno M., 2013. *Tratamento Térmico de Resíduos da Indústria Calçadista: Estudo da Gaseificação, Tratamento dos Gases e Aproveitamento das Cinzas*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 180 pp (versão PDF do documento descarregada em 15 de maio de 2019).

[20] Associação Portuguesa dos Industriais de Calçado Componentes e Artigos de Pele e seus Sucedâneos (APPICAPS) (jan, 2011). *O Ambiente e a Fileira do Calçado – Pontos a Melhorar Requisitos Fundamentais*.

[21] Casagrande, Celso. 2017. *Lixo Urbano, dos 3 Rs à Gaseificação a Plasma*.

<https://pt.linkedin.com/pulse/lixo-urbano-dos-3-rs-%C3%A0-gaseificacao-%C3%A7%C3%A3o-plasma-celso-casagrande> (acedido a 25 de novembro de 2018).

[22] Shinotsuka, Luciana Y., Nakagawa, Mariana I., 2014. *Avaliação do Ciclo de Vida da Incineração de um Resíduo Sólido Urbano*. Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (versão PDF do documento descarregado a 25 de novembro de 2018).

[23] Bowden Warren, 2003. *The development of downdraft gasification for leather industry wastes*, BLC Leather Technology Centre. 54 pp. (versão PDF do documento descarregada em 9 de abril de 2019).

[24] Kamińska-Pietrzak, Natalia, Smoliński, Adam, 2013. *SELECTED ENVIRONMENTAL ASPECTS OF GASIFICATION AND CO-GASIFICATION OF VARIOUS TYPES OF WASTE*.

J. Sust. Min. Vol. 12, No 4, 13 pp. (versão PDF do documento descarregada em 25 de março de 2019).

[25] Heidenreich, Steffen, Foscolo, Pier Ugo, 2015. *New concepts in biomass gasification, Progress in Energy and Combustion Science*. 72-95, 24 pp. (versão PDF do documento descarregada em 25 de março de 2019).

[26] Ribeiro, Albina M. S.. *Gasificação. Apontamentos da cadeira Tecnologias da Biomassa do Mestrado de Energia e Biorrefinaria, ISEP*.

[27] Ajay, Kumar, David, D. Jones, Milford, A. Hanna, 2019. *Thermochemical Biomass Gasification: A Review of the Current Status of the Technology*. *Energies*, 2, 556-581, 26pp. (versão PDF do documento descarregada em 9 de abril de 2019).

[28] Alves, Luís A., 1989. *Tecnologias Químicas*. Volume VI. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1004pp.

[29] Nunes, Gisele, 2012. *Fragmentação de Sólidos*. Operações Unitárias I, Cefet-MG. (versão PDF do documento descarregada em 25 de maio de 2019).

[30] Leonel, Edimilson C., 2014. *Análise da Eficiência Energética e Otimização de Secadores Rotativos*. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos. 76 pp. (versão PDF do documento descarregada em 31 de maio de 2019)

[31] GEA – Engineering for a better world. https://www.gea.com/es/products/rotary_dryer.jsp.

[32] Godinho, Marcelo, 2006. *Gasificação e Combustão de Resíduos Sólidos da Indústria Calçadista*. Tese de Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 106pp. (versão PDF do documento descarregada em 25 de maio de 2019).

[33] Basu, Prabir, 2010. *Biomass Gasification and Pyrolysis*. Practical Design and Theory. 365pp.

[34] Aino Siirala, 2013. *Assignment 8: Comparison of gasification, pyrolysis and combustion*. Aalto University School of Chemical Technology, 6 pp. (versão PDF do documento descarregada em 31 de maio de 2019).

[35] Lettner, Friedrich, Timmerer, Helmut, Haselbacher, Peter, 2007. *Biomass gasification – State of the art description*. Gasification Guide. Guideline for safe and eco-friendly biomass gasification. Graz University of Technology - Institute of Thermal Engineering. 91 pp. (versão PDF do documento descarregada em 31 de maio de 2019).

[36] Moura, Johnson Pontes. *Estudo de casos das rotas tecnológicas para produção de biogás e da influência da composição química de dejetos de matrizes suínas na qualidade do biogás gerada por biodigestor*. 122 pp. (versão PDF do documento descarregada em 31 de maio de 2019).

- [37] Rendeiro, Gonçalo, novembro 2008. Combustão e Gasificação de Biomassa Sólida. Soluções energéticas para a Amazônia. 194 pp. (versão PDF do documento descarregado em 21 de setembro de 2019)
- [38] Guangul F.M., Sulaiman S.A., Ramli A., 2012. *Gasifier selection, design and gasification of oil palm fronds with preheated and unheated gasifying air*, *Bioresource Technology*. 126: 224–232. (versão PDF do documento descarregado em 21 de setembro de 2019)
- [39] Menezes, Ernani do Livramento, janeiro 2011. O uso de turbinas a gás para geração de energia elétrica em plataformas. Centro Universitário Estadual da Zona Oeste. 48 pp. (versão PDF do documento descarregado em setembro de 2019)
- [40] Pimenta, Teresa. Termodinâmica Aplicada. Capítulo VII – Ciclos Motores. (acedido em outubro de 2019)
- [41] <http://gdistribuida.blogspot.com/2012/02/turbinas-de-gas.html> (acedido em 18 de outubro de 2019).
- [42] Turbina a Gás para a Geração de Energia | Geração de Energia | Soluções e Automação | Siemens. <https://new.siemens.com/br/pt/produtos/energia/geracao-de-energia/turbinas-a-gas.html> (acedido em 18 de outubro de 2019).
- [43] Bain, R.L., Amos, W. A., Downing, M., Perlack, R.L., 2003. Biopower Technical Assessment: State of the Industry and Technology. National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado.
- [44] Dados fornecidos pela Eng. Albina no âmbito de um projeto desenvolvido no CIETI, ISEP (Análise última e próxima).
- [45] Ribeiro, Albina. Fluidização. Apontamentos da cadeira de Fenómenos de Transporte do Mestrado de Energia e Biorrefinaria em Engenharia Química, ISEP.
- [46] Cocco, Ray, Karry, S. B. Reddy e Knowlton, Ted, 2014. Introduction to Fluidization. American Intitute of Chemical Engineers.
- [47] Nitz, Marcello, Guardani, Roberto, 2008. Fluidização Gás-Sólido – Fundamentos e Avanços. (versão PDF do documento descarregado em 18 de março de 2020)
- [48] Kunii, D. and Levenspiel, O., 1991. *Fluidization Engineering*, John Wiley & Sons, Inc..
- [49] Santos, Bruno, 2016. Resíduos de Couro da Indústria do Calçado - Queima vs Gasificação vs Pirólise. Tese de Mestrado em Energia e Biorrefianria, ISEP.
- [50] White, Frank M., 1991. *Viscous Fluid Flow*, 3ª Edição, McGraw-Hill.
- [51] C.J. Geankoplis, 1993. *Transport Processes and Unit Operations*, 3rd. Ed., Prentice Hall.
- [52] Puig-Arnavat, Maria, Bruno, Joan Carles, Coronas, Alberto, 2010. *Review and analysis of biomass gasification models*.

