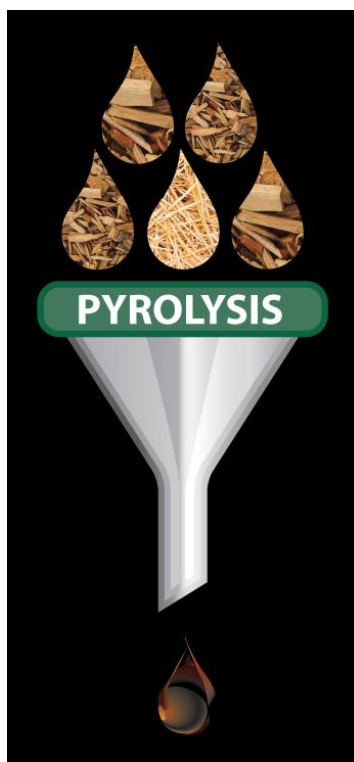


INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAMO OPTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA NA INDÚSTRIA QUÍMICA

SIMULAÇÃO DE UM PROCESSO DE PIRÓLISE RÁPIDA DE BIOMASSA



Carlos Manuel Rodrigues Carneiro Reis

Novembro de 2014

Orientação: Doutor Luís Manuel Silva

Agradecimentos

Quando me foi proposto este trabalho, à partida já complexo e exigente, o desafio estava lançado e a motivação presente. Claro que, com tão pouca informação prática disponível sobre este tipo de simulação, uma ligeira frustração foi-se instalando. Tal sentimento só foi possível superar com o apoio determinante do meu orientador.

Queria pois, agradecer, ao Doutor Luís Manuel Silva, o apoio inequívoco demonstrado em todos os momentos. Tal atitude só é possível ser manifestada quando se é detentor de um carácter pessoal elevado. A acrescentar a esta característica pessoal e, não menos importante, queria realçar a sua grande competência profissional, alicerçada nas suas evidentes capacidades intelectuais e científicas.

Gostaria de terminar dizendo que se o tempo andasse para trás e me fosse proposto novamente este trabalho, o Doutor Luís Manuel Silva seria o orientador escolhido.

Esta página foi deixada em branco intencionalmente.

Resumo

Este documento tem como objectivo contribuir para o desenvolvimento de novas soluções energéticas a partir de recursos naturais renováveis. Uma das fontes de energia renovável que está à nossa volta e à nossa inteira disposição é a biomassa. Esta pode ser convertida em novas formas de energia, ou bioenergia, mais valiosa, através de processos termoquímicos como a pirólise. Neste processo obtém-se um líquido pirolítico de maior densidade energética, que, relativamente à biomassa que lhe deu origem, tem um maior valor de armazenamento e de transporte. Este biocombustível pode ser utilizado como combustível directo, na produção de energia ou como matéria-prima para a produção de valiosos produtos químicos. Para se conseguir obter um rendimento elevado neste biocombustível, ou bio-óleo, é absolutamente necessário que seja utilizado um processo de pirólise rápida.

Com vista a acelerar o processo de desenvolvimento na investigação sobre a pirólise rápida, torna-se importante a utilização de aplicações informáticas que apresentam competências de importância e credibilidade assinaláveis e, que permitem, estimar as condições óptimas de funcionamento dos processos a partir de uma validação prévia dos modelos. Para esse efeito, foi escolhido o simulador de processos químicos *Aspen Plus*, onde será implementado um modelo reaccional com vista a simular uma pirólise rápida em reactor de leito fluidizado.

O modelo reaccional que foi adoptado neste trabalho baseou-se na simulação da pirólise como o conjunto de duas etapas: decomposição da biomassa e reacções primárias. Como não existem cinéticas disponíveis para a decomposição da biomassa, em virtude, desta, ser considerada um sólido não convencional, logo, sem fórmula química definida, a operação decorreu num bloco RYIELD onde foi possível estabelecer o rendimento dos seus componentes de referência: celulose – 40,8%, hemicelulose – 27,2%, lenhina C – 0,6%, lenhina H – 28,8% e lenhina O – 2,6%. O calor necessário para a realização desta etapa do processo foi de 2278 kJ/kg.

Relativamente às reacções primárias, verifica-se que os trabalhos de simulação encontrados na literatura disponibilizam apenas informação de âmbito generalista e uma, quase inexistente, caracterização do processo e seus componentes. Nestes, o reactor de pirólise é tratado como uma caixa negra, baseado em informação empírica sobre a caracterização da biomassa, bem como, sobre os constituintes do bio-óleo e sua composição. Para este trabalho, optou-se por uma abordagem diferenciada e com base em modelos cinéticos de significativa complexidade, recorrendo, para isso, a um modelo de reactor RCSTR onde os perfis de temperatura e composição são considerados uniformes.

Esta abordagem permite a inclusão das cinéticas das 25 reacções envolvidas, nos balanços de massa e energia, garantindo assim, uma simulação verdadeiramente preditiva desta etapa do processo, com a obtenção final da composição e rendimento dos produtos da pirólise. Neste bloco, não parece ser possível conduzir os balanços governados pelas cinéticas das reacções, quando estão envolvidos componentes estritamente na fase sólida. Torna-se pois, inevitável, em trabalhos futuros, a tentativa de resolução deste problema, sob pena, de não ser possível avançar para a terceira etapa onde decorrem as reacções secundárias.

Palavras-chave: Pirólise; Biomassa; Biocombustível; Bio-óleo; Bioenergia; Termoquímica; Líquido pirolítico; *Aspen Plus*

Abstract

This document aims to contribute to the development of new energy solutions from renewable natural resources. One of the sources of renewable energy, which is around us and at our disposal, is biomass. This can be converted into new forms of energy more valuable, or bioenergy, by thermochemical processes, such as pyrolysis. In this process is obtained a pyrolytic liquid with higher energy density, which, in relation to biomass, that gave it birth, has a greater value for storage and transportation. This biofuel can be used as direct fuel, in energy production or as raw material for the production of valuable chemicals. To achieve a high yield in this biofuel, or bio-oil, it is absolutely necessary that a process of fast pyrolysis is used.

In order to accelerate the process of development in research on fast pyrolysis, it is important to use computer applications, which exhibit capabilities of remarkable importance and credibility and allow us to estimate the optimal operating conditions of processes from validation prior models. For this purpose, it was chosen the simulator Aspen Plus chemical process, where a reaction model will be implemented in order to simulate a fast pyrolysis in fluidized bed reactor.

The reaction model adopted in this study was based on simulation of pyrolysis as a set of two steps: decomposition of biomass and primary reactions. As there are no kinetics available for the decomposition of biomass, because of this is considered a nonconventional solid without defined chemical formula, the operation took place in a RYIELD block where it was possible to establish the yield of its reference components: cellulose – 40.8%, hemicellulose – 27.2%, lignin C - 0.6%, lignin H - 28.8% and lignin O - 2.6%. The heat duty to carry out this process step was 2278 kJ/kg.

For the primary reactions, it appears that the simulation studies found in literature provide only general information and almost nonexistent characterization of the process and its components. In these, the pyrolysis reactor is treated as a black box, based on empirical data of the characterization of biomass, bio-oil constituents and its composition. For this study, a different approach was chosen based on kinetic models of significant complexity, using for this a reactor model RCSTR where the temperature and composition profiles are considered uniform. This approach allows including in the mass and energy balances the kinetics of the 25 reactions involved, thus ensuring a truly predictive simulation of this process step, obtaining the composition and yield of pyrolysis products. In this block does not seem to be possible to conduct the balances ruled by chemical kinetics, when are involved components in the solid phase only. It is therefore inevitable, in future studies, the attempt to

solve this problem. Otherwise, it is not possible to advance to the third stage, where the secondary reactions occur.

Keywords: Pyrolysis; Biomass; Biofuel; Bio-oil; Bioenergy; Thermochemical; Pyrolytic liquid; Aspen Plus

Conteúdo

Agradecimentos	iii
Resumo.....	v
Abstract.....	vii
Índice de figuras.....	xi
Índice de tabelas	xii
Índice de equações	xiii
Nomenclatura.....	xiv
1 Introdução	1
1.1 Biomassa	1
1.2 Estrutura da biomassa	2
1.3 Energia da biomassa.....	2
1.4 Conversão termoquímica da biomassa	3
1.5 Formas de expressar a composição da biomassa.....	4
2 Estado da arte.....	5
2.1 Bio-óleo.....	5
2.2 Valor comercial de um bio-óleo	6
2.3 Pirólise	6
2.4 Produtos da Pirólise	7
2.4.1 Secagem da biomassa.....	8
2.4.2 Efeito das cinzas	8
2.4.3 Moagem da biomassa	9
2.4.4 Tipo de reactor.....	10
2.4.5 Pressão no reactor.....	12
2.4.6 Temperatura final	14
2.4.7 Tipo de pirólise.....	15
2.4.8 Remoção do carvão sólido.....	16
2.4.9 Arrefecimento dos vapores	16
2.5 Simulação em Aspen Plus.....	16
3 Descrição e discussão do processo	17
3.1 Decomposição da biomassa nos seus componentes de referência.....	17
3.1.1 Calor de formação.....	21
3.1.2 Capacidade calorífica molar e volume molar	22
3.2 Pirólise dos componentes (reações primárias)	23
4 Conclusões e sugestões para trabalho futuro.....	29

Referências	31
Anexo A – Descrição da corrida em <i>Aspen Plus</i>	35
Anexo B – Cálculo do rendimento dos componentes	41

Índice de figuras

Figura 1.1 – A biomassa cresce através da fotossíntese absorvendo energia solar, dióxido de carbono e água. (Fonte: adaptado de (Basu, 2010a))	1
Figura 1.2 – Principais componentes da biomassa vegetal. (Fonte: adaptado de (Basu, 2010a))	2
Figura 1.3 – Processo biológico <i>versus</i> processo térmico. (Fonte: adaptado de (Basu, 2010c))	3
Figura 1.4 – Produtos da conversão termoquímica da biomassa. (Fonte: adaptado de (A. V. Bridgwater, 2012))	4
Figura 1.5 - Bases de análise da composição da biomassa. (Fonte: adaptado de (Basu, 2010a))	4
Figura 2.1 – Bio-óleo ou óleo pirolítico. (Fonte: (Brown & Holmgren, 2006))	5
Figura 2.2 – Processo de pirólise rápida. (Fonte: adaptado de (Meier et al., 2013))	7
Figura 2.3 – Relação entre o rendimento dos produtos da pirólise e o teor de cinzas na biomassa. (Fonte: adaptado de (Venderbosch & Prins, 2011))	9
Figura 2.4 – Pirólise numa partícula de biomassa. (Fonte: adaptado de (Basu, 2010e))	9
Figura 2.5 – Reactores de pirólise: (a) borbulhante, (b) circulante, (c) ultra-rápido, (d) ablativo, (e) cone rotativo, (f) vácuo e (g) auger. (Fonte: (Basu, 2010e))	10
Figura 2.6 – Influência da pressão na composição e conteúdo total do líquido pirolítico. (Fonte: adaptado de (Mayerhofer et al., 2012))	13
Figura 2.7 – Influência da pressão na composição do líquido pirolítico. (Fonte: adaptado de (Wolfesberger et al., 2009))	13
Figura 2.8 – Influência da pressão na composição do líquido pirolítico. (Fonte: adaptado de (Knight, 2000))	14
Figura 2.9 – Variação com a temperatura do líquido pirolítico primário, secundário e terciário para um tempo de residência de 0,3s. (Fonte: adaptado de (Basu, 2010f))	15
Figura 3.1 – Modelo reaccional de uma pirólise rápida em <i>Aspen Plus</i>	17
Figura 3.2 – Biomassa representada em função dos seus componentes.	20
Figura 3.3 – Mecanismo da pirólise da celulose	23

Índice de tabelas

Tabela 2.1 – Composição de um bio-óleo. (Fonte: adaptado de (Basu, 2010d))	5
Tabela 2.2 – Rendimentos típicos em peso de produto (base madeira seca) obtidos por diferentes modos de pirólise da madeira. (Fonte: adaptado de (A. V. Bridgwater, 2012))	7
Tabela 2.3 – Características de gasificadores de leito fixo. (Fonte: adaptado de (Basu, 2010b))	11
Tabela 2.4 – Reactores - Resumo e estado actual. (Fonte: adaptado de (International Energy Agency, n.d.))	12
Tabela 2.5 – Características de vários processos de pirólise. (Fonte: adaptado de (Basu, 2010e))	15
Tabela 3.1 – Componentes de referência da biomassa.....	18
Tabela 3.2 – Propriedades, modelos e atributos, para os sólidos não convencionais.....	18
Tabela 3.3 – Análise aproximada.	19
Tabela 3.4 – Análise elementar.	19
Tabela 3.5 – Rendimento dos componentes de referência da biomassa.....	20
Tabela 3.6 – Calor de formação dos componentes.	21
Tabela 3.7 – Coeficientes dos polinómios. (Fonte: adaptado de (Wooley & Putsche, 1996))	22
Tabela 3.8 – Alguns componentes intervenientes nas reacções primárias.	23
Tabela 3.9 – Cinética das reacções da celulose. (Fonte: adaptado de (Gauthier et al., 2013))	24
Tabela 3.10 – Cinética das reacções da hemicelulose. (Fonte: adaptado de (Gauthier et al., 2013))	25
Tabela 3.11 – Cinética das reacções das lenhinas. (Fonte: adaptado de (Gauthier et al., 2013))	25
Tabela 3.12 – Cinética das reacções dos pseudo-componentes. (Fonte: adaptado de (Gauthier et al., 2013))	26
Tabela B.1 – Cálculo do rendimento dos componentes.....	41

