

Cátia Oliveira

Características do gás durante a gasificação de biomassa em leito fluidizado



Cátia Oliveira

Características do gás durante a gasificação de biomassa em leito fluidizado

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica do Doutor Luís António da Cruz Tarelho, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, e coorientação do Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

> Este trabalho foi realizado no âmbito do projeto PTDC/AAC-AMB/116568/2010 - FCOMP-01-0124-FEDER-019346 (BiomAshTech - Impactos da cinza durante a conversão termoquímica de biomassa), financiado por Fundos FEDER através do Programa Operacional Fatores de Competitividade – COMPETE e por Fundos Nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia.

"Confiar desconfiando é uma regra muito salutar da prudência humana."

Marquês de Maricá

o júri

presidente

Professora Doutora Maria de Fátima Lopes Alves Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Professor Doutor António João De Melo Martins de Araújo Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia e Tecnologia da Universidade Lusíada

Professor Doutor Luís António Da Cruz Tarelho Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro (Orientador)

agradecimentos Ao longo do meu percurso académico, que por agora culmina na realização deste trabalho, foram várias as pessoas que colaboraram comigo e guiaram o meu caminho. Assim, quero dizer o meu OBRIGADA a todos eles, que de uma forma ou de outra, quer a nível profissional e/ou pessoal, intervieram na minha consumação profissional.

Agradeço particularmente ao Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho, professor auxiliar da Universidade de Aveiro, pela orientação, e acompanhamento ao longo da realização deste trabalho, consigo aprendi lições que me acompanharão para sempre no meu futuro profissional e pessoal.

Ao Professor Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos, professor auxiliar da Universidade de Aveiro, agradeço os ensinamentos e a disponibilidade prestada durante a realização deste trabalho.

À Mestre Elisabete Teixeira por toda a ajuda, apoio e disponibilidade que me proporcionou durante a realização experimental deste trabalho.

Aos meus amigos, que a universidade juntou para a vida, principalmente à Andreia Vicente por tudo, à Daniela Couto por estes últimos dois anos de dissertação conjunta, e ao Joni Abreu e Tiago Duarte pelo apoio e companheirismo em todos os momentos.

A ti, Luís Pacheco, por todo o apoio, insistência e persistência na conquista desta vitória.

E por último, às pessoas a quem devo tudo, o que tenho e o que sou, aos meus pais, Olívia e Adélio Oliveira, este trabalho é para vocês.

Biomassa, gasificação, leito fluidizado, composição do gás

resumo

palavras-chave

Durante os últimos anos, a procura mundial de recursos energéticos renováveis tem sofrido um grande aumento. Neste grupo insere-se a biomassa, cuja conversão termoquímica, principalmente através de tecnologias de combustão e gasificação, é utilizada para a produção de energia térmica e elétrica.

No processo de gasificação de biomassa é possível obter um combustível gasoso secundário com variadas aplicações, podendo inclusive servir como substituto do gás natural. No entanto, ao contrário da combustão, esta tecnologia aplicada à biomassa ainda está em fase de demonstração a nível industrial, apresentando algumas limitações em alguns aspetos tecnológicos, entre os quais a qualidade do gás produzido.

Neste contexto, e com o objetivo de contribuir para o conhecimento da aplicabilidade desta tecnologia, surge o presente trabalho, onde a caracterização e definição das condições de operação de um gasificador de biomassa, bem como a caracterização do gás produzido foram objeto de estudo.

Foi realizado um conjunto de experiências de gasificação direta, num reator de leito fluidizado borbulhante à escala piloto, com dois tipos de biomassa tipicamente encontrados em Portugal, e para diferentes condições de operação do gasificador, nomeadamente no que diz respeito à razão de equivalência. A biomassa utilizada consistiu em *pellets* comerciais de madeira e estilha de biomassa florestal residual derivada de pinheiro (*Pinus pinaster*), e resultante de operações florestais em Portugal.

Na gama de temperatura do leito aplicada, tipicamente entre 800°C e 875°C, o reator funcionou em condições auto térmicas, isto é, sem a necessidade de recorrer a uma fonte de calor auxiliar externa.

Em relação à composição do gás seco durante o processo de gasificação, os gases presentes em maior percentagem (em volume), para as experiências com ambos os tipos de biomassa, são o CO_2 e o CO, com o primeiro a registar valores médios entre os 13.4% e os 16%, e o segundo entre 11.3% e 16.3%. Por ordem decrescente de concentração encontra-se o H₂, na gama de 5.8% a 12.7%, o CH₄ com valores médios entre 2.8% e 4.5%, e o C₂H₄ com concentrações médias entre 1.0% e 2.2%. Importa referir ainda a ausência de O₂ no gás produzido. Verificou-se na concentração de H₂, a principal diferença na composição do gás seco relativamente à gasificação dos dois combustíveis utilizados, com valores de concentração inferiores durante a operação com estilha de biomassa florestal residual derivada de pinheiro.

Nas várias experiências realizadas, e para as condições operatórias utilizadas, observou-se que a razão de equivalência (RE) exerce um efeito significativo na composição do gás, verificando-se, genericamente, que com o aumento da RE a concentração de gases combustíveis diminui.

Os valores de Poder Calorífico Inferior (PCI) obtidos para o gás seco produzido encontram-se na gama 3.4-5.6 MJ/Nm³, sendo que os valores mais elevados foram registados no decorrer dos ensaios de gasificação com *pellets* de madeira. Para ambos os combustíveis, o PCI do gás seco diminui com o aumento da RE.

keywords	Biomass, gasification, fluidized bed, gas composition
abstract	Global demand for renewable energy resources has suffered a large increase during the past few years. Biomass is part of this group, whose thermochemical conversion, mainly through combustion and gasification technologies, is used to produce thermal and electric energy. In biomass gasification process it is possible to obtain a secondary fuel gas with many applications, which can even serve as a substitute to natural gas. However, unlikely combustion processes, at industrial level, this technology, when applied to biomass, is still in demonstration phase, with few limitations in some technological aspects, including the quality of the produced gas. This work aims to contribute to the knowledge of the applicability of this technology, and its main target of study is the characterization and definition of the operating conditions of a biomass gasifier, as well as the characterization of the produced gas. Experiments of direct gasification were conducted in a fluidized bed reactor on a pilot scale, with different types of biomass, typically found in Portugal, and the operation conditions were varied during each experiment, namely the equivalence ratio (ER). Biomass forest wreckage from forest operations in Portugal, derived from pine (<i>Pinus pinaster</i>). Within the temperature range applied, between 800°C and 875°C, the reactor was operating in auto thermal conditions, i.e. without the need for an auxiliary external heat source. The dry producer gas was characterized in terms of CO ₂ , CO, CH ₄ , C ₂ H ₄ , H ₂ . CO ₂ and CO show the highest concentration, the first with values between 13.4% and 16% and the second between 11.3% and 16.3%, followed by H ₂ within the produced gas. The main difference in the dry gas composition of the gasification was the concentration of H ₂ , with lower values in the gasification was the concentration of H ₂ , with lower values in the gasification with pine chips. In the global context, it was observed that the equivalence ratio is inversely proporional to the concentration of the

ÍNDICE

LIS	TA DE ABREVIATURAS E NOMENCLATURA	IX
1	INTRODUÇÃO	1
1.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS	1
1.2	OBJETIVOS DA DISSERTAÇÃO	2
1.3	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	3
2	BIOMASSA	5
2.1	UMA VISÃO GERAL SOBRE A BIOMASSA	5
2.2	CONSUMO DE BIOMASSA PARA ENERGIA	6
2.3	VANTAGENS E DESVANTAGENS DA BIOMASSA COMO COMBLISTÍVEL	7
2.4	PROPRIEDADES DA BIOMASSA	9
2.4	PROPRIEDADES DA BIOMASSA	 9 10
2.4	PROPRIEDADES DA BIOMASSA 4.1 ANÁLISE IMEDIATA 2.4.1.1 TEOR DE HUMIDADE	9 10 10
2.4	PROPRIEDADES DA BIOMASSA .4.1 ANÁLISE IMEDIATA 2.4.1.1 TEOR DE HUMIDADE 2.4.1.2 TEOR DE CINZAS	9
2.4	PROPRIEDADES DA BIOMASSA .4.1 ANÁLISE IMEDIATA 2.4.1.1 TEOR DE HUMIDADE 2.4.1.2 TEOR DE CINZAS 2.4.1.3 TEOR DE VOLÁTEIS	9
2.4	PROPRIEDADES DA BIOMASSA 4.1 ANÁLISE IMEDIATA 2.4.1.1 TEOR DE HUMIDADE 2.4.1.2 TEOR DE CINZAS 2.4.1.3 TEOR DE VOLÁTEIS 2.4.1.4 CARBONO FIXO	9
2.4 2	PROPRIEDADES DA BIOMASSA 4.1 ANÁLISE IMEDIATA 2.4.1.1 TEOR DE HUMIDADE 2.4.1.2 TEOR DE CINZAS 2.4.1.3 TEOR DE VOLÁTEIS 2.4.1.4 CARBONO FIXO 4.2 ANÁLISE ELEMENTAR	9
2.4 2 2 2	PROPRIEDADES DA BIOMASSA 4.1 ANÁLISE IMEDIATA 2.4.1.1 TEOR DE HUMIDADE 2.4.1.2 TEOR DE CINZAS 2.4.1.3 TEOR DE VOLÁTEIS 2.4.1.4 CARBONO FIXO 4.2 ANÁLISE ELEMENTAR 4.3 CONTEÚDO ENERGÉTICO DA BIOMASSA	
2.4 2 2 2 2 3	PROPRIEDADES DA BIOMASSA 4.1 ANÁLISE IMEDIATA 2.4.1.1 TEOR DE HUMIDADE 2.4.1.2 TEOR DE CINZAS 2.4.1.3 TEOR DE VOLÁTEIS 2.4.1.4 CARBONO FIXO 4.2 ANÁLISE ELEMENTAR 4.3 CONTEÚDO ENERGÉTICO DA BIOMASSA	
2.4 2 2 2 3 3.1	PROPRIEDADES DA BIOMASSA 4.1 ANÁLISE IMEDIATA 2.4.1.1 TEOR DE HUMIDADE 2.4.1.2 TEOR DE CINZAS 2.4.1.3 TEOR DE VOLÁTEIS 2.4.1.4 CARBONO FIXO 4.2 ANÁLISE ELEMENTAR 4.3 CONTEÚDO ENERGÉTICO DA BIOMASSA GASIFICAÇÃO PRODUÇÃO DE GÁS DE GASIFICAÇÃO	9
2.4 2 2 2 3 3.1 3	PROPRIEDADES DA BIOMASSA 4.1 ANÁLISE IMEDIATA 2.4.1.1 TEOR DE HUMIDADE 2.4.1.2 TEOR DE CINZAS 2.4.1.3 TEOR DE VOLÁTEIS 2.4.1.4 CARBONO FIXO 4.2 ANÁLISE ELEMENTAR 4.3 CONTEÚDO ENERGÉTICO DA BIOMASSA GASIFICAÇÃO PRODUÇÃO DE GÁS DE GASIFICAÇÃO 1.1 UTILIZAÇÕES DO GÁS	
2.4 2 2 2 3 3.1 3.1 3 3.2	PROPRIEDADES DA BIOMASSA 4.1 ANÁLISE IMEDIATA 2.4.1.1 TEOR DE HUMIDADE 2.4.1.2 TEOR DE CINZAS 2.4.1.3 TEOR DE VOLÁTEIS 2.4.1.4 CARBONO FIXO 4.2 ANÁLISE ELEMENTAR 4.3 CONTEÚDO ENERGÉTICO DA BIOMASSA GASIFICAÇÃO PRODUÇÃO DE GÁS DE GASIFICAÇÃO 1.1 UTILIZAÇÕES DO GÁS REAÇÕES DA GASIFICAÇÃO	