[53] Rong-Chi Wang, 1981. *The Effect of Solid Residence Time on Biomass Gasification Yields*, Tese de Mestrado em Engenharia Química, Texas Tech University, 79 pp

[54] Mikele Cândida Sousa de Sant'Anna, 2015. Simulação de um Gasificador de Leito Fluidizado Borbulhante. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco Centro de Tecnologia e Geociências, Recife.

[55] Cristina Ap Vilas Bôas de Sales, Diego Mauricio Yepes Maya , Electo Eduardo Silva Lora, René Lesme Jaén, Arnaldo Martín Martínez Reyes, Aldemar Martínez González, Rubenildo Vieira Andrade, Juan Daniel Martínez, 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 agentes*. Energy Conversion and Management 314-323. (versão PDF do documento descarregado em 4 de outubro de 2021)

[56] Olaf A. Houghen, Kenneth M. Watson e Roland A. Ragatz. Princípios dos Processos Químicos. Parte I – Balancos Materiais e Energéticos. Editora, Lopes da Silva.

Anexos

Anexo A – Dimensionamento do Reator

A.1 – Cálculo da velocidade mínima de fluidização e velocidade terminal para as partículas de areia e biomassa

No que concerne à tabela 3.2, o único parâmetro a ser calculado corresponde à esfericidade da biomassa. Sendo considerados os seguintes parâmetros:

- Partículas cúbicas;
- Aresta = 0,3 mm;
- Área superficial da partícula $S_p = 6 \times \text{aresta}^2 = 0,54 \text{ mm}^2$;
- $V_p = \text{aresta}^3 = 0,027 \text{ mm}^3$

e obteve-se:

$$D_{eq} = (6V_p/\pi)^{1/3} = 0,37 \text{ mm.}$$

$$\phi_s = \frac{\pi d_{eq}^2}{S_p} = \frac{\pi(6V_p/\pi)^{2/3}}{S_p} = \frac{\pi(6*0,027/\pi)^{2/3}}{0,54} = 0,81$$

Para as partículas de areia utilizaram-se os seguintes dados:

- $d_p = 3 \times 10^{-4} \text{ m}$
- $\rho_p = 2650 \text{ kg.m}^{-3}$
- $\phi_s = 0.86$
- $\epsilon_{mf} = 0,42$

Determinou-se a massa volúmica do gás (ar) através da equação 7, admitindo $M_{ar} = 0,0289 \text{ kg.mol}^{-1}$, $P_{ar} = 101325 \text{ Pa}$, $T = 830 \text{ }^\circ\text{C}$ e $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$. Vem então:

$$\rho_f = \frac{P \times M}{R \times T} = \frac{101325 * 0.0289}{8,314 * (830 + 273,15)} = 0,319 \text{ kg.m}^{-3}$$

Em relação à viscosidade do gás, considerou-se semelhante à do ar para $T = 830 \text{ }^\circ\text{C}$ e calculou-se através da equação 8, admitindo $T_0 = 273,15 \text{ K}$, $\mu_0 = 1.716 \times 10^{-5} \text{ Pa.s}$ e $S = 111 \text{ K}$:

$$\frac{\mu_f}{\mu_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} \times \frac{T_0+S}{T+S} \Leftrightarrow \mu_f = 1.716 \times 10^{-5} \times \left(\frac{830+273,15}{273,15}\right)^{3/2} \times \frac{273,15+111}{830+273,15+111} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \mu_f = 4,41 \times 10^{-5} \text{ Pa.s}$$

A **velocidade mínima de fluidização**, foi calculada a partir da equação:

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

Usando as equações 5 e 6, respetivamente:

$$\text{Ar} = \frac{d_{eq}^3 \rho_f (\rho_p - \rho_f) g}{\mu_f^2} = \frac{(3,0 \times 10^{-4})^3 \times 0.319 \times (2650 - 0.319) \times 9,8}{(4,41 \times 10^{-5})^2}$$

$$\text{com } d_{eq} = d_p = 3 \times 10^{-4} \text{ m}$$

e

$$\text{Re}_{p,mf} = \frac{d_{eq} \rho_f v_{mf}}{\mu_f} = \frac{3,0 \times 10^{-4} \times 0.319 \times v_{mf}}{4,41 \times 10^{-5}}$$

então vem,

$$\frac{150(1-0,42)}{0,42^3 \times 0,86^2} \times \frac{3,0 \times 10^{-4} \times 0.319 \times v_{mf}}{4,41 \times 10^{-5}} + \frac{1,75}{0,42^3 \times 0,86^2} \times \left(\frac{3,0 \times 10^{-4} \times 0.319 \times v_{mf}}{4,41 \times 10^{-5}}\right)^2 =$$

$$\frac{(3,0 \times 10^{-4})^3 \times 0.319 \times (2650 - 0.319) \times 9,8}{(4,41 \times 10^{-5})^2} \Leftrightarrow v_{mf} = 0,033 \text{ m.s}^{-1}$$

