



**Rui Manuel  
Neto André**

**Desenvolvimento de processos de  
co-gasificação de carvão com resíduos**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências Aplicadas ao Ambiente, realizada sob a orientação científica do Dr. Ibrahim K. Gulyurtlu, Investigador Coordenador do Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação e co-orientação do Dr. Manuel Arlindo Amador de Matos, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

***Este trabalho é dedicado à minha família***

## **Júri**

### **Presidente**

Doutor Carlos Fernandes da Silva  
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

### **Vogais**

Doutor Casimiro Adrião Pio  
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor António Alberto Torre Garcia Portugal  
Professor Associado da Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Doutor Paulo Manuel Cadete Ferrão  
Professor Associado do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa

Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos  
Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro. (Co-Orientador)

Doutor Luís António da Cruz Tarelho  
Professor Auxiliar Convidado da Universidade de Aveiro

Doutor Ibrahim Kadri Gulyurtlu  
Investigador Coordenador do INETI. (Orientador)

## **Agradecimentos**

Agradece-se ao Doutor Ibrahim Gulyurtlu do DEECA (Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental) do INETI, pela indicação do tema do presente trabalho, pela orientação no decurso da investigação laboratorial, bem como pelo auxílio prestado na análise e interpretação dos resultados experimentais. Igualmente se agradece a revisão rápida e criteriosa do original.

Ao Professor Doutor Manuel Arlindo Amador de Matos da Universidade de Aveiro agradece-se o interesse manifestado durante a elaboração deste trabalho, a prestimosa orientação na análise e interpretação dos resultados experimentais, o apoio e a disponibilidade. Igualmente se agradece a revisão rápida e criteriosa do original.

Agradece-se à Doutora Isabel Cabrita, Directora do DEECA do INETI, as facilidades concedidas para a realização e concretização deste trabalho.

À Doutora Filomena Pinto do INETI/DEECA agradeço a compreensão, o apoio e o auxílio prestado durante a revisão deste trabalho.

Aos Engenheiros Carlos Franco, Mário Dias, Celestino Tavares, Leonel Rosa, Marco Goodman e Maria José Barros do INETI/DEECA agradece-se a grande ajuda e apoio, sobretudo durante a fase inicial de execução do trabalho laboratorial.

À Sr<sup>a</sup> D<sup>a</sup> Maria José Fino do INETI/DEECA agradeço a colaboração e a contribuição prestada para a apresentação gráfica deste trabalho.

Ao Ricardo Silva do INETI/DEECA agradeço a ajuda prestada para o bom funcionamento das instalações experimentais.

À Dr<sup>a</sup> Zenaida Melo do Laboratório de Análises Ambientais e de Controlo de Qualidade do INETI/DTIQ agradece-se a ajuda prestada relativamente às análises de Fluorescência de Raios X dos carvões e dos catalisadores estudados.

À Sr<sup>a</sup> D<sup>a</sup> Teresa Magalhães do Laboratório de Caracterização de Materiais do INETI/DMTP agradece-se a colaboração prestada nas análises de Difraccção de Raios X.

Agradece-se à equipa do Laboratório de Caracterização de Combustíveis do INETI/DEECA pela ajuda prestada para a realização de algumas análises de caracterização dos carvões e dos resíduos utilizados e a todos os colegas do INETI/DEECA que de algum modo colaboraram na realização deste trabalho.

## Palavras-chave

Gasificação, carvão, resíduos de biomassa, bagaço de azeitona, polietileno.

## Resumo

Portugal e a maioria dos países da União Europeia são altamente dependentes da importação de fontes de energia que permitam manter os níveis de conforto e de qualidade de vida a que a sua população se habituou. Em virtude do tempo de vida limitado das reservas de petróleo, principal combustível fóssil utilizado, e face aos problemas políticos, sociais e económicos dos principais países produtores deste combustível, é urgente diversificar os processos de produção de energia, bem como encontrar fontes energéticas alternativas. Uma delas poderá ser a co-gasificação aplicada ao processamento de carvão misturado com resíduos com potencial energético, sendo este um dos aspectos inovadores deste trabalho, de forma a valorizar esses resíduos e simultaneamente reduzir a carga poluente a eles associada.

Este trabalho teve como principal objectivo estudar o efeito das condições experimentais, de modo a seleccionar as variáveis que permitissem maximizar o rendimento e a qualidade do gás produzido por co-gasificação em leito fluidizado usando misturas de ar e vapor. Os resultados obtidos mostraram que a composição das misturas a co-gasificar, assim como o tipo e características dos resíduos a utilizar afectavam bastante a composição e o rendimento do gás obtido. No presente trabalho foi estudada a co-gasificação de um carvão, proveniente das minas de Puertollano, em Espanha, misturado com diferentes teores de resíduos, tendo sido utilizados resíduos de polietileno e de biomassa. Foi utilizada biomassa florestal, pinho, e bagaço de azeitona, proveniente da indústria de produção de azeite.

De um modo geral, o aumento da quantidade de resíduos a co-gasificar aumentava o teor em hidrocarbonetos no gás e consequentemente o seu poder calorífico, o que seria vantajoso se esse gás se destinasse a ser utilizado como combustível, próximo da unidade de produção. Caso contrário e devido ao teor elevado em alcatrões, que poderia causar problemas mesmo no transporte do gás, seria preferível reduzir o teor em hidrocarbonetos, especialmente se o gás se destinasse à produção de energia, a partir da utilização em motores, turbinas ou pilhas de combustível, que exigem um controlo apertado de determinados constituintes, tais como: partículas, alcatrões, ou compostos de enxofre. A redução do teor em alcatrões mostrou-se particularmente necessária quando foram utilizados resíduos de polietileno.

O trabalho desenvolvido mostrou que a partir da selecção de condições operatórias adequadas era possível atingir este objectivo, nomeadamente através da utilização de temperaturas de ensaio mais elevadas e de maiores caudais de ar. O aumento da temperatura permitiu reduzir consideravelmente os teores de hidrocarbonetos gasosos, de alcatrões e de carbonizado,

umentando o rendimento do gás e a produção de hidrogénio. As evoluções das concentrações de hidrogénio e de hidrocarbonetos foram opostas, pois um aumento da temperatura de 765 para 885°C, durante a co-gasificação de carvão misturado com 20 % (m/m) de PE, permitiu aumentar a concentração de hidrogénio em 56% e diminuir a de hidrocarbonetos gasosos de 47%. Os resultados obtidos mostraram que em termos técnicos a temperatura a seleccionar deveria ser relativamente elevada, entre 850 e 900°C.

O aumento do caudal de ar e conseqüentemente da razão de equivalência também permitiu diminuir apreciavelmente os teores de alcatrões e de carbonizado, conduzindo a um gás com menores concentrações de hidrocarbonetos e de hidrogénio e com maiores teores de CO e sobretudo de CO<sub>2</sub>, devido à oxidação parcial do gás formado, apresentando este conseqüentemente, um menor poder calorífico. Com tal, os resultados obtidos mostraram que embora a razão de equivalência dependesse da composição da mistura a co-gasificar e da aplicação do gás produzido, não deveriam ser seleccionados valores superiores a 0,20 para este parâmetro, uma vez que tal correspondia a inverter as concentrações relativas de H<sub>2</sub> e de CO<sub>2</sub>, tornando-se o gás mais rico neste último componente.

Reduções adicionais dos teores de alcatrões e de carbonizado e conseqüentemente o aumento do rendimento do gás foram conseguidos com a introdução de catalisadores no meio reaccional sendo este também outro aspecto inovado do trabalho desenvolvido. Dos vários catalisadores testados deve salientar-se a dolomite, pela sua acção moderada e o seu baixo custo e também um catalisador de óxido de níquel suportado em alumina (Ni-Al) que revelou ser o mais eficaz, embora apresentasse um custo mais elevado. A presença de 25% (m/m) de dolomite no leito durante a co-gasificação de carvão Puertollano misturado com 20 % (m/m) de PE e 20 % (m/m) de pinho a 845°C, permitiu aumentar o rendimento do gás em 35% e reduzir em 55 % e em 47%, respectivamente os teores em alcatrões e em carbonizado. A utilização de óxido de níquel durante a co-gasificação da mesma mistura de carvão e resíduos, permitiu aumentar o rendimento do gás em 75% e diminuir em 79 % e 66% respectivamente os teores em alcatrões e em carbonizado. Os resultados obtidos demonstraram que seria interessante combinar a acção destes dois catalisadores, utilizando a dolomite dentro do reactor de gasificação, podendo o catalisador de óxido de níquel ser utilizado num segundo reactor sempre que o aperfeiçoamento das características do gás produzido assim o exigisse.

O trabalho desenvolvido de co-gasificação de carvão misturado com resíduos demonstrou a viabilidade técnica deste tipo de tecnologia para o processamento de resíduos com aproveitamento do seu teor energético, quer à escala laboratorial, quer à escala piloto. O estudo do efeito das condições experimentais conduziu em ambos os casos ao mesmo tipo de tendências e a composições gasosas muito semelhantes, embora as razões de caudais entre o reactor piloto e laboratorial tivessem aumentado 16,7 vezes. Estes resultados promissores encorajam a continuação do estudo do efeito do aumento da escala e a demonstração desta tecnologia a uma escala semi-industrial.

Outro dos aspectos inovadores do trabalho realizado foi o desenvolvimento de um processo de modelação com o programa CHEMKIN, modificando um modelo cinético (GRI-mech) desenvolvido para simulação de oxidação. para o adaptar à descrição dos fenómenos e das reacções químicas que ocorrem durante a co-gasificação, permitiu melhorar o conhecimento sobre o tipo de sistemas estudado. O modelo desenvolvido permitiu conhecer quais as reacções químicas que apresentam uma velocidade mais elevada e os correspondentes parâmetros cinéticos, sendo portanto possível prever a composição final do gás produzido a partir da constituição da mistura de carvão e diferentes resíduos a co-gasificar, desde que estes apresentem composições químicas não muito diversas das utilizadas no presente estudo.

## Keywords

Gasification, coal, biomass, wastes, olive oil bagasse, polyethylene.

## Abstract

Portugal, like most European Union countries is highly dependent on energy import to assure its population requirements for achieving high comfort levels and high living standards. The known viable resources of oil that is the most used fossil fuel, petroleum, have a limited lifetime, and the social, political and economical problems of the main oil producing countries put at risk petroleum supplies at acceptable prices. Therefore, it is urgent to find more efficient processes to obtain energy and also alternative energy sources. The application of co-gasification technology to process coal blended with wastes with energetic content is one to the innovative aspects of the work done, which showed that this is a very promising technology both for its energy output and for the reduction of the environmental impact currently associated with these residues.

This work main objective was to study the effect of experimental conditions, in order to select the variables that could maximize syngas yield and quality, produced through fluidized bed gasification in presence of steam and air. The results have shown that both the fuel composition and the residues characteristics had a high impact on gas yield and composition. A low volatile coal from Puertollano mines, in Spain, was co-gasified with different amounts of residues like biomass and polyethylene. Biomass tested was forestry pine and bagasse residues from the olive oil industry.

Increasing the residue amount in the initial fuel mixtures led to a syngas with higher hydrocarbon contents and also with a higher calorific value, especially useful if the gas is to be burnt as a gaseous fuel near the main energy installation. However, the gas high tar contents may have a negative impact on its transportation and is also unsuitable if the gas is to be used on different energy production units like engines, turbines or fuel cells. These units are very exigent regarding tar and hydrocarbon contents and also other gas contaminants like particles or sulphur oxides. Tars release was particularly high when polyethylene was present in the initial fuel mixture. The use of higher temperatures and higher air flow rates was shown to have a major impact on tar reduction. Higher temperatures decreased gaseous hydrocarbons contents, tar and char formation, with higher gas yields and hydrogen selectivity. The rise of temperature favoured hydrogen release, probably at the expenses of tars and hydrocarbons decomposition mainly through cracking and reforming reactions. The increase of temperature from 765 to 885°C during co-gasification of coal blended with 20 % (w/w) of PE, led to a decrease in gaseous hydrocarbons concentration, of about 47%, whilst hydrogen content increase around 56%. The results obtained have shown that a high temperature, around 850 to 900°C should be selected.

The rise of air flow rate and consequently of equivalent ratio, also allowed decreasing tars, char, gaseous hydrocarbons and hydrogen contents, whilst CO and CO<sub>2</sub> concentrations increased, due to partial oxidation reactions. Therefore, the syngas produced presented lower energy contents. The results obtained have shown that the selection of the right air flow rate depended on the waste type and amount to be co-gasified and also on the syngas end-use, however, equivalent ratios higher than 0.20 should be avoided as they led to an inversion in relative concentrations of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, being the gas poorer in the former component.