3.2.	1.1 OXIDAÇÃO (OU COMBUSTÃO) DO CARBONIZADO	18
3.2.	1.2 OXIDAÇÃO (OU COMBUSTÃO) DO HIDROGÉNIO	
3.2.2	REAÇÃO DE <i>BOUDOUARD</i>	19
3.2.3	REAÇÃO WATER-GAS	19
3.2.4	REAÇÃO DE METANIZAÇÃO	19
3.2.5	SHIFT REACTION (OU REAÇÃO DE DESLOCAMENTO)	20
3.3 T	IPOS DE GASIFICAÇÃO	20
3.4 P	ARÂMETROS DE OPERAÇÃO	21
3.4.1	AGENTE DE GASIFICAÇÃO	21
3.4.2	RAZÃO DE EQUIVALÊNCIA (RE)	22
3.4.3	PODER CALORÍFICO DO GÁS	22
3.4.4	EFICIÊNCIA DO GASIFICADOR	23
3.5 R	EATOR DE LEITO FLUIDIZADO	24
3.5.1	LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE	25
3.5.	1.1 FENÓMENO DE FLUIDIZAÇÃO	26
4 ME	TODOLOGIA EXPERIMENTAL	29
4.1 IN	NFRAESTRUTURA EXPERIMENTAL	29
4.1 IN 4.1.1	NFRAESTRUTURA EXPERIMENTAL SISTEMA REATIVO	29 29
4.1 IN 4.1.1 4.1.	NFRAESTRUTURA EXPERIMENTAL SISTEMA REATIVO 1.1 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE COMBUSTÍVEL SÓLIDO	29 29 33
4.1 IN 4.1.1 4.1. 4.1.	NFRAESTRUTURA EXPERIMENTAL SISTEMA REATIVO 1.1 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE COMBUSTÍVEL SÓLIDO 1.2 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE AR	29 29 33 37
4.1 IN 4.1.1 4.1. 4.1. 4.1.	NFRAESTRUTURA EXPERIMENTAL SISTEMA REATIVO 1.1 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE COMBUSTÍVEL SÓLIDO 1.2 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE AR 1.3 SISTEMA DE ARREFECIMENTO	29
 4.1 4.1.1 4.1. 4.1. 4.1. 4.1.2 	NFRAESTRUTURA EXPERIMENTAL SISTEMA REATIVO 1.1 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE COMBUSTÍVEL SÓLIDO 1.2 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE AR 1.3 SISTEMA DE ARREFECIMENTO SISTEMA DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE GASOSA	
 4.1 4.1.1 4.1. 4.1. 4.1. 4.1.2 4.1.3 	NFRAESTRUTURA EXPERIMENTAL SISTEMA REATIVO 1.1 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE COMBUSTÍVEL SÓLIDO 1.2 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE AR 1.3 SISTEMA DE ARREFECIMENTO SISTEMA DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE GASOSA SISTEMA DE CONTROLO E AQUISIÇÃO DE DADOS	
 4.1 4.1.1 4.1. 4.1. 4.1. 4.1.2 4.1.3 4.1.4 	NFRAESTRUTURA EXPERIMENTAL SISTEMA REATIVO 1.1 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE COMBUSTÍVEL SÓLIDO 1.2 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE AR 1.3 SISTEMA DE ARREFECIMENTO SISTEMA DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE GASOSA SISTEMA DE CONTROLO E AQUISIÇÃO DE DADOS OPERAÇÃO DO REATOR	
 4.1 4.1.1 4.1. 4.1. 4.1.2 4.1.3 4.1.4 4.1.5 	NFRAESTRUTURA EXPERIMENTAL SISTEMA REATIVO 1.1 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE COMBUSTÍVEL SÓLIDO 1.2 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE AR 1.3 SISTEMA DE ARREFECIMENTO SISTEMA DE ARREFECIMENTO SISTEMA DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE GASOSA SISTEMA DE CONTROLO E AQUISIÇÃO DE DADOS OPERAÇÃO DO REATOR CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS E REAGENTES	29 29 33 37 37 38 39 40 40
 4.1 4.1.1 4.1. 4.1. 4.1.2 4.1.3 4.1.4 4.1.5 4.1.4 	NFRAESTRUTURA EXPERIMENTAL SISTEMA REATIVO 1.1 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE COMBUSTÍVEL SÓLIDO 1.2 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE AR 1.3 SISTEMA DE ARREFECIMENTO SISTEMA DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE GASOSA SISTEMA DE CONTROLO E AQUISIÇÃO DE DADOS OPERAÇÃO DO REATOR CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS E REAGENTES 5.1 COMBUSTÍVEL	29 29 33 37 37 37 38 39 40 40 41
 4.1 4.1.1 4.1. 4.1. 4.1.2 4.1.3 4.1.4 4.1.5 4.1.4 4.1.5 4.1.4 	NFRAESTRUTURA EXPERIMENTAL SISTEMA REATIVO 1.1 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE COMBUSTÍVEL SÓLIDO 1.2 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE AR 1.3 SISTEMA DE ARREFECIMENTO SISTEMA DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE GASOSA SISTEMA DE CONTROLO E AQUISIÇÃO DE DADOS OPERAÇÃO DO REATOR CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS E REAGENTES 5.1 COMBUSTÍVEL 5.2 MATERIAL DO LEITO.	29 29 33 37 37 38 39 40 40 41 42
 4.1 4.1.1 4.1. 4.1. 4.1.2 4.1.3 4.1.4 4.1.5 4.1.5 4.1.4 4.1.5 	NFRAESTRUTURA EXPERIMENTAL SISTEMA REATIVO 1.1 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE COMBUSTÍVEL SÓLIDO 1.2 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE AR 1.3 SISTEMA DE ARREFECIMENTO SISTEMA DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE GASOSA SISTEMA DE CONTROLO E AQUISIÇÃO DE DADOS OPERAÇÃO DO REATOR CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS E REAGENTES 5.1 COMBUSTÍVEL 5.2 MATERIAL DO LEITO. 5.3 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO	29
 4.1 4.1.1 4.1. 4.1. 4.1.2 4.1.3 4.1.4 4.1.5 4.1.4 4.1.5 4.1.4 4.1.5 4.1.4 4.1.5 5 RE 	NFRAESTRUTURA EXPERIMENTAL SISTEMA REATIVO 1.1 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE COMBUSTÍVEL SÓLIDO 1.2 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE AR 1.3 SISTEMA DE ARREFECIMENTO SISTEMA DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE GASOSA SISTEMA DE CONTROLO E AQUISIÇÃO DE DADOS OPERAÇÃO DO REATOR CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS E REAGENTES 5.1 COMBUSTÍVEL 5.2 MATERIAL DO LEITO 5.3 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO SULTADOS E DISCUSSÃO	29 29 33 37 37 38 39 40 40 41 42 43
 4.1 4.1.1 4.1. 4.1. 4.1. 4.1.2 4.1.3 4.1.4 4.1.5 4.1.4 4.1.5 4.1.4 4.1.5 5 RE 	NFRAESTRUTURA EXPERIMENTAL SISTEMA REATIVO 1.1 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE COMBUSTÍVEL SÓLIDO 1.2 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE AR 1.3 SISTEMA DE ARREFECIMENTO SISTEMA DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE GASOSA SISTEMA DE CONTROLO E AQUISIÇÃO DE DADOS OPERAÇÃO DO REATOR CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS E REAGENTES 5.1 COMBUSTÍVEL 5.2 MATERIAL DO LEITO 5.3 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO	
 4.1 4.1.1 4.1.1 4.1.1 4.1.2 4.1.3 4.1.4 4.1.5 4.1.4 4.1.5 4.1.4 4.1.5 5.1 C 	NFRAESTRUTURA EXPERIMENTAL SISTEMA REATIVO 1.1 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE COMBUSTÍVEL SÓLIDO 1.2 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE AR 1.3 SISTEMA DE ARREFECIMENTO. SISTEMA DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE GASOSA SISTEMA DE CONTROLO E AQUISIÇÃO DE DADOS OPERAÇÃO DO REATOR CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS E REAGENTES 5.1 COMBUSTÍVEL 5.2 MATERIAL DO LEITO 5.3 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO	29 29 33 37 37 38 39 40 40 41 42 43 45
 4.1 4.1.1 4.1.1 4.1.2 4.1.3 4.1.4 4.1.5 4.1.4 4.1.5 4.1.4 5 RE 5.1 C 5.2 P 	NFRAESTRUTURA EXPERIMENTAL SISTEMA REATIVO 1.1 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE COMBUSTÍVEL SÓLIDO 1.2 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE AR 1.3 SISTEMA DE ARREFECIMENTO. SISTEMA DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE GASOSA SISTEMA DE CONTROLO E AQUISIÇÃO DE DADOS OPERAÇÃO DO REATOR. CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS E REAGENTES 5.1 COMBUSTÍVEL. 5.2 MATERIAL DO LEITO. 5.3 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO SULTADOS E DISCUSSÃO. CARACTERIZAÇÃO DO LEITO. CARACTERIZAÇÃO DO LEITO. CARACTERIZAÇÃO DO LEITO.	

5.2.2	TEMPERATURA AO LONGO DO REATOR	48
5.3	CARACTERIZAÇÃO DO GÁS DE GASIFICAÇÃO	52
5.3.1	COMPOSIÇÃO DO GÁS	52
5.3.2	PODER CALORÍFICO DO GÁS	55
5.3.3	EFICIÊNCIA DO GASIFICADOR	56
5.4	FENÓMENO DE DESFLUIDIZAÇÃO	58
6 C(ONCLUSÃO E SUGESTÕES	61
6 C0	ONCLUSÃO E SUGESTÕES	61 61
6 C0 6.1 6.2	ONCLUSÃO E SUGESTÕES CONCLUSÃO SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	61 61 63

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 4.9 Aspeto macroscópico (sob papel milimétrico) de (a) pellets de madeira do tipo comercial e (b) estilha de biomassa florestal residual derivada de pinheiro, usados nas experiências de gasificação (Tarelho et al. 2014).
 Figura 4.10 Peneiração da areia do leito por crivagem manual.
- Figura 5.1 Aspeto macroscópico (sobre papel milimétrico) do leito descarregado, com partículas de carbonizado de (a) pellets de madeira do tipo comercial e (b) estilha de biomassa residual florestal, derivada de pinheiro (Tarelho et al. 2014)......46
- Figura 5.3 Evolução da temperatura ao longo do tempo, e em diferentes localizações ao longo do reator, durante o processo de gasificação de *pellets* de madeira para as diferentes condições operatórias: (a) PM1, (b) PM2 e (c) PM3 (vide Quadro 4.3).....49
- Figura 5.4 Evolução da temperatura ao longo do tempo, e em diferentes localizações ao longo do reator, durante o processo de gasificação de estilha de BFR derivada de pinheiro, para as diferentes condições operatórias: (a) EP1, (b) EP2 e (c) EP3 (vide Quadro 4.3).
- Figura 5.5 Perfis longitudinais de temperatura ao longo do RLF, durante o processo de gasificação de (a) *pellets* de madeira e (b) estilha de BFR derivada de pinheiro.51

- Figura 5.11 Evolução da temperatura ao longo do tempo, durante o fenómeno de desfluidização ocorrido no decurso da gasificação de *pellets* de madeira......58
- Figura 5.12 Composição do gás seco ao longo do tempo, durante o fenómeno de desfluidização ocorrido no decurso da gasificação de *pellets* de madeira......59

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 2.1 – Valores típicos para os elementos constituintes da biomassa (Vassilev et a
2010)12
Quadro 4.1 - Parâmetros de regressão relativos à calibração do alimentador de
biomassa
Quadro 4.2 - Características das pellets de madeira do tipo comercial e estilha de
biomassa residual florestal, derivada de pinheiro, usados nas experiências de
gasificação4
Quadro 4.3 - Condições operatórias durantes as experiências de gasificação4

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Eq. 3.1	
Eq. 3.2	
Eq. 3.3	
Eq. 3.4	
Eq. 3.5	
Eq. 3.6	
Eq. 3.7	
Eq. 3.8	
Eq. 3.9	
Eq. 3.10	23
Eq. 3.11	
Eq. 3.12	
Eq. 4.1	
Eq. 4.2	

LISTA DE ABREVIATURAS E NOMENCLATURA

ABREVIATURAS

Geral

- EUA Estados Unidos da América
- DGEG Direção Geral de Energia e Geologia
- UE União Europeia

Termos Técnicos

Ġ _v	Caudal volumétrico (condições normais, N) de gás produzido	[Nm³/s]	
EP	Estilha de Pinheiro		
GEE	Gases com Efeito de Estufa		
LFB	Leito Fluidizado Borbulhante		
LFC	Leito Fluidizado Circulante		
Р	Pressão	Ра	
PCI	Poder Calorífico Inferior	[MJ/kg] ou [MJ/m ³]	
PCS	Poder Calorífico Superior	[MJ/kg] ou [MJ/m ³]	
PM	Pellets de Madeira		
Q	Caudal	[L/min]	
Q _m ou ṁ	Caudal mássico	[kg/h]	
RE	Razão de Equivalência		
RLF	Reator de Leito Fluidizado		
Т	Temperatura	[ºC] ou [K]	
y i	Fração volumétrica (ou molar) do componente i	[m ³ ·m ⁻³] ou [kmol·kmol ⁻¹]	
$\Delta H_{\text{sensivel}}$	Calor sensível no gás produzido	[kJ/s]	

Δt	Intervalo de tempo	[s]
η _{cef}	Cold Gas Efficiency	[%]

Subscritos

ar	Referente ao ar atmosférico
biom	Referente à biomassa
bs	base seca
bssc	base seca sem cinzas
btq	base tal e qual
m	Massa
média	Referente ao valor médio
r	Alusivo a um valor de referência
th	Térmico
v	Relativo à mistura (de gases)

SÍMBOLOS E COMPOSTOS QUÍMICOS

AI	Alumínio
С	Carbono
Ca	Cálcio
CH ₄	Metano
C_2H_4	Etileno
СО	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
Fe	Ferro
н	Hidrogénio elementar

H ₂	Hidrogénio
H_2S	Ácido sulfúrico
H ₂ O	Água/ Vapor de Água
HC	Hidrocarboneto(s)
К	Potássio
Mg	Magnésio
Ν	Azoto elementar
N_2	Azoto
$\rm NH_3$	Amoníaco
Na	Sódio
0	Oxigénio elementar
O ₂	Oxigénio
Р	Fósforo
S	Enxofre
Si	Silício
SiO ₂	Quartzo
SO ₂	Dióxido de Enxofre

UNIDADES E PREFIXOS

Pressão		Massa	
Pa	g	g	grama
atm	Atmosfera		
		Energia	
		Energ	gia
Volu	me	Ener g	gia Joule

Características do gás durante a gasificação de biomassa em leito fluidizado

Potência		Prefixos		
W	Watt	μ	micro (10 ⁻⁶)	
		m	mili (10 ⁻³)	
Тетро		k	kilo (10 ³)	
s	segundo	М	mega (10 ⁶)	
min	minuto	N	Antes de L ou m ³ (volume)	
h	hora		indica condições de pressão e	
			temperatura normais (PTN),	
			i.e. 1atm e 0ºC	

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

O atual e exponencial crescimento populacional mundial levanta variados problemas entre os quais o proporcional aumento das necessidades energéticas, problema este que gera uma série de preocupações ambientes relativas ao uso primário do petróleo como fonte de energia. É do conhecimento geral que a utilização do petróleo como fonte energética é uma das principais responsáveis pelo efeito de estufa, através da emissão de CO_2 de origem fóssil, além do que se prevê que as suas reservas se esgotem inevitavelmente, uma vez que esta é uma fonte de energia não renovável.

Dessarte, surgem vários protocolos e normas, quer a nível mundial quer a nível local, que procuram a solução para estes problemas, sendo o Protocolo de Quioto um bom exemplo dessa procura. Desenvolvido pela União Europeia (UE), os países que o subscreveram comprometeram-se, em conjunto, a diminuírem as suas emissões de gases com efeito de estufa (GEE), com vista a uma redução das emissões totais dos países desenvolvidos.

A aposta no desenvolvimento dos recursos renováveis como fontes de energia, é então vista como um dos elementos chave para a política de energia futura que as novas estratégias Europeias contemplam, e onde se distinguem a energia solar, a energia hídrica, a energia geotérmica, a energia eólica, a energia das marés e a energia resultante da conversão de biomassa (Khan et al. 2009; Pinto 2011; Pires 2008).

Entre estas medidas políticas, encontra-se a Diretiva 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Abril de 2009, que fixa o objetivo de produção de energia proveniente de fontes renováveis em pelo menos 20% para cada estado membro, meta que tem de ser atingida até 2020, de forma a promover a eficiência energética, a diminuição das emissões de poluentes e a poupança de energia. Considerando todas estas preocupações, Portugal aprovou a "Estratégia Nacional para a Energia 2020" (ENE 2020), que prevê a implementação destas energias em território nacional, e que demonstra uma clara preocupação na promoção da biomassa como fonte de energia para assegurar as necessidades de consumo, uma vez que é um recurso com bastante potencial no país. A nível mundial, a biomassa, como recurso energético, ocupa a quarta posição, fornecendo cerca de 10% das necessidades de energia do mundo, sendo a fonte de energia mais importante nos países em desenvolvimento, subindo para 35% nestes casos, particularmente nas áreas rurais, onde muitas vezes é a única fonte acessível e também a mais barata (Bain et al. 1998; Schill 2013).