Para a determinação da **velocidade terminal** utilizaram-se as equações 9, 10 e 11:

$$d_p^* = d_p \left[\frac{\rho_f (\rho_p - \rho_f) g}{\mu_f^2} \right]^{1/3} \Leftrightarrow d_p^* = 3 \times 10^{-4} \times \left[\frac{0.319 \times (2650 - 0.319) \times 9,8}{(4,41 \times 10^{-5})^2} \right]^{1/3} = 4,863$$

$$v_t^* = \left[\frac{18}{d_p^*} + \frac{2,335 - 1,744 \phi_s}{(d_p^*)^{0,5}} \right]^{-1} \Leftrightarrow v_t^* = \left[\frac{18}{4,863} + \frac{2,335 - 1,744 \times 0,86}{(4,863)^{0,5}} \right]^{-1} = 0,245$$

E como $v_t^* = v_t \left[\frac{\rho_f^2}{\mu_f(\rho_p - \rho_f)g} \right]^{1/3}$ a velocidade terminal foi obtida por:

$$0,245 = v_t \left[\frac{0,319^2}{4,41 \times 10^{-5} \times (2650 - 0,319) \times 9,8} \right]^{1/3} \Leftrightarrow v_t = 0,549 \text{ m.s}^{-1}$$

Para as partículas de couro utilizam-se os seguintes dados:

- $d_p = 3,7 \times 10^{-4} \text{ m}$
- $\rho_p = 860 \text{ kg.m}^{-3}$
- $\phi_s = 0,81$

Considerando novamente as equações 5 e 6, a **velocidade mínima de fluidização** foi calculada da seguinte forma:

$$\frac{150(1-0,42)}{0,42^3 \times 0,81^2} \times \frac{4,0 \times 10^{-4} \times 0,319 \times v_{mf}}{4,41 \times 10^{-5}} + \frac{1,75}{0,42^3 \times 0,81} \times \left(\frac{4,0 \times 10^{-4} \times 0,319 \times v_{mf}}{4,41 \times 10^{-5}} \right)^2 =$$

$$\frac{(4,0 \times 10^{-4})^3 \times 0,319 \times (860 - 0,319) \times 9,8}{(4,41 \times 10^{-5})^2} \Leftrightarrow v_{mf} = 0,01 \text{ m.s}^{-1}$$

$$\text{com } d_{eq} = \left(\frac{6V_p}{\pi} \right)^{1/3} = \left(\frac{6 \times 0,027 \times 10^{-9}}{\pi} \right)^{1/3} = 3,7 \times 10^{-4} \text{ m}$$

Para a determinação da **velocidade terminal** utilizaram-se as equações 9, 10 e 11:

$$d_p^* = d_p \left[\frac{\rho_f(\rho_p - \rho_f)g}{\mu_f^2} \right]^{1/3} \Leftrightarrow d_p^* = 3,7 \times 10^{-4} \times \left[\frac{0,319 \times (860 - 0,319) \times 9,8}{(4,41 \times 10^{-5})^2} \right]^{1/3} = 4,146$$

$$v_t^* = \left[\frac{18}{d_p^*} + \frac{2,335 - 1,744 \phi_s}{(d_p^*)^{0,5}} \right]^{-1} \Leftrightarrow v_t^* = \left[\frac{18}{4,146} + \frac{2,335 - 1,744 \times 0,81}{(4,146)^{0,5}} \right]^{-1} = 0,209$$

E como $v_t^* = v_t \left[\frac{\rho_f^2}{\mu_f(\rho_p - \rho_f)g} \right]^{1/3}$ a velocidade terminal foi obtida por:

$$0,209 = v_t \left[\frac{0,319^2}{4,41 \times 10^{-5} \times (860 - 0,319) \times 9,8} \right]^{1/3} \Leftrightarrow v_t = 0,32 \text{ m.s}^{-1}$$

A.2 – Balanços Materiais e Energéticos

A.2.1 - Cálculo do Caudal de Ar a alimentar ao reator

Tendo por base os valores da análise última presentes na tabela 3.6 e sabendo que o caudal de alimentação de biomassa é de 3 ton.h^{-1} , calculou-se o caudal de ar necessário para alimentar ao reator.

➤ Balanço ao Carbono

De forma a saber o caudal de gás seco, considerou-se que todo o carbono da biomassa está no gás e desprezou-se o carbono presente nas cinzas. Fazendo o balanço ao carbono:

$$\dot{n}_c \text{ biomassa} = \dot{n}_{\text{gás seco}} \times (0,0085 + 0,144 + 0,1211 + 2 \times 0,003 + 2 \times 0,001)$$

$$\Leftrightarrow \dot{n}_c \text{ biomassa} = 0,2816 \dot{n}_{\text{gás seco}}$$

➤ A biomassa em causa tem 7 % de humidade, o que significa que o caudal de alimentação em base seca é dado por:

$$\dot{m}_{\text{base seca}} = 3000 - (3000 \times 0,07) = 2790 \text{ kg.h}^{-1}$$

➤ Subtraindo-se ao caudal total o caudal em base seca obteve-se o caudal mássico de água:

$$\dot{m}_{\text{água}} = 3000 - 2790 = 210 \text{ kg.h}^{-1}$$

e tendo em conta que $MM_{\text{H}_2\text{O}} = 18,01 \text{ kg.kmol}^{-1}$ o caudal molar da água ($\dot{n}_{\text{água}}$) foi obtido fazendo

$$\dot{n}_{\text{água}} = \frac{210}{18,01} = 11,7 \text{ kmol.h}^{-1}$$

➤ Segue-se o cálculo das quantidades de cada um dos elementos constituintes da biomassa, contabilizando-se também a existência do hidrogénio e do oxigénio na água.