Índice de equações

Equação 2.1 – Reacção genérica da pirólise. (Fonte: adaptado de (Basu, 2010e)).....	6
Equação 3.1 – Reacção de combustão da celulose.	21
Equação 3.2 – Reacção de combustão da hemicelulose.....	21
Equação 3.3 – Reacção de combustão da lenhina-C.	21
Equação 3.4 – Reacção de combustão da lenhina-H.	21
Equação 3.5 – Reacção de combustão da lenhina-O.	21
Equação 3.6 – Polinómio CPSP01. (Fonte: adaptado de (Wooley & Putsche, 1996))	22
Equação 3.7 – Polinómio VSPOLY. (Fonte: adaptado de (Wooley & Putsche, 1996)).....	22

Nomenclatura

Abreviaturas, siglas e acrónimos

C	Carbono
H	Hidrogénio
O	Oxigénio
N	Azoto
S	Enxofre
A	Cinzas
Mi	Humidade interna
Ms	Humidade superficial
FC	Carbono fixo
VM	Matéria volátil
M	Humidade total
% (m/m)	Percentagem mássica
T	Temperatura
R	Constante dos gases perfeitos
PCS	Poder calorífico superior
PCI	Poder calorífico inferior
ΔH_f^0	Calor de formação padrão
(s)	Sólido
(l)	Líquido
(g)	Gás
RYIELD	Reactor baseado nos rendimentos de massa
RCSTR	Reactor baseado nas cinéticas das reacções
BMDECOMP	Reactor RYIELD
PIRPRIMA	Reactor RCSTR
ULTANAL	Análise elementar
PROXANAL	Análise aproximada
SULFANAL	Análise às formas de enxofre
PAH	Hidrocarbonetos poliaromáticos
GHG	<i>GreenHouse Gas</i>
CEL	Celulose
CELA	Celulose activa

HCEL	Hemicelulose
HCEL1	Hemicelulose 1
HCEL2	Hemicelulose 2
LEN	Lenhina
LENC	Lenhina-C
LENH	Lenhina-H
LENO	Lenhina-O
LENCC	Lenhina-CC
LENOH	Lenhina-OH
XIL	Xilano
CRV	Carvão
FEN	Fenol
HAA	2-hidroxiacetaldeído
LVG	Levogluosano
HMFU	5-hidroximetil-2-furaldeído
GLI	Glioxal
ACUM	Álcool cumarílico
FE2MACR	3-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)acrilaldeído

Esta página foi deixada em branco intencionalmente.

1 Introdução

1.1 Biomassa

A definição de *biomassa* tem sofrido um amplo debate de tal forma generalizado que existem inúmeras formas de o enunciar. No entanto, para este documento adoptou-se a definição a seguir apresentada (UNFCCC, 2005):

Biomassa significa matéria orgânica não fossilizada e biodegradável proveniente de plantas, animais e microrganismos. Isto também deve incluir produtos, subprodutos, resíduos e resíduos da agricultura, da silvicultura e das indústrias relacionadas, bem como, as fracções não fossilizadas e biodegradáveis dos resíduos industriais e municipais. Biomassa inclui ainda os gases e líquidos recuperados a partir da decomposição de matéria orgânica não fossilizada e biodegradável.

Sendo a biomassa uma fonte de energia renovável e sustentável, está constantemente a ser formada através da fotossíntese. Quando os organismos vivos morrem, os microrganismos decompõem a matéria nos seus constituintes, entre os quais, o dióxido de carbono. Como este dióxido de carbono foi absorvido pelo organismo vivo num passado recente, considera-se que a sua libertação para a atmosfera não vai aumentar a quantidade total no planeta. Por este motivo é considerado um gás de efeito de estufa neutro (*GreenHouse Gas neutral* ou *GHG neutral*).

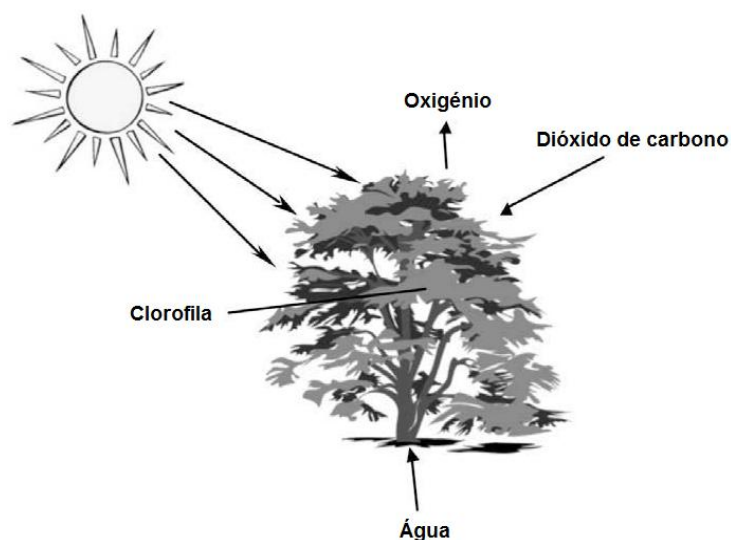


Figura 1.1 – A biomassa cresce através da fotossíntese absorvendo energia solar, dióxido de carbono e água.
(Fonte: adaptado de (Basu, 2010a))

As fontes mais comuns de biomassa são, entre outras:

- *Agricultura*: grãos de alimentos, bagaço (de cana esmagada), talos de milho, palha, cascas de sementes, cascas de nozes, e estrume de gado, aves e suínos.
- *Floresta*: árvores, resíduos de madeira, madeira ou casca.
- *Municipal*: lodo de esgoto, restos de alimentos, resíduos de papel.
- *Energia*: choupos, salgueiros, gramíneas, alfafa, milho, soja.
- *Biológica*: resíduos animais, espécies aquáticas, resíduos biológicos.

1.2 Estrutura da biomassa

A biomassa é uma mistura complexa de materiais orgânicos, tais como, hidratos de carbono, gorduras e proteínas, juntamente com pequenas quantidades de minerais, como o sódio, fósforo, cálcio e ferro. Os principais componentes da biomassa vegetal são extractivos, fibras ou componentes da parede celular, e cinzas. A composição das paredes celulares e outros componentes de uma biomassa é essencialmente formada por três polímeros naturais principais: celulose, hemicelulose e lenhina (Basu, 2010a).

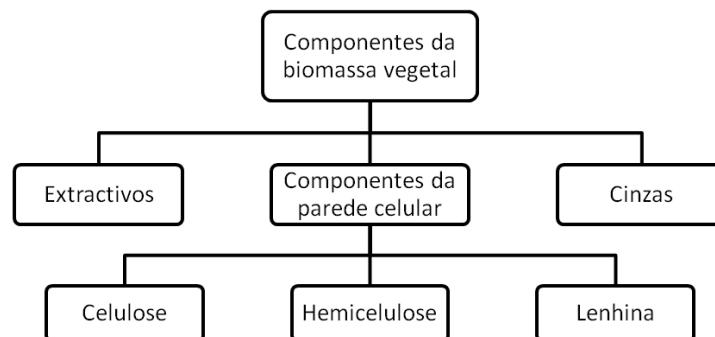


Figura 1.2 – Principais componentes da biomassa vegetal. (Fonte: adaptado de (Basu, 2010a))

1.3 Energia da biomassa

A procura de energia e seus recursos está a aumentar continuamente, devido ao rápido aumento natural da população e da urbanização. As fontes actuais de energia não são suficientes para satisfazer as crescentes necessidades. A procura de energia é satisfeita a partir dos recursos de energia convencionais, como o carvão, petróleo e gás natural. Estas fontes estão na iminência de ficar extintas ainda durante o século XXI. O

processo de obter energia a partir destas fontes provoca poluição resultando em problemas como o aquecimento global, chuva ácida, etc. Deste modo, torna-se inevitável e urgente uma mudança para fontes de energia alternativas, tais como, o sol, vento, água, biomassa, etc. A biomassa tem sido usada desde os tempos antigos como um combustível para cozinhar, para aquecimento das casas, etc. Como está disponível em abundância e é barata a sua melhor utilização é convertê-la em produtos ricos em energia através de processos adequados (Goyal, Seal, & Saxena, 2008).

A biomassa e os seus resíduos podem ser convertidos em formas de energia mais valiosas através de uma série de processos que incluem processos térmicos, biológicos e mecânicos ou físicos. Enquanto o processo biológico é geralmente muito selectivo e produz um pequeno número de produtos discretos de alto rendimento usando catalisadores biológicos, o processo térmico produz frequentemente múltiplos e complexos produtos, em tempos de reacção muito curtos, com catalisadores inorgânicos utilizados para melhorar a qualidade do produto ao actuarem selectivamente (A. V. Bridgwater, 2012).

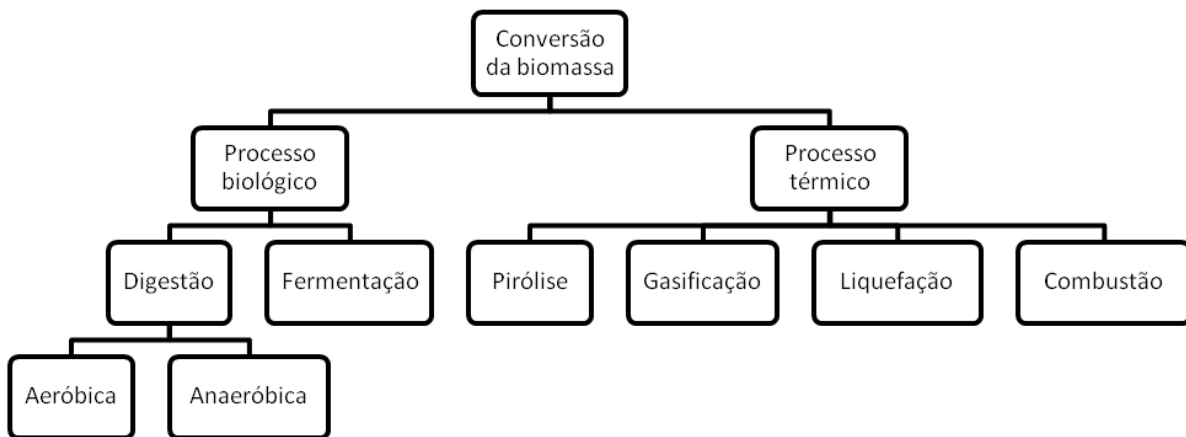


Figura 1.3 – Processo biológico *versus* processo térmico. (Fonte: adaptado de (Basu, 2010c))

1.4 Conversão termoquímica da biomassa

Os três principais processos térmicos disponíveis para a conversão de biomassa numa forma mais útil de energia são a combustão, a gasificação e a pirólise. A combustão é uma tecnologia bem implementada comercialmente e com aplicações na maioria dos países industrializados, estando o seu desenvolvimento concentrado na resolução dos problemas ambientais. A gasificação tem sido praticada há muitos anos e, embora existam muitos exemplos de demonstração e actividades pré-comerciais, ainda há, surpreendentemente, muito poucas unidades operacionais de sucesso.

A pirólise tem vindo a ser aplicada desde há milhares de anos para a produção de carvão vegetal, mas foi apenas nos últimos 30 anos que a sua versão rápida se tornou de grande interesse, visto que apresenta altos rendimentos na produção de combustíveis líquidos. Estes podem ser usados directamente numa grande variedade de aplicações, ou como, uma etapa de pré-tratamento intermédio para converter biomassa sólida em energia líquida transportável, de conteúdo superior, para posterior processamento para calor, energia, biocombustíveis e produtos químicos. Esta tecnologia é amplamente desejada, pois oferece uma contribuição considerável no curto prazo em termos de versatilidade, maior eficiência e aceitação ambiental. (A. V. Bridgwater, 2012).

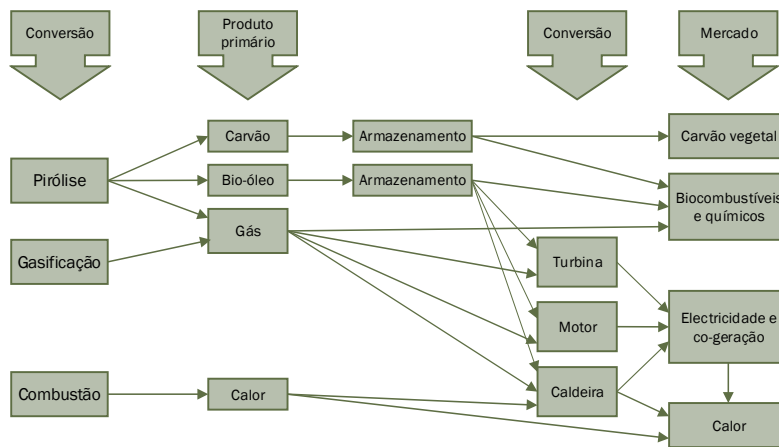


Figura 1.4 – Produtos da conversão termoquímica da biomassa. (Fonte: adaptado de (A. V. Bridgwater, 2012))

1.5 Formas de expressar a composição da biomassa

A composição da biomassa é geralmente expressa em bases diferentes e em conformidade com a situação em causa. As bases de análise mais utilizadas são: como recebido ou base total, ar seco, 100% seco e isento de humidade/cinzas.