O seu aproveitamento pode ser efetuado de várias formas, sendo o método mais usado, e mais antigo, o da combustão. No entanto, as tecnologias utilizadas para conversão energética de biomassa com o objetivo de produzir um combustível gasoso incluem outros processos termoquímicos como gasificação, pirólise e ainda processos biológicos como por exemplo digestão anaeróbia. Este tipo de combustível torna-se mais versátil, oferecendo vantagens como:

• Maior facilidade de transporte, e caso haja remoção dos poluentes e materiais inertes durante a fase de processamento, o combustível torna-se mais limpo;

• Suscetível de poder ser utilizado também em motores de combustão interna e em turbinas a gás;

• Percurso alternativo no sector da produção de energia elétrica, que poderá ser mais eficiente do que a combustão direta de biomassa;

• A gasificação em condições apropriadas permite produzir gás de síntese, que consiste numa mistura de CO e H₂, compostos estes a partir dos quais se podem produzir praticamente quaisquer hidrocarbonetos (petróleo sintético) ou até mesmo hidrogénio (Tarelho 2013).

Neste contexto, surge o interesse na caracterização deste gás, produzido através da gasificação de biomassa, de modo a verificar a sua utilidade como combustível, e consequentemente, surge o objetivo desta dissertação.

1.2 OBJETIVOS DA DISSERTAÇÃO

O presente trabalho, tem como objetivo principal adquirir conhecimentos no campo da gasificação direta de biomassa, tipicamente encontrada em Portugal. Assim, procedeu-se à caracterização do gás resultante da gasificação deste combustível, num reator de leito fluidizado borbulhante, à escala piloto, previamente desenvolvido na Universidade de Aveiro.

De modo a avaliar a biomassa como combustível energético, utilizaram-se dois tipos distintos, e variaram-se as condições operatórias, ao longo de cada gasificação.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Este documento apresenta-se dividido em seis capítulos. Inicia-se com o presente capítulo introdutório, onde são expostas algumas considerações gerais sobre o tema em estudo, e onde também é dado a conhecer o objetivo da dissertação, e a sua organização.

No Capítulo 2 é apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre biomassa, a sua definição e o seu uso como fonte energética, assim com as suas propriedades mais relevantes para o processo de aproveitamento energético em análise.

No Capítulo 3 é descrito o processo de gasificação, os seus tipos existentes, as reações que ocorrem durante a sua realização e uma breve exposição sobre o gás resultante. São descritos ainda os parâmetros de operação considerados, e é feita uma elucidação sobre o tipo de reator utilizado neste estudo, o reator de leito fluidizado.

Ao longo do Capítulo 4 é exposta a metodologia experimental utilizada ao longo deste trabalho, constando a descrição da infraestrutura experimental, e a caracterização dos materiais e reagente usados, como o combustível, o leito do reator e as condições operatórias.

Os resultados obtidos nos ensaios de gasificação efetuados, assim como a sua discussão, estão contemplados no Capítulo 5.

Finalizando, o Capítulo 6 apresenta as principais conclusões obtidas através da análise dos supramencionados resultados, assim como algumas sugestões para trabalhos futuros.

2 BIOMASSA

2.1 UMA VISÃO GERAL SOBRE A BIOMASSA

A biomassa define-se como um recurso renovável, composta por um conjunto de fontes orgânicas propensas a serem usadas para a produção de energia, permitindo satisfazer variadas necessidades energéticas. Por intermédio do processo fotossintético, a energia contida na biomassa advém da retenção da energia solar por parte das plantas, que por fim a convertem em energia química, sendo que esta, como recurso energético, pode ser transformada em outras formas de energia, como eletricidade, biocombustíveis ou calor (Pires 2008).

Desde os tempos pré-históricos que a biomassa é utilizada para fins energéticos, sendo que com o aumento do consumo de combustíveis fósseis, a taxa de utilização desta diminuiu drasticamente ao longo dos anos. No entanto, e uma vez que vivemos num mundo em constante mudança, onde todos os dias surgem novas potencialidades proporcionadas por novas tecnologias, com específicas e elevadas necessidades energéticas, houve uma inevitabilidade em trazer de volta esta fonte de energia, surgindo como auxiliar ou mesmo como alternativa aos combustíveis fósseis (Pires 2008; Ferreira 2013).

A biomassa apresenta-se, segundo o seu estado físico, subdividida em três tipos: biomassa gasosa, como o biogás, a biomassa líquida presente em biocombustíveis líquidos das quais são exemplos o biodiesel, o etanol e o metanol, e por fim a biomassa sólida, sendo esta última a utilizada ao longo do trabalho experimental desta dissertação. Assim sendo, a biomassa sólida caracteriza-se como o conjunto dos resíduos florestais e agrícolas (incluindo substâncias vegetais e animais) e da fração biodegradável dos resíduos industriais e urbanos. O seu aproveitamento é feito através da queima em centrais térmicas ou de cogeração para a produção de energia elétrica e de água quente, da queima direta, ou combustão, com vista à produção de calor, ou para a produção de biocombustíveis sólidos e gasosos, por processos de pirólise ou gasificação (Pires 2008).

2.2 CONSUMO DE BIOMASSA PARA ENERGIA

Atualmente a população mundial usufrui meramente de 7% da biomassa total produzida anualmente, todavia, a sua produção pode fornecer até 8 vezes mais do que a energia total efetivamente utilizada (Ferreira 2013). Apenas 10% da oferta global de energia é proveniente deste recurso, dos quais dois terços são utilizados nos países em desenvolvimento, onde este é muitas vezes a única forma de energia prontamente disponível, para cozinhar e fornecer calor. Em 2009, cerca de 13% da utilização de biomassa foi empregada no aquecimento e geração de energia, enquanto o setor industrial consumiu 15% e o do transporte 4%.

À exceção do uso residencial, os principais países que consomem a biomassa para produção de energia são o Brasil, que lidera a lista com 18%, seguido pelos EUA e pela Índia, cada um com uma quota de 16%, com a Nigéria, o Canadá, a Tailândia e a Indonésia afastados no próximo grupo, cada um com cerca de 4% (Schill 2013). A Figura 2.1 ilustra esta situação.



Figura 2.1 – Os países que mais utilizam a biomassa para produção de energia em 2009 (adaptado de Vakkilainen et al. 2013).

Em relação à Europa, apesar de apenas cerca de 2% do consumo total de energia elétrica ser proveniente da biomassa, de acordo com Ferreira (2013), prevê-se que até 2020, a sua produção através deste recurso assegure 15% do total consumido. Tal advém da aplicação da Diretiva 2009/28/CE que "visa promover reduções das emissões

de gases com efeito de estufa com uma boa relação custo eficácia e de forma economicamente eficiente" até essa mesma data.

Em Portugal, como em muitos países da União Europeia, há poucas ou nenhumas reservas de combustíveis fósseis de qualidade, o que o torna dependente da energia importada, sendo portanto do interesse nacional encontrar e estudar fontes alternativas de energia, particularmente o que for indigenamente disponível. Os resíduos de biomassa obtidos através da limpeza das florestas e de atividades relacionadas com a agricultura e a indústria podem então desempenhar um papel importante na busca de novos combustíveis alternativos. Atualmente, a área florestal ocupa 33% do território português, de modo que, manter as florestas limpas poderia guarnecer a matéria-prima necessária para um fornecimento constante de combustível, diminuindo também o risco de incêndios e a degradação ambiental subsequente às emissões gasosas que estes originam (Franco et al. 2003).

Segundo dados da DGEG (2013), a biomassa é uma das principais fontes de energia renováveis para conversão em energia térmica e elétrica, e cujas potências instaladas de 352 MW para centrais com cogeração, e 113 MW para centrais sem cogeração, registadas em 2013 para Portugal Continental, correspondem a cerca de 5% da potência instalada nas centrais de produção de energia elétrica a partir de fontes renováveis. Estes valores permitem que 8% da produção desta energia a partir de fontes renováveis seja proveniente da biomassa.

Os principais utilizadores portugueses deste recurso são as indústrias de madeira e seus derivados, e as indústrias de pasta de papel e embalagens, que exigem grandes quantidades de biomassa no sentido de atender aos seus elevados consumos energéticos. Também a produção de *pellets* e *briquettes* (biomassa densificada) está bastante desenvolvida, com várias empresas a apostar neste ramo (Ferreira 2013).

2.3 VANTAGENS E DESVANTAGENS DA BIOMASSA COMO COMBUSTÍVEL

Os benefícios ambientais obtidos através da utilização de combustíveis de biomassa em combustão direta, gasificação ou pirólise podem ser bastante significativos. Por exemplo, a produção de SO₂, CO₂ e cinzas será tipicamente muito menor para sistemas de energia de biomassa do que para sistemas de combustão e de conversão de carvão. A energia proveniente da biomassa é uma das opções mais atraentes para lidar com as

preocupações com o CO₂, uma vez que, quando produzida por meios sustentáveis, esta emite durante a sua conversão energética aproximadamente a mesma quantidade de carbono que consome durante o seu crescimento. Também as emissões de gases tóxicos provenientes da queima direta são um problema menor do que as emissões provenientes da queima de carvão, assim como os resíduos sólidos, na forma de cinzas, que são geralmente vistos como não-perigosos, são produzidos em quantidade menor do que em sistemas alimentados a carvão, devido ao relativamente baixo teor de cinzas da biomassa (Bain et al. 1998; McKendry 2002).

Além disso é uma menor causadora de corrosão nos equipamentos, permite a redução da dependência do petróleo nos países menos desenvolvidos, tornando-os mais independentes, leva à diminuição do lixo industrial e ainda tem um baixo custo de implementação e manutenção. A produção deste recurso contribui ainda para a geração de empregos no setor primário, tornando-se assim importante para o desenvolvimento social, especialmente nos países em desenvolvimento que apresentam um grande potencial para a produção de biomassa (Ferreira 2013).

No entanto, o crescimento de matéria-prima pode exigir o uso significativo de água e fertilizantes petroquímicos, o que suscita preocupações sobre o escoamento de nutrientes. Também os efeitos ecológicos de longo prazo, como a destruição do habitat da vida selvagem, perda de biodiversidade, e sustentabilidade da produtividade do solo são outras questões exclusivas para o recurso de combustível de biomassa e que merecem a devida atenção. Portanto, à medida que a biomassa passa a desempenhar um papel cada vez mais importante no *mix* de energia do mundo, a longo prazo têm de ser feitas culturas para este papel especificamente, cujo potencial deve ser considerado à luz do crescimento populacional e consequente aumento das necessidades energéticas (Bain et al. 1998).

Por outro lado, algumas das propriedades da biomassa também a tornam mais desvantajosa, complicando o processo de produção de energia, como é o caso do seu elevado teor de oxigénio, da sua natureza hidrófila e elevado teor de humidade, e também da estrutura tenaz e fibrosa e da composição heterogénea que apresenta (Van der Stelt et al. 2011).

2.4 PROPRIEDADES DA BIOMASSA

A biomassa é composta essencialmente por celulose, hemicelulose, lenhina, lípidos, proteínas, açúcares simples, amido, hidrocarbonetos (HC), água e cinzas. A concentração de cada elemento varia consoante o tipo e a espécie da biomassa, os processos e as condições de crescimento, a idade das plantas, a dose de fertilizantes e pesticidas utilizada no seu cultivo, bem como a distância a fontes de poluição, a época e técnica de colheita, armazenamento e transporte, a absorção de material estranho, a variação no tipo e quantidade de cinzas, e se há mistura de diferentes tipos de biomassa (Jenkins et al. 1998; Vassilev et al. 2010).

Deste modo, o conhecimento de algumas propriedades da biomassa torna-se essencial se esta for usada para a conversão energética, para que a escolha da biomassa seja a mais adequada ao tipo de tecnologia de conversão a usar. Assim, é necessária a sua caracterização, feita através de diferentes tipos de análises, como a análise imediata e a análise elementar que serão abordadas seguidamente. Outra propriedade de igual importância e que também será referida nesta dissertação é o poder calorífico da biomassa (Bain et al. 1998).

Nas diferentes referências bibliográficas, muitas vezes são utilizados variados indicadores para quantificar as propriedades listadas acima, causando ocasionalmente alguma confusão. Assim, ao definir as propriedades de biomassa, é importante notar que esta consiste essencialmente em água, cinzas e matéria sem cinzas, e que a proporção de cada é crítica na avaliação da adequação de biomassa como combustível. Desta forma, são estipuladas três bases de medida: base tal e qual (btq), base seca (bs), e base seca sem cinzas (bssc), como ilustrado na figura seguinte (Quaak et al. 1999).





Atendendo ainda às características da biomassa, esta pode ser considerada um bom combustível uma vez que apresenta facilidade de secagem, elevado poder calorífico, baixa temperatura de ignição, elevado teor de voláteis e elevada taxa de combustão. No entanto, também manifesta algumas propriedades que podem limitar a eficiência da combustão, como a humidade, granulometria, densidade e heterogeneidade dos materiais (EUBIA).

Por conseguinte, nos próximos subcapítulos serão clarificados alguns destes conceitos relativos à caracterização da biomassa.

2.4.1 ANÁLISE IMEDIATA

A caracterização da biomassa através de uma análise imediata fornece uma primeira impressão do combustível, permitindo examinar teores de humidade, cinzas, voláteis e de carbono fixo. Estas propriedades são expostas nas subsecções seguintes.

2.4.1.1 TEOR DE HUMIDADE

De acordo com Quaak et al. (1999), o teor de humidade da biomassa é a quantidade de água livre existente no material, expressa como uma percentagem do peso deste. Este valor varia entre 3 a 63%, em base tal e qual, consoante o tipo de biomassa e também de armazenamento desta. Pode ainda atingir valores de 80% em certas espécies de madeira (Vassilev et al. 2010).

O teor de humidade tem repercussões tanto no processo de conversão energética, como no volume de gases combustíveis produzidos por unidade de energia e também sobre o seu poder calorífico, que diminui com o aumento da humidade no combustível (Khan et al. 2009; Quaak et al. 1999).

2.4.1.2 TEOR DE CINZAS

A desagregação química de um combustível, tanto por processos bioquímicos como termoquímicos, produz um resíduo sólido. Quando produzido por combustão, este

resíduo é chamado de "cinza" e forma um parâmetro de medição padrão para combustíveis sólidos e líquidos (McKendry 2002).