Further reductions in tars and char and consequently increases in gas yields were achieved with the addition of catalysts to the reactional medium which was one of the innovative aspects of this work. Of the several catalysts studied, dolomite and Ni-Al catalyst (nickel oxide supported in alumina) should be focused. The former one due to its low cost and moderate action and the latter because, despite being more expensive, it was the most active. The addition of 25% (w/w) of dolomite to the gasification bed during co-gasification of coal mixed with 20% (w/w) of PE and of 20% (w/w) of pine at 845°C, allowed decreasing tars and char contents of about 55% and 47%, respectively, whilst increasing gas yield of around 35%. The presence of the same amount of Ni-Al increased gas yield of about 75%, whilst reduced tars and char contents of about 79% and 66%, respectively. These results have shown that it would be useful the combination of both catalysts, using dolomite inside the gasification reactor, while Ni-Al catalyst could be used in a second reactor to further treat the syngas produced in the first one, by this way the life cycle of the latter catalyst could be increased.

Co-gasification studies of coal mixed with wastes showed that this technology was technical viable to process wastes with valuable energetic content, both at lab and pilot scales. The study of the experimental conditions effect led to the same tendencies and to similar gas compositions in both installations, even being pilot feeding ratios 16.7 higher than lab ones. These promising results encourage further increasing of scale and the demonstration of this technology at semi-industrial scale.

CHEMKIN software and an existing kinetic model (GRI-mech) were used to simulate the chemical reactions and the phenomena that occur during co-gasification of coal and wastes. However, as this model had been developed for combustions systems, it had to be modified and adapted for a better description of gasification phenomena, which was another of the innovative aspects of the research work. The modified model allowed the assessment of the reactions with higher rates, that is to say those that most contribute to syngas final composition, and the respective kinetic parameters. Through this model it is also possible to predict the composition of the syngas produced by co-gasification of other coal and wastes mixtures, providing the wastes to be used present a chemical composition similar to the ones used in this study.

## Índice Geral

<i>Palavras-chave</i> .....	<i>i</i>
<i>Resumo</i> .....	<i>i</i>
<i>Keywords</i> .....	<i>iii</i>
<i>Abstract</i> .....	<i>iii</i>
<i>Índice Geral</i> .....	<i>v</i>
<i>Índice de Figuras e Gráficos</i> .....	<i>vii</i>
<i>Índice de Tabelas</i> .....	<i>xv</i>
<i>Lista de Símbolos e Unidades</i> .....	<i>xvi</i>
<i>Lista de Abreviaturas</i> .....	<i>xvii</i>
1 Introdução .....	1
1.1 Apresentação e organização da dissertação.....	1
1.2 Avaliação de combustíveis com potencial energético .....	2
1.2.1 A importância do carvão na produção de energia.....	2
1.2.2 Biomassa e resíduos numa perspectiva ambiental e energética .....	6
1.2.2.1 Resíduos de biomassa .....	6
1.2.2.2 Resíduos de bagaço de azeitona.....	10
1.2.2.3 Resíduos plásticos.....	11
1.3 Processos termoquímicos de conversão energética .....	14
1.3.1 Gasificação de combustíveis sólidos .....	14
1.3.2 Principais reacções que ocorrem durante o processo de gasificação .....	15
1.4 Sistemas de gasificação e de co-gasificação.....	17
1.4.1 Gasificação de carvão .....	17
1.4.2 Tipos de gasificadores .....	19
1.4.2.1 Gasificadores de leito fluidizado.....	20
1.4.2.2 Gasificadores de leito circulante .....	22
1.4.2.3 Gasificadores de leito fixo .....	23
1.4.2.4 Gasificadores de leito em suspensão.....	24
1.4.3 Variáveis do processo de gasificação de carvão .....	24
1.4.3.1 Agente de gasificação .....	24
1.4.3.2 Granulometria .....	26
1.4.3.3 Temperatura .....	27
1.4.4 Instalações de gasificação de carvão.....	28
1.4.5 Gasificação de biomassa.....	29
1.4.6 Variáveis do processo de gasificação de biomassa .....	30
1.4.6.1 Agente de gasificação .....	30
1.4.6.2 Temperatura .....	32
1.4.6.3 Tempo de residência .....	32
1.4.7 Instalações de gasificação de biomassa .....	33
1.4.8 Co-gasificação de carvão com resíduos .....	34
1.4.8.1 Co-gasificação de carvão com biomassa.....	34
1.4.8.2 Co-gasificação de carvão com resíduos plásticos .....	38
1.4.8.3 Instalações de co-gasificação de carvão.....	38
1.5 Aplicações industriais do gás de gasificação.....	39
1.5.1 Utilização do gás para produção de energia.....	39
1.5.2 Produção de produtos químicos .....	42
1.5.3 A problemática dos alcatrões .....	43
1.6 Gasificação catalítica.....	45
1.6.1 Introdução .....	45
1.6.2 Utilização de dolomite .....	47
1.6.3 Utilização de olivina .....	49
1.6.4 Utilização de outros minérios como catalisadores .....	50
1.6.5 Utilização de catalisadores à base de níquel .....	52
1.6.6 Utilização de outros catalisadores.....	54
1.7 Justificação do trabalho realizado.....	55

2	Parte experimental .....	59
2.1	Instalações experimentais .....	59
2.2	Técnica experimental dos ensaios de gasificação .....	63
2.3	Caracterização dos materiais a gasificar .....	65
2.4	Caracterização dos materiais usados como catalisadores .....	67
2.4.1	Caracterização da dolomite .....	68
2.4.2	Caracterização dos outros catalisadores .....	73
2.5	Condições de operação .....	79
2.5.1	Velocidade de fluidização .....	79
2.5.2	Variáveis operatórias utilizadas na instalação laboratorial .....	82
2.5.3	Variáveis operatórias utilizadas na instalação de gasificação piloto .....	83
2.6	Técnicas de análise dos produtos .....	83
2.6.1	Análise dos gases por cromatografia em fase gasosa .....	83
2.6.2	Cálculo do caudal de gases .....	84
2.6.3	Cálculo do desempenho da gasificação .....	85
2.6.4	Cálculo do teor de alcatrões .....	87
2.6.5	Cálculo do rendimento de carbonizado .....	87
2.7	Teste à repetibilidade dos resultados .....	88
3	Discussão dos resultados .....	91
3.1	Introdução .....	91
3.2	Efeito da composição da mistura a co-gasificar .....	92
3.2.1	Misturas de carvão com resíduos de pinho e PE .....	92
3.2.1.1	Efeito na composição do gás .....	92
3.2.1.2	Efeito no desempenho da gasificação .....	96
3.2.1.3	Efeito na formação de carbonizado .....	100
3.2.2	Misturas de carvão com resíduos de bagaço de azeitona .....	101
3.2.2.1	Efeito na composição do gás .....	101
3.2.2.2	Efeito no desempenho da gasificação .....	102
3.2.2.3	Efeito na formação de carbonizado .....	103
3.2.3	Misturas de resíduos de pinho e de PE .....	104
3.2.3.1	Efeito na composição do gás .....	104
3.2.3.2	Efeito no desempenho da gasificação .....	106
3.2.3.3	Efeito na formação de carbonizado .....	106
3.3	Variáveis do processo de gasificação .....	107
3.3.1	Efeito da temperatura .....	108
3.3.1.1	Efeito da temperatura na composição do Gás .....	108
3.3.1.2	Efeito da temperatura no desempenho da gasificação .....	119
3.3.1.3	Efeito da temperatura na formação de carbonizado .....	127
3.3.2	Efeito da razão de equivalência .....	130
3.3.2.1	Efeito da razão de equivalência na composição do gás .....	131
3.3.2.2	Efeito da razão de equivalência no desempenho da gasificação .....	136
3.3.2.3	Efeito da razão de equivalência na formação de carbonizado .....	139
3.3.3	Efeito do caudal de mistura inicial .....	141
3.3.3.1	Efeito do caudal de mistura na composição do gás .....	142
3.3.3.2	Efeito do caudal de mistura no desempenho da gasificação .....	147
3.3.3.3	Efeito do caudal de mistura na formação de carbonizado .....	152
3.3.4	Efeito do agente de gasificação .....	153
3.3.4.1	Efeito do agente de gasificação na composição do gás .....	154
3.3.4.2	Efeito do agente de gasificação no desempenho da gasificação .....	159
3.3.4.3	Efeito do agente de gasificação na formação de carbonizado .....	162
3.4	Efeito da presença de catalisador .....	164
3.4.1	Efeito da presença de dolomite .....	165
3.4.1.1	Efeito do teor de dolomite .....	165
3.4.1.2	Efeito conjunto da dolomite e da temperatura .....	183
3.4.2	Comparação entre vários tipos de catalisadores .....	191
3.4.2.1	Efeito do tipo de catalisador .....	192
3.4.2.2	Acção conjunta do catalisador e da temperatura .....	201
3.5	Comparação entre pirólise e gasificação de carvão .....	213

3.5.1	Formação de carbonizado na pirólise e gasificação de carvão.....	213
3.5.2	Composição do gás obtido por pirólise e gasificação.....	214
3.5.3	Outras características dos processos de pirólise e gasificação.....	217
3.6	Estudo do efeito do aumento de escala.....	219
3.6.1	Efeito de escala na co-gasificação de diferentes misturas de carvão com resíduos.....	219
3.6.2	Efeito das variáveis experimentais.....	222
3.6.2.1	Efeito da temperatura na co-gasificação em ambas as instalações.....	222
3.6.2.1	Efeito do agente de gasificação em ambas as instalações.....	225
3.6.2.1	Efeito do caudal de mistura inicial em ambas as instalações.....	226
4	Modelação matemática do sistema de gasificação.....	229
4.1	Introdução.....	229
4.2	Utilização do CHEMKIN em condições de equilíbrio.....	234
4.2.1	Simulação dos casos experimentais em condições de equilíbrio.....	234
4.2.2	Estudo do efeito da razão oxidante/combustível.....	241
4.2.3	Síntese dos resultados obtidos.....	245
4.3	Simulação de modelos cinéticos usando o programa CHEMKIN.....	246
4.3.1	Introdução.....	246
4.3.2	Estudo do efeito da velocidade axial.....	250
4.3.2.1	Estudo das reacções mais importantes.....	253
4.3.3	Estudo do efeito da pressão.....	256
4.3.3.1	Efeito da pressão nas reacções químicas principais.....	262
4.3.4	Comparação entre os modelos de GRI-mech e de Konnov.....	264
4.3.4.1	Simulação de gasificação usando o modelo de GRI-mech.....	264
4.3.4.2	Simulação de gasificação usando o modelo de Konnov.....	272
4.3.4.3	Comparação de resultados entre os modelos de Konnov e GRI-mech.....	278
4.3.4.4	Comparação com os resultados experimentais.....	280
4.3.5	Efeito da temperatura nos modelos de GRI-mech e Konnov.....	285
4.3.6	Modelação do processo de desvolatilização de carvão.....	289
4.3.7	Aplicação do modelo de desvolatilização de carvão.....	296
4.3.8	Aplicação do modelo de desvolatilização a misturas de combustíveis.....	303
4.4	Aplicação do modelo de GRI-mech modificado.....	305
4.4.1	Seleção das condições que melhor se ajustam aos dados experimentais.....	305
4.4.2	Comparação entre os valores obtidos experimentalmente com os previstos pelo modelo GRI-mech modificado.....	315
4.4.3	Características do modelo cinético de GRI-mech modificado.....	316
4.4.4	Modelação usando as dimensões reais do reactor.....	319
5	Conclusões.....	323
6	Bibliografia.....	331

Anexo I Lista de elementos, espécies químicas e reacções consideradas no mecanismo Gri-Mech 3.0

Anexo II Determinação de propriedades energéticas usando o programa CHEMKIN

## ***Índice de Figuras e Gráficos***

Figura 1.1	– Distribuição de fontes de energia primária para a OCDE e o Mundo em 2004.....	2
Figura 1.2	– Período de esgotamento de reservas de combustíveis fósseis a níveis de consumo de 2004.....	4
Figura 1.3	– Evolução prevista em Mtep para o consumo de energia primária entre 2002 e 2030.....	4
Figura 1.4	– Contribuição da biomassa e resíduos para as fontes de energia renováveis na Europa e em Portugal em 2003.....	5
Figura 1.5	– Estimativa dos resíduos de biomassa florestal produzidos em Portugal.....	8
Figura 1.6	– Estimativa da disponibilidade de resíduos de biomassa em Portugal.....	8
Figura 1.7	– Potencial disponível de resíduos de biomassa em Portugal, provenientes das actividades florestas e da indústria transformadora da madeira.....	9
Figura 1.8	– Estimativa da disponibilidade de resíduos de biomassa na União Europeia (25 países membros) em 2002.....	10
Figura 1.9	– Evolução do consumo de plásticos na Europa Ocidental.....	11