Assim tendo por base os valores correspondentes à análise última da biomassa apresentados na tabela 3.1, obtém-se:

- Carbono com $MM_C = 12,01 \text{ kg.kmol}^{-1}$ vem:

$$n_C = \frac{0,489 \times 2790}{12,01} = 113,60 \text{ kmol.h}^{-1}$$

- Hidrogénio com $MM_H = 1,00 \text{ kg.kmol}^{-1}$ e sabendo que por cada molécula de água existem dois átomos de hidrogénio vem:

$$n_H = \frac{(2 \times 11,7 \times 1) + (0,06 \times 2790)}{1} = 190,8 \text{ kmol.h}^{-1}$$

- Azoto com $MM_N = 14,01 \text{ kg.kmol}^{-1}$ e tendo em conta que a biomassa só contempla um átomo de azoto vem:

$$n_N = \frac{[(0,114 \times 2790)]}{14,01} = 22,70 \text{ kmol.h}^{-1}$$

- Oxigénio com $MM_O = 16,00 \text{ kg.kmol}^{-1}$

$$n_O = \frac{(11,7 \times 16,00) + (0,273 \times 2790)}{16,00} = 59,30 \text{ kmol.h}^{-1}$$

- Cinzas

$$\dot{m}_{\text{cinzas}} = 0,064 \times 2790 = 178,56 \text{ kg/h}$$

Voltando ao balanço ao carbono:

$$113,6 = 0,2816 \times \dot{n}_{\text{gás seco}}$$

$$\Leftrightarrow \dot{n}_{\text{gás seco}} = 404 \text{ kmol/h}$$

➤ Balanço de massa ao N_2

Com o intuito de se saber a quantidade de ar a alimentar ao reator, subtraiu-se a quantidade de azoto existente na biomassa à quantidade de azoto presente no gás de síntese e dividiu-se pelo % v/v de azoto que existe no ar e que é de 79%

$$N_2 \text{ entra ar} + N_2 \text{ entra biomassa} = N_2 \text{ gases secos}$$

$$\Leftrightarrow N_2 \text{ entra ar} = N_2 \text{ gases secos} - N_2 \text{ entra biomassa}$$

$$\Leftrightarrow N_{2 \text{ entra ar}} = 0,5713 \times 404 - (22,70/2) = 219,5 \text{ kmol/h}$$

$$\Leftrightarrow \dot{n}_{\text{ar}} = \frac{219,5}{0,79} = 278 \text{ kmol/h} \Leftrightarrow \dot{m}_{\text{ar}} = 278 \times 28,9 = 8034 \text{ kg/h}$$

Como a massa molar do ar em base seca é $MM_{\text{ar}} = 28,9 \text{ kg/kmol}$ e $1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$ fica:

$$\dot{m}_{\text{ar}} = \frac{278 \times 28,9}{3600} = 2,2 \text{ kg/s}$$

✓ Verificação da coerência dos balanços de massa:

Tabela A 1 – Composição da corrente de entrada (kg/h) da biomassa e do ar.

Corrente de Entrada	
(kg/h)	
Biomassa	3000
Ar	8034
Total	11034

Cálculo das correntes de saída no gás seco:

$$H_2 = 0,15 \times 404 = 60,60 \text{ kmol/h} = 121,2 \text{ kg/h}$$

$$O_2 = 0,0004 \times 404 = 0,16 \text{ kmol/h} = 5,17 \text{ kg/h}$$

$$N_2 = 0,5713 \times 404 = 230,8 \text{ kmol/h} = 6467,2 \text{ kg/h}$$

$$CH_4 = 0,0085 \times 404 = 3,43 \text{ kmol/h} = 55,0 \text{ kg/h}$$

$$CO = 0,144 \times 404 = 58,18 \text{ kmol/h} = 1629,5 \text{ kg/h}$$

$$CO_2 = 0,1211 \times 404 = 48,92 \text{ kmol/h} = 2153 \text{ kg/h}$$

$$C_2H_2 = 0,003 \times 404 = 1,21 \text{ kmol/h} = 31,5 \text{ kg/h}$$

$$C_2H_6 = 0,001 \times 404 = 0,40 \text{ kmol/h} = 12,1 \text{ kg/h}$$

$$\text{Total} = \mathbf{10474,7 \text{ kg/h}}$$

$$\text{Cinzas} = 0,064 \times 2790 = 178,56 \text{ kg/h}$$

Balço ao H:

$$H_{\text{entra}} = H_{\text{gases secos}} + H_{\text{água}}$$

$$\Leftrightarrow 190,8 = (60,6 \times 2 + 3,43 \times 4 + 1,21 \times 2 + 0,4 \times 6) \times 1 = 140 \text{ kg/h}$$

$$H_{\text{água}} = 190,8 - 140 = 50,8 \text{ kg/h} = 50,8 \text{ kmol/h}$$

$$\dot{m}_{\text{água}} = \frac{50,8}{2} \times 18 = 457,2 \text{ kg/h} = 25,4 \text{ kmol/h}$$

Tabela A 2 – Composição da corrente de saída (kg/h).

Corrente de Saída (kg/h)	
Gases Secos	10474,7
Cinzas	178,56
Água	457,2
Total	11110,46

Subtraindo-se ao caudal de saída o caudal de entrada, dá uma diferença de 76,46 kg/h. Tal diferença pode ser devida a oscilações que possam existir nas diversas composições de corrente, de biomassa e sua humidade, quer de análises consideradas para a composição do gás de síntese.

A.2.2 - Cálculo das Dimensões do Reator

Dentro do reator existem sondas de temperatura para monitorizar e controlar a temperatura de gaseificação, fazendo com que o gás de síntese saia a uma temperatura de cerca de 700 °C.

- Tempo de residência das partículas de couro = 5 minutos

$$\dot{m}_{\text{biomassa}} = 3 \text{ ton.h}^{-1} = 3000 \text{ kg/h} = 0,83 \text{ kg/s}$$

$$m_{\text{biomassa}} = 0,83 \times (5 \times 60) = 249 \text{ kg}$$

$$\rho_{\text{biomassa}} = 860 \text{ kg/m}^3$$

$$V_{\text{biomassa}} = \frac{m_{\text{biomassa}}}{\rho_{\text{biomassa}}} = \frac{249}{860} = 0,29 \text{ m}^3$$

- O reator será ocupado pela biomassa (resíduos de couro) inerte (areia) e pelo agente de gaseificação (ar). Considerando-se que a massa de biomassa é igual à massa de areia:

$$\rho_{\text{areia}} = 2650 \text{ kg/m}^3$$

$$m_{\text{areia}} = 249 \text{ kg}$$

$$V_{\text{areia}} = \frac{249}{2650} = 0,094 \text{ m}^3$$

Considerando-se $T_{\text{op}} = 830 \text{ }^\circ\text{C} \Rightarrow \rho_{\text{ar}} = 0,319 \text{ kg/m}^3$