Assim, as cinzas são a parte inorgânica não combustível, que é deixada após a combustão completa da biomassa, e que contém a maior parte da fração mineral desta. O seu teor, em base seca, é determinado a 550-600°C para a biomassa, e pode variar entre 0.1 e 46%, dependendo da espécie em análise. O seu valor e a sua composição química influenciam os processos de conversão química que ocorrem a elevadas temperatura, devido à formação de escórias e aglomerações, aumentado assim os custos de manutenção e, consequentemente, os custos do processo. As cinzas de biomassa são constituídas essencialmente por Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, S e P (Jenkins et al. 1998; Khan et al. 2009; McKendry 2002; Vassilev et al. 2010).

2.4.1.3 TEOR DE VOLÁTEIS

Segundo McKendry (2002), o teor de voláteis da biomassa, também denominado por matéria volátil, é a fração que é libertada aquando do aquecimento desta a 950°C, durante 7 min, em atmosfera inerte. Ao longo deste processo, chamado de volatilização, a biomassa é decomposta em gases voláteis, alcatrões, hidrocarbonetos leves, CO, CO₂ e H₂ (Vassilev et al. 2010).

A matéria volátil na biomassa, em base seca, pode apresentar valores desde 48 a 86%, sendo portanto um teor elevado, o que sugere que este tipo de combustível é de fácil ignição e oxidação (Quaak et al. 1999; Vassilev et al. 2010). Estudos referidos por Ferreira (2013), indicam que elevados teores de voláteis afetam significativamente os processos termoquímicos nos quais a combustão está presente.

2.4.1.4 CARBONO FIXO

Como descreve McKendry (2002), o teor de carbono fixo é a fração mássica que se mantém após a libertação dos voláteis, à exceção dos teores de cinza e de humidade, sendo que o seu conteúdo na biomassa oscila entre 1-38%. O rácio de matéria volátil/carbono fixo para este combustível é normalmente superior a 3.50 (Vassilev et al. 2010).

2.4.2 ANÁLISE ELEMENTAR

De forma semelhante aos combustíveis fósseis, o constituinte que representa maior importância a nível da composição elementar da biomassa é o carbono, seguido pelo oxigénio e pelo hidrogénio. Contudo, uma vez que é composta maioritariamente por hidratos de carbono (cerca de 45% da matéria seca), a biomassa possui um teor de oxigénio muito mais elevado que os referidos combustíveis fósseis, incluindo o carvão. A biomassa possui ainda outros elementos em quantidades muito inferiores, como é o caso do azoto e do enxofre (EUBIA; Jenkins et al. 1998).

A análise elementar permite então a quantificação dos teores de C, H, N, S e de O, por diferença. No Quadro 2.1 apresentam-se os valores típicos destes teores para a biomassa.

Elemento Químico	Símbolo	Valores típicos para a biomassa
Carbono	С	42-71%
Oxigénio	0	16-49%
Hidrogénio	Н	3-11%
Azoto	Ν	0.1-12%
Enxofre	S	0.01-2.3%

Quadro 2.1 – Valores típicos para os elementos constituintes da biomassa (Vassilev et al. 2010).

2.4.3 CONTEÚDO ENERGÉTICO DA BIOMASSA

Os biocombustíveis podem ser experimentalmente caracterizados por análise imediata e elementar, como anteriormente referido, mas também pela determinação do seu conteúdo energético. Deste modo, define-se o poder calorífico como o conteúdo energético libertado durante a conversão energética de um combustível, e exprime-se como o conteúdo de energia por unidade de massa (MJ/kg).

O poder calorífico da biomassa é um parâmetro importante para a conceção e o controle de centrais energéticas que utilizam este tipo de combustível. Este valor é determinado pela composição química desta e pode ser expresso de diferentes formas, dependendo de como se procede à medição da entalpia da combustão, ou seja, da sua energia interna. Assim, o poder calorífico superior (PCS) é a entalpia da combustão completa de
um combustível, enquanto o poder calorífico inferior (PCI) é obtido quando a entalpia de condensação de água não está incluída. Ao passo que nos EUA o valor do PCS é geralmente utilizado, o PCI é mais comum em países europeus (Friedl et al. 2005; McKendry 2002; Quaak et al. 1999; Sheng & Azevedo 2005; Jenkins et al. 1998).

Apesar das características distintas e das diversas fontes de que lhes dão origem, a biomassa proveniente de resíduos florestais possui um conteúdo energético bastante uniforme, entre 18-21 MJ/kg. Este valor é assim bastante inferior ao do poder calorífico dos combustíveis fósseis, que varia entre 20-30 MJ/kg, o que proporcionou o então domínio destes combustíveis na produção de energia (Ferreira 2013).

Segundo dados obtidos através de EUBIA, e como mencionado anteriormente, verifica-se a existência de uma relação inversamente proporcional entre o teor de humidade e o conteúdo energético da biomassa, ou seja, quanto maior a percentagem de humidade menor irá ser o poder calorífico, uma vez que a reação de combustão é exotérmica e a evaporação da água é fortemente endotérmica (ver Figura 2.3). No entanto, o valor do PCI também é influenciado pela quantidade existente de carbono, hidrogénio e oxigénio, aumentando com o aumento do conteúdo de carbono e hidrogénio e diminuindo com o aumento do oxigénio. Assim, uma das razões pela qual a biomassa apresenta um menor PCI que os combustíveis fósseis é o seu elevado grau de oxidação (Jenkins et al. 1998).



Figura 2.3 – Relação entre o PCI e o teor de humidade de alguns tipos de biomassa (adaptado de EUBIA)

Contudo, tem havido alguma confusão sobre a forma como o poder calorífico de um combustível se relaciona com a qualidade deste como fonte de energia. Uma má interpretação é que a eficiência de um ciclo de alimentação possa ser expressa exclusivamente a partir do valor calorífico do combustível. Um erro comum é supor que, um vez que o PCI da biomassa é mais baixo do que a maioria dos combustíveis convencionais, a eficiência de um sistema utilizando este recurso será inferior, mas como informam Jenkins et al.(1998) tal não é o caso, havendo outros fatores que influenciam a eficiência do processo, e que se encontram descritos na sua obra.

3 GASIFICAÇÃO

Segundo Tarelho (2013), a gasificação pode ser definida como a conversão termoquímica de um sólido, ou líquido, à base de carbono num produto gasoso combustível mediante fornecimento de um agente de gasificação, isto é, um composto gasoso. Nesta perspetiva, a conversão termoquímica modifica a estrutura química do sólido por meio de alta temperatura, enquanto o agente de gasificação permite que o sólido seja convertido num gás por meio de várias reações heterogéneas.

Apesar dos diferentes tipos de gasificadores existentes, este processo resume-se na sua base, à interação, a alta temperatura, entre ar atmosférico, oxigénio, vapor de água, ou uma mistura dos anteriores, com o combustível sólido (Figura 3.1). Num sentido mais amplo, a gasificação pode significar o processo global de converter um material carbonáceo num gás, desde o processo inicial de evaporação por aquecimento, passando pela pirólise, até aos processos subsequentes de *upgrading* do gás.



Figura 3.1 – Processo de gasificação (adaptado de Tarelho, 2013).

3.1 PRODUÇÃO DE GÁS DE GASIFICAÇÃO

Deste processo resulta então um tipo de gás, denominado como gás de gasificação ou gás de síntese, constituído maioritariamente por compostos como CO₂, CO, H₂, CH₄, H₂O, e gases inertes como o N₂, caso estes estejam presentes no agente de gasificação,

e ainda por vestígios de hidrocarbonetos pesados, incluindo alcatrões, vários contaminantes como pequenas partículas de carbonizado, cinzas, e compostos de azoto e de enxofre na forma reduzida como por exemplo NH₃ e H₂S.

3.1.1 UTILIZAÇÕES DO GÁS

A energia contida nos gases de gasificação pode ter uma aplicação direta, por exemplo na geração de eletricidade, para aumentar a temperatura do vapor ("*rising steam*") numa caldeira, ou por combustão direta numa turbina. Contudo, o próprio combustível sólido poderia ser usado diretamente para esse efeito, pondo em causa o uso da gasificação. No entanto, como já referido anteriormente, o processo de gasificação permite obter um combustível mais limpo, bem como produzir um combustível mais fácil de manusear e transportar do que o material sólido original, neste caso a biomassa.

Para se conseguir produzir gás natural, gasolina e metanol, a partir de CO, H_2 e vapor de água, os gases brutos de gasificação necessitam de processamento posterior, de modo a melhorar as propriedades do gás de gasificação. A remoção de gases poluentes tal como a NH₃ e H₂S, e gases inertes como o CO₂, torna-se portanto um requisito.

A atração pelo processo de gasificação está então relacionada com o seu potencial para:

• Produção de eletricidade a partir de sistemas integrados, alimentados a resíduos e biomassa, com turbina a gás;

• Produção de combustíveis líquidos como substitutos de derivados do petróleo;

• Produção de hidrogénio, ou outros combustíveis, para células de combustível (Tarelho 2013).

Relativamente ao aproveitamento energético, o gás bruto produzido durante a gasificação dum combustível sólido, apresenta um poder calorífico baixo a médio no caso de se recorrer a ar atmosférico como agente de gasificação, ou um poder calorífico médio quando se utiliza, em vez desse, a oxigénio puro ou vapor de água. Na Figura 3.2 encontram-se ilustradas as aplicações possíveis para o gás de gasificação de biomassa.



Figura 3.2 – Aplicações para o gás resultante da gasificação de biomassa (adaptado de Tarelho, 2013).

3.2 REAÇÕES DA GASIFICAÇÃO

Duma forma simplificada, o conjunto de procedimentos que ocorrem num gasificador envolvem os processos de secagem e pirólise do combustível sólido, e as reações de gasificação, e de redução, como descrito na Figura 3.3.



Figura 3.3 – Sequência de processos que ocorrem num gasificador (adaptado de Tarelho

2013; Quaak et al. 1999)

De acordo com Tarelho (2013), o que reage com o agente de gasificação não é a matéria-prima que entra no reator, mas sim um produto carbonáceo resultante do processo de pirólise, denominado por carbonizado.

Do ponto de vista do processo, e também em função do tipo de reator utilizado, pode-se diferenciar processos, regiões ou reações de combustão e de gasificação. Se considerarmos que a reação do Oxigénio com o Carbono presente no carbonizado (ou com Hidrogénio, Azoto, Enxofre, etc.) é um caso particular duma reação de gasificação, podemos restringir a um único conjunto de reações entre o agente de gasificação e o carbonizado, distinguindo no entanto aquelas que são exotérmicas das endotérmicas.

Deste modo, podemos considerar as principais reações de gasificação dum sólido as que se encontram descritas seguidamente.

3.2.1 REAÇÕES DE COMBUSTÃO

3.2.1.1 OXIDAÇÃO (OU COMBUSTÃO) DO CARBONIZADO

• Reação exotérmica, que dependendo do tipo de processo, pode ser responsável pelo fornecimento do calor necessário para que as reações endotérmicas ocorram.

 A maior parte do oxigénio fornecido ao gasificador reage com as substâncias combustíveis presentes, donde resulta a formação de CO₂ e H₂O. Estas duas espécies podem posteriormente ser reduzidas mediante reação com o carbonizado.

• No gasificador, ocorre sob condições controladas numa atmosfera pobre em oxigénio.

$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$$
 $\Delta H^0_{298} = -393.5 \text{ kJ/mol}$ Eq. 3.1

3.2.1.2 OXIDAÇÃO (OU COMBUSTÃO) DO HIDROGÉNIO

• Outra reação de combustão importante, exotérmica também, é a oxidação do hidrogénio presente no combustível (Eq. 3.2).

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(g)$$
 $\Delta H_{298}^0 = -742.0 \text{ kJ/mol}$ Eq. 3.2

3.2.2 REAÇÃO DE BOUDOUARD

• Nas regiões do gasificador pobres em oxigénio, o CO₂ previamente formado reage com o carbonizado produzindo CO, de acordo com a seguinte reação endotérmica:

 $C(s) + CO_2(g) ↔ 2CO(g)$ ΔH⁰₂₉₈ = 172.5 kJ/mol Eq. 3.3

3.2.3 REAÇÃO WATER-GAS

• Reação que representa a oxidação parcial do carbonizado pelo vapor de água. O vapor de água pode ter diferentes origens, dependendo do tipo de gasificação, sendo estas a secagem, pirólise ou combustão do combustível ou a corrente de alimentação.

 Consiste numa reação endotérmica entre o carbono e o vapor de água, com formação de CO e H₂:

$$C(s) + H_2O(g) \leftrightarrow CO(g) + H_2(g)$$
 $\Delta H_{298}^0 = 131.3 \text{ kJ/mol}$ Eq. 3.4

Nalgumas circunstâncias o vapor de água pode reagir com formação direta de CO₂:

$$C(s) + 2H_2O(g) \leftrightarrow CO_2(g) + 2H_2(g)$$
 $\Delta H_{298}^0 = 90.1 \text{ kJ/mol}$ Eq. 3.5

• Ou de CH₄:

C(s) + H₂O(g) ↔
$$\frac{1}{2}$$
CO₂(g) + $\frac{1}{2}$ CH₄(g) Δ H⁰₂₉₈ = 7.7 kJ/mol **Eq. 3.6**

3.2.4 REAÇÃO DE METANIZAÇÃO

• A reação do Carbono com o Hidrogénio também pode suceder no gasificador, formando metano (vide Eq. 3.7).

$$C(s) + 2H_2(g) \leftrightarrow CH_4(g)$$
 $\Delta H_{298}^0 = -74.8 \text{ kJ/mol}$ Eq. 3.7

3.2.5 SHIFT REACTION (OU REAÇÃO DE DESLOCAMENTO)

• Também designada de gas shift reaction ou water-gas shift.

 O poder calorífico do H₂ é superior ao do CO, e como tal a redução do vapor de água pelo monóxido de carbono com produção de hidrogénio é uma reação endotérmica muito desejável num gasificador, pois permite obter um aumento na razão H₂/CO no gás de gasificação. É portanto normalmente utilizada para melhorar as características do gás produzido num gasificador.

$$CO(g) + H_2O(g) \leftrightarrow CO_2(g) + H_2(g)$$
 $\Delta H_{298}^0 = 41.2 \text{ kJ/mol}$ Eq. 3.8

3.3 TIPOS DE GASIFICAÇÃO

O processo de gasificação pode ser classificado em dois tipos distintos, tendo em conta o fornecimento de energia ao reator: gasificação por método direto e gasificação por método indireto. Assim, o primeiro corresponde à maioria dos casos, inclusive o presente, onde o calor necessário para as reações endotérmicas que decorrerem no interior do gasificador é gerado por queima de parte do combustível neste. Isto constitui um problema, uma vez que se for utilizado ar, os produtos de gasificação vão estar diluídos em N₂ e apresentam um baixo poder calorífico (tipicamente 5 MJ/Nm³).