Figura 1.10 – Distribuição do consumo de plásticos por sector industrial na Europa Ocidental em 2003.....	12
Figura 1.11 – Consumo de plásticos por tipo de polímero nos países da Europa Ocidental em 2003 .....	12
Figura 1.12 – Evolução da produção e do reaproveitamento de resíduos plásticos na Europa Ocidental.....	13
Figura 1.13 – Modelo proposto por Wisler para a estrutura de um carvão (Levine <i>et al.</i> , 1982).....	18
Figura 1.14 – Esquema de um gasificador de leito fluidizado. ....	21
Figura 1.15 – Aplicações de gás de gasificação.....	40
Figura 1.16 – Representação esquemática de instalação de IGCC (Minchener, 2005).....	41
Figura 1.17 – Formação e condições de conversão de alcatrões a partir de biomassa .....	44
Figura 2.1 – Representação esquemática da instalação laboratorial de gasificação do INETI.....	59
Figura 2.2 – Instalação laboratorial de gasificação do INETI.....	60
Figura 2.3 – Representação esquemática do método de recolha de alcatrões existentes no gás. ....	62
Figura 2.4 – Instalação piloto de gasificação do INETI.....	62
Figura 2.5 – Difractograma da dolomite antes da calcinação.....	69
Figura 2.6 – Difractograma da dolomite após calcinação. ....	69
Figura 2.7 – Aspectos de amostras de dolomite antes da calcinação, observadas por SEM e correspondentes espectros de EDS.....	71
Figura 2.8 – Aspectos de amostras de dolomite após calcinação, observadas por SEM e correspondentes espectros de EDS.....	72
Figura 2.9 – Difractograma do catalisador ICI 41-6, analisado logo após a moagem.....	74
Figura 2.10 – Difractograma do catalisador ICI 61-1, analisado logo após a moagem.....	75
Figura 2.11 – Difractograma do catalisador Ni-Al sintetizado, analisado logo após a moagem.....	75
Figura 2.12 – Aspectos de amostras de ICI 41-6, observadas por SEM e correspondentes espectros de EDS.....	76
Figura 2.13 – Aspectos de amostras de ICI 61-1, observadas por SEM e correspondentes espectros de EDS.....	77
Figura 2.14 – Aspectos de amostras de Ni-Al sintetizado, observadas por SEM e correspondentes espectros de EDS.....	78
Figura 3.1 – Efeito do teor de PE na composição do gás obtido na co-gasificação com carvão a 845°C. ....	93
Figura 3.2 – Efeito do teor de pinho na composição do gás obtido na co-gasificação com carvão a 845°C....	94
Figura 3.3 – Efeito do teor e do tipo de resíduos na composição do gás obtido na co-gasificação com carvão a 845°C. ....	94
Figura 3.4 – Comparação entre carvão de Puertollano e carvão Sul-Africano. Efeito na composição do gás obtido na co-gasificação a 845°C de carvão misturado com pinho e com PE. ....	96
Figura 3.5 – Efeito do teor de PE no desempenho da co-gasificação com carvão a 845°C. ....	97
Figura 3.6 – Efeito do teor de pinho no desempenho da co-gasificação com carvão a 845°C. ....	97
Figura 3.7 – Efeito do teor e do tipo de resíduos no desempenho da co-gasificação com carvão a 845°C. ....	98
Figura 3.8 – Comparação entre carvão de Puertollano e carvão Sul-Africano. Efeito no desempenho da co-gasificação de carvões misturados com pinho e com PE.....	99
Figura 3.9 – Efeito do teor e do tipo de resíduos no rendimento de carbonizado obtido na co-gasificação de carvão a 845°C.....	100
Figura 3.10 – Efeito do teor de PE no rendimento de carbonizado obtido na co-gasificação com dois carvões a 845°C. ....	100
Figura 3.11 – Estudo do efeito do tipo de biomassa na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão a 845°C.....	101
Figura 3.12 – Comparação entre o efeito do tipo de biomassa no desempenho da co-gasificação com carvão a 845°C. ....	103
Figura 3.13 – Efeito do teor de resíduos de biomassa no rendimento do carbonizado obtido na co-gasificação de carvão a 845°C. ....	103
Figura 3.14 – Efeito do teor de PE na composição do gás obtido na co-gasificação com pinho a 835°C.....	105
Figura 3.15 – Efeito do teor de PE no desempenho da co-gasificação com pinho a 835°C. ....	106
Figura 3.16 – Efeito do teor de PE no rendimento de carbonizado obtido na co-gasificação com pinho a 835°C. ....	107
Figura 3.17 – Efeito da temperatura e da granulometria na composição do gás obtido na gasificação de carvão de Puertollano. ....	109
Figura 3.18 – Efeito da temperatura do leito na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão misturado com 20 % (m/m) de pinho e com 20 % (m/m) de PE. ....	111

Figura 3.19 – Efeito da temperatura do leito na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão misturado com 10 % (m/m) de pinho e com 10 % (m/m) de PE.....	111
Figura 3.20 – Efeito da temperatura do leito na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão misturado com 20 % (m/m) de PE.....	112
Figura 3.21 – Efeito da temperatura do leito na composição do gás obtido na co-gasificação de 60 % (m/m) de carvão com 40 % (m/m) de bagaço de azeitona ou 40% de pinho.....	114
Figura 3.22 – Efeito da temperatura do leito na composição do gás obtido na gasificação de pinho e na co-gasificação de pinho com 10 % (m/m) de PE.....	116
Figura 3.23 – Efeito da temperatura do leito na composição do gás obtido na co-gasificação de pinho com 20 % (m/m) de PE e com 40 % (m/m) de PE.....	117
Figura 3.24 – Efeito da temperatura do leito no desempenho da gasificação de carvão de Puertollano.....	119
Figura 3.25 – Efeito da temperatura do leito na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão misturado com 20 % (m/m) de pinho e com 20 % (m/m) de PE.....	121
Figura 3.26 – Efeito da temperatura do leito no desempenho da co-gasificação de carvão misturado com 20 % (m/m) de PE.....	121
Figura 3.27 – Efeito da temperatura do leito no desempenho da co-gasificação de carvão misturado com 10 % (m/m) de pinho e com 10 % (m/m) de PE.....	122
Figura 3.28 – Efeito da temperatura do leito no desempenho da co-gasificação de carvão com 40 % (m/m) de bagaço.....	123
Figura 3.29 – Efeito da temperatura do leito no desempenho da gasificação de pinho e da co-gasificação de pinho com 10 % (m/m) de PE.....	125
Figura 3.30 – Efeito da temperatura do leito no desempenho da co-gasificação de pinho com 20 % (m/m) de PE e com 40 % (m/m) de PE.....	125
Figura 3.31 – Efeito da temperatura do leito no rendimento de carbonizado obtido na gasificação de carvão de Puertollano e na co-gasificação de carvão misturado com pinho e/ou PE.....	128
Figura 3.32 – Efeito da temperatura do leito no produção do carbonizado obtido na co-gasificação de carvão com 40 % (m/m) de bagaço.....	129
Figura 3.33 – Efeito da temperatura do leito no rendimento de carbonizado obtido na gasificação de pinho e na co-gasificação de pinho misturado com PE.....	130
Figura 3.34 – Efeito da razão de equivalência (RE) na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão de Puertollano misturado com 20 % (m/m) de pinho e com 20 % (m/m) de PE a 850°C.....	132
Figura 3.35 – Efeito da razão de equivalência (RE) na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão de Puertollano misturado com 20 % (m/m) de PE a 800°C.....	132
Figura 3.36 – Efeito da razão de equivalência (RE) na composição do gás obtido na co-gasificação de 60 % (m/m) de carvão de Puertollano com 40 % (m/m) de bagaço a 845°C.....	134
Figura 3.37 – Efeito da razão de equivalência (RE) no desempenho da co-gasificação de carvão de Puertollano misturado com 20 % (m/m) de pinho e com 20 % (m/m) de PE a 845°C.....	136
Figura 3.38 – Efeito da razão de equivalência (RE) no desempenho da co-gasificação de carvão de Puertollano misturado com 20 % (m/m) de PE a 800°C.....	137
Figura 3.39 – Efeito da razão de equivalência no desempenho da co-gasificação de 60 % (m/m) de carvão de Puertollano com 40 % (m/m) de bagaço a 845°C.....	138
Figura 3.40 – Efeito da razão de equivalência no rendimento de carbonizado obtido na co-gasificação de carvão de Puertollano misturado com pinho e com PE.....	140
Figura 3.41 – Efeito da razão de equivalência no rendimento de carbonizado obtido na co-gasificação de carvão de Puertollano com bagaço de azeitona a 845°C.....	141
Figura 3.42 – Efeito do caudal de mistura inicial na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão de Puertollano misturado com 20 % (m/m) de pinho e com 20 % (m/m) de PE a 850°C.....	142
Figura 3.43 – Efeito do caudal de mistura inicial na composição do gás obtido na co-gasificação de 60 % (m/m) de carvão de Puertollano com 40 % (m/m) de bagaço a 845°C.....	144
Figura 3.44 – Efeito do caudal alimentado de mistura inicial na composição do gás obtido na gasificação de pinho e na co-gasificação de pinho com 10 % (m/m) de PE a 845°C.....	145
Figura 3.45 – Efeito do caudal alimentado de mistura inicial na composição do gás obtido na co-gasificação de pinho com 20 % e 40 % (m/m) de PE a 845°C.....	146
Figura 3.46 – Efeito do caudal de mistura inicial no desempenho da co-gasificação de carvão de Puertollano misturado com 20 % (m/m) de pinho e 20 % (m/m) de PE a 845°C.....	148

Figura 3.47 – Efeito do caudal de mistura inicial no desempenho da co-gasificação de 60 % (m/m) de carvão com 40 % (m/m) de bagaço de azeitona a 845°C.....	149
Figura 3.48 – Efeito do caudal alimentado de mistura inicial no desempenho da gasificação de pinho e da co-gasificação de pinho com 10 % (m/m) de PE.....	150
Figura 3.49 – Efeito do caudal alimentado de mistura inicial no desempenho da co-gasificação de pinho com 20 % (m/m) de PE e com 40 % (m/m) de PE.....	151
Figura 3.50 – Efeito do caudal de mistura inicial no rendimento de carbonizado obtido na co-gasificação de carvão misturado com 20 % (m/m) de pinho e com 20 % (m/m) de PE a 845°C.....	152
Figura 3.51 – Efeito do caudal de mistura inicial no rendimento de carbonizado obtido na co-gasificação de carvão de Puertollano com 40 % (m/m) de bagaço a 845°C.....	153
Figura 3.52 – Efeito do agente de gasificação na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão misturado com 20 % (m/m) de pinho e com 20 % (m/m) de PE a 845°C.....	154
Figura 3.53 – Efeito do agente de gasificação na composição do gás obtido na co-gasificação de 60 % (m/m) de carvão de Puertollano com 40 % (m/m) de bagaço a 845°C.....	157
Figura 3.54 – Efeito do agente de gasificação no desempenho da co-gasificação de carvão misturado com 20 % (m/m) de pinho e com 20 % (m/m) de PE a 845°C.....	160
Figura 3.55 – Efeito do agente de gasificação no desempenho da co-gasificação de 60 % (m/m) de carvão de Puertollano com 40 % (m/m) de bagaço a 845°C.....	161
Figura 3.56 – Efeito do agente de gasificação no rendimento de carbonizado obtido na co-gasificação de carvão misturado com 20 % (m/m) de pinho e com 20 % (m/m) de PE a 845°C.....	163
Figura 3.57 – Efeito do agente de gasificação no rendimento de carbonizado obtido na co-gasificação de carvão de Puertollano com 40 % (m/m) de bagaço a 845°C.....	164
Figura 3.58 – Efeito do teor de dolomite na composição do gás obtido na gasificação de carvão de Puertollano a 845°C.....	166
Figura 3.59 – Efeito do teor de dolomite na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão de Puertollano com 20 % (m/m) de PE a 845°C.....	167
Figura 3.60 – Efeito do teor de dolomite na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão de Puertollano com 40 % (m/m) de PE a 845°C.....	167
Figura 3.61 – Efeito do teor de dolomite na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão de Puertollano com 20 % (m/m) de pinho e 20 % (m/m) de PE a 845°C.....	168
Figura 3.62 – Efeito do tipo e do teor de resíduos na composição do gás obtido na co-gasificação com carvão a 845°C, na ausência e na presença de 25 % (m/m) de dolomite no leito fluidizado.....	169
Figura 3.63 – Comparação entre o efeito do tipo de biomassa (pinho ou bagaço) na composição do gás obtido na ausência de dolomite e na presença de 25 % (m/m) de dolomite.....	171
Figura 3.64 – Efeito do teor de dolomite no leito no teor de alcatrões obtido na gasificação de carvão de Puertollano e co-gasificação de carvão com resíduos de PE e/ou de pinho a 845°C.....	173
Figura 3.65 – Efeito do tipo e do teor de resíduos no teor de alcatrões obtidos na co-gasificação de carvão a 845°C, contendo o leito fluidizado 25 % (m/m) de dolomite.....	175
Figura 3.66 – Efeito do teor de dolomite no desempenho da gasificação de carvão a 845°C.....	177
Figura 3.67 – Efeito do teor de dolomite no desempenho da co-gasificação de carvão com 20 % (m/m) de PE a 845°C.....	178
Figura 3.68 – Efeito do teor de dolomite no desempenho da co-gasificação de carvão com 40 % (m/m) de PE a 845°C.....	178
Figura 3.69 – Efeito do teor de dolomite no desempenho da co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho a 845°C.....	180
Figura 3.70 – Efeito do teor e do tipo de resíduos no desempenho da co-gasificação de carvão a 845°C, na presença de 25 % de dolomite no leito fluidizado.....	180
Figura 3.71 – Efeito do teor de biomassa no desempenho da co-gasificação de carvão de Puertollano a 845°C e em presença de 25 % de dolomite no leito fluidizado.....	181
Figura 3.72 – Efeito do teor de dolomite no rendimento de carbonizado obtido na co-gasificação de carvão com resíduos de PE e/ou de pinho a 845°C.....	182
Figura 3.73 – Efeito do teor e do tipo de resíduos no rendimento de carbonizado obtido na co-gasificação de carvão a 845°C, usando 25 % de dolomite no leito fluidizado.....	183
Figura 3.74 – Efeito da temperatura do leito na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão com 40 % de PE, na ausência de dolomite e na presença de 25 % (m/m) de dolomite.....	184