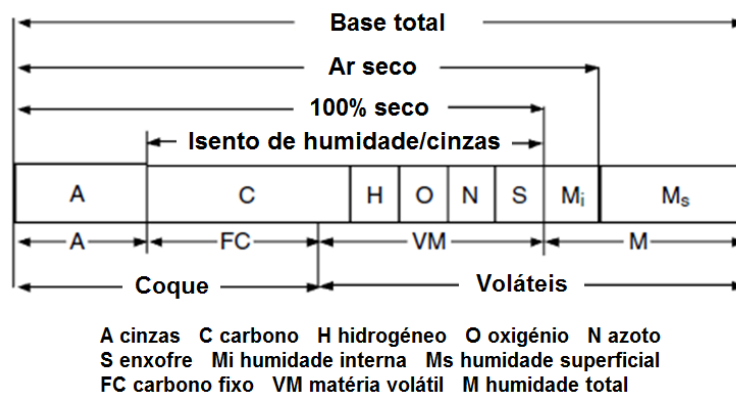


Figura 1.5 - Bases de análise da composição da biomassa. (Fonte: adaptado de (Basu, 2010a))

2 Estado da arte

2.1 Bio-óleo

Um bio-óleo é qualquer combustível líquido derivado de um organismo vivo, recentemente, tais como as plantas e os seus resíduos ou extractos de origem animal.

O bio-óleo é a fracção líquida dos produtos de pirólise da biomassa. Por exemplo, um reactor de pirólise rápida produz, tipicamente, 75% de bio-óleo (líquido), 12% de carvão (sólido) e 13% de gás (gasoso) (Basu, 2010d). Também é conhecido como óleo pirolítico.

A composição do bio-óleo depende do que a biomassa é constituída, bem como, do processo utilizado.

Tabela 2.1 – Composição de um bio-óleo. (Fonte: adaptado de (Basu, 2010d))

Grupo principal	Compostos	Massa (%)
Água		20-30
Fragmentos de lenhina	Lenhina pirolítica insolúvel	15-30
Aldeídos	Formaldeído, acetaldeído, hidroxiacetaldeído, glioxal, metilglioxal	10-20
Ácidos carboxílicos	Fórmico, acético, propiónico, butírico, pentanóico, hexanóico, glicólico	10-15
Hidratos de carbono	Celobiose, α -D-levoglucosano, oligossacarídeos, 1,6-anidroglucofuranose	5-10
Fenóis	Fenol, cresóis, guaiacóis, siringóis	2-5
Furfurais		1-4
Álcoois	Metanol, etanol	2-5
Cetonas	Acetol (1-hidroxi-2-propanona), ciclopentanona	1-5

O bio-óleo é um líquido orgânico altamente oxigenado, fluido, castanho-escuro (quase preto), que contém uma grande quantidade de água (~25%), a qual, é resultado da humidade inicial da biomassa e também do produto da reacção.



Figura 2.1 – Bio-óleo ou óleo pirolítico. (Fonte: (Brown & Holmgren, 2006))

2.2 Valor comercial de um bio-óleo

O interesse na produção de bio-óleos a partir da biomassa tem crescido rapidamente nos últimos anos, devido aos seguintes desenvolvimentos (Venderbosch & Prins, 2011):

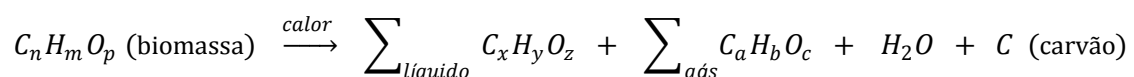
- Dissociação da produção de combustíveis líquidos (escala, tempo e local) em relação à sua utilização;
- Separação de minerais no local de produção de combustível líquido (a ser reciclado para o solo como um nutriente);
- Produção de um combustível renovável para caldeiras, motores, turbinas, centrais eléctricas, e gasificadores;
- Conversão secundária para combustíveis para motores, aditivos ou produtos químicos especiais (refinaria de biomassa);
- Separação primária das fracções dos derivados de hidratos de carbono e derivados da lenhina presentes na biomassa (refinaria de biomassa).

O bio-óleo tem várias vantagens, em comparação com a biomassa original:

- Menores custos de transporte;
- Menores requisitos de armazenamento;
- Maior facilidade de circulação entre reactores.

2.3 Pirólise

A pirólise é a decomposição termoquímica da biomassa numa série de produtos úteis e na ausência total de agentes oxidantes. Durante a pirólise, as grandes moléculas de hidrocarbonetos complexos da biomassa são decompostas em moléculas relativamente pequenas e simples de líquidos, sólidos e gases. A pirólise da biomassa é tipicamente levada a cabo num intervalo de temperaturas relativamente baixas entre 300 a 650°C.



Equação 2.1 – Reacção genérica da pirólise. (Fonte: adaptado de (Basu, 2010e))

No centro de um processo de pirólise está o reactor embora represente apenas cerca de 10-15% do capital total (Meier et al., 2013). O resto do processo compreende as fases de secagem, moagem, separação de sólidos e arrefecimento dos gases condensáveis, que neste documento passarão a ser referidos como vapor. Na mesma linha de raciocínio os gases não condensáveis passarão a ser referidos como gases.

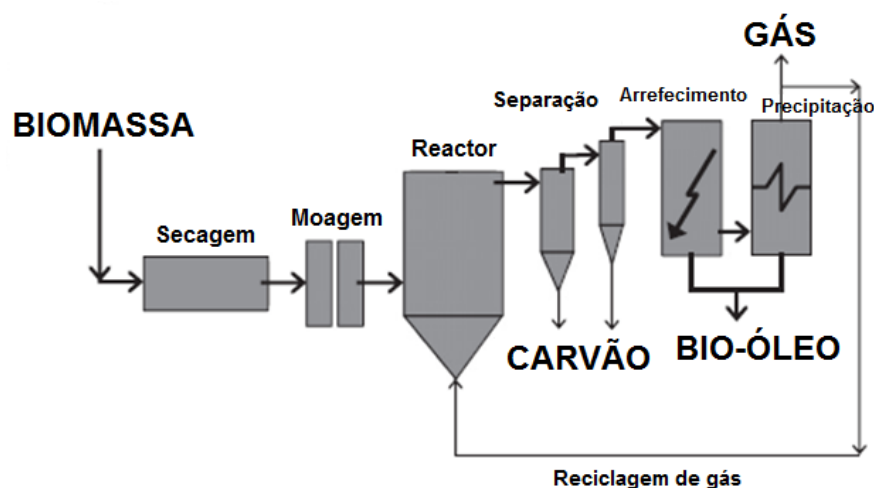


Figura 2.2 – Processo de pirólise rápida. (Fonte: adaptado de (Meier et al., 2013))

2.4 Produtos da Pirólise

Num processo termoquímico a distribuição dos produtos depende da composição da biomassa e das condições de operação. Como tal, tendo como objectivo a obtenção de um elevado rendimento, seja no produto líquido, sólido ou gás, as condições de operação obedecem a um controlo rigoroso e diferenciado. Os factores principais que condicionam a distribuição dos produtos são a temperatura final e o tempo de residência. Temperaturas finais moderadas com tempos de residência curtos favorecem a produção de líquidos. Temperaturas finais baixas e tempos de residência longos favorecem a produção de sólidos. Temperaturas finais altas com tempos de residência intermédios favorecem a produção de gases.

Tabela 2.2 – Rendimentos típicos em peso de produto (base madeira seca) obtidos por diferentes modos de pirólise da madeira. (Fonte: adaptado de (A. V. Bridgwater, 2012))

Modo	Condições	Líquido	Sólido	Gás
Rápido	~500 °C, tempo de residência curto do vapor quente ~1 s	75%	12% carvão	13%
Intermédio	~500 °C, tempo de residência do vapor quente ~10-30 s	50% em 2 fases	25% carvão	25%
Carbonização (lento)	~400 °C, tempo de residência longo do vapor quente horas → dias	30%	35% carvão	35%
Gasificação	~750-900 °C	5%	10% carvão	85%
Torrefacção (lento)	~290 °C, tempo de residência de sólidos ~10-60 min	0% a menos condensada, em seguida, até 5%	80% sólido	20%

Logo, para que seja obtido o máximo rendimento no produto líquido a pirólise rápida tem que ser realizada tendo em consideração os seguintes parâmetros:

- Secagem da biomassa
- Efeito das cinzas
- Moagem da biomassa
- Tipo de reactor
- Pressão no reactor
- Temperatura final
- Tipo de pirólise
- Remoção do carvão sólido
- Arrefecimento dos vapores

2.4.1 Secagem da biomassa

Como foi já mencionado anteriormente o bio-óleo é um produto que contém aproximadamente 25% de água, podendo atingir o valor máximo de 50% (Basu, 2010d) o que pode causar a separação espontânea das suas fases. Verifica-se também que a água num bio-óleo não pode ser removida por métodos convencionais como a destilação, uma vez que o seu aquecimento tende a favorecer a polimerização (Venderbosch & Prins, 2011). Nesse sentido, é desejável que a biomassa contenha à entrada do processo uma humidade máxima de 10%, com vista a minimizar o conteúdo de água no bio-óleo (Brown & Holmgren, 2006) (A. V. Bridgwater, 2012) e assim garantir a sua qualidade.

2.4.2 Efeito das cinzas

A cinza é o resíduo sólido inorgânico que resta após um combustível ser queimado completamente. Os seus constituintes principais são a sílica, alumínio, ferro e cálcio. Pequenas quantidades de magnésio, titânio, sódio e potássio também podem estar presentes (Basu, 2010a).

As cinzas contidas na biomassa têm um efeito importante no rendimento e na composição do líquido pirolítico. O sódio e o potássio terão um grande impacto, como também os sais de amónio que contêm fósforo e enxofre afectam drasticamente os rendimentos e promovem a formação de carvão sólido (Venderbosch & Prins, 2011). Um rendimento elevado de líquido pirolítico é obtido quando a biomassa é admitida ao processo com um teor baixo em cinzas (A. V. Bridgwater, 2012), isto é, abaixo de 2,5% (A. V.

Bridgwater, 2011). Os mecanismos fundamentais por detrás desses efeitos são ainda muito pouco conhecidos.

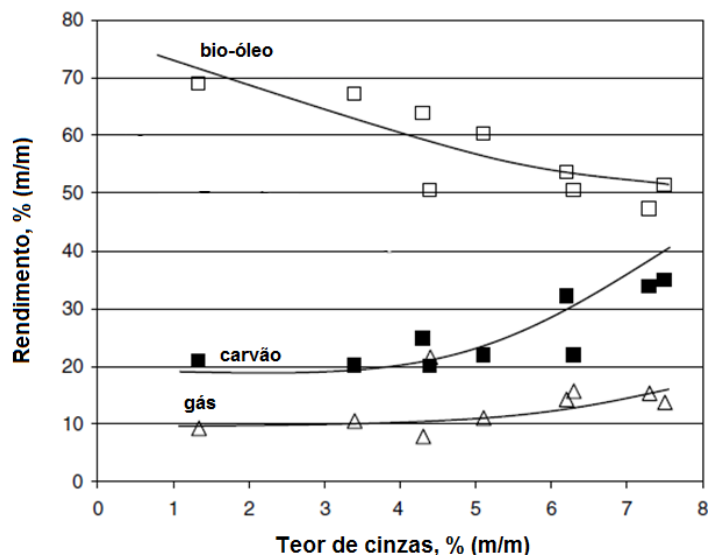


Figura 2.3 – Relação entre o rendimento dos produtos da pirólise e o teor de cinzas na biomassa. (Fonte: adaptado de (Venderbosch & Prins, 2011))

2.4.3 Moagem da biomassa

Durante a pirólise o calor é transferido para a superfície exterior da partícula de biomassa por radiação e convecção. Uma vez que a transferência de calor para o interior das partículas é feita principalmente por condução térmica, a baixa condutividade térmica da biomassa ($\sim 0,1 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$) é o impedimento principal para o aquecimento rápido do seu interior. Por este motivo, mesmo quando a taxa de aquecimento do exterior da partícula é tão rápida quanto $10000 \text{ }^\circ\text{C/s}$, numa partícula grossa, o interior pode ser aquecido a uma velocidade consideravelmente mais lenta (Basu, 2010e).

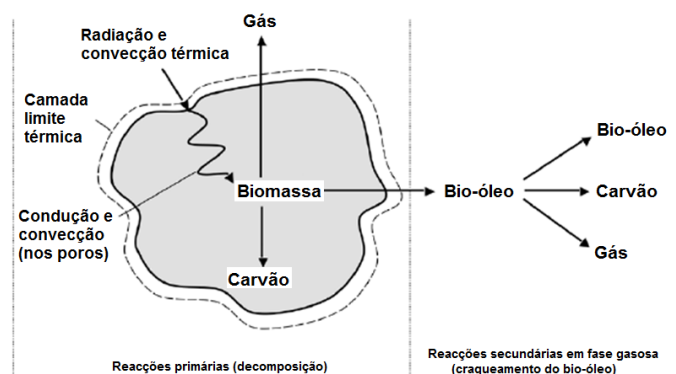


Figura 2.4 – Pirólise numa partícula de biomassa. (Fonte: adaptado de (Basu, 2010e))

O tamanho da biomassa exerce então influência sobre o produto da pirólise através do seu efeito sobre a taxa de aquecimento. Partículas de biomassa mais finas oferecem menos

resistência ao escape dos vapores, permitindo com relativa facilidade a saída para o ambiente antes de sofrer reacções secundárias (craqueamento). Isso resulta num rendimento mais elevado de líquido pirolítico. No sentido oposto, as partículas maiores oferecem maior resistência ao escape do produto primário da pirólise facilitando assim o craqueamento secundário (Basu, 2010e).

Assim sendo, a biomassa deve ser objecto de moagem até atingir uma granulometria inferior a 3mm (Brown & Holmgren, 2006) (A. V. Bridgwater, 2012).