De forma de controlar este efeito, e obter um gás composto principalmente por CO e H₂, de poder calorífico médio (10-15 MJ/Nm³), pode-se recorrer a dois processos:

- Remover o azoto antes do processo de gasificação, isto é, utilizar oxigénio puro em vez de ar, sendo que este processo é dispendioso;
 - Remover o azoto após o processo de gasificação, por destilação criogénica.

No método indireto o calor necessário ao processo é fornecido por uma fonte externa, geralmente um sólido inerte como areia ou óxido de cálcio, ou um fluido que foi aquecido numa fornalha separada (Tarelho 2013).

A distinção destes dois métodos pode ser observada na Figura 3.4, apresentada de seguida.



Figura 3.4 – Representação esquemática dos métodos de gasificação direta e indireta (adaptado de Belgiorno et al. 2003).

3.4 PARÂMETROS DE OPERAÇÃO

3.4.1 AGENTE DE GASIFICAÇÃO

Como anteriormente esclarecido, a gasificação é definida como a conversão termoquímica de um sólido, ou líquido, à base de carbono num produto gasoso combustível mediante fornecimento de um agente de gasificação, isto é, um composto gasoso que permite que o sólido seja convertido num gás por meio de um conjunto complexo de reações.

O fim que se pretende dar ao gás produzido, e as propriedades da biomassa, determinam o tipo de agente a ser utilizado, ou seja, como é que vai ser efetuado o fornecimento do oxigénio, nas formas de ar ou puro, assim como as taxas relativas de vapor, oxigénio e combustível a alimentar ao gasificador.

3.4.2 RAZÃO DE EQUIVALÊNCIA (RE)

Num gasificador, o ar a fornecer representa somente uma fração do ar estequiométrico, sendo a Razão de Equivalência (RE) definida como a razão entre o oxigénio efetivamente fornecido no agente de gasificação e o oxigénio estequiométrico (determinado com base na composição química da biomassa); a RE foi determinada de acordo com a Eq. 3.9. Por conseguinte, a qualidade do gás produzido num gasificador depende bastante do valor da RE utilizado, que terá que ser necessariamente inferior a 1, por forma a assegurar uma condição de operação afastada da combustão (oxidação) completa.

$$RE = \frac{\text{oxigénio efectivamente fornecido}}{\text{oxigénio estequiométrico}}$$
Eq. 3.9

Enquanto que um valor de RE excessivamente baixo (<0.2) resulta num conjunto de problemas como gasificação incompleta, formação excessiva de carbonizado e alcatrões, e baixo poder calorífico do gás produzido, um valor muito elevado (>0.4) origina uma formação excessiva de produtos de combustão, tais como CO₂ e H₂O, à custa de consumo de CO e H₂, e consequentemente um baixo poder calorífico do gás produzido. Como tal, em sistemas de gasificação o valor da razão de equivalência deve ser mantido na gama 0.2-0.3 (Tarelho 2013).

3.4.3 PODER CALORÍFICO DO GÁS

O poder calorífico de um gás de gasificação, fundamental para determinar a eficiência do gás de gasificação para produção de energia, é função da composição do gás, e pode ser expresso tanto em unidades de energia por unidade de volume (kJ/L ou kJ/m³), sendo um valor diretamente proporcional à densidade do gás, o que por sua vez é diretamente proporcional à pressão absoluta e indiretamente proporcional à temperatura absoluta, ou em unidades de energia por unidade de massa (kJ/kg), tornando-se assim independente da pressão e temperatura a que o gás se encontra submetido.

O poder calorífico inferior duma mistura de gases combustíveis é igual ao somatório do produto entre as frações volumétricas (ou molares) dos componentes individuais (y_i) e o correspondente poder calorífico inferior do componente. Se o poder calorífico inferior dos

componentes for conhecido a uma dada temperatura (T_r) e pressão (P_r) de referência, podemos calcular o poder calorífico inferior (PCI) da mistura através da Eq. 3.10.

$$PCI_{v,P_r,T_r} = \sum_{i=1}^{n} (PCI_{v,P_r,T_r} \times y_i)$$
 Eq. 3.10

3.4.4 EFICIÊNCIA DO GASIFICADOR

A performance dum gasificador pode ser expressa em termos da eficiência de conversão energética do combustível sólido, utilizando-se para o efeito duas definições alternativas: *Cold Gas Efficiency* (Eq. 3.11) e *Hot Gas Efficiency* (Eq. 3.12). A primeira é utilizada normalmente quando o gás é usado como combustível num motor de combustão interna, e neste caso é arrefecido até à temperatura ambiente, e os alcatrões removidos. Nalgumas aplicações térmicas o gás produzido não necessita de ser arrefecido e limpo antes de ser queimado; neste caso o calor sensível do gás é também aproveitado, e a eficiência obtida é a *Hot Gas Efficiency* (Tarelho 2013).

$$\eta_{cef} = \frac{\dot{G}_{v} \times PCI_{v}}{\dot{m}_{biomassa} \times PCI_{biomassa}}$$
Eq. 3.11

$$\eta_{hef} = \frac{G_v \times PCI_v + \Delta H_{sensivel}}{\dot{m}_{biomassa} \times PCI_{biomassa}}$$
Eq. 3.12

Como foi referido anteriormente, o valor da razão de equivalência (RE) afeta a qualidade do gás produzido, e deve ser mantido entre 0.2-0.3. Na Figura 3.5 pode-se verificar que estes valores correspondem à melhor percentagem de eficiência de conversão do carbono.



Figura 3.5 – Variação da eficiência de conversão do carbono com a razão de equivalência para um gasificador em leito fluidizado (Basu 2006).

3.5 REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

O tipo de reator constitui, por si só, uma outra variável importante no fenómeno de gasificação de biomassa. Para este processo têm sido aplicados quatro tipos principais de reatores: reatores de leito fixo, reatores de leito fluidizado borbulhante, reatores de leito fluidizado circulante, e reatores de combustível pulverizado. Estes operam em grande parte sob os mesmos princípios, em particular de hidrodinâmica, que os respetivos reatores aplicados à combustão (Bain et al. 1998).

O processo de combustão em leito fluidizado remonta à Alemanha de 1920, por Fritz Winkler, mas somente em meados dos anos 40 é que esta tecnologia começou a ser usada de forma mais regular e mais adequada. Atualmente é bastante usada na combustão de resíduos e de biomassa, com o objetivo de valorizar materiais em fim de vida, e para além da produção de calor de processo integra também sistemas de produção de energia elétrica (Kunii & Levenspiel 1991).

Os reatores de leito fluidizado têm a vantagem de proporcionarem uma mistura extremamente boa e uma transferência de calor elevada, resultando em condições de leito muito uniformes (Bain et al. 1998). Possuem ainda grande flexibilidade relativamente ao tipo de combustível que admitem, sendo os candidatos ideias, e por vezes únicos, para a conversão de combustíveis alternativos em energia (Scala & Chirone 2004).

Para este tipo tecnologia, existem dois tipos de sistemas, o leito fluidizado circulante (LFC) e o leito fluidizado borbulhante (LFB), que possuem princípios de funcionamento diferenciados (vide Figura 3.6). A principal diferença está nas partículas utilizadas no leito. O sistema de LFC utiliza partículas com dimensões de cerca de 0,2-0,4mm, as quais, durante o processo, são encaminhadas juntamente com o gás de combustão para um ciclone, onde são separadas do gás, para serem novamente reencaminhadas para o fundo do reator. Por outro lado, nos sistemas de LFB o leito é, normalmente, composto por areia com dimensões entre 0.5-1mm, o qual se situa no fundo do reator onde é injetado o ar primário.



Figura 3.6 – Exemplo de um sistema de Leito Fluidizado Circulante (a) e Leito Fluidizado Borbulhante (b) (adaptado de Loo & Koppejan 2008).

3.5.1 LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE

Uma vez que os reatores de leito fluidizado têm a vantagem de proporcionarem uma mistura extremamente boa e uma transferência de calor elevada, resultando em condições de leito muito uniformes (Bain et al. 1998), para a realização deste trabalho experimental utilizou-se um reator de leito fluidizado borbulhante.

Um sistema deste tipo é constituído por um reator, que integra duas zonas fundamentais: o leito e o *freeboard*. De acordo com Kunii & Levenspiel (1991), o leito é caracterizado

por uma zona de grande densidade de partículas, habitualmente constituídas por material inerte como a areia. O leito funciona como reservatório de calor, permitindo que as reações químicas possam decorrer com maior estabilidade. Fisicamente, o *freeboard* é a região que se encontra acima do leito, e é caracterizada por baixa concentração de partículas, quando comparada com o leito, sendo nessa região que normalmente a biomassa é admitida.

3.5.1.1 FENÓMENO DE FLUIDIZAÇÃO

Para o bom desempenho deste tipo de reatores, é necessário garantir a qualidade do fenómeno de fluidização. Este fenómeno caracteriza-se pela modificação do comportamento das partículas sólidas, através da introdução de caudal de gás no reator, provocando a suspensão destas no gás, e assim passarem a assumir um comportamento semelhante ao de um líquido.

O comportamento do leito é portanto afetado pela velocidade do gás. Este pode variar distintamente entre vários sistemas gás-sólido, e está dependente de diversos fatores, tais como: tamanho das partículas, razão de densidade fluido/sólido, geometria do reator, tipo de sólidos usados e a suscetibilidade de aglomeração dos sólidos do leito (Kunii & Levenspiel 1991). Durante um processo de fluidização as partículas podem adotar diferentes comportamentos conforme as velocidades de ar usadas, como se pode observar na Figura 3.7.



Figura 3.7 – Representação dos regimes de fluidização do reator (Kunii & Levenspiel 1991).

Segundo os autores supramencionados, quando o fluido passa a baixa velocidade no sentido ascendente, através de um leito de partículas finas, este meramente percola através dos espaços existentes entre as partículas, qualificando o leito como fixo. Através do aumento de velocidade, ascende-se a uma condição em que as partículas se encontram suspensas no fluido gasoso em ascensão, na qual a força de fricção entre as partículas e o fluido contrabalança o peso das partículas, a componente vertical da força compressiva entre partículas adjacentes desaparece, e a perda de carga através de qualquer secção do leito praticamente iguala a massa do fluido e das partículas nessa secção. Neste momento o leito atinge o nível de mínima fluidização. Com um aumento do caudal acima destas condições, surgem instabilidades no leito, passando a existir um comportamento borbulhante e uma certa agitação e movimento das partículas, denominando-se o leito por borbulhante. Existem ainda outros regimes anteriormente referidos, e descritos pelos autores, com outras condições de fluidização, mas cujo estudo está para além do objetivo do presente trabalho.

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Ao longo deste capítulo serão descritos os pontos fundamentais que proporcionaram o bom funcionamento dos ensaios experimentais realizados, assim como a infraestrutura experimental, a metodologia que foi adaptada, e também a caracterização dos materiais e reagentes usados.

4.1 INFRAESTRUTURA EXPERIMENTAL

Os ensaios referidos ao longo desta dissertação foram todos realizados numa instalação de conversão termoquímica, pré-existente no Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, ao longo do ano de 2014.

A referida instalação é constituída por três sistemas diferentes: o sistema reativo, o sistema de amostragem e análise gasosa e o sistema de controlo e aquisição de dados. Esta tem como fundamento um reator de leito fluidizado à escala piloto, concebido para a realização de estudos de conversão termoquímica, e possui uma potência térmica que pode variar na gama 40 a 70 kW_{th} em regime de gasificação (com base na energia disponível no combustível). A apresentação desta instalação é feita nas Figura 4.1 e Figura 4.2.

4.1.1 SISTEMA REATIVO

O sistema reativo é composto pelo suprarreferido reator piloto de leito fluidizado e um conjunto de órgãos acessórios que permitem a funcionalidade deste. Este conjunto engloba a Unidade de Controlo e Comando 2 (UCC2), que suporta o circuito elétrico de comando da operação do reator e o circuito pneumático de gases (ar primário, gás propano para realizar o pré-aquecimento do reator, e azoto de segurança), a unidade de alimentação de biomassa e a unidade de arrefecimento de água (Tarelho 2001).

O reator experimental, construído em aço inox AISI 310 SS, possui isolamento térmico, e uma secção circular de 0,25 m de diâmetro interno e 3 m de altura (*wind-box*, leito, *freeboard*). O leito é composto por areia com elevado teor de quartzo (com tamanho da partícula entre 0.250 e 0.710 mm) e 0.23 m de altura acima dos injetores de ar (leito

estático) (Tarelho et al. 2014). O leito (B, na Figura 4.2) foi preparado por crivagem de areia com elevado teor de quartzo, e durante as experiências de gasificação de biomassa foi gradualmente contaminado com material inorgânico presente na biomassa (cinza), passando também a apresentar uma pequena percentagem de cinzas. Assim, e de modo a garantir uma qualidade adequada do leito durante as várias experiências, foi necessário que durante no processo de manutenção/limpeza do reator após cada experiência se realizasse a descarga (porto D, vide Figura 4.2), e substituição do leito usado por um leito novo.

O reator inclui uma placa de distribuição constituída por 19 injetores, cada um deles contendo 3 orifícios de 1.25 mm de diâmetro, orientados no sentido perpendicular ao escoamento, para introdução do ar primário no leito.

O modelo possui ainda uma série de portos que suportam um queimador piloto de gás propano (F), a visualização da superfície do leito (G), e um conjunto de sondas para arrefecimento e amostragem do gás (K). Sob a placa distribuidora e instalado no interior do corpo de fundo do reator, encontra-se também um forno de aquecimento elétrico, (A na Figura 4.2 e (c) na Figura 4.1), cuja operação é conduzida através de um controlador eletrónico instalado na Unidade de Comando e Controlo 2 (UCC2), com realimentação por termopar tipo K (Tarelho 2001).

A suprarreferida UCC2, retratada na Figura 4.3, é a unidade que permite o controlo de todo o sistema reativo e que suporta ainda o circuito elétrico de comando da operação do reator e o circuito pneumático dos gases, como anteriormente mencionado. Este circuito elétrico inclui o controlo do sistema de aquecimento elétrico e do sistema de préaquecimento com gás propano e respetivo queimador piloto, e ainda o controlo dos sistemas de alimentação e de refrigeração. O circuito pneumático de gases engloba o ar primário, o gás propano para o pré-aquecimento do reator e azoto de segurança (Tarelho 2001).



Figura 4.1 – Sistema experimental. Parte superior do reator de leito fluidizado, sistema de exaustão de gases (a); corpo do reator e sistema de alimentação de biomassa (b); parte inferior do reator, sistema de pré-aquecimento (c).