Figura 3.75 – Efeito da temperatura do leito na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho, na ausência de dolomite e na presença de 25 % (m/m) de dolomite.....	186
Figura 3.76 – Efeito da temperatura do leito no teor de alcatrões obtidos na co-gasificação de carvão com 40 % de PE a 845°C e com 20 % de PE e 20 % de pinho na ausência de dolomite e na presença de 25 % (m/m) de dolomite.....	187
Figura 3.77 – Efeito da temperatura do leito no desempenho da co-gasificação de carvão com 40 % de PE, na ausência de dolomite e na presença de 25 % (m/m) de dolomite.....	189
Figura 3.78 – Efeito da temperatura do leito no desempenho da co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % de pinho, na ausência de dolomite e na presença de 25 % (m/m) de dolomite.....	189
Figura 3.79 – Efeito temperatura do leito no rendimento de carbonizado obtido na co-gasificação de carvão com 40 % (m/m) de PE e com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho, na ausência de dolomite e na presença de 25 % (m/m) de dolomite.....	191
Figura 3.80 – Efeito do tipo de catalisador na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho a 845°C, na ausência de catalisador e na presença de 25 % (m/m).....	192
Figura 3.81 – Efeito do tipo de catalisador e da sua quantidade na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho, a 845°C, na ausência de catalisador e na presença de 25 % ou 50 % (m/m) de catalisador.....	194
Figura 3.82 – Efeito do tipo de catalisador no teor de alcatrões obtidos na co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho a 845°C, na ausência de catalisador e na presença de 25 % ou 50 % (m/m) de catalisador.....	197
Figura 3.83 – Efeito do tipo de catalisador no desempenho da co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho a 845°C, usando 25 % (m/m) de catalisador.....	198
Figura 3.84 – Efeito do tipo de catalisador no rendimento de carbonizado obtido na co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho a 845°C, usando 25 % ou 50 % (m/m) de catalisador.....	200
Figura 3.85 – Efeito da temperatura do leito e do tipo de catalisador na composição de H <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> obtido na co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho, com 25 % (m/m) de catalisador.....	202
Figura 3.86 – Efeito da temperatura do leito e do tipo de catalisador na composição de hidrocarbonetos gasosos (C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> ) obtidos na co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho, usando 25 % (m/m) de catalisador.....	203
Figura 3.87 – Efeito da temperatura do leito e do tipo de catalisador na composição de CO obtido na co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho, contendo o leito fluidizado 25 % (m/m) de catalisador.....	204
Figura 3.88 – Efeito da temperatura do leito e do tipo de catalisador na composição de CO <sub>2</sub> obtido na co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho, contendo o leito fluidizado 25 % (m/m) de catalisador.....	205
Figura 3.89 – Efeito da temperatura do leito no teor de alcatrões obtidos na co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho a 845°C, usando 25 % (m/m) de catalisador.....	207
Figura 3.90 – Efeito da temperatura do leito e do tipo de catalisador no rendimento do gás obtido na co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % de pinho, usando 25 % (m/m) de catalisador.....	208
Figura 3.91 – Efeito da temperatura do leito e do tipo de catalisador no PCS do gás obtido na co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho, usando 25 % (m/m) de catalisador.....	209
Figura 3.92 – Efeito da temperatura do leito e do tipo de catalisador na conversão energética da co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho, usando 25 % (m/m) de catalisador.....	209
Figura 3.93 – Efeito da temperatura do leito e do tipo de catalisador no rendimento de carbonizado na co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho, usando 25 % (m/m) de catalisador.....	210
Figura 3.94 – Rendimento de carbonizado obtido por pirólise e gasificação de carvão.....	214
Figura 3.95 – Comparação entre pirólise e gasificação de carbonizado e carvão com ar e vapor na formação de hidrogénio e hidrocarbonetos.....	215
Figura 3.96 – Comparação entre pirólise e gasificação de carbonizado e carvão com ar e vapor na formação de hidrogénio e óxidos de carbono.....	216
Figura 3.97 – PCS e rendimentos de gás obtido por pirólise e gasificação de carvão.....	218
Figura 3.98 – Efeito do aumento de escala na composição do gás obtido por co-gasificação de carvão misturado com diferentes tipos e teores de resíduos.....	220

Figura 3.99 – Efeito do aumento de escala no desempenho da co-gasificação de carvão misturado com diferentes tipos e teores de resíduos. ....	220
Figura 3.100 – Efeito do aumento de escala na composição do gás obtido durante a co-gasificação de carvão com diferentes teores de bagaço de azeitona. ....	221
Figura 3.101 – Efeito do aumento de escala no desempenho da co-gasificação de carvão com diferentes teores de bagaço de azeitona. ....	222
Figura 3.102 – Efeito do aumento de escala na composição do gás obtido a diferentes temperaturas de co-gasificação de carvão misturado com 20% (m/m) de pinho e com 20% (m/m) de PE. ....	223
Figura 3.103 – Efeito do aumento de escala na composição do gás obtido a diferentes temperaturas de co-gasificação de carvão misturado com 40% (m/m) de bagaço de azeitona. ....	223
Figura 3.104 – Efeito da temperatura no desempenho da co-gasificação de carvão misturado com 20% (m/m) de pinho e com 20% (m/m) de PE em instalação laboratorial e piloto. ....	224
Figura 3.105 – Efeito da temperatura no desempenho da co-gasificação de carvão misturado com 40% (m/m) de bagaço de azeitona em instalação laboratorial e piloto. ....	224
Figura 3.106 – Efeito do aumento de escala e do agente de gasificação no composição dos gases obtidos na co-gasificação de carvão misturado com 20% de pinho e com 20% de PE. ....	226
Figura 3.107 – Efeito do aumento de escala e do agente de gasificação no desempenho da co-gasificação de carvão misturado com 20% (m/m) de pinho e com 20% (m/m) de PE. ....	226
Figura 3.108 – Efeito do aumento de escala e do caudal de alimentação na composição dos gases de co-gasificação de carvão misturado com 20% (m/m) de pinho e com 20% (m/m) de PE. ....	227
Figura 3.109 – Efeito do aumento de escala e do caudal de alimentação no desempenho da co-gasificação de carvão misturado com 20% (m/m) de pinho e com 20% (m/m) de PE. ....	228
Figura 4.1 – Comparação dos modelos de equilíbrio designados por Eq1, Eq2 e Eq3 com os dados experimentais referentes ao efeito da temperatura do leito na composição do gás obtido na gasificação de carvão com ar e vapor. ....	235
Figura 4.2 – Comparação dos modelos de equilíbrio designados por Eq1, Eq2 e Eq3 com os dados experimentais referentes ao efeito da temperatura do leito na composição do gás obtido na co-gasificação com ar e vapor de carvão com 10% (m/m) de pinho e com 10% (m/m) de PE. ....	237
Figura 4.3 – Comparação dos modelos de equilíbrio designados por Eq1, Eq2 e Eq3 com os dados experimentais referentes ao efeito do teor de PE na composição do gás obtido na co-gasificação com carvão a 845 °C. ....	238
Figura 4.4 – Comparação dos modelos de equilíbrio designados por Eq1, Eq2 e Eq3 com os dados experimentais referentes ao efeito do teor de bagaço de azeitona na composição do gás obtido na co-gasificação com carvão a 845°C. ....	239
Figura 4.5 – Comparação dos modelos de equilíbrio designados por Eq1, Eq2 e Eq3 com os dados experimentais referentes ao efeito do caudal de ar na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão misturado com 20% (m/m) de pinho e com 20%(m/m) de PE. ....	240
Figura 4.6 – Perfil de composição do gás em função da razão de equivalência para o sistema $O_2/CH_4$ em condições de equilíbrio, excluindo a formação de carbono (sólido). ....	242
Figura 4.7 – Perfil de composição do gás em função da razão de equivalência para o sistema $O_2/CH_4$ em condições de equilíbrio, considerando a formação de carbono (sólido). ....	242
Figura 4.8 – Perfil de composição do gás em função da razão molar $O_2/CH_4$ , assumindo o modelo de reacções de GRI-mech. ....	244
Figura 4.9 – Evolução da composição da mistura gasosa com o tempo de residência para o sistema $CH_4:H_2O$ (1:1) a 1300 K e 1 atm. ....	253
Figura 4.10 – Representação da importância relativa das reacções principais para o sistema $CH_4:H_2O$ (1:1) a 1300 K e 1 atm numa gama alargada de tempos de residência. ....	254
Figura 4.11 – Representação das reacções principais para as espécies $CH_4$ , $H_2$ , $H_2O$ , $CO$ e $CO_2$ , para o sistema $CH_4:H_2O$ (1:1) a 1300 K e 1 atm numa gama alargada de tempos de residência. ....	255
Figura 4.12 – Evolução da composição da mistura gasosa com o tempo de residência para o sistema $CH_4:H_2O$ (1:1) a 1300 K e 10 atm. ....	256
Figura 4.13 – Evolução da composição da mistura gasosa com o tempo de residência para o sistema $CH_4:H_2O$ (1:1) a 1300 K e 40 atm. ....	257
Figura 4.14 – Evolução da composição da mistura gasosa com o tempo de residência para o sistema $CH_4:H_2O$ (1:1) a 1300 K e 0,1 atm. ....	258
Figura 4.15 – Efeito da pressão no perfil da concentração de $H_2$ , para o sistema $CH_4:H_2O$ (1:1) a 1300 K. ....	259