2.4.4 Tipo de reactor

O tipo de reactor utilizado num processo de pirólise tem uma influência determinante no rendimento do líquido pirolítico. Uma classificação de primeiro nível pode ser criada com base no contacto existente entre a corrente gasosa que entra no reactor e a corrente sólida correspondente à biomassa, nomeadamente, leito fixo e leito fluidizado. O primeiro é geralmente operado em regime de partidas para a produção de carvão vegetal e o último em regime contínuo para a produção de líquido pirolítico e gás (Basu, 2010e).

A classificação de segundo nível pode ser criada com base na configuração do reactor que no caso do leito fixo é subdividido em ascendente, descendente e cruzado. No caso do leito fluidizado é subdividido em borbulhante e circulante.

Podem ainda ser classificados com base em características específicas, isto é, ultra-rápido, ablativo, cone rotativo, vácuo, auger, etc.

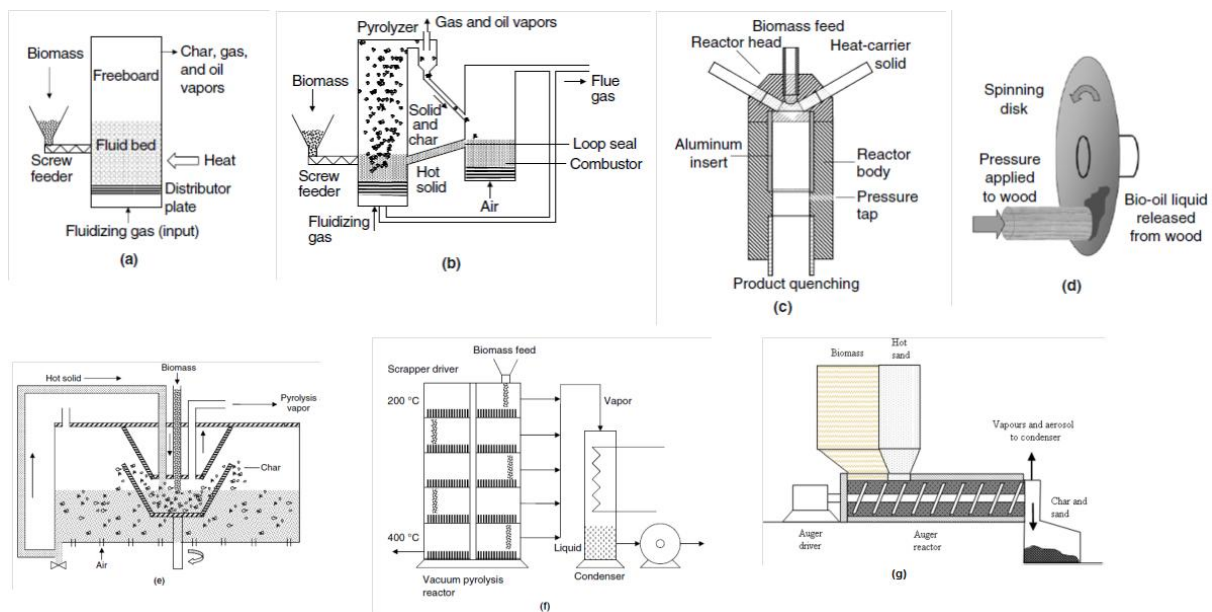


Figura 2.5 – Reactores de pirólise: (a) borbulhante, (b) circulante, (c) ultra-rápido, (d) ablativo, (e) cone rotativo, (f) vácuo e (g) auger. (Fonte: (Basu, 2010e))

Relativamente à utilização de reactores de leito fixo podemos verificar, com base em resultados de processos de gasificação que nos servem apenas como aproximação, que o rendimento de líquido pirolítico é muito mais elevado na versão ascendente do que em qualquer uma das versões descendente ou cruzada.

Tabela 2.3 – Características de gasificadores de leito fixo. (Fonte: adaptado de (Basu, 2010b))

Biomassa (madeira)	Ascendente	Descendente	Cruzada
Humidade (% base húmida)	60 máx.	25 máx.	10-20
Cinzas (% base seca)	25 máx.	6 máx.	0,5-1,0
Temperatura de fusão das cinzas (°C)	>1000	>1250	
Tamanho da partícula (mm)	5-100	20-100	5-20
Gama de aplicação (MW)	2-30	1-2	
Temperatura de saída do gás (°C)	200-400	700	1250
Líquido pirolítico (g/Nm ³)	30-150	0,015-3,0	0,01-0,1
PCI do gás (MJ/Nm ³)	5-6	4,5-5,0	4,0-4,5
Eficiência do gás quente (%)	90-95	85-90	75-90
Razão de abertura (-)	5-10	3-4	2-3
Velocidade superficial (MW/m ²)	<2,8		

Tem-se verificado uma crescente atividade com reactores de leito fixo e sistemas relacionados, para os quais não é provável que se obtenham altos rendimentos em líquidos, mas que são susceptíveis de dar líquidos com fases separadas. Produtos líquidos com fases separadas podem ser desejáveis em algumas aplicações onde é necessário fraccionamento, mas parece preferível controlar essa separação em vez de confiar numa fraca configuração do reactor e num fraco controlo do processo. Têm também surgido alegações sobre a realização de pirólise rápida em leitos fixos, mas é difícil imaginar um processo de pirólise de leito fixo que satisfaça os requisitos básicos da pirólise rápida e que possa ser construído em qualquer coisa que vá além da escala de laboratório ou bancada (A. V. Bridgwater, 2012).

É geralmente aceite que os reactores de leito fluidizado apresentam um maior rendimento de líquido pirolítico do que os reactores que operam em leito fixo (Bain & Broer, 2011). Reactores de pirólise em leito fluidizado apresentam um bom e consistente desempenho, com rendimentos (em peso de madeira) de líquido pirolítico de 70 a 75% em base seca (A. V. Bridgwater, 2012). Estes sistemas são caracterizados por permitirem elevadas transferências de calor em conjunto com uma temperatura do leito uniforme, sendo ambos atributos necessários para a pirólise rápida (Isahak, Hisham, Yarmo, & Yun Hin, 2012). Pela sua elevada taxa de aquecimento e desvolatilização rápida esta tecnologia apresenta-se como a mais promissora para o fornecimento de um líquido pirolítico limpo e de alta qualidade, (S. Wang, Fang, Yu, Luo, & Cen, 2005), (Goyal et al., 2008).

Da mesma maneira se verifica que no caso dos reactores de leito fluidizado, os de versão borbulhante produzem mais líquido pirolítico do que os circulantes (Bain & Broer, 2011). Em leito fluidizado circulante, as partículas de carvão sólido produzido permanecem mais tempo em contacto com os vapores, favorecendo assim a realização de reacções secundárias devido à sua acção catalisadora e diminuindo o rendimento em líquido pirolítico. A tecnologia de leito fluidizado borbulhante tem também a vantagem de ser bem conhecida, ser de construção e funcionamento simples, com um bom controlo da temperatura e uma muito eficiente transferência de calor para as partículas de biomassa, decorrente da elevada densidade de sólidos (A. V. Bridgwater, 2012).

As principais tecnologias utilizadas na realização da pirólise rápida são pois os reactores de leito fluidizado borbulhante, leito fluidizado circulante, ablativo e cone rotativo (Meier et al., 2013). Um resumo de algumas características essenciais dos sistemas de reactores para pirólise rápida é apresentado a seguir, onde são identificadas as características mais e menos favoráveis de cada tipo de reactor.

Tabela 2.4 – Reactores - Resumo e estado actual. (Fonte: adaptado de (International Energy Agency, n.d.))

Reactor	Utilização	Rendimento em bio-óleo (base biomassa seca)	Complexidade	Especificação do tamanho da alimentação	Requisitos do gás inerte	Especificação do tamanho do reactor	Aumento de escala	Qualidade do gás
Leito fluidizado borbulante	Comercial	75% (m/m)	Média	Alta	Alta	Média	Fácil	Baixa
Leito fluidizado circulante e Leito transportado	Comercial	75% (m/m)	Alta	Alta	Alta	Média	Fácil	Baixa
Cone rotativo	Demonstração	70% (m/m)	Alta	Alta	Baixa	Baixa	Médio	Alta
Fluxo arrastado	Laboratório	60% (m/m)	Média	Alta	Alta	Média	Fácil	Baixa
Ablativo	Laboratório	75% (m/m)	Alta	Baixa	Baixa	Baixa	Difícil	Alta
Auger ou Parafuso	Piloto	60% (m/m)	Média	Média	Baixa	Baixa	Médio	Alta
Vácuo		60% (m/m)	Alta	Baixa	Baixa	Alta	Difícil	Média

Característica favorável
Característica moderada
Característica desfavorável

Comercial	2 t/h - 20 t/h
Demonstração	200 - 2000 kg/h
Piloto	20 - 200 kg/h
Laboratório	1 - 20 kg/h

2.4.5 Pressão no reactor

A pressão apresenta-se como um parâmetro importante a ter em conta nos primeiros passos da formação dos vapores e também nas reacções em fase gasosa. Na literatura, nenhuma tendência clara pode ser encontrada quanto à influência da pressão no rendimento do líquido pirolítico. Alguns resultados baseados em processos de gasificação realizados em condições bastante específicas e, que nos servem apenas como aproximação, revelam que o aumento da pressão tem como consequência o aumento do conteúdo total do líquido pirolítico (Mayerhofer et al., 2012).

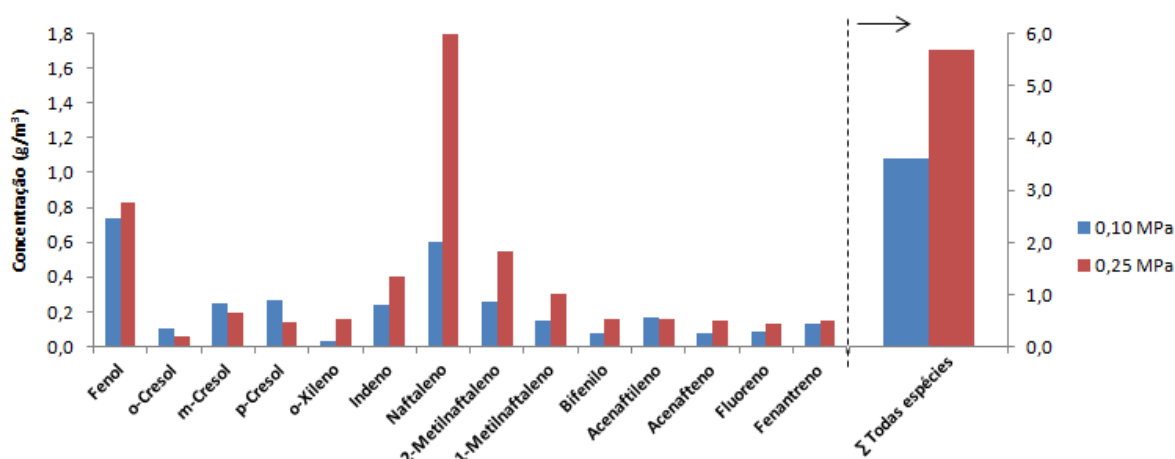


Figura 2.6 – Influência da pressão na composição e conteúdo total do líquido pirolítico. (Fonte: adaptado de (Mayerhofer et al., 2012))

No entanto, outros resultados apontam exactamente para o oposto, isto é, o aumento da pressão tem como consequência uma diminuição do conteúdo total do líquido pirolítico (Knight, 2000), (Wolfesberger, Aigner, & Hofbauer, 2009). Verifica-se que os componentes oxigenados, em particular fenóis (componentes de líquido pirolítico primário), foram largamente eliminados quando o gasificador foi operado a uma pressão mais elevada. Também se verifica que a fracção correspondente aos hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH) aumentou, pelo que, sendo estes componentes de líquido pirolítico terciário, revela que o aumento de pressão permitiu a realização de reacções secundárias e terciárias. Tal acontece devido à significativa influência da pressão na densidade da fase gasosa e, consequentemente, no aumento do tempo de residência dos vapores.

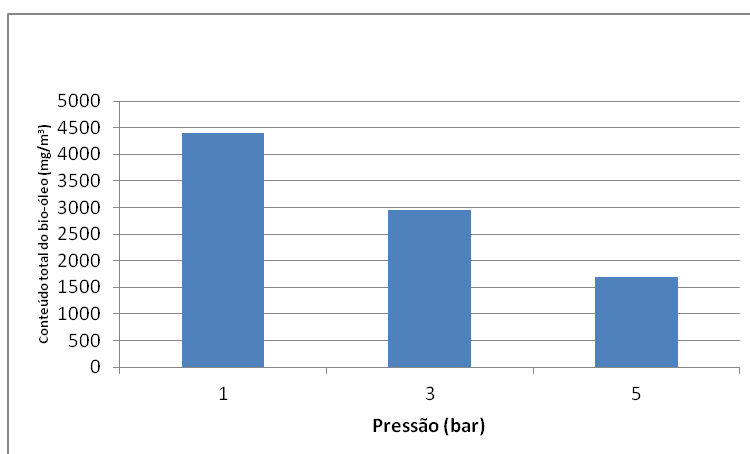


Figura 2.7 – Influência da pressão na composição do líquido pirolítico. (Fonte: adaptado de (Wolfesberger et al., 2009))

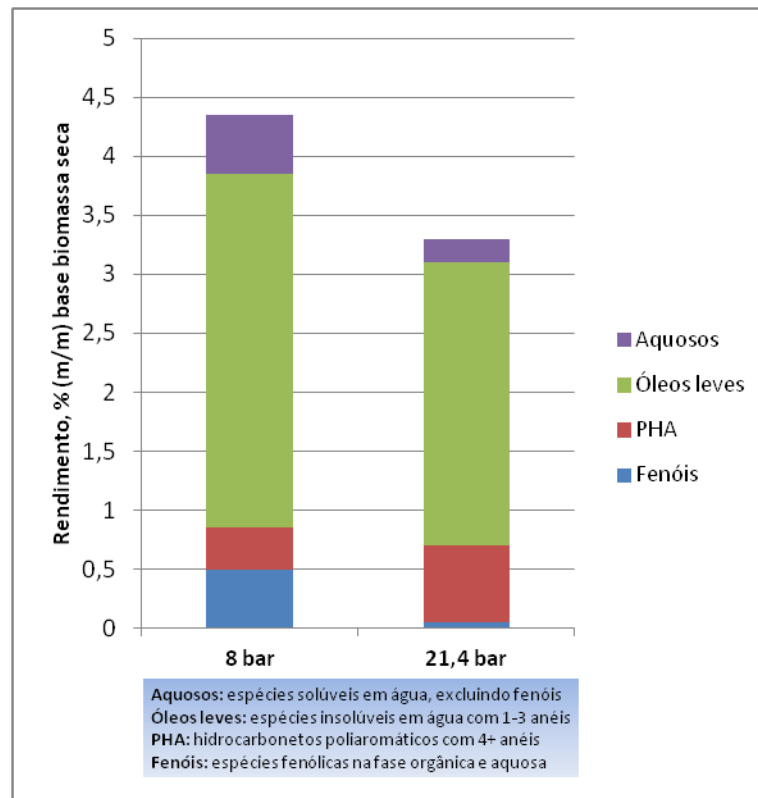


Figura 2.8 – Influência da pressão na composição do líquido pirolítico. (Fonte: adaptado de (Knight, 2000))

2.4.6 Temperatura final

Na pirólise a biomassa entra no processo à temperatura ambiente e é aquecida até uma temperatura final máxima a que se dá o nome de temperatura pirolítica.