$t_{\text{residência}} = 4 \text{ s}$ e $\dot{m}_{\text{ar}} = 2,2 \text{ kg/s}$ vem:

$$\dot{m}_{\text{ar}} = 4 \times 2,2 = 8,8 \text{ kg}$$

$$V_{\text{ar}} = \frac{8,8}{0,319} = 27,6 \text{ m}^3$$

Considerando-se um Fator de Segurança = $\frac{H_f}{H_{mf}} = 1,2$

$$V_{\text{reator}} = (V_{\text{biomassa}} + V_{\text{areia}} + V_{\text{gás}}) \times \frac{H_f}{H_{mf}}$$

$$\Leftrightarrow V_{\text{reator}} = (0,29 + 0,094 + 27,6) \times 1,2 = 33,6 \text{ m}^3$$

➤ $\dot{m}_{\text{ar entrada}} = 2,2 \text{ kg/s}$

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\rho_{\text{ar}} = 1,2 \text{ kg/m}^3$$

$$\dot{V}_{\text{ar}} = \frac{2,2}{1,2} = 1,83 \text{ m}^3/\text{s}$$

$$v_f = 0,3 \text{ m/s}$$

$$A_{\text{escoamento}} = \frac{V_{\text{ar}}}{v_f} = \frac{1,83}{0,3} = 6,1 \text{ m}^2$$

$$6,1 = \frac{\pi \times D^2}{4} \Leftrightarrow D = 2,8 \text{ m}$$

$$V_{\text{reator}} = A_{\text{escoamento}} \times H$$

$$\Leftrightarrow 33,6 = 6,1 \times H \Leftrightarrow H = 5,5 \text{ m}$$

A.2.3 - Cálculo dos Parâmetros de Desempenho

Parâmetros de desempenho: Conversão do Carbono e Eficiência do Gás Frio.

- Razão de Equivalência (RE) no fator de ar é dada por:

$$RE = \frac{O_2 \text{ entra ar}}{O_2 \text{ estequiométrico}}$$

100 g biomassa ----- 6,4 g cinzas

Massa de biomassa isenta de cinzas = 100 – 6,4 = 93,6 g

De acordo com a composição em base seca da biomassa determinou-se a sua fórmula química, tendo em conta a passagem de base seca para base isenta de cinzas.

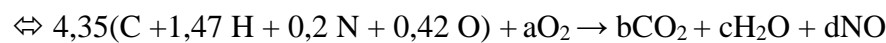
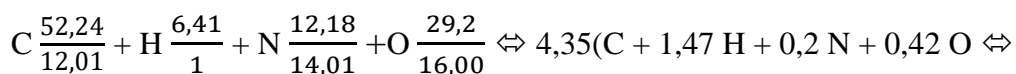
$$C - 48,9/0,936 = 52,24 \%$$

$$H - 6,0/0,936 = 6,41 \%$$

$$N - 11,4/0,936 = 12,18 \%$$

$$O - 27,3/0,936 = 29,2 \%$$

Com base nestes valores determinou-se a fórmula química da biomassa e a respetiva reação de combustão estequiométrica:

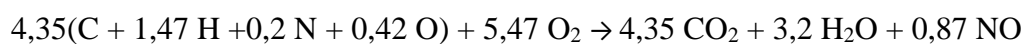


$$4,35 = b$$

$$4,35 \times 1,47 = 2c \Leftrightarrow c = 3,2$$

$$4,35 \times 0,2 = d \Leftrightarrow d = 0,87$$

$$4,35 \times 0,42 + 2a = 2b + c + d \Leftrightarrow a = 5,47$$



Conhecidas as kmol de O₂ vem:

$$\begin{array}{ccc} 4,35 \text{ kmol/h de biomassa} & \text{—————} & 5,47 \text{ kmol de O}_2 \\ 1 \text{ kmol} & \text{—————} & x \end{array}$$

$$x = \frac{5,47}{4,35} = 1,26 \text{ kmol O}_2 \text{ estequiométrico/kmol}_{\text{biomassa base seca}}$$

$$\Leftrightarrow 6,1 \text{ kmol ar estequiométrico/kmol}_{\text{biomassa base seca}}$$

$$MM_{\text{biomassa}} = 12,01 + 1,47 + 0,2 \times 14,01 + 0,413 \times 16,00 = 22,99 \text{ kg/kmol}$$

Caudal de biomassa 3000 kg/h \Rightarrow Em base seca e sem cinzas vem:

$$3000 - (0,07 \times 3000) - (6,4 \times 0,936) = 2784 \text{ kg/h}$$

$$\text{dividindo pela } MM_{\text{biomassa}} \Rightarrow 121 \text{ kmol/h}$$

Como $\dot{n}_{\text{ar}} = 278 \text{ kmol/h}$ então:

$$\begin{array}{ccc} 278 \text{ kmol/h de ar} & \text{—————} & 121 \text{ kmol/h de biomassa} \\ x & \text{—————} & 1 \end{array}$$

$$x = \frac{278}{121} = 2,3 \text{ kmol/h ar/kmol}_{\text{biomassa base seca}}$$

Deste modo obtém-se para RE:

$$RE = \frac{\text{O}_2 \text{ entra ar}}{\text{O}_2 \text{ estequiométrico}} = \frac{2,2}{6,1} = 0,38$$

➤ Cálculo do Rendimento do Gás Seco

$$1 \text{ mol (PTN)} \Rightarrow 22,4 \text{ L}$$

$$1 \text{ kmol} \Rightarrow 22,4 \text{ m}^3$$

$$Y = \frac{V_g}{(1-\%H) \times m_C} = \frac{404 \times 22,4}{(1-0,06) \times 3000} = 3,2 \text{ m}^3/\text{kg}$$

Após a determinação dos cálculos intermédios anteriormente especificados, é então possível o cálculo dos parâmetros de desempenho.