Figura 4.16 – Efeito da pressão no perfil de concentração de CH <sub>4</sub> , para o sistema CH <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O (1:1) a 1300 K.	260
Figura 4.17 – Efeito da pressão no perfil de concentração de CO, para o sistema CH <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O (1:1) a 1300 K.	260
Figura 4.18 – Efeito da pressão no perfil de concentração de CO <sub>2</sub> , para o sistema CH <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O (1:1) a 1300 K.	261
Figura 4.19 – Efeito da pressão no perfil de concentração de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , para o sistema CH <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O (1:1) a 1300 K.	262
Figura 4.20 – Representação da importância relativa das reacções principais para o sistema CH <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> O (1:1) a 1300 K e 40 atm.	263
Figura 4.21 – Representação da importância relativa das reacções principais para o sistema CH <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O (1:1) a 1300 K e 0,1 atm.	263
Figura 4.22 – Perfil de composição do gás em função do tempo de residência segundo o modelo de GRI-mech, a 765°C e à velocidade de 0,001 cm·s <sup>-1</sup> .	265
Figura 4.23 – Perfil de composição do gás em função do tempo de residência segundo o modelo de GRI-mech, a 765°C e à velocidade de 0,01 cm·s <sup>-1</sup> .	266
Figura 4.24 – Perfil de composição do gás em função do tempo de residência segundo o modelo de GRI-mech, a 765°C e à velocidade de 1,0 cm·s <sup>-1</sup> .	266
Figura 4.25 – Perfil de composição do gás em função do tempo de residência segundo o modelo de GRI-mech, a 765°C e à velocidade de 10 cm·s <sup>-1</sup> .	267
Figura 4.26 – Perfil de composição do gás em função do tempo de residência segundo o modelo de GRI-mech, a 765°C e à velocidade de 100 cm·s <sup>-1</sup> .	268
Figura 4.27 – Perfil de composição do gás à saída do reactor em função da velocidade axial, segundo o modelo de GRI-mech, a 765°C para um reactor de 100cm de comprimento.	268
Figura 4.28 – Perfil de composição do gás para uma gama alargada de tempos de residência, segundo o modelo de GRI-mech a 765 °C.	270
Figura 4.29 – Perfil de composição do gás, excluindo H <sub>2</sub> O e N <sub>2</sub> , para uma gama alargada de tempos de residência, segundo o modelo de GRI-mech a 765°C.	270
Figura 4.30 – Perfil de composição do gás em função do tempo de residência segundo o modelo de Konnov, a 765°C e à velocidade de 0,01 cm·s <sup>-1</sup> .	273
Figura 4.31 – Perfil de composição do gás em função do tempo de residência segundo o modelo de Konnov, a 765°C e à velocidade de 1,0 cm·s <sup>-1</sup> .	274
Figura 4.32 – Perfil de composição do gás em função do tempo de residência segundo o modelo de Konnov, a 765°C e à velocidade de 100 cm·s <sup>-1</sup> .	274
Figura 4.33 – Perfil de composição do gás em função do tempo de residência segundo o modelo de Konnov, a 765°C e à velocidade de 5 000 cm·s <sup>-1</sup> .	275
Figura 4.34 – Perfil de composição do gás à saída do reactor em função da velocidade axial, segundo o modelo de Konnov, a 765°C e à velocidade e um reactor de 100cm de comprimento.	276
Figura 4.35 – Perfil de composição do gás para uma gama alargada de tempos de residência, segundo o modelo de Konnov a 765 °C.	277
Figura 4.36 – Perfil de composição do gás, excluindo H <sub>2</sub> O e N <sub>2</sub> , para uma gama alargada de tempos de residência, segundo o modelo de Konnov a 765°C.	278
Figura 4.37 – Comparação entre os perfis de composição do gás, à temperatura de 1038 K, excluindo H <sub>2</sub> O e N <sub>2</sub> , gerados pelos modelos de GRI-mech e de Konnov para uma gama alargada de tempos de residência.	279
Figura 4.39 – Perfil de composição do gás em função do tempo de residência segundo o modelo de GRI-mech, a 765 °C e à velocidade de 17 cm·s <sup>-1</sup> .	282
Figura 4.40 – Perfil de composição do gás em função do tempo de residência segundo o modelo de Konnov, a 765 °C e à velocidade de 17 cm·s <sup>-1</sup> .	282
Figura 4.41 – Perfil de composição do gás, excluindo H <sub>2</sub> O e N <sub>2</sub> , em função do tempo de residência segundo o modelo de GRI-mech para temperaturas de 765 a 886°C.	285
Figura 4.42 – Perfil de composição do gás, excluindo H <sub>2</sub> O e N <sub>2</sub> , em função do tempo de residência segundo o modelo de Konnov para temperaturas de 765 a 886°C.	286
Figura 4.43 – Evolução da conversão do carbono durante a desvolatilização do carvão de Puertollano a 800°C.	294
Figura 4.44 – Evolução da composição da mistura gasosa libertada durante a desvolatilização do carvão de Puertollano a 800°C.	295
Figura 4.45 – Efeito da temperatura na conversão do carbono na desvolatilização do carvão de Puertollano.	295

Figura 4.46 – Perfil de composição obtido com o modelo de GRI-mech modificado correspondente à gasificação de carvão com ar e vapor a 845°C. ....	296
Figura 4.47 – Perfil de composição obtido com o modelo de Grimech modificado correspondente à gasificação de carvão com ar e vapor a 845°C. ....	297
Figura 4.48 – Perfil completo de produção das principais espécies obtido com o modelo de GRI-mech modificado correspondente à gasificação de carvão com ar e vapor a 845°C. ....	299
Figura 4.49 – Perfil de produção das principais espécies obtido com o modelo de GRI-mech modificado correspondente à gasificação de carvão com ar e vapor a 845°C. ....	299
Figura 4.50 – Perfil de produção das principais espécies obtido com o modelo de GRI-mech modificado correspondente à gasificação de carvão com ar e vapor a 772°C. ....	301
Figura 4.51 – Perfil de produção das principais espécies obtido com o modelo de GRI-mech modificado correspondente à gasificação de carvão com ar e vapor a 845°C. ....	302
Figura 4.52 – Perfil de produção das principais espécies obtido com o modelo de GRI-mech modificado correspondente à gasificação de carvão com ar e vapor a 883°C. ....	302
Figura 4.53 – Comparação dos dados gerados pelo modelo de GRI-mech (linhas) com os dados experimentais (pontos) referentes ao efeito da temperatura do leito na composição do gás obtido por gasificação de carvão. ....	305
Figura 4.54 – Comparação dos dados gerados pelo modelo de GRI-mech (linhas) com os dados experimentais (pontos) referentes ao efeito da temperatura do leito na composição do gás obtido por co-gasificação de carvão com 10% (m/m) de pinho e com 10% (m/m) de PE. ....	306
Figura 4.55 – Comparação dos dados gerados pelo modelo de GRI-mech (linhas) com os dados experimentais (pontos) referentes ao efeito da temperatura do leito na composição do gás obtido por co-gasificação de carvão com 20% (m/m) de pinho e com 20% (m/m) de PE. ....	307
Figura 4.56 – Comparação dos dados gerados pelo modelo de GRI-mech (linhas) com os dados experimentais (pontos) referentes ao efeito da temperatura do leito na composição do gás obtido por co-gasificação de carvão com 20% (m/m) de PE. ....	308
Figura 4.57 – Comparação dos dados gerados pelo modelo de GRI-mech (linhas) com os dados experimentais (pontos) referentes ao efeito da temperatura do leito na composição do gás obtido por co-gasificação de carvão com 40% (m/m) de biomassa. ....	308
Figura 4.58 – Comparação dos dados gerados pelo modelo de GRI-mech (linhas) com os dados experimentais (pontos) referentes ao efeito do teor de biomassa (pinho) na composição do gás obtido por co-gasificação de carvão a 845°C. ....	309
Figura 4.59 – Comparação dos dados gerados pelo modelo de GRI-mech (linhas) com os dados experimentais (pontos) referentes ao efeito do teor de biomassa (bagaço de azeitona) na composição do gás obtido por co-gasificação de carvão a 845°C. ....	310
Figura 4.60 – Comparação dos dados gerados pelo modelo de GRI-mech (linhas) com os dados experimentais (pontos) referentes ao efeito do teor de PE na composição do gás obtido por co-gasificação de carvão a 845°C. ....	310
Figura 4.61 – Comparação dos dados gerados pelo modelo de GRI-mech (linhas) com os dados experimentais (pontos) referentes ao efeito da razão de equivalência na composição do gás obtido por co-gasificação de carvão com 40% (m/m) de biomassa a 845 °C. ....	311
Figura 4.62 – Comparação dos dados gerados pelo modelo de GRI-mech modificado (linhas) com os dados experimentais (pontos) em função da razão molar $H_2/C$ para co-gasificação com ar e vapor a 845°C. Dados de produção de $H_2$ , $CH_4$ e $C_nH_m$ . ....	313
Figura 4.63 – Comparação dos dados gerados pelo modelo de GRI-mech modificado (linhas) com os dados experimentais (pontos) em função da razão molar $H_2/C$ para co-gasificação com ar e vapor a 845°C. Dados de produção de $CO$ e $CO_2$ . ....	314
Figura 4.64 – Principais reacções para o sistema de gasificação de carvão a 845°C, segundo o modelo de GRI-mech modificado. ....	318
Figura 4.65 – Outras reacções importantes para o sistema de gasificação de carvão a 845°C, segundo o modelo de GRI-mech modificado. ....	318

**Índice de Tabelas**

Tabela 1.1 – Estequiometria e entalpias das reacções de gasificação.....	16
Tabela 1.2 – Tipos de gasificadores e características.....	20
Tabela 1.3 – Exemplos de instalações de gasificação de carvão já existentes e planeadas.....	28
Tabela 1.4 – Exemplos de instalações de gasificação de biomassa já existentes.....	33
Tabela 1.5 – Exemplos de instalações de co-gasificação de carvão já existentes e planeadas.....	38
Tabela 1.6 – Requisitos necessários para o gás produzido por gasificação.....	45
Tabela 2.1 – Características da instalação laboratorial de gasificação do INETI.....	61
Tabela 2.2 – Composição e outras características dos materiais a gasificar.....	66
Tabela 2.3 – Análise por FRX dos carvões estudados.....	66
Tabela 2.4 – Área superficial BET e volume total de poros dos carvões estudados.....	67
Tabela 2.5 – Caracterização da dolomite.....	68
Tabela 2.6 – Análise por FRX da dolomite calcinada.....	70
Tabela 2.7 – Características dos catalisadores ICI e do catalisador Ni-Al sintetizado.....	73
Tabela 2.8 – Análise por FRX dos catalisadores ICI e do catalisador Ni-Al sintetizado.....	73
Tabela 2.9 – Área superficial BET e volume total de poros dos catalisadores estudados.....	79
Tabela 2.10 – Determinação das velocidades de fluidização na instalação laboratorial.....	81
Tabela 2.11 – Condições comuns aos ensaios de gasificação.....	82
Tabela 2.12 – Gama de composições da mistura inicial, para misturas de carvão com pinho e PE.....	82
Tabela 2.13 – Gama de composições da mistura inicial, para misturas de carvão com bagaço de azeitona.....	82
Tabela 2.14 – Gama de composições da mistura inicial, para misturas de pinho com PE.....	83
Tabela 2.15 – Gama de variação das condições experimentais da instalação de gasificação piloto.....	83
Tabela 2.16 – Desvios associados a quantificações experimentais.....	88
Tabela 2.17 – Cálculo da repetibilidade dos resultados obtidos a 845°C.....	89
Tabela 3.1 – Comparação da acção dos vários catalisadores no rendimento do gás formado e nas concentrações de alcatrões e de carbonizado.....	201
Tabela 3.2 – Comparação da acção dos vários catalisadores estudados no rendimento do gás formado e nas concentrações de alcatrões e de carbonizado.....	211
Tabela 3.3 – Comparação da acção dos vários catalisadores estudados na selectividade das diversas espécies gasosas, para a mistura de co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho, usando 25 % (m/m) de catalisador.....	212
Tabela 3.4 – Comparação entre as características das instalações piloto e laboratorial.....	219
Tabela 4.1 – Grupos que desenvolvem modelos cinéticos de combustão.....	248
Tabela 4.2 – Características gerais de diversos modelos cinéticos de combustão.....	249
Tabela 4.3 – Dados considerados para o estudo do efeito da velocidade axial.....	251
Tabela 4.4 – Resultados de composição obtidos variando a velocidade axial.....	252
Tabela 4.5 – Reacções mais importantes para o sistema CH <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O (1:1) a 1300 K.....	254
Tabela 4.6 – Determinação de velocidades segundo os modelos de GRI-mech e de Konnov.....	281
Tabela 4.7 – Comparação dos valores indicados pelos modelos GRI-mech e Konnov com os resultados experimentais.....	283
Tabela 4.8 – Efeito da temperatura nos valores indicados pelos modelos GRI-mech e Konnov e nos resultados experimentais.....	288
Tabela 4.9 – Parâmetros das equações de Arrhenius considerados por Kobayashi (Smoot and Smith, 1985 e Kobayashi <i>et al.</i> , 1976).....	291
Tabela 4.10 – Determinação da fórmula empírica da fracção volátil para o carvão de Puertollano.....	293
Tabela 4.11 – Reacções alteradas no modelo GRI-mech.....	301
Tabela 4.12 – Determinação da composição da fracção volátil para as diversas misturas a gasificar.....	303
Tabela 4.13 – Comparação entre os valores obtidos experimentalmente e com o modelo GRI-mech modificado.....	316
Tabela 4.14 – Reacções mais importantes para a gasificação de carvão a 845°C.....	317
Tabela 4.15 – Estudo do efeito da geometria no modelo GRI-mech modificado. (tempos inferiores a 10 s).....	320
Tabela 4.16 – Estudo do efeito da geometria no modelo GRI-mech modificado. (tempos superiores a 10 s).....	321