Com já foi referido anteriormente, o produto inicial da pirólise é composto por vapores, gases e carvão sólido (reações primárias). Os vapores podem quebrar novamente em mais vapores, gases (CO, CO₂, H₂, e CH₄) e carvão sólido (reações secundárias). Esta decomposição ocorre, em parte, através de reações na fase homogénea gasosa e em parte através de reações na fase heterogénea gás-sólido. Como tal, devemos focar a nossa atenção nas reações primárias em detrimento das reações secundárias.

Logo, com vista a maximizarmos o rendimento dos vapores produzidos e, conseqüentemente, do líquido pirolítico após a condensação, a temperatura final deve ser cuidadosamente controlada para impedir a ocorrência das reações secundárias. Para que tal aconteça, a temperatura pirolítica deve ser de aproximadamente 500 °C (Bain & Broer, 2011), (A. V. Bridgwater, 2012), (Venderbosch & Prins, 2011), (Luo, Wang, & Cen, 2005).

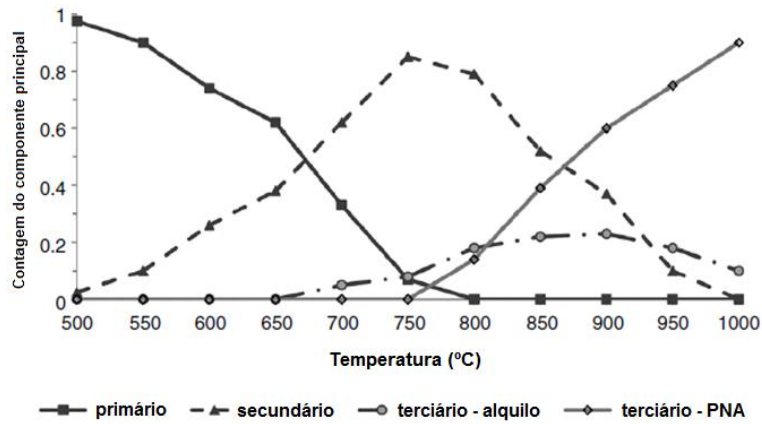


Figura 2.9 – Variação com a temperatura do líquido pirolítico primário, secundário e terciário para um tempo de residência de 0,3s. (Fonte: adaptado de (Basu, 2010f))

2.4.7 Tipo de pirólise

A pirólise pode ser classificada como lenta ou rápida com base na sua taxa de aquecimento, a qual pode ser expressa pela relação entre a temperatura pirolítica e o tempo necessário para que a biomassa atinja essa mesma temperatura, isto é, °C/s. A taxa de aquecimento vai condicionar o tempo de residência dos vapores no reactor, pelo que, quanto maior for esta taxa menor será o tempo de residência e vice-versa.

Na pirólise lenta o tempo de residência dos vapores na zona de pirólise é da ordem dos minutos ou mais, sendo este processo usado para a produção de carvão sólido.

Na pirólise rápida o tempo de residência é da ordem dos segundos ou milissegundos, sendo usada para a produção de líquido pirolítico e gás. Como tal, a taxa de aquecimento tem que ser adequada de maneira a minimizar as reacções secundárias que diminuem o rendimento do líquido pirolítico. A taxa de aquecimento pode variar entre 1000 e 10000 °C/s (Basu, 2010e) e o tempo de residência deve ser inferior a 2s (A. V. Bridgwater, 2012), (Basu, 2010e). Dependendo das condições específicas de operação, este tipo de pirólise pode ser ainda considerado como *flash* ou ultra-rápido.

Tabela 2.5 – Características de vários processos de pirólise. (Fonte: adaptado de (Basu, 2010e))

Processo de pirólise	Tempo de residência	Taxa de aquecimento	Temperatura final (°C)	Produtos
Carbonização	Dias	Muito baixa	400	Carvão vegetal
Convencional	5-30 min	Baixa	600	Carvão, bio-óleo, gás
Rápido	<2 s	Muito alta	~500	Bio-óleo
<i>Flash</i>	<1 s	Alta	<650	Bio-óleo, químicos, gás
Ultra-rápido	<0,5 s	Muito alta	~1000	Químicos, gás
Vácuo	2-30 s	Média	400	Bio-óleo
Hidropirólise	<10 s	Alta	<500	Bio-óleo
Pirólise do metano	<10 s	Alta	>700	Químicos

2.4.8 Remoção do carvão sólido

O tempo de residência dos voláteis e dos sólidos produzidos durante a pirólise é controlado pela velocidade de fluxo do gás de fluidização, sendo este tempo, compreensivelmente, maior para o carvão sólido do que para os voláteis. Como as partículas de carvão sólido estão quentes e, pela sua natureza, ser um produto muito reactivo, este actua como um eficiente catalisador no craqueamento secundário dos vapores às temperaturas de reacção da pirólise rápida. Sendo assim, torna-se muito importante a separação rápida e eficaz do carvão sólido. Isso geralmente é conseguido através da injeção de gás de fluidização e consequente arrastamento, seguido de separação num ou mais ciclones (A. V. Bridgwater, 2012).

2.4.9 Arrefecimento dos vapores

Como já é do nosso conhecimento, devem ser evitadas as reacções secundárias que podem ocorrer na fase gasosa, pelo que, os vapores resultantes da pirólise devem ser arrefecidos rapidamente, garantindo assim um rendimento maior no líquido pirolítico condensado (A. V. Bridgwater, 2012), (Isahak et al., 2012).

2.5 Simulação em Aspen Plus

Relativamente aos trabalhos de simulação realizados em *Aspen Plus*, verifica-se que estes foram desenvolvidos, maioritariamente, para processos de gasificação, dos quais é possível retirar algumas orientações, que, em conjunto com outras informações obtidas, se venha a confirmar serem válidas. Já para o processo de pirólise de biomassa para a produção de bio-óleo, a maior parte dos trabalhos disponíveis continuam a ser baseados em informação experimental relativa aos constituintes do bio-óleo e sua composição, em que o reactor de pirólise é tratado como uma caixa preta. Existem outros, poucos, em que se procura incorporar modelos cinéticos permitindo uma simulação verdadeiramente preditiva, em que os rendimentos e composição dos produtos da pirólise são determinados pelas condições do reactor e da composição da matéria-prima. Destes trabalhos podemos perceber que a opção adoptada é comum e baseia-se no conceito de que a pirólise deve ser simulada recorrendo a três etapas distintas, nomeadamente, decomposição da biomassa, reacções primárias de pirólise e reacções secundárias (Peters, Petrakopoulou, & Dufour, 2014), (Peters, Iribarren, & Dufour, 2013), (C. Wang, Chen, Lan, & Ma, 2014).

3 Descrição e discussão do processo

Como já foi referido anteriormente, foi escolhido o simulador de processos químicos *Aspen Plus*, na sua versão 7.2, onde será implementado o respectivo modelo reaccional com vista a simular uma pirólise rápida, realizada à temperatura de 500°C, com um tempo de residência de 2s e à pressão atmosférica.

Devido ao pouco conhecimento ainda verificado sobre este processo termoquímico, bem como, à sua reconhecida complexidade associada às três fases da matéria em jogo, este trabalho centra-se, única e exclusivamente, na decomposição da biomassa nos seus componentes de referência e na pirólise desses componentes (reações primárias). A decomposição da biomassa é modelada num bloco RYELD ao qual se deu o nome de BMDECOMP, enquanto a modelação da pirólise primária rápida é ensaiada num bloco RCSTR com o nome PIRPRIMA, conforme se mostra na figura 3.1. Todas as fases anteriores (secagem, moagem) e posteriores (remoção do carvão sólido, arrefecimento dos vapores, reacções secundárias), não serão contempladas neste trabalho, mas poderão ser estudadas em futuros trabalhos.

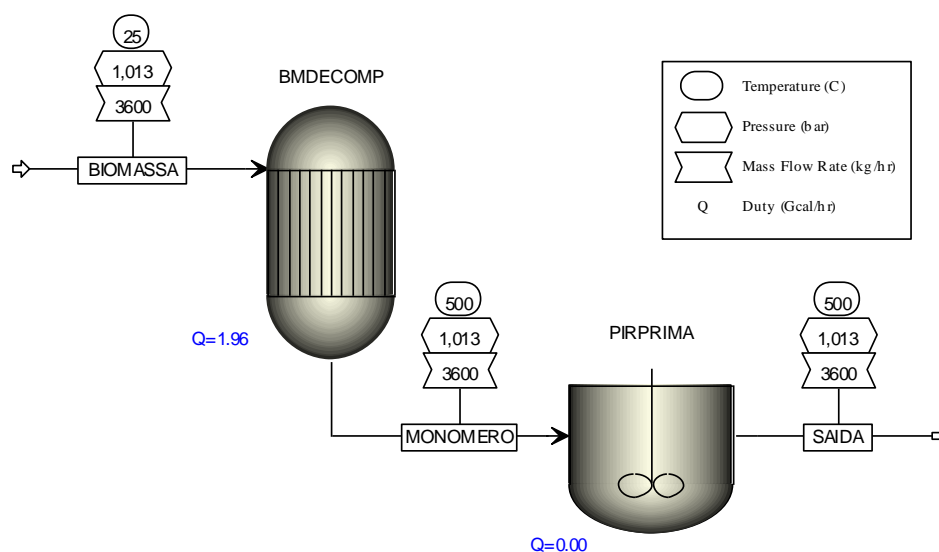


Figura 3.1 – Modelo reaccional de uma pirólise rápida em *Aspen Plus*.

3.1 Decomposição da biomassa nos seus componentes de referência

Nesta fase do processo a biomassa é decomposta nos seus três principais componentes: celulose, hemicelulose e lenhina. Como a estrutura química da lenhina é bastante complexa, é possível admitir que ela é, por aproximação, uma mistura dos seus

componentes de referência. Então, pode ser decomposta em três diferentes tipos de lenhina: lenhina-C, lenhina-H e lenhina-O, que representam as lenhinas que são ricas, respectivamente, em carbono, hidrogénio e oxigénio (Faravelli, Frassoldati, Migliavacca, & Ranzi, 2010). A biomassa será, então, afinal, decomposta em cinco componentes de referência, que sendo polímeros, serão, por aproximação, representados pelas suas unidades de repetição.

Tabela 3.1 – Componentes de referência da biomassa.

Componente	Unidade de repetição
Celulose	$\sim C_6H_{10}O_5 \sim$
Hemicelulose	$\sim C_5H_8O_4 \sim$
Lenhina C	$\sim C_{15}H_{14}O_4 \sim$
Lenhina H	$\sim C_{22}H_{28}O_9 \sim$
Lenhina O	$\sim C_{20}H_{22}O_{10} \sim$

Como a biomassa é um material de composição altamente variável devido à diversidade da matéria orgânica que lhe deu origem e, como tal, não pode ser definida com base numa fórmula química, esta será tratada como um sólido não convencional (Peters et al., 2014). No caso dos sólidos não convencionais, o Aspen Plus requer que estejam definidas as seguintes propriedades: entalpia e a densidade. Estas são calculadas pelo Aspen Plus com base em vários modelos por ele disponibilizados. Neste trabalho foram escolhidos modelos matemáticos especialmente desenvolvidos para o carvão (*coal*) e seus derivados carbonosos. Estes modelos são baseados em correlações para o cálculo dos calores de combustão, de formação e da capacidade calorífica, para a entalpia ou em equações para a densidade. Estas correlações e equações requerem a introdução de factores empíricos normalmente chamados de atributos. Estes atributos representam a composição dos constituintes da biomassa, a qual é introduzida na forma de análise elementar (ultanal), análise aproximada (proxanal) e análise ao enxofre (sulfanal) (Aspen Technology Inc, 2000). Usou-se sempre a opção 1 para todos os códigos utilizados para a definição das correlações.

Tabela 3.2 – Propriedades, modelos e atributos, para os sólidos não convencionais.