- Eficiência de Conversão do Carbono

$$\eta_C = \frac{12 \times (404[0,0085+0,1274+0,144])}{0,489 \times 2790} \times 100 = 100 \%$$

- Eficiência do Gás Frio

$$3000 \text{ kg/h biomassa} \Rightarrow 404 \text{ kmol/h (gás seco)} + 25,4 \text{ kmol/h (água)}$$

$$\Leftrightarrow 429,4 \text{ kmol/h gás húmido}$$

Poder Calorífico Superior do produto gasoso (PCS):

$$\text{PCS} = (12,63 \times 0,144 + 12,74 \times 0,15 + 39,82 \times 0,0085) \times 404 \times 22,4 = 4,068 \text{ MJ/ m}^3$$

Tendo-se obtido 404 kmol/h (gás seco) e sabendo que 1 kmol = 22,4 m³ (PTN), então:

$$\text{PCS} = 36815 \text{ MJ/h}$$

Por outro lado, sabe-se que para a biomassa

$$\text{PC}_{\text{biomassa}} = 4848 \text{ cal/g} = 20297 \text{ kJ/kg} = 20,297 \text{ MJ/kg}$$

$$\eta_{\text{gás frio}} = \frac{36815}{2790 \times 20,297} \times 100 = 65,0 \%$$

A.3 - Cálculo da Potência a fornecer ao Sistema

- Balanço de Energia ao Gasificador (Estado Estacionário)

$$q = \Sigma \Delta H_P + \Delta H_{298}^\circ - \Sigma \Delta H_R$$

Dados:

$$T_{\text{ref}} = 25 \text{ }^\circ\text{C} = 278 \text{ K}$$

$$T_{\text{entrada da biomassa}} = 25 \text{ }^\circ\text{C} = 278 \text{ K}$$

$$T_{\text{entrada do ar}} = 77 \text{ }^\circ\text{C} = 350 \text{ K}$$

$$T_{\text{saída dos gases}} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$$

Tabela A 3 – Calor específico, \overline{Cp} (cal/mol.k) dos Gases de Combustão para 700° C referido a 25 °C. Adaptado [56].

H ₂ O	O ₂	N ₂	CH ₄	H ₂	C ₂ H ₂	CO	CO ₂	C ₂ H ₆
8,876	7,706	7,298	12,90	7,032	12,34	7.365	11,303	21,68

$$\Sigma \Delta H_R = \dot{n}_{ar} \times \overline{Cp}_{ar} \times (T_{entrada\ do\ ar} - T_{ref})$$

$$\Leftrightarrow 278 \times 7,112 \times (350 - 278) \times 4,1868$$

$$\Leftrightarrow \Sigma \Delta H_R = 4,29 \times 10^5 \text{ kJ/h}$$

A partir dos caudais molares dos vários componentes que constituem a fase gasosa e que estão apresentados no anexo A.2.1 obtém-se:

$$\Sigma \Delta H_P = (\dot{n}_{H_2} \times \overline{Cp}_{H_2} + \dot{n}_{O_2} \times \overline{Cp}_{O_2} + \dot{n}_{N_2} \times \overline{Cp}_{N_2} + \dot{n}_{CH_4} \times \overline{Cp}_{CH_4} + \dot{n}_{CO} \times \overline{Cp}_{CO} + \dot{n}_{CO} \times \overline{Cp}_{CO_2} + \dot{n}_{C_2H_2} \times \overline{Cp}_{C_2H_2} + \dot{n}_{C_2H_6} \times \overline{Cp}_{C_2H_6} + \dot{n}_{H_2O} \times \overline{Cp}_{H_2O}) \times (T_{saída\ dos\ gases} - T_{ref}) \times 4,18$$

$$\Leftrightarrow \Sigma \Delta H_P = (60,60 \times 7,032 + 0,16 \times 7,706 + 230,8 \times 7,298 + 3,43 \times 12,90 + 58,18 \times 7,365 + 48,92 \times 11,303 + 1,21 \times 12,34 + 0,40 \times 21,68 + 25,4 \times 7,113) \times (700 - 25) \times 4,18$$

$$\Leftrightarrow \Sigma \Delta H_P = 9,43 \times 10^6 \text{ kJ/h}$$

Calor de Reação Global:

$$\Delta H_{298}^\circ = \Sigma \Delta H_{CR}^\circ - \Sigma \Delta H_{CP}^\circ$$

$$\Sigma (\Delta H_{C}^\circ)_R = \dot{m}_{base\ seca} \times (-PC_{biomassa})$$

$$\Leftrightarrow \Sigma (\Delta H_{C}^\circ)_R = 2790 \times (-20,297) = - 56628,63 \text{ MJ/h}$$

$$\Sigma \Delta H_P = (\dot{n}_{H_2} \times PCI_{H_2} + \dot{n}_{CH_4} \times PCI_{CH_2} + \dot{n}_{CO} \times PCI_{CO} + \dot{n}_{C_2H_2} \times PCI_{C_2H_2} + \dot{n}_{C_2H_6} \times PCI_{C_2H_6}) \times 22,4$$

$$\Leftrightarrow \Sigma \Delta H_P = [60,60 \times (-10,78) + 3,43 \times (-35,88) + 58,18 \times (-12,63) + 1,21 \times (-64,34) + 0,4 \times (-59,45)] \times 22,4$$

$$\Leftrightarrow \Sigma \Delta H_P = -36126,3 \text{ MJ/h}$$

Nota: Como os valores de PCI vêm em MJ/m³ e 1 kmol \Leftrightarrow 22,4 m³ é necessário fazer a multiplicação de forma a acertar unidades.

Posto isto vem:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -56628,63 - (-36126,3) = -20502,33 \text{ MJ/h} = -20,5 \times 10^6 \text{ kJ/h}$$

A necessidade térmica pode agora ser calculada:

$$q = 9,43 \times 10^6 - 20,5 \times 10^6 - 4,29 \times 10^5$$

$$\Leftrightarrow q = -11,5 \times 10^6 \text{ kJ/h} = -3194 \text{ kW}$$

Anexo B – Dimensionamento da Turbina a Gás

No esquema da figura B 1 é possível identificar os dados anteriormente determinados úteis para o dimensionamento da turbina, assim como os dados necessários para o mesmo propósito e que vão ser calculados.