***Listas de Símbolos e Unidades***

<b>Símbolo</b>	<b>Grandeza</b>	<b>Unidades</b>
$a_1$	parâmetro genérico	adimensional
$A$	área	$m^2$
$\mathcal{A}^\circ$	energia livre padrão de Helmholtz	$J \cdot mol^{-1}$
$A_i$	factor pré-exponencial da reação química $i$	$(mol \cdot cm^{-3})^{n-1} \cdot (s^{-1})$
$C_p$	capacidade calorífica a pressão constante	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$C_v$	capacidade calorífica a volume constante	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$d_p$	diâmetro da partícula esférica com volume equivalente	$m$
$E_{ai}$	energia de activação da reação química $i$	$J \cdot mol^{-1}$
$\mathcal{G}^\circ$	energia livre padrão de Gibbs	$J \cdot mol^{-1}$
$G_{ar}$	caudal volumétrico de ar	$L \cdot min^{-1}$
$G_G$	caudal volumétrico de gás	$L \cdot min^{-1}$
$G_{N_2}$	caudal volumétrico de azoto auxiliar no alimentador	$L \cdot min^{-1}$
$g$	Constante gravitacional	$m \cdot s^{-2}$
$\mathcal{H}^\circ$	Entalpia molar de formação	$J \cdot mol^{-1}$
$I$	número total de reacções químicas	–
$k_i^-$	velocidade da reacção química $i$	$(mol \cdot cm^{-3})^{n-1} \cdot (s^{-1})$
$M$	massa	$g$
$n$	referência de uma espécie química	–
$\mathcal{N}$	número total de espécies químicas	–
$N_{Ar}$	Número de Arquimedes	adimensional
$N_{Re}$	Número de Reynolds	adimensional
$PCS_G$	poder calorífico superior do gás	$MJ \cdot Nm^{-3}$
$PCS_S$	poder calorífico superior da alimentação	$MJ \cdot kg^{-1}$
$P_G$	potência associada ao gás	$W$
$P_S$	potência associada à alimentação	$W$
$p$	pressão	$atm$
$Q_{alc}$	concentração de alcatrões no gás	$g \cdot Nm^{-3}$
$R$	constante universal dos gases perfeitos	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$r$	razão molar entre duas espécies	$mol/mol$
$S^\circ$	entropia molar	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
$S_S$	caudal de alimentação dos combustíveis sólidos	$g \cdot min^{-1}$
$S_G$	caudal mássico de gases	$g \cdot min^{-1}$
$t$	tempo	$s$
$T$	temperatura	$K$
$\mathcal{U}^\circ$	energia interna	$J \cdot mol^{-1}$
$U$	velocidade superficial do gás	$m_G^3 \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$
$U_{mf}$	velocidade mínima de fluidização	$m \cdot s^{-1}$
$w_{at}$	fracção mássica de cinzas do combustível tal qual	$kg \cdot kg^{-1}$
$W_C$	teor de carbono na solução de recolha de alcatrões	%
$w_{Ct}$	fracção mássica de carbono do combustível tal qual	$kg \cdot kg^{-1}$
$w_{vt}$	fracção mássica de matéria volátil do combustível tal qual	$kg \cdot kg^{-1}$
$w_{wt}$	fracção mássica da humidade do combustível tal qual	$kg \cdot kg^{-1}$
$y_i$	fracção molar da espécie $i$ na mistura gasosa	$kg \cdot kg^{-1}$

***Símbolos usando letras gregas***

<b>Símbolo</b>	<b>Grandeza</b>	<b>Unidades</b>
$\beta$	expoente da temperatura na equação de Arrhenius	adimensional
$\mu_G$	viscosidade do gás	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
$\nu_{ni}$	coeficiente estequiométrico da espécie química n	adimensional
$\chi_n$	símbolo da espécie química n	
$\rho_G$	massa específica do gás	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
$\rho_p$	massa específica da partícula	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
$\eta_{\text{carb}}$	rendimento do carbonizado	$\text{g}\cdot 100 \text{ g}_{\text{SSC}}^{-1}$
$\eta_G$	rendimento do gás	$\text{Nm}^3\cdot\text{kg}_{\text{SSC}}^{-1}$
$\eta_E$	conversão energética	%

***Símbolos usados como subscritos***

<b>Símbolo</b>	<b>Grandeza</b>
a	cinzas
alc	alcatrões (solução de recolha)
ar	ar atmosférico
C	carbono
carb	carbonizado (recolhido no final de cada ensaio)
det	detergente (solução inicial de recolha de alcatrões)
G	fase gasosa
<i>i</i>	referente a uma reacção química
mf	em condições de mínima fluidização
<i>n</i>	referente a uma espécie química
p	partícula sólida
S	fase sólida em base seca e sem cinzas
SSC	base seca e sem cinzas
v	voláteis
w	humidade

***Lista de Abreviaturas***

BET	Brunauer-Emmett-Teller (Método de determinação de áreas superficiais)
DRX	Difracção de Raios-X
EDS	Microanálise de raios-X por dispersão de energia
FID	Detector de Ionização de Chama – “Flame Ionization Detector”
FRX	Fluorescência de raios-X em dispersão de comprimentos de onda
INETI	Instituto Nacional de Engenharia, Tecnologia e Inovação
DEECA	Departamento de Engenharia Energética e Controlo Ambiental
Mtep	Mega toneladas equivalentes de petróleo
PAH	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos – “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons”
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
RE	Razão de equivalência i.e. razão entre o oxigénio fornecido ao sistema e o oxigénio estequiometricamente necessário para a combustão completa do combustível
SEM	Microscopia Electrónica de Varrimento – “Scanning Electronic Microscopy”
TCD	Detector de Condutividade Térmica – “Thermal Conductivity Detector”



# **1 Introdução**

## **1.1 Apresentação e organização da dissertação**

Este trabalho pretende ser uma contribuição para desenvolver o conhecimento existente relativo à gasificação quer de combustíveis simples quer de misturas contendo dois ou mais componentes, provenientes de diversas origens como carvões, biomassa ou resíduos. Para além de uma alargada caracterização do efeito de diversas condições experimentais de gasificação na qualidade e características dos produtos gasosos obtidos foi ainda desenvolvido um modelo matemático com o objectivo de compreender melhor os fenómenos físico-químicos e de simular os resultados experimentais obtidos, permitindo a sua aplicação para novos tipos de combustível, de modo a reduzir a necessidade de uma realização extensiva de ensaios experimentais.

A dissertação encontra-se distribuída em 6 capítulos, sendo que no primeiro se procurou dar uma perspectiva alargada do estado actual dos conhecimentos sobre a aplicação de processos termoquímicos especialmente a gasificação para combustíveis sólidos como o carvão e resíduos de biomassa. Apresentam-se ainda as possíveis vantagens económicas e ambientais provenientes da aplicação desta tecnologia a misturas contendo resíduos plásticos.

No segundo capítulo é feita uma descrição detalhada da técnica experimental usada, do equipamento e condições experimentais seleccionadas e dos processos de cálculo usados para a obtenção dos resultados.

No terceiro capítulo é feita uma apresentação alargada dos resultados experimentais obtidos, principalmente sob a forma de figuras. Em cada caso é feita uma discussão crítica dos efeitos dependentes da mistura de combustíveis utilizada ou da variação das condições experimentais e sempre que possível os resultados foram comparados com outros obtidos por diferentes autores.

No quarto capítulo apresentam-se os resultados do modelo matemático de simulação desenvolvido sendo feita uma descrição do mecanismo cinético utilizado, assim como a sua comparação com os resultados obtidos experimentalmente.

Finalmente apresentam-se as conclusões finais do trabalho assim como as referências bibliográficas consideradas no seu desenvolvimento. Em anexo são ainda apresentados diversos conjuntos de dados cuja apresentação no texto principal se julgou não essencial.

## 1.2 Avaliação de combustíveis com potencial energético

### 1.2.1 A importância do carvão na produção de energia

Desde tempos pré-históricos que o homem tem usado combustíveis sólidos como fonte de energia essencial para a sua subsistência. Quer sob a forma de madeira/biomassa ou como carvão, estes têm sido tratados como recursos praticamente inesgotáveis, até que alguns desenvolvimentos recentes na evolução tecnológica demonstraram que o seu consumo de forma descontrolada não é sustentável. Este facto é evidente no caso do carvão cujas reservas são finitas e em consequência tem apresentado custos de extracção e utilização cada vez menos atractivos, tendo perdido em muitas zonas do globo a viabilidade da sua utilização a favor de outros combustíveis fósseis como o petróleo e o gás natural.

De um ponto de vista mundial a distribuição das fontes de energia primária, apresentada na Figura 1.1, tem sido maioritariamente suportada –56%– pelo petróleo e gás natural, ocupando o carvão uma fracção ainda importante –24,4%. A contribuição das fontes renováveis e de resíduos é de cerca de 10,8% enquanto que a energia nuclear e hídrica são minoritárias com 6,5% e 2,2% respectivamente (IEA, 2005a).

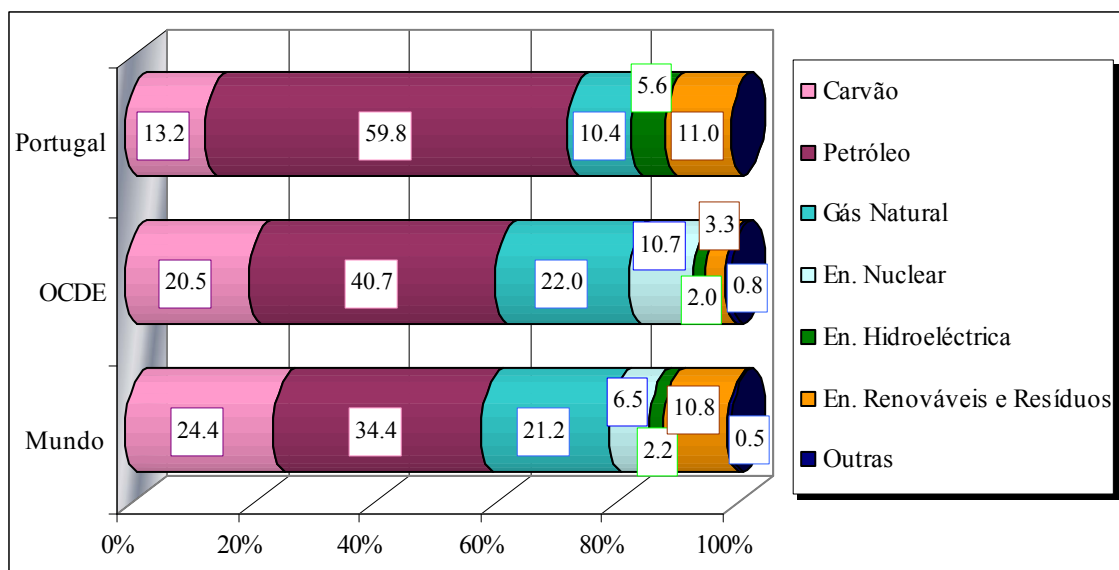


Figura 1.1 – Distribuição de fontes de energia primária para a OCDE e o Mundo em 2004 (IEA, 2005a) e para Portugal em 2003 (DGGE, 2003)

Os dados de fontes energia primária respeitantes à OCDE retirados da mesma fonte, indicam uma distribuição formalmente semelhante, apresentada na Figura 1.1, mostrando que o petróleo e o gás natural têm uma contribuição ainda superior aos dados mundiais como fonte de energia, havendo um aumento da componente nuclear acompanhado por uma redução da importância dos combustíveis sólidos (carvão) e das fontes de energia renováveis. Para Portugal, dados respeitantes a 2003 reflectem a especificidade do nosso país com uma dependência

energética superior a 60% relativamente ao petróleo, tendo uma contribuição mais reduzida quer do carvão quer do gás natural (DGGE, 2003). É de realçar a contribuição de alguma importância proveniente de fontes renováveis com cerca de 5,6% para energia hídrica (que inclui as instalações de energia eólica e geotérmica) e de perto de 11% para o uso de biomassa e resíduos. A dependência de Portugal em relação ao petróleo é mais elevada do que a da maioria dos países. Esta situação não é economicamente sustentável, sendo fundamental reduzir a dependência da indústria portuguesa em relação a este combustível, tendo em conta a instabilidade política e social existente nas principais regiões produtoras e os aumentos sucessivos do seu preço base nos mercados internacionais bem como as oscilações constantes desses preços com reflexos negativos na competitividade da economia portuguesa.