Propriedade	Modelo	Atributos requeridos
Entalpia	HCOALGEN	Ultanal, proxanal, sulfanal
Densidade	DCOALIGT	Ultanal, sulfanal

Para este trabalho foi escolhido o material *Wood Beech* (#1365) (Energy research Centre of the Netherlands, n.d.).

Tabela 3.3 – Análise aproximada.

	% (m/m)	Base de análise
Humidade total	15,20	Base total
Carbono fixo	14,53	100% seco
Matéria volátil	84,87	100% seco
Cinzas	0,60	100% seco

Tabela 3.4 – Análise elementar.

	% (m/m)	Base de análise
Carbono	49,53	100% seco
Hidrogénio	6,19	100% seco
Oxigénio	43,68	100% seco
Cinzas	0,60	100% seco

Assim sendo e, na inexistência de cinéticas para as reacções químicas representativas desta fase do processo, será utilizado um reactor baseado nos rendimentos de cada produto da decomposição, isto é, um RYIELD. As percentagens mássicas foram consideradas numa base isenta de humidade/cinzas.

As cinzas presentes na biomassa serão tratadas como um sólido não convencional, no entanto, também como um material inerte. Outros constituintes da biomassa, como por exemplo, o azoto, o enxofre e o cloro, serão desprezados.

Com base na relação dos conteúdos de C/H/O na biomassa é possível determinar os rendimentos relativos da celulose, hemicelulose, lenhina-C, lenhina-H e lenhina-O (Calonaci et al., 2010), (Ranzi et al., 2008b). Esta determinação baseia-se na criação de três pontos, P1, P2 e P3, representativos da relação entre os cinco componentes mencionados, isto é:

- P1 (60% celulose + 40% hemicelulose), estatisticamente a relação mais provável.
- P2 (20% lenhina-C + 80% lenhina-O).
- P3 (0% lenhina-C + 100% lenhina-H).

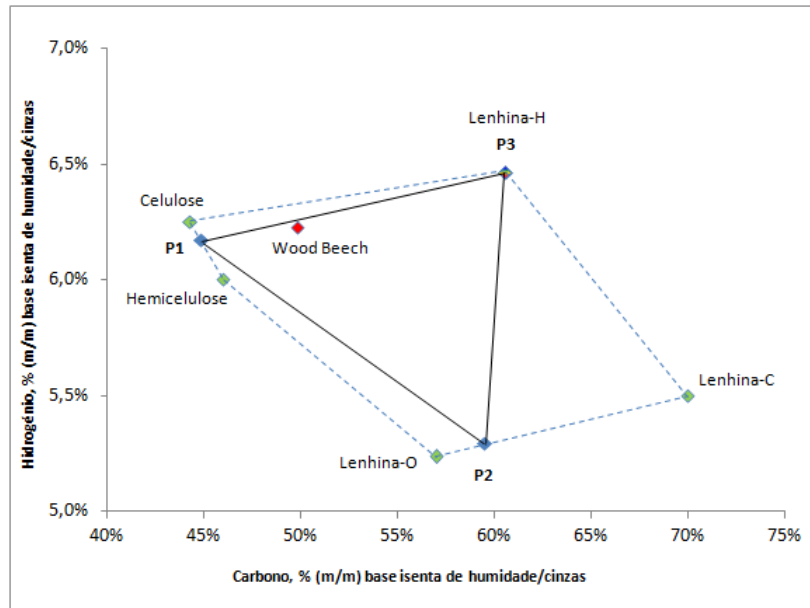


Figura 3.2 – Biomassa representada em função dos seus componentes.

A área delimitada por estes pontos, inclui o ponto representativo da biomassa. Assim, esta pode ser considerada como uma combinação linear dos cinco componentes.

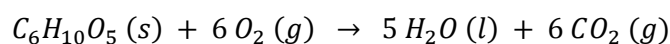
Tabela 3.5 – Rendimento dos componentes de referência da biomassa.

Componente	% (m/m)	Base de análise
Celulose	40,8	Isento de humidade/cinzas
Hemicelulose	27,2	Isento de humidade/cinzas
Lenhina C	0,6	Isento de humidade/cinzas
Lenhina H	28,8	Isento de humidade/cinzas
Lenhina O	2,6	Isento de humidade/cinzas

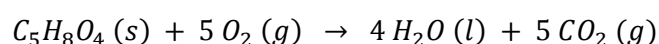
Estes cinco componentes serão tratados como sólidos convencionais. No entanto, visto que estes componentes não existem na base de dados padrão do *Aspen Plus*, terão de ser introduzidos individualmente, como componentes puros, bem como, as respectivas propriedades físicas. Os parâmetros requeridos para simular com sucesso esta fase do processo são o calor de formação, a capacidade calorífica e o volume molares (Wooley & Putsche, 1996).

3.1.1 Calor de formação

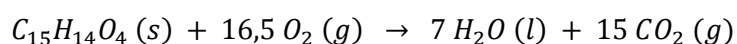
Com base no calor de combustão, obtido a partir do poder calorífico superior (PCS), é possível calcular o calor de formação do componente sólido. Para isso, é necessário conhecer a estequiometria da respectiva reacção de combustão. As estequiometrias usadas para cada um dos componentes são as seguintes:



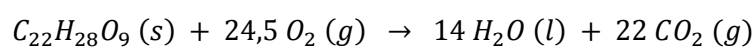
Equação 3.1 – Reacção de combustão da celulose.



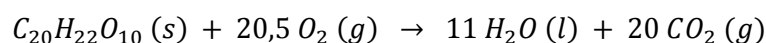
Equação 3.2 – Reacção de combustão da hemicelulose.



Equação 3.3 – Reacção de combustão da lenhina-C.



Equação 3.4 – Reacção de combustão da lenhina-H.



Equação 3.5 – Reacção de combustão da lenhina-O.

Sendo que, os calores de formação dos produtos da reacção da combustão são conhecidos, é então, pois, possível, determinar o calor de formação de cada componente. Este parâmetro ΔH_f^0 é introduzido no *Aspen Plus* como um escalar e designa-se por DHSFRM.

Tabela 3.6 – Calor de formação dos componentes.

Componente	ΔH_f^0 (kJ/kmol)
Celulose	- 991.651,0
Hemicelulose	- 775.502,0
Lenhina C	- 1.466.209,5
Lenhina H	- 1.784.366,0
Lenhina O	- 484.426,0

3.1.2 Capacidade calorífica molar e volume molar

Estes parâmetros são definidos através de polinómios dependentes da temperatura e cujos respectivos coeficientes estão descritos na literatura (Wooley & Putsche, 1996). Estes são introduzidos no *Aspen Plus*, respectivamente, sob as formas de CPSP01 e VSPOLY, nos quais os dois últimos coeficientes representam a gama de temperaturas em que se aplicam.

$$C_p(T) = a + bT + cT^2 + \frac{d}{T} + \frac{e}{T^2} + \frac{f}{\sqrt{T}} \quad \text{para } g \leq T \leq h$$

Equação 3.6 – Polinómio CPSP01. (Fonte: adaptado de (Wooley & Putsche, 1996))

$$V(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 \quad \text{para } f \leq T \leq g$$

Equação 3.7 – Polinómio VSPOLY. (Fonte: adaptado de (Wooley & Putsche, 1996))

É possível verificar também que, relativamente ao parâmetro função da temperatura VSPOLY, além dos dois últimos coeficientes já mencionados, apenas é acrescentado o primeiro coeficiente, que, sendo o coeficiente correspondente ao termo independente do polinómio, confere ao volume molar independência relativamente à temperatura. Trata-se pois, de uma aproximação que se pode considerar razoável, tanto mais que se trata de um sólido e, por isso, com baixa capacidade de dilatação quando comparado com fluidos.

Tabela 3.7 – Coeficientes dos polinómios. (Fonte: adaptado de (Wooley & Putsche, 1996))

Componente	CPSP01 J/(kmol·K)					VSPOLY m ³ /kmol			
	a	b	c, d, e, f	g	h	a	b, c, d, e	f	g
Celulose	-11704,0	672,070	0	298,15	1000	0,1060	0	298,15	1000
Hemicelulose	-9529,9	547,250	0	298,15	1000	0,0864	0	298,15	1000
Lenhina C	31431,7	394,427	0	298,15	1000	0,0817	0	298,15	1000
Lenhina H	31431,7	394,427	0	298,15	1000	0,0817	0	298,15	1000
Lenhina O	31431,7	394,427	0	298,15	1000	0,0817	0	298,15	1000

Fica calculado o calor necessário a fornecer à decomposição da biomassa que é de 2278 kJ/kg, a densidade da corrente de biomassa decomposta, denominada MONOMERO, que é de 1978 kg/m³ e o correspondente fluxo volúmico de 1,8 m³/h.

3.2 Pirólise dos componentes (reacções primárias)

Nesta fase do processo os cinco componentes de referência da biomassa vão participar como reagentes em múltiplas e complexas reacções químicas. Todos estes componentes se decompõem em componentes intermédios, como é o caso, por exemplo, da celulose activa, da hemicelulose1 e 2, da lenhina-CC, da lenhina-OH, etc.

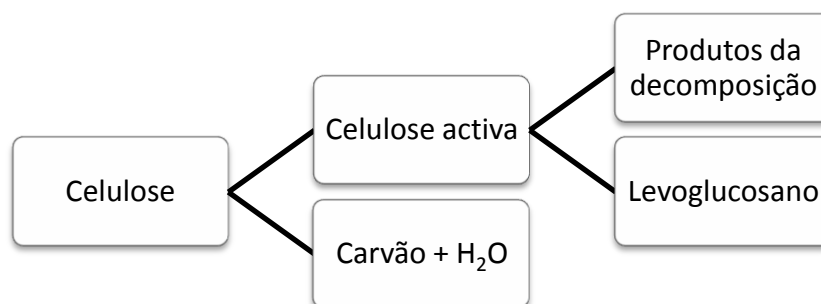


Figura 3.3 – Mecanismo da pirólise da celulose

Estes componentes intermédios poderão ser considerados pseudo-componentes, mas absolutamente necessários para a consagração destas cinéticas (Ranzi et al., 2008a).

Tabela 3.8 – Alguns componentes intervenientes nas reacções primárias.

Componente	Representação
Celulose	CEL
Celulose activa	CELA
Hemicelulose	HCEL
Hemicelulose 1	HCEL1
Hemicelulose 2	HCEL2
Lenhina	LEN
Lenhina-C	LENC
Lenhina-H	LENH
Lenhina-O	LENO
Lenhina-CC	LENCC
Lenhina-OH	LENOH
Xilano	XIL
Carvão	CRV

Tabela 3.8 – Alguns componentes intervenientes nas reacções primárias. (cont.)

Componente	Representação
Fenol	FEN
2-hidroxiacetaldeído	HAA
Levogluosano	LVG
5-hidroximetil-2-furaldeído	HMFU
Glioxal	GLI
Álcool cumarílico	ACUM
3-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)acrilaldeído	FE2MACR

Apesar das reacções em causa corresponderem a mais do que uma centena, vai ser utilizado um número bastante inferior, mas representativo, das cinéticas envolvidas.

Tabela 3.9 – Cinética das reacções da celulose. (Fonte: adaptado de (Gauthier et al., 2013))

Reacção	Constante cinética [s ⁻¹]	Calor da reacção [kJ · kg ⁻¹]
<i>CEL</i> → <i>CELA</i>	$8 \times 10^{13} \exp(-45000/RT)$	0
<i>CELA</i> → <i>HAA</i> + 0,2 <i>GLI</i> + 0,2C ₂ H ₄ O + 0,25 <i>HMFU</i> + 0,2C ₃ H ₆ O + 0,22CO ₂ + 0,16CO + 0,1CH ₄ + 0,01G{H ₂ } + 0,83H ₂ O + 0,01HCOOH + 0,61CRV	$1 \times 10^9 \exp(-30000/RT)$	650
<i>CELA</i> → <i>LVG</i>	$4 \times T \exp(-10000/RT)$	490
<i>CEL</i> → 5H ₂ O + 6CRV	$8 \times 10^7 \exp(-31000/RT)$	-1800
Energia de activação expressa em kcal/kmol.		

Tabela 3.10 – Cinética das reacções da hemicelulose. (Fonte: adaptado de (Gauthier et al., 2013))

Reacção	Constante cinética [s ⁻¹]	Calor da reacção [kJ · kg ⁻¹]
$HCEL \rightarrow 0,4HCEL1 + 0,6HCEL2$	$1 \times 10^{10} \exp(-31000/RT)$	100
$HCEL1 \rightarrow 1,025G\{H_2\} + 0,025H_2O + 1,075CO_2$ + 0,025HCOOH + 1,1CO + 0,3CH ₂ O + 0,125C ₂ H ₅ OH + 0,25G{CH ₃ OH} + 0,625CH ₄ + 0,25C ₂ H ₄ + 0,875CRV	$3 \times 10^9 \exp(-32000/RT)$	22
$HCEL1 \rightarrow 0,4G\{H_2\} + 0,25H_2O + 0,75CO_2$ + 0,05HCOOH + 0,7CO + 0,15G{CO} + 1,3G{COH ₂ } + 0,625G{CH ₄ } + 0,375G{C ₂ H ₄ } + 0,675CRV	$0,15 \times T \exp(-8000/RT)$	-1400
$HCEL1 \rightarrow XIL$	$3 \times T \exp(-11000/RT)$	590
$HCEL2 \rightarrow 0,2H_2O + 0,425CO_2 + 0,55G\{CH_4\}$ + 0,275G{C ₂ H ₄ } + 0,1CH ₂ O + 0,1C ₂ H ₅ OH + 0,2HAA + 0,025HCOOH + 0,55G{CO ₂ } + 0,2CO + G{COH ₂ } + 0,325G{H ₂ } + CRV	$1 \times 10^{10} \exp(-33000/RT)$	-330

Energia de activação expressa em kcal/kmol.