Figura 4.2 – Representação esquemática da instalação experimental.

Linha tracejada – circuito elétrico; Linha contínua – circuito pneumático; A – Sistema de aquecimento do ar primário, B – Leito de areia; C – Nível de controlo dos sólidos do leito; D – Local de descarga dos sólidos do leito; E – Silo de descarga dos sólidos do leito; F – Queimador do gás propano para pré-aquecimento; G – Pórtico para a visualização da superfície do leito; H – Medidor de fluxo de ar (ar primário); I – Unidade de Controlo e Comando (UCC2); J – Alimentador de Biomassa; K – Sondas de amostragem de gás e monitorização de temperatura e pressão, arrefecida com água; UCD0, UCD1, UCD2 – Unidades de comando e distribuição de gás; L – Exaustão do gás; M, P – Bombas de amostragem gasosa; N, Q – Unidade de condensação do gás para a remoção da humidade e outros gases condensáveis; O2 – Analisador de gás *on-line* para O₂; UCE1 – Unidade de Comando Eletrónico; O – Computador para aquisição de dados do analisador SICK; R – Computador para aquisição de dados e sistema de controlo; SICK – Analisador de gás *on-line* para CO₂, CO, CH₄, C₂H₄; Shimmadzu GC – Cromatógrafo de gás



Figura 4.3 – Unidade de Comando e Controlo 2 (UCC2).

4.1.1.1 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE COMBUSTÍVEL SÓLIDO

O sistema de alimentação de combustível sólido (J) incorporado no reator foi dimensionado de forma a permitir a alimentação simultânea de dois combustíveis sólidos diferentes, sendo que, na realização dos ensaios experimentais com biomassa apenas um deles foi utilizado, tendo sido sempre o mesmo para as diferentes situações. A alimentação do combustível é realizada por um parafuso sem-fim, cuja velocidade de rotação é controlada e ajustada através de um variador de frequência (*Dinverter*), cuja operação é comandada a partir da UCC2 por controlo manual. Este sistema possui associado um mecanismo de agitação para impedir a formação de cavidades no material dentro do reservatório, durante a fase de alimentação de combustível.



(a) (b) Figura 4.4 – Sistema de alimentação de biomassa.

Como referido anteriormente, tanto o corpo do reator como os seus órgãos acessórios, já se encontravam disponíveis nas instalações, no entanto, numa fase prévia aos ensaios procedeu-se a algumas alterações deste, em especifico a modificação do local de entrada do sistema de alimentação da biomassa no reator, que anteriormente era feito numa parte superior do *freeboard* e que passaria a ser feito imediatamente acima do leito. Esta alteração, como as adaptações que tiveram que ser feitas para que o sistema funcionasse sem problemas, e ainda substituições de algum material já danificado pelo uso, podem ser constatadas observando a Figura 4.5, que corresponde a uma imagem do antigo reator, e comparando-o com o que é ilustrado nas Figura 4.1 e Figura 4.4.



Figura 4.5 – Versão anterior do corpo do reator de leito fluidizado, com sistema de alimentação de biomassa na parte superior do freeboard (Tarelho 2001).

Como todos os tipos de combustíveis sólidos possuem propriedades físico-químicas distintas, previamente à realização dos ensaios experimentais, foi necessário realizar a calibração dos alimentadores consoante o material que viria a ser utilizado. Por conseguinte, neste trabalho foi realizada a calibração dos alimentadores para *pellets* de biomassa e estilha de pinheiro, os diferentes tipos de biomassa a serem utilizados ao longo do trabalho experimental.

O processo de calibração é simples, consistindo na pesagem da massa de combustível sólido (m) que o alimentador transporta num dado intervalo de tempo (Δ t). Obtém-se então o respetivo caudal (Q_m), que é calculado através da Eq. 4.1.

$$Q_m = rac{m}{\Delta t}$$
 Eq. 4.1

A calibração é realizada para diferentes velocidades de rotação do parafuso sem-fim, ou seja, para múltiplos valores do controlador de velocidade de rotação do motor, que aciona o parafuso sem-fim. De referir novamente que, para ambos os tipos de biomassa, foi utilizado o mesmo alimentador, no entanto, devido às notáveis diferenças em termos de

dimensões das *pellets* e da estilha, os parafusos eram diferentes, sendo que para o caso desta última o parafuso era menor.

Este processo mostra um comportamento linear dado pela Eq. 4.2, com parâmetros de regressão linear apresentados no Quadro 4.1 e respetivas curvas ilustradas na Figura 4.6. A utilização destas curvas permite operar o reator com diferentes caudais de biomassa, bastando para o efeito alterar a velocidade de rotação do sem-fim através da alteração do indicador de frequência no controlador de velocidade de rotação do motor.

$$Q_m\left[\frac{kg}{h}\right] = a_0 \times indicador + a_1$$
 Eq. 4.2

Quadro 4.1 – Parâmetros de regressão relativos à calibração do alimentador de biomassa.

Tipo de Biomassa	Dimensões (mm)	a₀	a ₁	R ²
Pellets de Madeira (PM)	>6	0.24586	-0.21157	0.99997
Estilha Pinheiro (EP)	1-5	0.29738	-0.31914	0.99676



Figura 4.6 Curvas de calibração do alimentador para (a) *pellets* de madeira e (b) e estilha de pinheiro, referentes à Eq. 4.2 para os respetivos coeficientes de regressão.

4.1.1.2 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE AR

O ar de combustão é fornecido por meio de um compressor, e é injetado na base do leito através de uma placa de distribuição, como anteriormente referido. É também fornecido para a pré-mistura propano-ar a injetar no leito durante o processo de arranque/aquecimento do reator até ser atingida uma temperatura de 500°C no leito.

O caudal de gás admitido ao reator é uma variável de importância fundamental, sendo que no decorrer das experiências realizadas o caudal de ar (primário) foi mantido constante e igual a 200 NL/min.

4.1.1.3 SISTEMA DE ARREFECIMENTO

As reações em estudo são exotérmicas, provocando um aumento da temperatura do reator. Sendo normalmente necessário que este opere isotermicamente, a introdução de sondas arrefecidas no meio reativo, proporciona uma forma ativa de extrair calor.

Sendo o arrefecimento do reator um sistema algo complexo, face à quantidade de sondas arrefecidas envolvidas, procurou-se minimizar os problemas associados a falhas repentinas da água da rede e ao mesmo tempo poupar água, optando-se por um módulo de arrefecimento em circuito fechado, já existente na instalação, onde o fluido circulante é água em estado líquido. Este sistema é então composto por um reservatório de água aberto à atmosfera com cerca de 100 litros, um depósito de amortecimento com 70 litros, uma torre de arrefecimento e um conjunto de permutadores inseridos no reator. Este sistema de refrigeração permite também o arrefecimento das sondas utilizadas para a amostragem de gases de gasificação (Pinto 2011; Tarelho 2001).



Figura 4.7 – Sistema de arrefecimento da água de refrigeração do reator.

4.1.2 SISTEMA DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE GASOSA

O sistema de amostragem e caracterização de gases no reator de leito fluidizado é constituído por um conjunto de equipamentos (Figura 4.8), entre os quais estão noves sondas (arrefecidas) de amostragem de gases, cada uma com um termopar inserido, para leitura da temperatura ao longo do reator, e cuja localização é apresentada na Figura 4.2. Possui ainda um sensor de pressão, uma sonda de zircónio, uma bomba de amostragem e um conjunto de analisadores de gases. Existem dois portos adicionais localizados no topo do reator que permitem a amostragem de gases com linhas aquecidas. Este sistema permite amostrar e caracterizar o gás produzido durante as experiências de gasificação de biomassa.

Neste trabalho, o gás produzido durante a gasificação de biomassa foi amostrado à saída do reator, utilizando uma linha de amostragem aquecida (a 350°C), e posteriormente o gás foi arrefecido numa unidade com vários condensadores mergulhados em água líquida em equilíbrio com gelo (Q na Figura 4.2), para determinação de condensados (água e alcatrões); este processamento do gás permitiu também condicionar o gás seco para posterior análise de composição através de dois métodos:

- i. On-line, recorrendo a um analisador GMS-810 SICK para os gases CO₂, CO, CH₄, C₂H₄ e a um analisador paramagnético (modelo ADC O2-700 com Servomex Module) para o O₂;
- ii. Amostragem em sacos e posterior caracterização com recurso a um cromatógrafo Shimadzu para H₂ e N₂.

4.1.3 SISTEMA DE CONTROLO E AQUISIÇÃO DE DADOS

A operação dos sistemas reativo, de amostragem e análise gasosa e a aquisição de dados, como temperatura, pressão e concentração gasosa, nesta instalação, é efetuada através duma plataforma de *hardware* e *software* (Tarelho 2001).



Figura 4.8 – Sistema de amostragem e análise de gases.

4.1.4 OPERAÇÃO DO REATOR

A operação do reator desenvolve-se em duas etapas diferentes. Na primeira, denominada por pré-aquecimento, recorre-se à combustão de gás propano até ao leito atingir uma temperatura de 500°C e a condição de fluidização. Na segunda fase, recorre-se à gasificação da biomassa para elevar o reator às temperaturas pretendidas para as experiências (750-900°C).

A fase de pré-aquecimento do reator tem uma duração cerca de duas a três horas, e decorre com o auxílio de um queimador piloto a gás propano, que permite aquecer a câmara de combustão (*freeboard* e leito). Durante a fase de pré-aquecimento, o ar de fluidização é aquecido com recurso a um forno elétrico situado na *wind-box* do reator. Paralelamente à combustão de gás propano no queimador de gás, é ainda adicionada uma mistura propano-ar no interior do leito, através de um conjunto de sondas localizadas em portos específicos. Durante esta etapa, é efetuado um controlo ao nível da estabilidade da chama através de dois visores existentes no reator, e uma análise da temperatura ao longo do reator.

Após ser atingida uma temperatura do leito na gama de 400 a 500°C, inicia-se a adição da biomassa. Quando a temperatura do leito atinge cerca 600°C, os sistemas de aquecimento auxiliares (gás propano e forno elétrico) são desligados e o reator passa a ser operado unicamente com biomassa (Tarelho 2013).

4.1.5 CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS E REAGENTES

O ambiente reativo num reator de leito fluidizado borbulhante é extremamente complexo, onde estão presentes diversos materiais de natureza distinta (partículas sólidas e gases), sujeitos a elevadas temperaturas na gama dos 750-900°C. Destes, destacam-se como principais interveniente no processo, o material do leito, o combustível e o agente de gasificação, neste caso da gasificação direta, o ar atmosférico.

A heterogeneidade reativa da câmara de combustão é, portanto, resultado da composição físico-química dos diversos intervenientes, o que obriga a uma caracterização adequada das substâncias envolvidas, e que se apresenta nas secções seguintes.

4.1.5.1 COMBUSTÍVEL

Nas experiências de gasificação foram utilizados, como já referido, dois diferentes tipos de biomassa: *pellets* de madeira do tipo comercial e estilha de biomassa florestal residual (BFR) derivada de pinheiro (*Pinus pinaster*), resultante de operações florestais em Portugal. Esta última já havia sofrido operações de pré-tratamento, nomeadamente trituração, crivagem e secagem, resultando em partículas de dimensão característica inferior a 10 mm.

Ambos os tipos de biomassa foram sujeitos a caracterização das propriedades com maior relevância e interesse para a sua conversão termoquímica, como a análise imediata e elementar, e o poder calorífico.

O aspeto macroscópico da biomassa utilizada é apresentado na Figura 4.9, e as respetivas características químicas no Quadro 4.2.

	Pellets de Madeira	Estilha de BFR de Pinheiro		
Análise Imediata				
(%btq)				
Humidade	11.0	4.6		
Matéria Volátil	71.1	78.5		
Carbono Fixo	16.8	16.6		
Cinzas	1.1	0.3		
Análise Elementar				
(%bs)				
Cinzas	1.20	0.32		
С	50.80	47.50		
Н	6.50	6.20		
Ν	0.25	0.09		
S	nd	nd		
O (por diferença)	41.25	45.89		
Poder Calorífico Inferior MJ/kg (bs)	18.5	18.0		

Quadro 4.2 – Características das *pellets* de madeira do tipo comercial e estilha de biomassa residual florestal, derivada de pinheiro, usados nas experiências de gasificação.



Figura 4.9 – Aspeto macroscópico (sob papel milimétrico) de (a) pellets de madeira do tipo comercial e (b) estilha de biomassa florestal residual derivada de pinheiro, usados nas experiências de gasificação (Tarelho et al. 2014).

4.1.5.2 MATERIAL DO LEITO

Nas experiências de gasificação à escala piloto realizados, o leito do reator era constituído por cerca de 23 kg de areia, com elevado teor de quartzo, e de composição análoga à areia utilizada durante a operação de leitos fluidizados industriais em Portugal.

O diâmetro médio das partículas do leito é uma característica relevante, uma vez que condiciona a velocidade mínima de fluidização, sendo que quanto maior for o diâmetro médio das partículas do leito, maior será a velocidade mínima de fluidização (Pinto 2011). Deste modo, primeiramente foi realizado o processo de crivagem manual, obtendo-se uma classe granulométrica de partículas com dimensões na gama 250 µm a 700 µm.



Figura 4.10 – Peneiração da areia do leito por crivagem manual.

4.1.5.3 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

As condições operatórias do reator são caracterizadas essencialmente pelos caudais de combustível e de ar, e consequentemente pela razão de equivalência (RE), pelas condições de pressão e temperatura ao longo do reator, e pela composição do gás.

A razão de equivalência apresentou valores entre 0.20 e 0.34, para as condições operatórias de caudal de biomassa e de ar utilizadas, e a temperatura média no leito do reator variou entre os 788 e os 870°C (Quadro 4.3).

Referência do Ensaio	Combustível	RE	T _{média} [⁰C]
PM1	Pellets de Madeira	0.34	870
PM2	Pellets de Madeira	0.27	833
PM3	Pellets de Madeira	0.22	802
EP1	Estilha de BFR de pinheiro	0.24	830
EP2	Estilha de BFR de pinheiro	0.22	811
EP3	Estilha de BFR de pinheiro	0.20	788

Quadro 4.3 – Condições operatórias durantes as experiências de gasificação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente capítulo são apresentados os resultados experimentais, que incluem informação sobre as características do leito, perfis de temperatura longitudinais e temporais, e a caracterização do gás de gasificação ao longo do tempo à saída do reator.