O gás natural tem aumentado a sua contribuição como fonte de energia primária em Portugal e noutros países europeus. Este combustível tem como vantagens o facto de ser comparativamente mais limpo e de fácil utilização, apresentando emissões de poluentes por unidade de energia inferiores às de outros combustíveis fósseis. O gás natural tem como desvantagem o seu tempo de vida limitado, embora mais longo do que o do petróleo e o facto de também ser principalmente produzido a partir de zonas com grande instabilidade política.

Infelizmente, devido ao seu consumo ser cada vez mais intensivo, as reservas de combustíveis fósseis actualmente conhecidas têm um tempo de vida limitado e como tal apenas podem assegurar o fornecimento de combustíveis de forma condicionada por um período de tempo limitado, consoante o combustível considerado e a evolução do seu consumo. Deste modo, ao ritmo de exploração e consumo base verificado em 2004, de acordo com o IEA, 2005b, prevê-se um tempo de utilização para as reservas de petróleo actualmente existentes limitado a cerca de 42 anos enquanto as reservas de gás natural poderão ser suficientes para assegurarem o seu fornecimento durante cerca de 62 anos, o montante das reservas conhecidas de carvão poderá ainda assegurar o fornecimento deste combustível durante por um período de cerca de 168 anos para o carvão “hard coal” (ver Figura 1.2).

As duas principais fontes de energia fóssil, petróleo e gás natural, caracterizam-se ainda por terem uma distribuição irregular no globo. No caso do petróleo, 63% das reservas conhecidas situam-se no Médio Oriente, com mais 30% na América Central e do Sul, países da ex-URSS e África. Para o gás natural as reservas situam-se maioritariamente no Médio Oriente e ex-URSS, com 41% e 32% respectivamente (IEA, 2005b). Segundo a história recente, estas zonas são politicamente instáveis pelo que os conflitos verificados em diversos países exportadores tem provocado grandes variações, quer no fornecimento de energia, quer no seu preço de mercado, o que tem causado oscilações indesejáveis na economia global.

Devido a estas condicionantes tem sido considerado importante encontrar fontes alternativas de combustíveis que possam substituir de modo satisfatório os usos habitualmente dados ao petróleo, pois este é não só um dos combustíveis mais utilizados, mas também porque é aquele que terá um tempo de vida mais curto, excepto se forem descobertos novas jazidas que permitam a exploração deste combustível a preços competitivos.

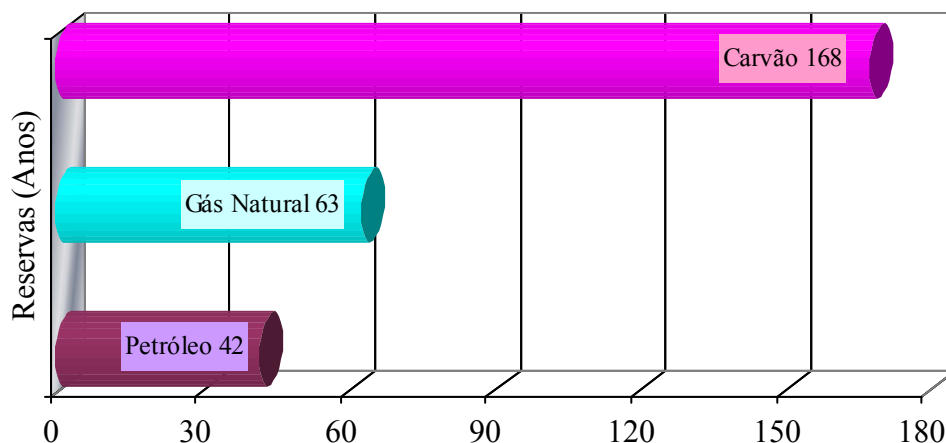


Figura 1.2 – Período de esgotamento de reservas de combustíveis fósseis a níveis de consumo de 2004 (IEA, 2005b)

O uso das reservas conhecidas de carvão, poderá voltar a ser interessante do ponto de vista tecnológico e ambiental se for possível encontrar tecnologias alternativas de conversão energética que permitam a sua utilização em alternativa aos outros combustíveis fósseis. O uso de técnicas de produção de novos combustíveis com base em processos de gasificação ou liquefacção de carvão pode permitir uma revalorização das reservas que actualmente não apresentam uma valorização económica competitiva que assegure a viabilidade da sua exploração (Probstein R.F. *et al.*, 1982, Maniates *et al.*, 2003). Este benefício poderá ser verificado em muitas regiões do mundo uma vez que as reservas de carvão apresentam uma distribuição mais uniforme, ao contrário dos outros combustíveis fósseis. Na realidade, a distribuição das reservas de carvão está dispersa por uma área maior, com 36% situadas na Ásia e Oceânia (especialmente na China, Índia e Austrália), 29% na América do Norte e 26% na Europa e zona euro-asiática (principalmente na Rússia) (IEA, 2005b).

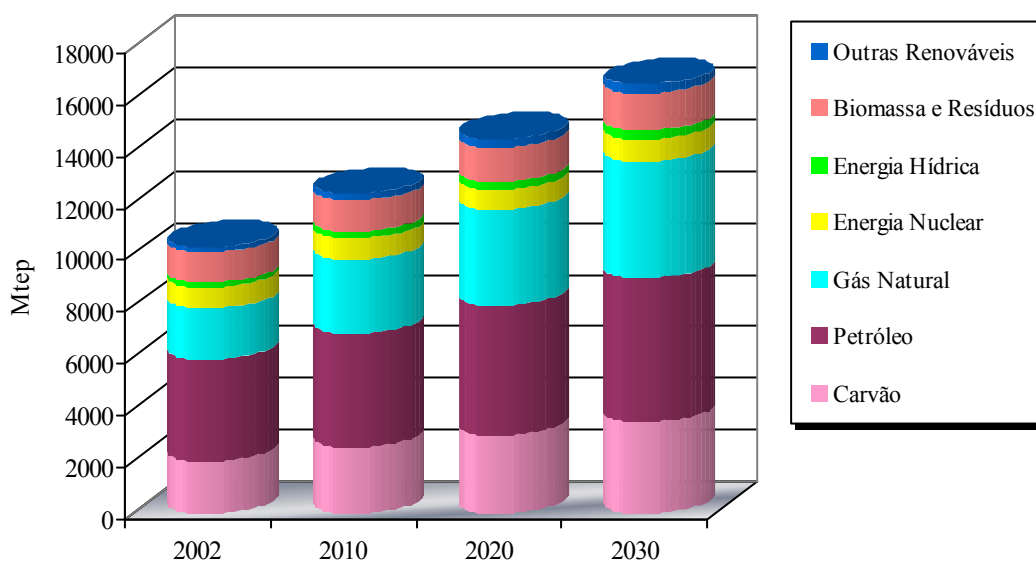


Figura 1.3 – Evolução prevista em Mtep para o consumo de energia primária entre 2002 e 2030 (IEA, 2005b)

Previsões efectuadas para a evolução das necessidades energéticas globais, assim como para a contribuição relativa das diferentes fontes de energia primária têm indicado um aumento da contribuição relativa de gás natural, carvão e fontes de energia renováveis, acompanhada pela redução da fracção respeitante à dependência do petróleo. Contudo, tal como se pode observar na Figura 1.3, usando dados apresentados em Mtep (mega toneladas equivalentes de petróleo), em termos globais verifica-se que o petróleo continuará a apresentar a maior contribuição para a produção energética, seguindo-se-lhe o gás natural e o carvão. Também segundo as previsões da Agência Internacional de Energia esta situação deverá manter-se até 2030, se novas alternativas não forem desenvolvidas de forma sustentável (IEA, 2005b).

Contudo, é importante reduzir em Portugal e no mundo, a dependência do petróleo, cujo fornecimento a preços aceitáveis poderá estar ameaçado mesmo a curto prazo, sendo pois urgente que novas formas de produção de energia sejam estudadas e implementadas. Todas as possíveis alternativas energéticas deverão ser investigadas a fim de pesquisar novas tecnologias que permitam obter combustíveis a preços competitivos com os do petróleo, de modo a reduzir a contribuição deste para a produção mundial de energia. A humanidade deve preparar-se para enfrentar qualquer situação que altere o fornecimento de petróleo aos níveis e preços normalmente praticados, diversificando as fontes de energia primária. As tecnologias energéticas baseadas em recursos renováveis deverão ser mais utilizadas, aumentando a sua rentabilidade e promovendo o estudo quer da sua utilização directa como fontes de energia quer de processos de conversão em combustíveis alternativos.

Como fontes de energia alternativa têm sido propostos diversos processos de conversão energética, tais como a energia solar térmica, energia solar fotovoltaica, energia eólica, energia hídrica e energia geotérmica, assim como o uso de biomassa e resíduos. Todos estes processos são considerados como fontes de energia renováveis e conseqüentemente apresentam menores impactos ambientais na sua produção e utilização.

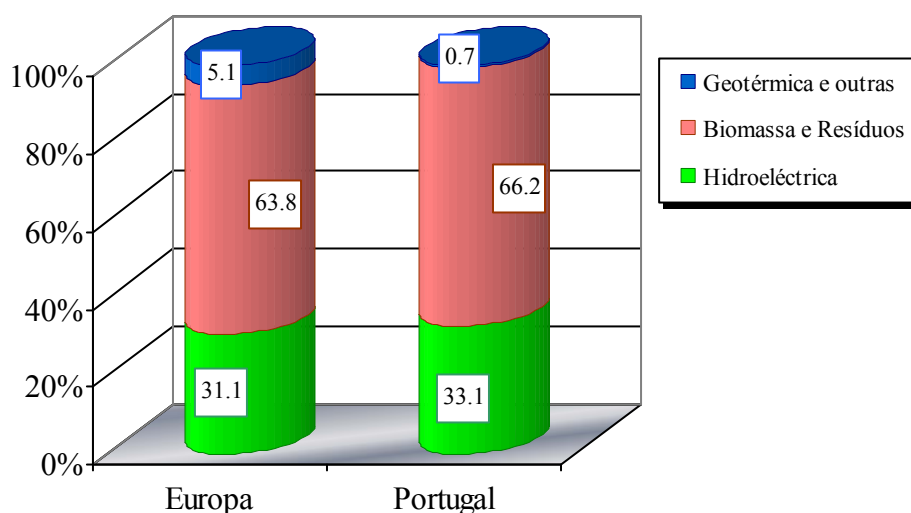


Figura 1.4 – Contribuição da biomassa e resíduos para as fontes de energia renováveis na Europa e em Portugal em 2003

Dados apresentados por Maniatis *et al.*, 2003, e DGGE, 2003, indicam uma previsão dos diversos sectores para as fontes de energia renovável na Europa, apresentadas na Figura 1.4. Esta figura evidencia que as fontes de energia com maior contribuição potencial são as instalações hidroeléctricas e os processos com base em biomassa e resíduos.

Deve ainda realçar-se que estes processos produzem essencialmente energia eléctrica ou fluidos térmicos a temperatura moderada, pelo que não permitem a substituição directa de alguns processos em que actualmente se usam os combustíveis fósseis, como é o caso dos sistemas de transporte individual ou colectivo ou de inúmeros processos industriais em que se procede à sua combustão. Numa perspectiva de esgotamento das reservas de petróleo poderão ser necessários processos de conversão dos combustíveis sólidos em combustíveis líquidos ou gasosos, enquanto não for alterado o tipo e a evolução das necessidades energéticas das sociedade actual.

## **1.2.2 Biomassa e resíduos numa perspectiva ambiental e energética**

### 1.2.2.1 Resíduos de biomassa

Todas as actividades humanas conduzem à produção de diversos tipos de resíduos, em quantidades e com composição variável, sendo normalmente considerados como tendo um potencial valor energético os diferentes tipos de biomassa e os plásticos. A grande variação climática e nas espécies vegetais cultivadas provocam uma variação apreciável durante o ano na quantidade disponível e mesmo na composição dos diferentes tipos de resíduos de biomassa.