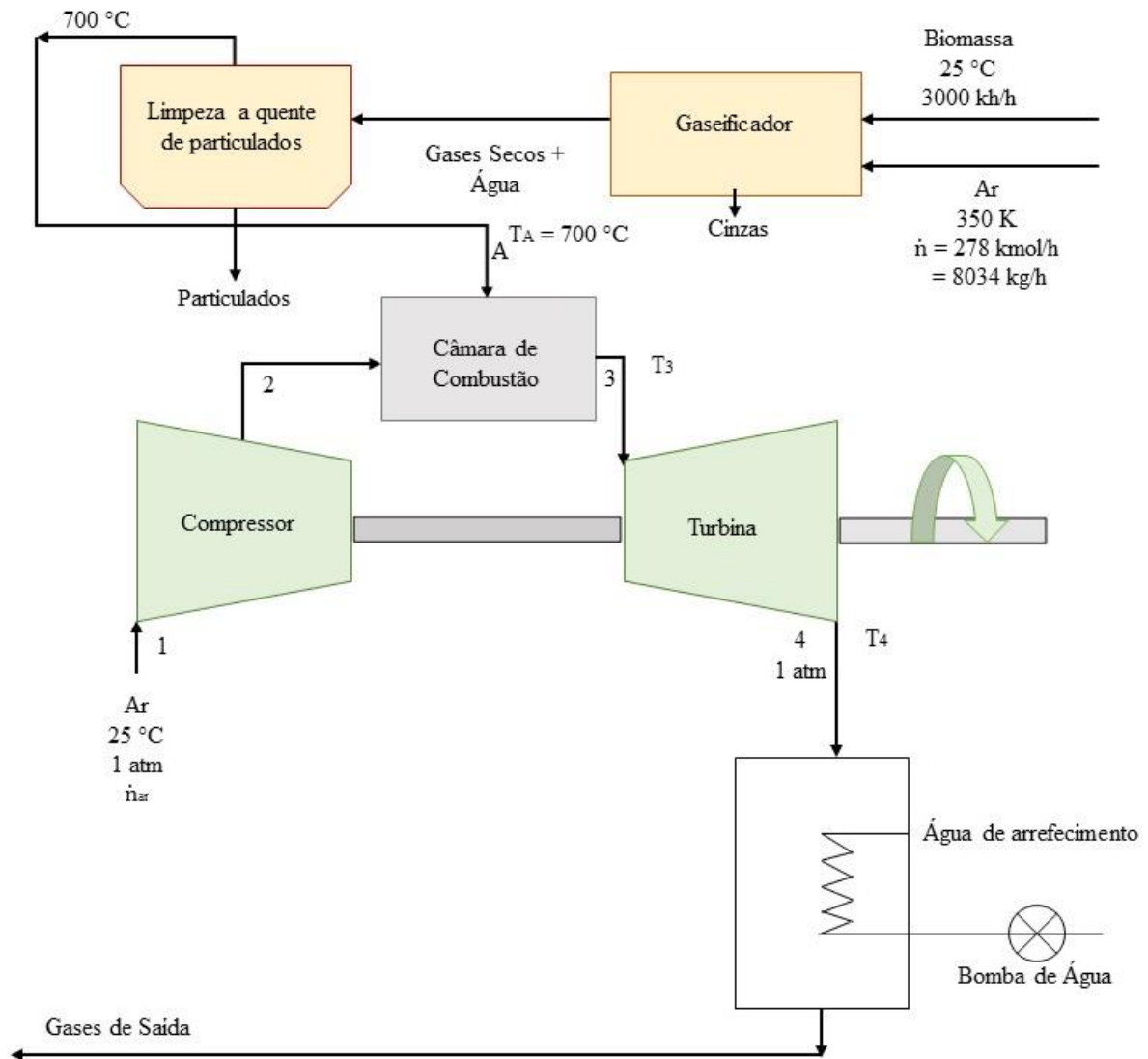


Figura B 1 – Esquema da instalação com destaque para os dados em falta a serem calculados.

Outros Dados (previamente calculados):

$$\dot{n}_{\text{gases secos}} = 404 \text{ kmol/h}$$

$$\dot{n}_{\text{água}} = 25,4 \text{ kmol/h}$$

Caudais molares dos vários componentes no gás seco de saída:

$$\text{H}_2 = 60,60 \text{ kmol/h}$$

$$\text{O}_2 = 0,16 \text{ kmol/h}$$

$$\text{N}_2 = 230,8 \text{ kmol/h}$$

$$\text{CH}_4 = 3,43 \text{ kmol/h}$$

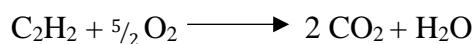
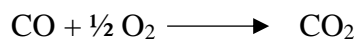
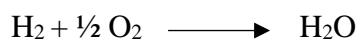
$$\text{CO} = 58,18 \text{ kmol/h}$$

$$\text{CO}_2 = 48,92 \text{ kmol/h}$$

$$\text{C}_2\text{H}_2 = 1,21 \text{ kmol/h}$$

$$\text{C}_2\text{H}_6 = 0,40 \text{ kmol/h}$$

Reações de Combustão:



B.1 – Determinação do Caudal de Ar a entrar no compressor

Considerar 30% de excesso de ar em relação ao estequiométrico.

a) Quantidade de Ar Estequiométrico

Tendo em consideração a composição do gás seco e considerando reação de combustão completa vem:

$$\text{moles O}_2 \text{ estequiométrico} = 60,60 \times \frac{1}{2} + 3,43 \times 2 + \frac{58,2}{2} + 1,21 \times \frac{5}{2} + 0,4 \times \frac{3}{2}$$

$$\Leftrightarrow \text{moles O}_2 \text{ estequiométrico} = 69,9 \text{ kmol/h}$$

b) Considerando-se 30% de excesso de ar

$$\dot{n}_{\text{ar}} = \frac{69,9 \times 1,3}{0,21} = 432,7 \text{ kmol/h}$$

B.2 – Composição da Corrente à saída da câmara de combustão

Pelo balanço de massa feito ao reator, obtiveram-se os seguintes valores presentes na tabela B 1.

Tabela B 1 – Balanço de massa ao reator.