O conjunto de ensaios descritos no capítulo anterior, Quadro 4.3, envolvem portanto o estudo dos gases da gasificação de dois tipos de biomassa, para diferentes condições operatórias, nomeadamente distintas razões de equivalência, na gama típica de operação de gasificação em leitos fluidizados.

O caudal de ar que atravessa o leito foi mantido constante, por forma a assegurar uma velocidade superficial superior à velocidade de mínima fluidização, testada em estudos anteriores. Uma vez que o caudal de ar primário é constante, a variação da razão de equivalência foi obtida mediante ajuste do caudal de alimentação de biomassa.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO LEITO

Na Figura 5.1 pode ser observado o aspeto macroscópico das partículas do leito descarregado durante a operação de gasificação de *pellets* de madeira e a estilha de BFR derivada de pinheiro. A descarga do leito foi efetuada através do porto D (Figura 4.2).

Constata-se assim, uma diferença notória entre a forma e o tamanho das partículas de carbonizado presente no leito resultante da gasificação dos diferentes tipos de biomassa. sendo que no caso da estilha de pinheiro é observada uma maior abundância de partículas de menores dimensões, assim como mais irregularidades nas formas das partículas, refletindo a distribuição do tamanho das partículas mostrado na Figura 4.9.

Relativamente à forma das partículas, verifica-se a existência dos tipos lasca e agulha no carbonizado resultante da gasificação da estilha, e do tipo cilíndrico no carbonizado derivado da gasificação de *pellets*, mantendo-se portanto a forma original do combustível, apesar da diminuição do tamanho, resultante da libertação de matéria volátil (Figura 5.2).



Figura 5.1 – Aspeto macroscópico (sobre papel milimétrico) do leito descarregado, com partículas de carbonizado de (a) pellets de madeira do tipo comercial e (b) estilha de biomassa residual florestal, derivada de pinheiro (Tarelho et al. 2014).



Figura 5.2 – Aspeto macroscópico (sobre papel milimétrico) das *pellets* de madeira originais e as respetivas partículas de carbonizado descarregadas do leito durante a gasificação deste tipo de biomassa (Tarelho et al. 2014).

Estas observações mostram que algumas partículas de *pellets* podem manter a forma original, apesar do elevado atrito resultante da circulação de sólidos no interior do leito de areia, podendo esse comportamento ter implicações relevantes na interação gás-sólido e respetiva reatividade das partículas (Tarelho et al. 2014).

5.2 PERFIS DE TEMPERATURA NO REATOR

A monitorização da temperatura no reator durante as experiências realizadas torna-se indispensável numa perspetiva de controlo do sistema, uma vez que esta variável é um parâmetro importante no processo de gasificação.

Assim sendo, tendo em conta os valores de temperatura registados durante as experiências de gasificação em reatores de leito fluidizado borbulhante, é possível diferenciar duas regiões, o leito e o *freeboard*. O primeiro representa a região em contacto direto com a placa de distribuição e os injetores de ar, que se caracteriza por uma elevada concentração de sólidos, como inertes, cinza e/ou carbonizado, além de uma temperatura mais elevada e praticamente uniforme, e onde se registam a maioria das reações interveniente no processo. No seu oposto, o *freeboard* é região acima do leito, que evidencia uma baixa concentração de sólidos, e uma temperatura que diminui proporcionalmente com o aumento da distância à placa distribuidora, mas que, em virtude das elevadas temperaturas que apresenta, também pode desempenhar um papel importante na gasificação, como reator homogéneo (Tarelho 2001).

Nas subsecções seguintes são então apresentados alguns perfis de temperatura, ao longo do tempo e ao longo da altura do reator, registados durante as experiências de gasificação com os diferentes tipos de biomassa, sob distintas condições operatórias, particularmente a temperatura do processo e a razão de equivalência (RE).

5.2.1 TEMPERATURA AO LONGO DO TEMPO

Nas Figura 5.3 e Figura 5.4 está representada a evolução temporal da temperatura durante as experiências de gasificação de *pellets* de madeira e estilha de BFR derivada de pinheiro, respetivamente.

Primeiramente é possível observar que, para ambos os tipos de biomassa, em diferentes locais do reator, a temperatura foi consideravelmente estável ao longo do tempo, evidenciando as condições de funcionamento do gasificador em estado estacionário, e a adequação do reator de LFB para este processo.

Observa-se também que, tanto para as *pellets* como para a estilha, quanto menor for a razão de equivalência menor será a temperatura registada, principalmente no leito e nas regiões inferiores do *freeboard*. Isto porque, é na zona do leito que ocorre a reação de oxidação do carbonizado, tida como a reação exotérmica que é responsável pelo

fornecimento do calor necessário para que as reações endotérmicas que ocorrem ao longo da gasificação. Como tal, ao diminuir a RE, o que acontece é que o oxigénio disponível para esta reação é menor, logo a libertação de calor também o será (ver secção 3.2.1.1).

No entanto, mesmo operando com um baixo valor de RE, como por exemplo 0.20 (PM3), foi possível atuar sob condições auto térmicas, com temperaturas do leito próximas dos 800°C. Conclui-se portanto, que as reações exotérmicas relativas à oxidação parcial da biomassa libertam quantidade suficiente de calor para suportar o processo de gasificação, sem necessidade de recorrer a qualquer fonte de calor externa.

5.2.2 TEMPERATURA AO LONGO DO REATOR

A Figura 5.5 apresenta a evolução da temperatura ao longo do reator, durante a operação de gasificação, para os dois tipos de biomassa utilizados. Pode constatar-se que, para ambos, o valor médio da temperatura apresenta uma diminuição contínua e gradual, desde o leito e sua zona de superfície, até à zona de exaustão do reator.

De acordo com Tarelho et al. (2014), tal situação deve-se às especificidades do processo de conversão termoquímico. Assim, na operação de gasificação direta, a biomassa é oxidada principalmente no leito e na sua zona superficial, onde este combustível é introduzido através do alimentador, e onde está presente o oxigénio disponível, através da injeção do ar primário. Desta forma, o calor resultante desta reação é libertado nesta região, proporcionando as elevadas temperaturas aqui registadas. Consequentemente, na zona do *freeboard*, a concentração de oxigénio diminui, até que seja totalmente consumido, e as reações exotérmicas típicas dos processos de combustão sejam inibidas, e o calor existente passe a ser despendido nas reações endotérmicas características dos processos de gasificação, e até perdido por transferência de calor ao longo das paredes do reator, provocando então a descida gradual da temperatura.


Figura 5.3 – Evolução da temperatura ao longo do tempo, e em diferentes localizações ao longo do reator, durante o processo de gasificação de *pellets* de madeira para as diferentes condições operatórias: (a) PM1, (b) PM2 e (c) PM3 (vide Quadro 4.3).



Figura 5.4 – Evolução da temperatura ao longo do tempo, e em diferentes localizações ao longo do reator, durante o processo de gasificação de estilha de BFR derivada de pinheiro, para as diferentes condições operatórias: (a) EP1, (b) EP2 e (c) EP3 (vide Quadro 4.3).



Figura 5.5 – Perfis longitudinais de temperatura ao longo do RLF, durante o processo de gasificação de (a) *pellets* de madeira e (b) estilha de BFR derivada de pinheiro.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DO GÁS DE GASIFICAÇÃO

5.3.1 COMPOSIÇÃO DO GÁS

A monitorização do gás seco, como explicado anteriormente na secção 4.1.2, foi feita recorrendo a um analisador *online* para os gases CO_2 , CO, CH_4 , C_2H_4 , um analisador paramagnético para medição do O_2 e através de um cromatógrafo para o H_2 . Esta monitorização, em contínuo, permitiu extrair os resultados e as conclusões abaixo descritas.

Primeiramente, analisando as Figura 5.6 e Figura 5.7, é possível confirmar o funcionamento do reator LFB em condições estacionárias, através da relativa estabilidade da composição do gás em todos os ensaios realizados, em concordância com os perfis de temperatura discutidos na secção anterior. Não obstante, são observadas algumas flutuações na concentração dos gases monitorizados, que podem estar relacionadas com as condições de alimentação, designadamente o tipo de parafuso de alimentação de combustíveis com características físicas heterogéneas, como é o caso da biomassa (Tarelho et al. 2014).

Relativamente à concentração das diferentes espécies gasosas, analisando o gás de gasificação como gás seco, e excluindo o N_2 devido ao seu comportamento inerte, observa-se nas Figura 5.6, Figura 5.7 e Figura 5.8, que os gases com maior percentagem de volume, para as gasificações com ambos os tipos de biomassa, são o CO₂ e o CO, com o primeiro a registar valores médios entre os 13.4% e os 16%, e o segundo entre 11.3% e 16.3%. Em seguida encontra-se o H₂, na gama de 5.8% a 12.7%. o CH₄ com valores médios entre 2.8% e 4.5%, e por fim o C₂H₄ com concentrações médias entre 1.0% e 2.2. Regista-se ainda a ausência de O₂ no gás produzido.

A principal diferença na composição do gás seco das gasificações com os dois combustíveis estudados, regista-se na concentração de H₂, sendo muito menor na gasificação com a estilha de pinheiro. Por exemplo, nos ensaios PM3 e EP2, com a mesma RE de 0.22, a concentração de H₂, em percentagem de volume, na gasificação com *pellets* é de 12.7%, enquanto que com a estilha é de apenas 6.7%. Uma vez que o teor de hidrogénio dos dois combustíveis é semelhante (Quadro 4.2), de acordo com Tarelho et al. (2014), a explicação para tal situação passa pelas propriedades físicas do combustível, como a forma *pelletizada*, compactada, ou fragmentada da biomassa utilizada nos processos de gasificação.



Figura 5.6 – Composição do gás seco, CO, CO₂, CH₄ e C₂H₄, ao longo do tempo, durante o processo de gasificação de *pellets* de madeira para as diferentes condições operatórias: (a) PM1, (b) PM2 e (c) PM3.



Figura 5.7 – Composição do gás seco, CO, CO₂, CH₄ e C₂H₄, ao longo do tempo, durante o processo de gasificação de estilha de BFR derivada de pinheiro, para as diferentes condições operatórias: (a) EP1, (b) EP2 e (c) EP3.

De um ponto de vista global, considerando todos os ensaios realizados, e observando os resultados destes ilustrados na Figura 5.8 e as condições operatórias descritas no Quadro 4.3, verifica-se a existência de uma relação inversamente proporcional entre a concentração dos gases combustíveis, como o CO, CH_4 , C_2H_4 e H_2 e a razão de equivalência, isto é, a sua presença aumenta com a diminuição da RE, que varia entre 0.20 e 0.34. Isto porque, com o aumento do valor de RE, o rácio O/C também aumenta, resultando numa maior quantidade de oxigénio disponível para as reações de combustão, refletindo-se no incremento da concentração de CO₂ (Tarelho et al. 2014).



Figura 5.8 – Composição média do gás seco, durante o processo de gasificação de *pellets* de madeira e estilha de BFR derivada de pinheiro, para as diferentes condições operatórias. Referências de acordo com o Quadro 4.3.

5.3.2 PODER CALORÍFICO DO GÁS

Como referido anteriormente, o Poder Calorífico Inferior (PCI) do gás de gasificação é fundamental para determinar a eficiência do processo, e este é função da composição do gás, uma vez que corresponde ao somatório do produto entre as frações volumétricas dos componentes individuais e o correspondente poder calorífico inferior do componente (Eq. 3.10).

Deste modo, com base na composição do gás seco obtido a partir dos ensaios de gasificação realizados ao longo deste trabalho experimental, e dos valores de PCI das espécies gasosas presentes, nas condições de referência 273K e 101 kPa (PTN),

calcularam-se os valores de PCI do gás seco produzido nas várias experiências de gasificação, registados na Figura 5.9.

Os valores de PCI do gás produzido encontram-se na gama de 3.4 a 5.6 MJ/Nm³, sendo que os mais elevados foram registados nos ensaios de gasificação com *pellets* de madeira. De forma comum aos diferentes combustíveis utilizados, observou-se que o PCI do gás seco diminui com o aumento do RE, que resulta numa diminuição da concentração de gases combustíveis, como discutido na secção anterior.



Figura 5.9 – Poder calorífico inferior do gás seco, resultante da gasificação de *pellets* de madeira e estilha de BFR derivada de pinheiro. Referências dos ensaios de acordo com o Quadro 4.3.

5.3.3 EFICIÊNCIA DO GASIFICADOR

Na secção referente ao processo de gasificação, foi definido que a performance dum gasificador pode ser expressa em termos da eficiência de conversão energética do combustível sólido, utilizando-se neste caso o valor de *Cold Gas Efficiency* (η_{cef}) (Eq. 3.11). Este valor é afetado diretamente pela razão de equivalência, cujo intervalo entre 0.2-0.3 é representativo da maior percentagem de conversão de carbono, para processos de gasificação de biomassa (Figura 3.5).

Desta forma, foram calculados os valores de η_{cef} para os diferentes ensaios, que registam percentagens entre 39.1% e 55.4%, e que se apresentam na Figura 5.10. Devido à sua

dependência do PCI do gás seco, verifica-se a mesma relação com o RE, isto é, as maiores eficiências foram obtidas nos ensaios de gasificação com *pellets* de madeira, sendo que para ambos os combustíveis, o valor da *Cold Gas Efficiency* também diminui com o aumento do RE. No entanto é observada uma menor discrepância entre os diferentes ensaios com o mesmo combustível, devida à variação do caudal de alimentação de biomassa, uma variável apenas considerada no cálculo da η_{cef} .



Figura 5.10 – *Cold Gas Efficiency* do gás seco de gasificação de *pellets* de madeira e estilha de BFR derivada de pinheiro, para diferentes valores de RE. Referências de acordo com o Quadro 4.3.

Os resultados obtidos neste trabalho experimental demonstram estar em concordância com outros estudos efetuados sobre a gasificação de biomassa em reatores de leito fluidizado borbulhante, sob condições de operação semelhantes (Bridgwater 1995; Couto et al. 2013; Narváez et al. 1996; Schlittler et al. 2009; G. Xue et al. 2014; Gang Xue, Kwapinska, Kwapinski, et al. 2014; Gang Xue, Kwapinska, Horvat, et al. 2014).

5.4 FENÓMENO DE DESFLUIDIZAÇÃO

As temperaturas de operação típicas dos leitos fluidizados laboratoriais para efeito de estudos são da ordem de 800-900°C. O fato de serem temperaturas relativamente baixas em comparação com as temperaturas de operação de outros reatores, reduz os problemas associados à fusão das cinzas nas superfícies expostas ao ambiente reativo e à desfluidização do leito. No entanto, a existência de diversos compostos inorgânicos nas cinzas de biomassa, associados às condições de operação, como a temperatura do gás/partícula e as condições *redox* predominantes durante o processo, possibilita a deposição de alguns dos inorgânicos sobre a superfície das partículas de enchimento, que atendendo ao estado térmico ocasionam forças de adesão adicionais nas partículas do leito podendo ocorrer a aglomeração de partículas (*slagging*) ou a fusão nas paredes do reator (*fouling*) provocando a respetiva desfluidização (Arvelakis et al. 2005; Khan et al. 2009; Loo & Koppejan 2008; Pereira 2012).