Tabela 3.11 – Cinética das reacções das lenhinas. (Fonte: adaptado de (Gauthier et al., 2013))

Reacção	Constante cinética [s ⁻¹]	Calor da reacção [kJ · kg ⁻¹]
$LENC \rightarrow 0,35LENC + 0,1ACUM + 0,08FEN + 0,41C_2H_4$ + H ₂ O + G{COH ₂ } + 0,495CH ₄ + 0,32CO + 5,735CRV	$4 \times 10^{15} \exp(-48500/RT)$	-100
$LENH \rightarrow LENO + C_3H_6O$	$2 \times 10^{13} \exp(-37500/RT)$	130
$LENO \rightarrow LENO + CO_2$	$1 \times 10^9 \exp(-25500/RT)$	260
$LENC \rightarrow 0,3ACUM + 0,2FEN + 0,35HAA + 0,7H_2O$ + 0,65G{CH ₄ } + 0,6G{C ₂ H ₄ } + G{COH ₂ } + 0,4G{CO} + 0,4CO + 6,75CRV	$5 \times 10^6 \exp(-31500/RT)$	-450

Tabela 3.11 – Cinética das reacções das lenhinas. (Fonte: adaptado de (Gauthier et al., 2013)) (cont.)

Reacção	Constante cinética [s ⁻¹]	Calor da reacção [kJ · kg ⁻¹]
$LENOH \rightarrow LEN + 0,15G\{H_2\} + 0,9H_2O + 0,5CH_3OH$ $+ 0,5G\{CH_3OH\} + 0,05CO_2 + 0,3CO$ $+ G\{CO\} + 0,05HCOOH + 0,6G\{COH_2\}$ $+ 0,45G\{CH_4\} + 0,2G\{C_2H_4\} + 4,15CRV$	$3 \times 10^8 \exp(-30000/RT)$	70
$LENOH \rightarrow 1,3G\{H_2\} + 1,5H_2O + 0,5CO_2 + 1,6G\{CO\}$ $+ 3,9G\{COH_2\} + 1,45G\{CH_4\} + 0,7C_2H_4$ $+ 10,15CRV$	$1 \times 10^2 \exp(-15000/RT)$	-1300
$LEN \rightarrow FE2MACR$	$8 \times T \exp(-12000/RT)$	890
$LEN \rightarrow 0,95H_2O + 0,2CH_2O + 0,2C_2H_4O + 0,4CH_3OH$ $+ CO + 0,2C_3H_6O + 0,6G\{CH_4\}$ $+ 0,65G\{C_2H_4\} + 0,05HCOOH$ $+ 0,45G\{CO\} + 0,5G\{COH_2\} + 5,5CRV$	$1,2 \times 10^9 \exp(-30000/RT)$	-300
$LEN \rightarrow G\{CH_4\} + 0,5G\{C_2H_4\} + 0,4G\{H_2\} + 0,6H_2O$ $+ 0,4CO + 0,4CO_2 + 0,2G\{CO\}$ $+ 2G\{COH_2\} + 6CRV$	$0,25 \times T \exp(-8000/RT)$	-1770

Energia de activação expressa em kcal/kmol.

Tabela 3.12 – Cinética das reacções dos pseudo-componentes. (Fonte: adaptado de (Gauthier et al., 2013))

Reacção	Constante cinética [s ⁻¹]	Calor da reacção [kJ · kg ⁻¹]
$G\{CO_2\} \rightarrow CO_2$	$6 \times 10^5 \exp(-24000/RT)$	-860
$G\{CO\} \rightarrow CO$	$5 \times 10^{11} \exp(-50000/RT)$	-1500
$G\{COH_2\} \rightarrow CO + H_2$	$5 \times 10^{11} \exp(-71000/RT)$	6800
$G\{H_2\} \rightarrow H_2$	$5 \times 10^{11} \exp(-75000/RT)$	0
$G\{CH_4\} \rightarrow CH_4$	$0,5 \times 10^{13} \exp(-50000/RT)$	0
$G\{C_2H_4\} \rightarrow C_2H_4$	$0,5 \times 10^{13} \exp(-50000/RT)$	0
$G\{CH_3OH\} \rightarrow CH_3OH$	$0,5 \times 10^{13} \exp(-50000/RT)$	0

Energia de activação expressa em kcal/kmol.

Será utilizado um modelo de reactor que inclui as cinéticas das reacções nos balanços de massa e energia e, que, para o efeito, foi um RCSTR por se considerar uma mistura perfeita. Esta operação apresenta-se mais complexa, visto que, envolve componentes considerados como sólidos convencionais e outros considerados como convencionais, sendo que, a maior parte deles não existe na base de dados padrão do *Aspen Plus*. Terão, pois, de ser introduzidos individualmente, como componentes puros, bem como, as respectivas propriedades físicas e, no caso de não existirem, têm de ser estimadas pelo simulador.

Os resultados possíveis de obter nesta fase do processo dependiam directamente da possibilidade de ser realizada a simulação preconizada. Como tal, não foi possível, devido às dificuldades associadas ao funcionamento do reactor RCSTR, também caem por terra as nossas melhores intenções de conseguirmos ter à disposição um conjunto relevante de resultados para análise.

Esta página foi deixada em branco intencionalmente.

4 Conclusões e sugestões para trabalho futuro

Este trabalho revestiu-se de grande complexidade, pelo que, apresenta também, uma enorme actualidade.

A simulação de um processo de pirólise rápida de biomassa em *Aspen Plus*, obrigou a que esta fosse efectuada em três etapas distintas, decomposição da biomassa, reacções primárias e reacções secundárias. Sendo que, só as duas primeiras fases foram abordadas neste trabalho, estas foram realizadas, respectivamente, num reactor RYIELD e RCSTR.

No reactor RYIELD foi possível simular a decomposição da biomassa nos seus componentes de referência, isto é, celulose, hemicelulose, lenhina-C, lenhina-H e lenhina-O, apesar da dificuldade evidenciada na caracterização de componentes não convencionais e sólidos convencionais, todos eles não existentes na base de dados padrão do *Aspen Plus*.

O reactor RCSTR permite simular um processo de pirólise em leito fluidizado e, como tal, com tempos de residência bastante curtos, condições essenciais para a realização de uma pirólise rápida. Este reactor funciona com base num modelo concentrado, isto é, com perfis de temperatura e composição uniformes. Neste reactor não foi possível simular as reacções primárias envolvidas, visto que, logo a primeira reacção do esquema cinético por etapas, celulose → celulose activa, não resultou na transformação necessária, apesar da simulação ter corrido sem erros. Tudo aponta para que o *Aspen Plus* não consiga realizar a simulação quando estão envolvidos componentes estritamente na fase sólida. Posto isto, não foi possível avançar com as restantes e inúmeras reacções químicas do esquema cinético, com vista, à conclusão da simulação.

A conclusão com sucesso da simulação de todo o modelo reaccional definido, permitiria testar todos os critérios que condicionam a obtenção de uma pirólise rápida e, assim, confrontando com dados experimentais, comprovar a validade dos pressupostos assumidos, como por exemplo, temperatura final, taxa de aquecimento e tempos de residência.

Para trabalho futuro exige-se a resolução do problema verificado no reactor RCSTR, com vista a garantir que este consiga realizar os balanços necessários com base na incorporação das leis da velocidade das reacções envolvidas e, que lhe permita correr a simulação sem qualquer erro. Também será do interesse geral, a partir daí, introduzir a terceira fase do processo de pirólise, onde é inevitável que ocorram as reacções secundárias.

Esta página foi deixada em branco intencionalmente.

Referências

- Aspen Technology Inc. (2000). Aspen Plus User Guide.
- Bain, R. L., & Broer, K. (2011). Gasification. In R. C. Brown (Ed.), *Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power* (First Edit., pp. 47–77). John Wiley & Sons, Ltd.
- Basu, P. (2010a). Biomass Characteristics. In *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory* (pp. 27–63). Elsevier Inc.
- Basu, P. (2010b). Design of Biomass Gasifiers. In *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory* (pp. 167–228). Elsevier Inc.
- Basu, P. (2010c). Introduction. In *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory* (pp. 1–25). Elsevier Inc.
- Basu, P. (2010d). Production of Synthetic Fuels and Chemicals from Biomass. In *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory* (pp. 301–323). Elsevier Inc.
- Basu, P. (2010e). Pyrolysis and Torrefaction. In *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory* (pp. 65–96). Elsevier Inc.
- Basu, P. (2010f). Tar Production and Destruction. In *Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory* (pp. 97–116). Elsevier Inc.
- Bridgwater, A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68–94.
- Bridgwater, A. V. (2011). Upgrading Fast Pyrolysis Liquids. In R. C. Brown (Ed.), *Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power* (First Edit., pp. 157–199). John Wiley & Sons, Ltd.
- Brown, R., & Holmgren, J. (2006). Fast pyrolysis and bio-oil upgrading. In *Bioenergy & Energy Alternatives: Biomass to Diesel Workshop*. Retrieved from <http://www.ars.usda.gov/sp2UserFiles/Program/307/biomasstoDiesel/RobertBrown&JenniferHolmgrenpresentationslides.pdf> (acedido em 01 de Abril de 2014)
- Calonaci, M., Grana, R., Barker Hemings, E., Bozzano, G., Dente, M., & Ranzi, E. (2010). Comprehensive Kinetic Modeling Study of Bio-oil Formation from Fast Pyrolysis of Biomass. *Energy & Fuels*, 24, 5727–5734.
- Energy research Centre of the Netherlands. (n.d.). Phyllis2 - Database for biomass and waste. Retrieved from <https://www.ecn.nl/phyllis2/Browse/Standard/ECN-Phyllis#1365> (acedido em 01 de Outubro de 2014)
- Faravelli, T., Frassoldati, A., Migliavacca, G., & Ranzi, E. (2010). Detailed kinetic modeling of the thermal degradation of lignins. *Biomass and Bioenergy*, 34, 290–301.

- Gauthier, G., Melkior, T., Salvador, S., Corbetta, M., Frassoldati, A., Pierucci, S., ... Fisher, E. M. (2013). Pyrolysis of Thick Biomass Particles : Experimental and Kinetic Modelling. *Chemical Engineering Transactions*, 32, 601–606.
- Goyal, H. B., Seal, D., & Saxena, R. C. (2008). Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(2), 504–517.
- International Energy Agency. (n.d.). Reactors - Summary and status. *IEA Bioenergy Task 34 - Pyrolysis*. Retrieved from http://www.pyne.co.uk/?_id=69 (acedido em 22 de Abril de 2014)
- Isahak, W. N. R. W., Hisham, M. W. M., Yarmo, M. A., & Yun Hin, T. (2012). A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8), 5910–5923.
- Knight, R. A. (2000). Experience with raw gas analysis from pressurized gasification of biomass. *Biomass and Bioenergy*, 18(1), 67–77.
- Luo, Z., Wang, S., & Cen, K. (2005). A model of wood flash pyrolysis in fluidized bed reactor. *Renewable Energy*, 30(3), 377–392.
- Mayerhofer, M., Mitsakis, P., Meng, X., de Jong, W., Spliethoff, H., & Gaderer, M. (2012). Influence of pressure, temperature and steam on tar and gas in allothermal fluidized bed gasification. *Fuel*, 99, 204–209.
- Meier, D., van de Beld, B., Bridgwater, A. V., Elliott, D. C., Oasmaa, A., & Preto, F. (2013). State-of-the-art of fast pyrolysis in IEA bioenergy member countries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 20, 619–641.
- Peters, J. F., Iribarren, D., & Dufour, J. (2013). Predictive Pyrolysis Process Modelling in Aspen Plus. In *21st European Biomass Conference and Exhibition* (pp. 923 – 927).
- Peters, J. F., Petrakopoulou, F., & Dufour, J. (2014). Exergetic analysis of a fast pyrolysis process for bio-oil production. *Fuel Processing Technology*, 119, 245–255.
- Ranzi, E., Cuoci, A., Faravelli, T., Frassoldati, A., Migliavacca, G., Pierucci, S., & Sommariva, S. (2008a). Chemical Kinetics of Biomass Pyrolysis. *Energy & Fuels*, 22(6), 4292–4300.
- Ranzi, E., Cuoci, A., Faravelli, T., Frassoldati, A., Migliavacca, G., Pierucci, S., & Sommariva, S. (2008b). Chemical Kinetics of Biomass Pyrolysis - Supplemental Material, 1–5. Retrieved from <http://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/ef800551t> (acedido em 15 de Setembro de 2014)
- UNFCCC. (2005). Clarifications of definition of biomass and consideration of changes in carbon pools due to a CDM project activity. In *EB 20 Report: Annex 8* (p. 1). Retrieved from http://cdm.unfccc.int/Reference/Guidclarif/ar/methAR_guid07_v01.pdf (acedido em 1 de Abril de 2014)

- Venderbosch, R. H., & Prins, W. (2011). Fast Pyrolysis. In R. C. Brown (Ed.), *Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power* (First Edit., pp. 124–156). John Wiley & Sons, Ltd.
- Wang, C., Chen, G., Lan, W., & Ma, W. (2014). Experimental research and process simulation on biomass fast pyrolysis for production of bio-oil. *CIESC Journal*, 65(2), 679–683.
- Wang, S., Fang, M., Yu, C., Luo, Z., & Cen, K. (2005). Flash pyrolysis of biomass particles in fluidized bed for bio-oil production. *China Particuology*, 3(1-2), 136–140.
- Wolfesberger, U., Aigner, I., & Hofbauer, H. (2009). Tar Content and Composition in Producer Gas of Fluidized Bed Gasification of Wood — Influence of Temperature and Pressure. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 28(3), 372–379.
- Wooley, R. J., & Putsche, V. (1996). Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components. *National Renewable Energy Laboratory*, (April), 1–38. Retrieved from <http://www.nrel.gov/docs/legosti/old/20685.pdf> (acedido em 15 de Setembro de 2014)

Esta página foi deixada em branco intencionalmente.