Componente	ΔH_R (Entrada) [kmol/h]	Consumido/Gerado (ΔH_{c298}) [kmol/h]	ΔH_P (Saída) [kmol/h]
H₂	60,60	-60,60	0
O₂	0,16 + 92 = 92,16	-69,9	22,26
N₂	230,8 + 92 x (79/21) =576,9	-----	576,9
CH₄	3,43	- 3,43	0
CO	58,18	- 58,18	0
CO₂	48,92	3,43 + 58,18 + 2 x 1,21 + 2 x 0,4 = 64,83	113,75
C₂H₂	1,21	- 1,21	0
C₂H₆	0,4	- 0,4	0
H₂O	25,4	60,60 + 2 x 3,43 + 1,21 + 3 x 0,4 = 69,87	95,27

B.3 – Balanço de Energia à câmara de combustão

Dados:

$$T_{\text{ar entrada}} = 350 \text{ K}$$

$$T_{\text{corrente A}} = 700 \text{ K} \quad \Rightarrow \quad H_A = 9,43 \times 10^6 \text{ kJ/h} = 2620 \text{ KW}$$

$$H_{\text{ar } 1} = \dot{n} \times C_p \times (350 - 298)$$

$$\Leftrightarrow H_{\text{ar } 1} = 432,7 \times 7,113 (350 - 298) \times 4,18$$

$$\Leftrightarrow H_{\text{ar } 1} = 6,69 \times 10^5 \text{ kJ/h}$$

$$\Sigma \Delta H_R = 9,43 \times 10^6 + 6,69 \times 10^5 = 1,0 \times 10^7 \text{ kJ/h} = 2805 \text{ kW}$$

$$\Delta H_{\circ 298} = \Sigma \Delta H_R - \Sigma \Delta H_P$$

$$\Leftrightarrow \Delta H_{\circ 298} = [(60,60 \times (-10,78) + 58,2 \times (-12,63) + 3,43 \times (-35,88)] - [(1,21 \times (-59,45) + 0,4 \times (-64,34)] \times 22,4$$

$$\Leftrightarrow \Delta H_{\circ 298} = -1413,7 \times 22,4 = -31666,9 \text{ MJ/h} = -8796 \text{ kW}$$

$$\Sigma \Delta H_P = (22,26 \times \overline{Cp}_{O_2} + 576,9 \times \overline{Cp}_{N_2} + 113,75 \times \overline{Cp}_{CO_2} + 95,27 \times \overline{Cp}_{H_2O}) \times 4,18 \times (T_3 - 25)$$

- Se $T_3 \cong 1200 \text{ }^\circ\text{C}$

Tabela B 2 - Calor específico, \overline{Cp} (cal/mol.k) assumindo $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura. Adaptado [56].

O ₂	N ₂	CO ₂	C ₂ O
7.941	7,507	11,92	9,246

$$\Sigma \Delta H_P = (22,26 \times 7,941 + 576,9 \times 7,507 + 113,75 \times 11,92 + 95,27 \times 9,246) \times 4,18 \times (T_3 - 25)$$

$$\Leftrightarrow \Sigma \Delta H_P = 28191,3 \times (T_3 - 25) \text{ kJ/h} = 7,83 \times (T_3 - 25) \text{ kW}$$

- Considerou-se câmara adiabática e determinou-se T_3

$$0 = \Sigma \Delta H_P + \Delta H_{\circ 298} - \Sigma \Delta H_R$$

$$\Leftrightarrow 0 = 7,83 \times (T_3 - 25) + (-8796) - 2805$$

$$\Leftrightarrow T_3 = 1506 \text{ }^\circ\text{C}$$

Admitindo **15 % de perdas** vem:

$$0,15 \times (1506 - 25) \times 7,83 = 1739 \text{ Kw}$$

$$-1739 = 7,82 (T_3 - 25) - 8795 - 2843$$

$\Leftrightarrow T_3 = 1290,8 \text{ }^\circ\text{C} \Rightarrow$ Para efeito de cálculo considerou-se que os gases resultantes da combustão, cuja composição está na tabela 3,6, entram na turbina a uma temperatura de $1200 \text{ }^\circ\text{C}$

B.4 – Balanço à máquina térmica

Para se determinar T_4 , recorreu-se ao rendimento da turbina então,

$$\eta_{\text{turbina}} = \frac{\omega_{\text{real}}}{\omega_{\text{ideal}}} = \frac{\dot{m}_3 \times \bar{C}_p (T_4 - 1200)}{\dot{m}_3 \times \bar{C}_p (T_{4i} - 1200)} \times 100$$

Turbina ideal:

$$\Delta S = 0 \Leftrightarrow s_{4i} - s_3 = 0$$

$$\bar{C}_p \ln \frac{T_{4i}}{T_3} - R \ln \frac{P_4}{P_3} = 0$$

$$\bar{C}_p = \sum y_i C_{p_i}$$

$$\Leftrightarrow \bar{C}_p = 8,339 \text{ [cal/mol.K]} \times 4,18 = 34,86 \text{ [kJ/kmol.K]}$$

Tabela B 3 – Dados de m_i , y_i e C_{p_i} para determinação do \bar{C}_p . Adaptado.

	m_i [kmol/h]	y_i	C_{p_i} [cal.mol.K]
O ₂	22,26	0,027	7,941
N ₂	576,9	0,713	7,507
CO ₂	113,75	0,141	11,92
H ₂ O	95,27	0,118	9,246
Total	808,52	-	-

$$34,86 \ln \frac{T_{4i}}{1200+273} - 8,314 \ln \frac{1}{3} = 0$$

$$\Leftrightarrow T_{4i} = 1133 \text{ K} = 860 \text{ }^\circ\text{C}$$

$T_{4r} > T_{4i}$

Assumiu-se $T_{4r} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$:

$$\eta_{\text{turbina}} = \frac{900-1200}{860-1200} \times 100 = 88 \%$$

$$\text{Se } T_4 = 900 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\omega_{\text{real}} = 7,83 \times (900 - 1200)$$

$$\Leftrightarrow \omega_{\text{real}} = - 2349 \text{ kW}$$

$$\omega_{\text{útil}} = \omega_{\text{T}} + \omega_{\text{comp}}$$

$$\begin{aligned} \text{sendo } \omega_{\text{comp}} &= 432,7 \times 7,113 \times (350 - 298) \times 4,18 = 6,69 \times 10^5 \text{ kJ/h} \\ &= 186 \text{ kW} \end{aligned}$$

$$\omega_{\text{útil}} = - 2349 + 186 = - 2163 \text{ kW}$$

$$\eta_{\text{máquina}} = \frac{|\omega_{\text{útil}}|}{\text{HA}} \times 100$$

$$\eta_{\text{máquina}} = \frac{|-2163|}{2620} \times 100 = 82,6\%$$