No ensaio de gasificação com *pellets* de madeira, após sete horas de operação com temperatura do leito entre 800 e 830°C, procedeu-se ao aumento desta variável para valores acima dos 850°C, o que induziu às condições de desfluidização acima descritas. Estas condições foram observadas através das amplas oscilações registadas nas temperaturas ao longo do tempo em diferentes locais do reator (Figura 5.11), bem como nas flutuações da composição do gás (Figura 5.12).



Figura 5.11 – Evolução da temperatura ao longo do tempo, durante o fenómeno de desfluidização ocorrido no decurso da gasificação de *pellets* de madeira.



Figura 5.12 – Composição do gás seco ao longo do tempo, durante o fenómeno de desfluidização ocorrido no decurso da gasificação de *pellets* de madeira.

Durante a operação que registou estes problemas de fluidização, foi feita a inspeção visual da superfície do leito, através da porta G, representada na Figura 4.2, que revelou a existência de uma superfície do leito quase estático. Após o seu arrefecimento, observou-se a existência de uma camada de material aglomerado na superfície do leito, caracterizado por uma camada inferior branca muito quebradiça, composta por partículas de areia aglomeradas, e uma camada superior mais escura e compacta. Alguns destes aglomerados podem ser observados na Figura 5.13.



Figura 5.13 – Aspeto macroscópico, sobre papel milimétrico, de aglomerados retirados da superfície do leito, após o fenómeno de desfluidização ocorrido no decurso da gasificação de *pellets* de madeira (Tarelho et al. 2014).

6 CONCLUSÃO E SUGESTÕES

O objetivo deste trabalho experimental consistiu na caracterização do gás resultante da gasificação direta de dois tipos de biomassa, num reator de leito fluidizado borbulhante à escala piloto. Neste capítulo são apresentadas as conclusões retiradas da análise dos resultados obtidos, assim como algumas sugestões para trabalhos futuros.

6.1 CONCLUSÃO

Com o objetivo de contribuir para o conhecimento sobre o processo de gasificação direta de biomassa em leito fluidizado, assim como das características do gás produzido, foi realizado o trabalho aqui apresentado. Para o efeito, efetuaram-se experiências de gasificação direta com *pellets* de madeira (produto comercial) e com estilha de biomassa florestal residual (BFR) derivada de pinheiro (*Pinus pinaster*), resultante de operações florestais em Portugal. O agente de gasificação utilizado foi ar atmosférico. Para além do tipo de biomassa, foi avaliada a influência de outros parâmetros operatórios, como a razão de equivalência e a temperatura do leito, sobre o desempenho do processo.

Durante a realização das experiências foram analisados os perfis de temperatura ao longo do reator e do tempo, assim como a composição do gás produzido (em termos de CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ e H₂, N₂) Conclui-se que, na gama de temperatura aplicada (800-870°C), o reator funcionou em condições auto térmicas, ou seja, sem a necessidade de recorrer a uma fonte de calor auxiliar externa. Através da análise destes resultados, foi possível concluir acerca da adequabilidade deste tipo de reator de LFB para o processo de gasificação direta, em particular no que diz respeito a operação em regime auto térmico e em condições estáveis.

Nas condições operatórias usadas, nomeadamente com razão de equivalência entre 0.20 e 0.34, observou-se que tanto para as *pellets* de madeira como para a estilha de BFR derivada de pinheiro, quanto menor for a razão de equivalência menor será a temperatura registada, principalmente no leito e na região inferior do *freeboard*, uma vez que é nestas localizações que que ocorrem as reações de oxidação do combustível, e portanto como fonte de calor para o processo.

Relativamente à concentração das diferentes espécies gasosas, analisando o gás de gasificação como gás seco e excluindo o N₂, conclui-se que os gases com maior percentagem (em volume) são o CO₂ e o CO, com o primeiro a registar valores médios entre os 13.4% e os 16%, e o segundo entre 11.3% e 16.3%. Em seguida encontra-se o H₂, na gama de 5.8% a 12.7%. O CH₄ com valores médios entre 2.8% e 4.5%, e por fim o C₂H₄ com concentrações médias entre 1.0% e 2.2%. Regista-se ainda a ausência de O₂ no gás produzido. A principal diferença na composição do gás seco resultante do processo de gasificação dos dois combustíveis utilizados, encontra-se na concentração de H₂, com valores inferiores durante a gasificação de estilha de BFR derivada de pinheiro.

Observou-se uma relação de proporcionalidade inversa entre a concentração dos gases combustíveis, como o CO, CH₄, C₂H₄ e H₂ e a razão de equivalência, ou seja, de modo geral, observou-se que na gama de RE utilizada, quanto menor o RE, maior a concentração de gases combustíveis no gás produzido.

Quanto ao conteúdo energético do gás seco produzido nas diferentes experiências, foi possível encontrar valores de poder calorífico inferior (PCI) entre 3.4 e 5.6 MJ/Nm³, sendo os mais elevados registados durante a gasificação de *pellets* de madeira. Para ambos os combustíveis, o PCI do gás seco diminui com o aumento do RE, uma vez que, como suprarreferido, o aumento da RE resulta numa diminuição da concentração de gases combustíveis.

Por último, adverte-se para o fenómeno de desfluidização registado durante a gasificação de *pellets* de madeira às temperaturas mais elevadas; de facto, verificou-se que, após sete horas de operação estável com temperatura do leito entre 800 e 830°C, um aumento da temperatura do leito para valores da ordem dos 870°C, resultou em condições de desfluidização do leito, observadas através flutuações registadas na temperatura ao longo do tempo em diferentes locais do reator, bem como nas flutuações da composição do gás.

Este trabalho constitui uma contribuição para o conhecimento e desenvolvimento de processos de gasificação direta de biomassa em leito fluidizado borbulhante. O trabalho constitui também um apoio para alguns setores em Portugal com interesse no desenvolvimento de aplicações industriais que envolvam a gasificação direta de recursos de biomassa florestal residual endógena para produção de um combustível gasoso substituto dos combustíveis fósseis gasosos atualmente utilizados nos seus processos.

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em termos de perspetivas futuras, foi possível verificar que a biomassa é um recurso energético com potencial, que está disponível em diversas regiões do país. Assim, estudos aprofundados sobre o seu aproveitamento energético deve ser uma aposta futura.

Uma temática passível de ser estudada, é o facto de que, apesar de o teor de hidrogénio dos dois combustíveis utilizados neste trabalho experimental, as *pellets* e a estilha, ser semelhante, a principal diferença na composição do gás seco das gasificações com os dois combustíveis, regista-se na concentração de H₂, sendo muito menor na gasificação com a estilha de pinheiro. Considerando a relevância do tema no contexto da produção de H₂, tal situação deve ser analisada, a fim de ser clarificada.

Além disto, do processo de gasificação estudado, resulta o gás de gasificação que como referido anteriormente é constituído maioritariamente por compostos como CO₂, CO, H₂, CH₄, H₂O, e gases inertes como o N₂, caso estejam presentes no agente de gasificação, mas também apresenta vestígios de hidrocarbonetos pesados, incluindo alcatrões, vários contaminantes como pequenas partículas de carbonizado, cinzas, e compostos de azoto e de enxofre na forma reduzida como por exemplo NH₃ e H₂S. Neste trabalho apenas a composição maioritária do gás foi estudada, mas tendo em conta os problemas ambientais e de eficiência do processo que os compostos minoritários podem trazer, este devem ser alvo de estudo próprio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Arvelakis, S. et al., 2005. Preliminary results on the ash behavior of peach stones during fluidized bed gasification: evaluation of fractionation and leaching as pre-treatments. *Biomass and Bioenergy*, 28, pp.331–338.
- Bain, R.L., Overend, R.P. & Craig, K.R., 1998. Biomass-fired power generation. *Fuel Processing Technology*, 54(1-3), pp.1–16. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382097000581 [Accessed December 10, 2013].
- Basu, P., 2006. Combustion and Gasification in Fluidized beds,
- Belgiorno, V. et al., 2003. Energy from gasification of solid wastes. *Waste Management*, 23(1), pp.1–15.
- Bridgwater, A. V., 1995. The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation. *Fuel*, 74(5), pp.631–653. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V3B-4002DTC-68/1/ad4158d4ff73ffc3a5b508160157acab.
- BTG, 1995. Course manual on biomass energy technologies in Arusha, Tanzania. In *Biomass Energy Technologies*.
- Couto, N. et al., 2013. Influence of the biomass gasification processes on the final composition of syngas. *Energy Procedia*, 36, pp.596–606. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2013.07.068.
- DGEG, 2013. *Renováveis estatísticas rápidas*, Acesso disponível através da Direção Geral de Energia e Geologia. Available at: http://www.dgeg.pt/.
- Diretiva, 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Abril de 2009, Jornal Oficial da União Europeia L140.
- EUBIA, European Biomass Industry Association. Available at: http://www.eubia.org/ [Accessed January 26, 2015].
- Ferreira, A.C.O., 2013. Caracterização de vários tipos de biomassa para valorização energética. Dissertação de Mestrado em Sistemas Energéticos Sustentáveis, Universidade de Aveiro. Available at: http://ria.ua.pt/bitstream/10773/12119/1/Caracterizacao de varios tipos de biomassa para valorizacao energetica.pdf.
- Franco, C. et al., 2003. The study of reactions influencing the biomass steam gasification process. *Fuel*, 82(7), pp.835–842. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236102003137 [Accessed December 10, 2013].

- Friedl, A. et al., 2005. Prediction of heating values of biomass fuel from elemental composition. *Analytica Chimica Acta*, 544(1-2), pp.191–198. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267005000735 [Accessed January 27, 2014].
- Jenkins, B. et al., 1998. Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology*, 54, pp.17–46. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382097000593 [Accessed January 27, 2014].
- Khan, A.A. et al., 2009. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. *Fuel Processing Technology*, 90(1), pp.21–50. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382008001963 [Accessed January 22, 2015].
- Kunii, D. & Levenspiel, O., 1991. *Fluidization Engineering*, Boston: Butterworth-Heinemann.
- Loo, S. V. & Koppejan, J., 2008. *The Handbook of Biomass Combustion and Co-firing*, London: Earthscan.
- McKendry, P., 2002. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, 83(1), pp.37–46. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852401001183 [Accessed November 20, 2014].
- Narváez, I. et al., 1996. Biomass Gasification with Air in an Atmospheric Bubbling Fluidized Bed. Effect of Six Operational Variables on the Quality of the Produced Raw Gas. *Ind. Eng. Chem. Res*, 35 (7), pp.2110–2120. Available at: http://www.ua.pt/sbidm/biblioteca/PageImage.aspx?id=12012.
- Pereira, S., 2012. *Gasificação de carbonizados em leito fluidizado*. Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Universidade de Aveiro.
- Pinto, J.C.F., 2011. Características da cinza de combustão de biomassa em leito fluidizado. Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Universidade de Aveiro.
- Pires, R.M., 2008. Biomassa. Jovem Socialista (Alternativas Energéticas: O biocombustível, o biogás e a biomassa sólida), 460, pp.4–5. Available at: http://issuu.com/juventudesocialista/docs/460 [Accessed November 22, 2014].
- Quaak, P., Knoef, H. & Stassen, H., 1999. Energy from Biomass: A Review of Combustion and Gasification Technologies, Washington, D.C.: World Bank Publications.
- Scala, F. & Chirone, R., 2004. Fluidized bed combustion of alternative solid fuels. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 28, pp.691–699.

Schill, S.R., 2013. Biomass Magazine. IEA Task40: Biomass provides 10 percent of global

energy use. Available at: http://biomassmagazine.com/articles/9444/iea-task40-biomass-provides-10-percent-of-global-energy-use [Accessed November 20, 2014].

- Schlittler, L.A. et al., 2009. Gaseificação de biomassa. *Diálogos e Ciência Revista da Rede de E2nsino FTC*, III (11), pp.113–121.
- Sheng, C. & Azevedo, J.L.T., 2005. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data. *Biomass and Bioenergy*, 28(5), pp.499–507. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953404002107 [Accessed January 7, 2015].
- Van der Stelt, M.J.C. et al., 2011. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. *Biomass and Bioenergy*, 35(9), pp.3748–3762. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953411003473 [Accessed September 4, 2014].
- Tarelho, L. et al., 2014. Biomass (direct) gasification in a pilot-scale bubbling fluidised bed reactor. In *Towards Sustainable Combustion*. Lisboa, Portugal, pp. 7–43.
- Tarelho, L., 2013. Produção de Combustíveis Gasosos a Partir de Biomassa -Gasificação. In Apontamentos teóricos da disciplina de Conversão de Energias Renováveis do Mestrado em Sistemas Energéticos Sustentáveis. Universidade de Aveiro.
- Tarelho, L.A.D.C., 2001. Controlo de emissões gasosas poluentes resultantes da combustão de carvão em leito fluidizado. Tese de Doutoramento em Ciências Aplicadas ao Ambiente, Universidade de Aveiro.
- Vakkilainen, E., Kuparinen, K. & Heinimö, J., 2013. Large Industrial Users of Energy Biomass. *IEA Bioenergy Task 40.* Available at: http://www.bioenergytrade.org/downloads/t40-large-industrial-biomass-users.pdf [Accessed November 22, 2014].
- Vassilev, S. V. et al., 2010. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89(5), pp.913–933. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236109004967 [Accessed July 10, 2014].
- Xue, G., Kwapinska, M., Horvat, A., et al., 2014. Gasification of Miscanthus x giganteus in an Air-Blown Bubbling Fluidized Bed: A Preliminary Study of Performance and Agglomeration. *Energy & Fuels*, 28(2), pp.1121–1131. Available at: http://dx.doi.org/10.1021/ef4022152\ninternal-pdf://1527/ef4022152.html.
- Xue, G. et al., 2014. Gasification of torrefied Miscanthus×giganteus in an air-blown bubbling fluidized bed gasifier. *Bioresource Technology*, 159, pp.397–403. Available at: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S096085241400265X.
- Xue, G., Kwapinska, M., Kwapinski, W., et al., 2014. Impact of torrefaction on properties of Miscanthus x giganteus relevant to gasification. *Fuel*, 121, pp.189–197. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.12.022.