ASPEN PLUS (R) IS A PROPRIETARY PRODUCT OF ASPEN TECHNOLOGY, INC. (ASPENTECH), AND MAY BE USED ONLY UNDER AGREEMENT WITH ASPENTECH. RESTRICTED RIGHTS LEGEND: USE, REPRODUCTION, OR DISCLOSURE BY THE U.S. GOVERNMENT IS SUBJECT TO RESTRICTIONS SET FORTH IN (i) FAR 52.227-14, Alt. III, (ii) FAR 52.227-19, (iii) DFARS 252.227-7013(c)(1)(ii), or (iv) THE ACCOMPANYING LICENSE AGREEMENT, AS APPLICABLE. FOR PURPOSES OF THE FAR, THIS SOFTWARE SHALL BE DEEMED TO BE "UNPUBLISHED" AND LICENSED WITH DISCLOSURE PROHIBITIONS. CONTRACTOR/SUBCONTRACTOR: ASPEN TECHNOLOGY, INC. 200 WHEELER ROAD, BURLINGTON, MA 01803.

*** INPUT SUMMARY ***

>>CURRENT RUN

```

ORIGINAL RUN                      NOVEMBER 12, 2014
6:57:00 P.M.                      WEDNESDAY
INPUT FILE: _5630clq.inm
RUN ID : _5630clq
1      ;
2      ;Input file created by Aspen Plus Rel. 24.0 at 18:56:59 Wed Nov 12, 2014
3      ;Directory C:\Users\Carlos\Documents\MESTRADO\Tese\Aspen Runid PIRÓLISEV0
4      ;
5
6
7      DYNAMICS
8          DYNAMICS RESULTS=ON
9
10     IN-UNITS MET VOLUME-FLOW='cum/hr' ENTHALPY-FLO='Gcal/hr' &
11         HEAT-TRANS-C='kcal/hr-sqm-K' PRESSURE=bar TEMPERATURE=C &
12         VOLUME=cum DELTA-T=C HEAD=meter MASS-DENSITY='kg/cum' &
13         MOLE-ENTHALP='kcal/mol' MASS-ENTHALP='kcal/kg' HEAT=Gcal &
14         MOLE-CONC='mol/l' PDROP=bar
15
16     DEF-STREAMS MIXCINC ALL
17
18     SIM-OPTIONS NPHASE=2 OLD-DATABANK=NO
19
20     DESCRIPTION "
21         Solids Simulation with Metric Units :
22         C, bar, kg/hr, kmol/hr, Gcal, cum/hr.
23
24         Property Method: None
25
26         Flow basis for input: Mass
27         "
28
29     DATABANKS 'APV72 PURE24' / 'APV72 AQUEOUS' / 'APV72 SOLIDS' / &
30         'APV72 INORGANIC' / 'APV72 COMBUST' / 'APV72 ASPENPCD'
31
32     PROP-SOURCES 'APV72 PURE24' / 'APV72 AQUEOUS' / 'APV72 SOLIDS' &
33         / 'APV72 INORGANIC' / 'APV72 COMBUST' / &
34         'APV72 ASPENPCD'
35
36     COMPONENTS
37         WBEECH /
38         CELULOSE /
39         HEMICEL /
40         LENHINAC /
41         LENHINAH /
42         LENINHAO /
43         CINZAS /
44         AGUA H2O /
45         ACELUL
46
47     ADA-SETUP
48         ADA-SETUP PROCEDURE=REL9
49
50     FLOWSHEET
51         BLOCK BMDECOMP IN=BIOMASSA OUT=MONOMERO
52         BLOCK PIRPRIMA IN=MONOMERO OUT=SAIDA
53
54     PROPERTIES SOLIDS
55         PROPERTIES NRTL
56
57     NC-COMPS WBEECH PROXANAL ULTANAL SULFANAL
58

```

```

59 NC-PROPS WBEECH ENTHALPY HCOALGEN / DENSITY DCOALIGT
60
61 NC-COMPS CINZAS PROXANAL ULTANAL SULFANAL
62
63 NC-PROPS CINZAS ENTHALPY HCOALGEN / DENSITY DCOALIGT
64
65 PROP-DATA
66     PROP-LIST ATOMNO / NOATOM
67     PVAL ACELUL 6 1 8 / 6. 10. 5.
68
69 PROP-DATA
70     PROP-LIST ATOMNO / NOATOM
71     PVAL CELULOSE 6 1 8 / 6. 10. 5.
72
73 PROP-DATA
74     PROP-LIST ATOMNO / NOATOM
75     PVAL HEMICEL 6 1 8 / 5. 8. 4.
76
77 PROP-DATA
78     PROP-LIST ATOMNO / NOATOM
79     PVAL LENHINAC 6 1 8 / 15. 14. 4.
80
81 PROP-DATA
82     PROP-LIST ATOMNO / NOATOM
83     PVAL LENHINAH 6 1 8 / 22. 28. 9.
84
85 PROP-DATA
86     PROP-LIST ATOMNO / NOATOM
87     PVAL LENINHAO 6 1 8 / 20. 22. 10.
88
89 PROP-DATA USRDEF
90     IN-UNITS MET VOLUME-FLOW='cum/hr' ENTHALPY-FLO='Gcal/hr' &
91     HEAT-TRANS-C='kcal/hr-sqm-K' PRESSURE=bar TEMPERATURE=C &
92     VOLUME=cum DELTA-T=C HEAD=meter MASS-DENSITY='kg/cum' &
93     MOLE-ENTHALP='kJ/kmol' MASS-ENTHALP='kcal/kg' HEAT=Gcal &
94     MOLE-CONC='mol/l' PDROP=bar
95     PROP-LIST DHSFRM / DHFORM
96     PVAL CELULOSE -991651 / -991651
97     PROP-LIST DHSFRM
98     PVAL HEMICEL -775502
99     PVAL LENHINAC -1466210
100    PVAL LENHINAH -1784366
101    PVAL LENINHAO -484426
102    PROP-LIST DHFORM
103    PVAL ACELUL -991651
104
105 PROP-DATA CPSP01-1
106    IN-UNITS MET VOLUME-FLOW='cum/hr' ENTHALPY-FLO='Gcal/hr' &
107    MOLE-HEAT-CA='J/kmol-K' HEAT-TRANS-C='kcal/hr-sqm-K' &
108    PRESSURE=bar TEMPERATURE=C VOLUME=cum DELTA-T=C &
109    HEAD=meter MASS-DENSITY='kg/cum' MOLE-ENTHALP='kcal/mol' &
110    MASS-ENTHALP='kcal/kg' HEAT=Gcal MOLE-CONC='mol/l' &
111    PDROP=bar
112    PROP-LIST CPSP01
113    PVAL CELULOSE -11704 672.07 0 0 0 0 298.15
114    PVAL HEMICEL -9529.9 547.25 0 0 0 0 298.15
115    PVAL LENHINAC 31431.7 394.427 0 0 0 0 298.15
116    PVAL LENHINAH 31431.7 394.427 0 0 0 0 298.15
117    PVAL LENINHAO 31431.7 394.427 0 0 0 0 298.15
118    PVAL ACELUL -11704 672.07 0.0 0.0 0.0 0.0 298.15 &
119    1000.000
120
121 PROP-DATA VSPOLY-1
122    IN-UNITS MET VOLUME-FLOW='cum/hr' ENTHALPY-FLO='Gcal/hr' &
123    HEAT-TRANS-C='kcal/hr-sqm-K' PRESSURE=bar TEMPERATURE=C &
124    VOLUME=cum DELTA-T=C HEAD=meter MASS-DENSITY='kg/cum' &
125    MOLE-ENTHALP='kcal/mol' MASS-ENTHALP='kcal/kg' &
126    MOLE-VOLUME='cum/kmol' HEAT=Gcal MOLE-CONC='mol/l' &
127    PDROP=bar
128    PROP-LIST VSPOLY
129    PVAL CELULOSE .106 0 0 0 0 298.15
130    PVAL HEMICEL .0864 0 0 0 0 298.15
131    PVAL LENHINAC .0817 0 0 0 0 298.15
132    PVAL LENHINAH .0817 0 0 0 0 298.15
133    PVAL LENINHAO .0817 0 0 0 0 298.15
134    PVAL ACELUL .106 0.0 0.0 0.0 0.0 298.15 1000.000
135

```

```

136 DEF-STREAM-C CONVEN MIXED CISOLID NC
137
138 PROP-SET ALL-SUBS VOLFLMX MASSVFRA MASSSFRA RHOMX MASSFLOW &
139     TEMP PRES UNITS='kg/cum' SUBSTREAM=ALL
140 ; "Entire Stream Flows, Density, Phase Frac, T, P"
141
142
143 STREAM BIOMASSA
144     SUBSTREAM NC TEMP=25. PRES=1.
145     MASS-FLOW WBEECH 1. <kg/sec>
146     COMP-ATTR WBEECH PROXANAL ( 15.2 14.53 84.87 0.6 )
147     COMP-ATTR WBEECH ULTANAL ( 0.6 49.53 6.19 0. 0. 0. &
148         43.68 )
149     COMP-ATTR WBEECH SULFANAL ( 0. 0. 0. )
150
151 BLOCK BMDECOMP RYIELD
152     PARAM TEMP=500. PRES=1.013
153     MASS-YIELD CISOLID CELULOSE 0.408 / HEMICEL 0.272 / &
154         LENHINAC 0.006 / LENINHAO 0.026 / LENHINAH 0.288
155     COMP-ATTR NC CINZAS PROXANAL ( * * * 100. )
156     INERTS AGUA / CINZAS
157
158 BLOCK PIRPRIMA RCSTR
159     PARAM TEMP=500. PRES=1.013 <bara> RES-TIME=2. <sec>
160     REACTIONS RXN-IDS=RCEL
161
162 EO-CONV-OPTI
163
164 STREAM-REPOR MOLEFLOW MASSFLOW PROPERTIES=ALL-SUBS
165
166 PROPERTY-REP PCES
167
168 REACTIONS RCEL POWERLAW
169     REAC-DATA 1 PHASE=LS CBASIS=MASSCONC
170     RATE-CON 1 PRE-EXP=8E+013 ACT-ENERGY=45000. <kcal/kmol>
171     STOIC 1 CISOLID CELULOSE -1. / MIXED ACELUL 1.
172     POWLAW-EXP 1 CISOLID CELULOSE 1. / MIXED ACELUL 0.
173 ;
174 ;
175 ;
176 ;
177 ;

```

*** INPUT TRANSLATOR MESSAGES ***

```

*** THIS RUN USES THE PROPERTIES ENTERPRISE DATABASE ***
FONSECAH-PC\SQLXPRESS.APV72 : (DATAVERSION - 24.0.0.63)
FONSECAH-PC\SQLXPRESS.FACTV72 : (DATAVERSION - 24.0.0.63)
FONSECAH-PC\SQLXPRESS.NISTV72 : (DATAVERSION - 24.0.0.63)

```

PDF updated
1.46

TIME =

*** CALCULATION TRACE ***

*** FLOWSHEET ANALYSIS MESSAGES ***

FLOWSHEET CONNECTIVITY BY STREAMS

STREAM	SOURCE	DEST	STREAM	SOURCE	DEST
BIOMASSA	----	BMDECOMP	MONOMERO	BMDECOMP	PIRPRIMA
SAIDA	PIRPRIMA	----			

FLOWSHEET CONNECTIVITY BY BLOCKS

BLOCK	INLETS	OUTLETS
BMDECOMP	BIOMASSA	MONOMERO
PIRPRIMA	MONOMERO	SAIDA

COMPUTATION ORDER FOR THE FLOWSHEET IS:
BMDECOMP PIRPRIMA

```

Calculations begin                                     time      0.26

SIMULATION CALCULATIONS BEGIN                         TIME =
0.26

ENTHALPY CALCULATION FOR INLET STREAM BIOMASSA OF BLOCK BMDECOMP      TIME =
0.26
SUBSTREAM NC
KODE = 2 T = 298.150      P = 100000.      Q = 0.00000      HNCS =-7.235833E+06

UOS BLOCK BMDECOMP MODEL: RYIELD                                TIME =
0.28

* WARNING WHILE EXECUTING UNIT OPERATIONS BLOCK: "BMDECOMP" (MODEL:
  "RYIELD")                                                    (BALATM.1)
  THE FOLLOWING ELEMENTS ARE NOT IN ATOM BALANCE:
  C      H
  KODE = 2 T = 773.150      P = 101300.      Q = 2.278406E+06 HCS =-9.318920E+08 HNCS
=-7.235833E+06

UOS BLOCK PIRPRIMA MODEL: RCSTR                                TIME =
0.28
REACTOR DUTY = 0.0000      VOLUME = 0.10109E-02 RES TIME = 2.0000
REACTOR T = 773.15      P = 0.10130E+06 V = 0.0000

Report Writer entered                                       Time =
20.23

Results generated                                           Time =
20.24

Report Writer entered                                       Time =
20.31

Results generated                                           Time =
20.32

RUN SAVED
    
```

*** SUMMARY OF ERRORS ***

	PHYSICAL PROPERTY	SYSTEM	SIMULATION
TERMINAL ERRORS	0	0	0
SEVERE ERRORS	0	0	0
ERRORS	0	0	0
WARNINGS	0	0	1

Esta página foi deixada em branco intencionalmente.

Esta página foi deixada em branco intencionalmente.