A designação de biomassa<sup>1</sup> é atribuída a material com proveniências diversas, a seguir referenciadas:

- resíduos da floresta e das indústrias relacionadas com os produtos florestais,
- florestas de curta rotação,
- resíduos agrícolas,
- colheitas com fins energéticos,
- resíduos sólidos municipais.

Em Portugal existem várias actividades agro-industriais que são responsáveis pela produção de grandes quantidades de resíduos de biomassa, os quais deveriam ser aproveitados de modo a beneficiar do seu valioso teor energético, reduzindo simultaneamente os problemas ambientais gerados pela sua acumulação. As florestas portuguesas são também responsáveis pela geração de grandes quantitativos de resíduos, os quais tem estado a provocar graves problemas ambientais, nomeadamente a proliferação de fogos com as suas consequências para o ambiente.

---

<sup>1</sup> O Decreto Lei N° 62/2006 de 21 de Março (Diário da República – I SérieA) no Artº4º define «Biomassa» como sendo a fracção biodegradável de produtos e resíduos provenientes da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), da silvicultura e das indústrias conexas, bem como a fracção biodegradável dos resíduos industriais e urbanos.

No nosso país não existe, infelizmente, muita informação relativa aos quantitativos de resíduos de biomassa gerados pelas várias actividades agro-industriais. Embora ainda não existam dados oficiais, têm sido realizados alguns estudos com o objectivo de estimar os quantitativos de resíduos de biomassa, sendo de referir os trabalhos elaborados por (Arthur D. Little, 1985; Dias, 2002 e CBE, 1993). Para estimar os quantitativos de resíduos de biomassa florestal podem utilizar-se vários métodos, os quais por conterem diferentes aproximações geram valores diferentes. O trabalho de Dias, 2002 descreve pormenorizadamente 3 destes métodos e compara os valores gerados por cada um deles. Um dos métodos baseia-se na estimativa das densidades dos povoamentos presentes no Inventário Florestal de 2001, noutra recorre-se ao valor médio das densidades dos povoamentos geridos de acordo com os modelos de exploração propostos para cada espécie e um terceiro método baseia-se no consumo de madeira na indústria da pasta do papel e na indústria transformadora da madeira. O primeiro método gera valores que poderão estar subavaliados face ao potencial da floresta, devido ao baixo valor utilizado para a densidade florestal. O segundo método apresentou valores semelhantes aos referidos por Arthur D. Little, 1985 e por CBE, 1993, mas estes poderão estar sobreavaliados, uma vez que foi assumido que toda a área florestal é gerida segundo os modelos de exploração propostos para cada espécie, o que provavelmente não acontece. No terceiro método foram eliminados os erros devido ao valor da densidade florestal, pois baseou-se na madeira realmente retirada da floresta, contudo, é necessário ter um conhecimento bastante aproximado da idade das árvores abatidas e da relação resíduos/árvore. Este método foi o seleccionado por Dias, 2002 para o cálculo da biomassa florestal produzida em Portugal. Neste estudo foram também considerados os resíduos produzidos pelas actividades agro-industriais, pela indústria transformadora da madeira e da cortiça e pelas culturas temporárias e permanentes. As estimativas realizadas por Dias, 2002 indicam que a produção nacional de resíduos lenhosos de biomassa é de cerca de 5,6 Mton secas/ano. Na Figura 1.5 (Dias, 2002) pode observar-se a contribuição relativa de cada uma destas actividades para a produção global de resíduos de biomassa florestal.

Alguns dos resíduos de biomassa produzidos em Portugal já são aproveitados, o que reduz o quantitativo de resíduos disponível para gerir e aproveitar. Na indústria de transformação da madeira, a maior parte dos resíduos produzidos são utilizados para o fabrico de contraplacados e MDF<sup>1</sup>, enquanto que na indústria transformadora da cortiça a maioria dos resíduos é reutilizada dentro da própria fábrica como fonte de energia. Nas actividades agro-industriais o destino final dos resíduos produzidos depende essencialmente da sua humidade e valor nutritivo, podendo estes ser encaminhados para as fábricas de rações. Quando tal não se justifica, estes resíduos são utilizados como fonte de energia pelas indústrias locais.

Embora alguns dos resíduos de biomassa produzidos já apresentem diferentes tipos de aproveitamento, existe ainda uma importante parcela que não é aproveitada e que necessita de ser

---

<sup>1</sup> MDF (Medium-density Fibreboard) é um material derivado da madeira que é internacionalmente conhecido por esta designação, em português a designação correcta seria “Placa de fibra de madeira de média densidade”.

gerido por forma a aproveitar o seu teor energético e simultaneamente diminuir os riscos ambientais associados à sua acumulação. Dias, 2002 estimou que cerca de 284 mil toneladas secas/ano de resíduos de biomassa ainda não eram aproveitadas, neste valor não foram considerados os resíduos com valor comercial considerável, com humidade elevada e os que possuem actualmente utilidade dentro ou fora da própria indústria.

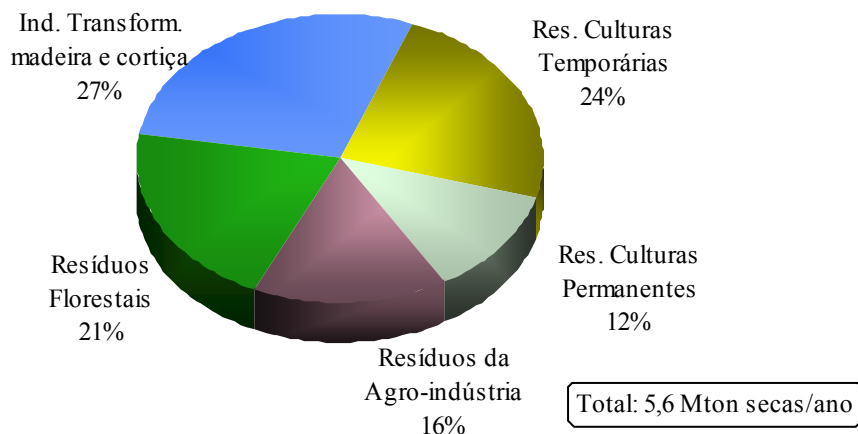


Figura 1.5 – Estimativa dos resíduos de biomassa florestal produzidos em Portugal

Na Figura 1.6 (Dias, 2002) podem observar-se os quantitativos de resíduos de biomassa não aproveitados e gerados pelas várias actividades económicas. Devido ao carácter sazonal de algumas destas actividades, a disponibilidade anual dos resíduos de biomassa apresenta grandes variações ao longo do ano. É geralmente entre os meses de Julho a Setembro que a produção de resíduos de biomassa é mais elevada devido às actividades agrícolas. Segue-se-lhe o período que decorre entre Outubro a Dezembro, devido às actividades das indústrias florestais e das podas das culturas permanentes, nomeadamente da vinha, árvores de fruto e do olival. Apesar de algumas variações, a produção de resíduos de biomassa é suficientemente abundante, para justificar a instalação de indústrias capazes de aproveitar estes resíduos de forma útil.

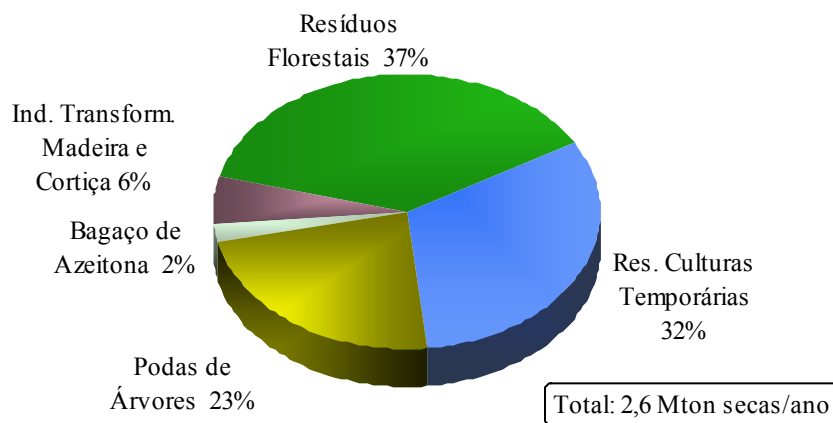


Figura 1.6 – Estimativa da disponibilidade de resíduos de biomassa em Portugal

Por outro lado, no relatório intitulado “Biomassa e Energias Renováveis na Agricultura, Pescas e Florestas - Ponto da situação, Junho de 2005” (MAPF, 2005), a disponibilidade de resíduos de biomassa de origem florestal e da indústria transformadora da madeira é estimada em cerca de 2,2 Mton/ano. Nesta estimativa foram utilizados os dados contabilizados para o “Fórum – Energias Renováveis em Portugal”, de 2001. Neste relatório a produção de biomassa florestal foi dividida em matos, em lenha e em ramos e bicadas num total de 6,5 Mton/ano, considerando-se disponível para aproveitamento e utilização cerca de 2,0 Mton/ano. Foram ainda contabilizados os resíduos de biomassa gerados pela indústria transformadora da madeira, tendo-se tomado como base os 557 estabelecimentos industriais da CAE 20 que, no ano 1999, remeteram os mapas de resíduos ao Instituto de Resíduos. Verificou-se que foram declaradas mais de 1,1 Mton de “resíduos industriais de biomassa”, dos quais 15% não eram valorizados economicamente, os quais ao serem adicionados aos resíduos florestais disponíveis perfaziam um total de cerca de 2,2 Mton/ano.

Na Figura 1.7 (MAPF, 2005) pode observar-se a distribuição relativa dos vários tipos de resíduos contabilizados. Os quantitativos de resíduos apresentados por estes dois estudos são bastante diferentes, provavelmente porque as unidades consideradas são diferentes e também porque os tipos de resíduos são diversos, nomeadamente no estudo do Ministério da Agricultura, Pescas e Florestas, (MAPF, 2005), são considerados matos, ramos e bicadas, o que não acontecia no estudo apresentado por Dias, 2002. Face a esta situação, é urgente compilar os quantitativos de resíduos de biomassa produzidos em Portugal de forma a disponibilizar informação oficial e actualizada, pois só assim será possível uma gestão correcta deste tipo de resíduos.

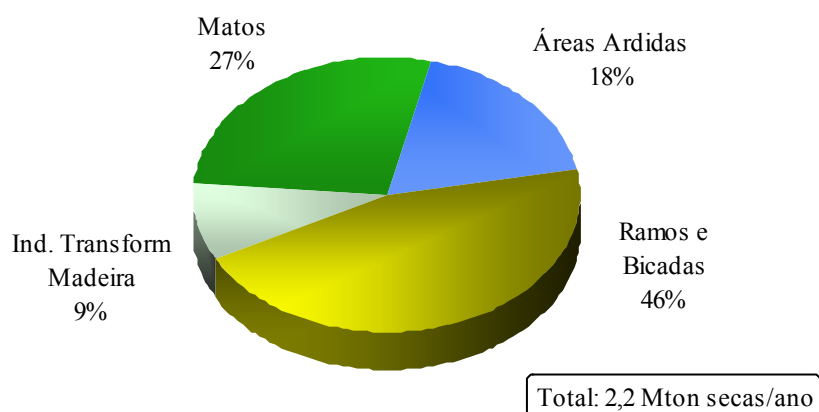


Figura 1.7 – Potencial disponível de resíduos de biomassa em Portugal, provenientes das actividades florestas e da indústria transformadora da madeira

Na Europa tem-se observado uma redução na produção de resíduos de biomassa em virtude da adopção de políticas que têm implementado medidas que visam uma melhor gestão e aproveitamento dos resíduos produzidos. Contudo, e segundo as estatísticas publicadas em 2005 pela Eurostat, na União Europeia, considerando os 25 países membros que a integram actualmente, os quantitativos de resíduos gerados em 2002 eram de cerca de 81,9 Mton/ano. Embora, esta

publicação da Eurostat de 2005, apresente valores até 2003, nem todos os países apresentam valores para este ano, por este motivo foi seleccionado o ano de 2002. Alguns dos países tal como a Alemanha, Bélgica e Dinamarca não apresentam dados de distribuição de resíduos por sector industrial, desconhecendo-se se por falta de dados estatísticos ou se já existe um aproveitamento total deste tipo de resíduos.

Na Figura 1.8 (Eurostat, 2005) pode observar-se os quantitativos de resíduos gerados pelos sectores: da agricultura e floresta, indústria transformadora da madeira e actividades agro-industriais, podendo observar-se que a maior contribuição relativa foi devida às actividades agro-industriais, que produziu cerca de 47% do total de resíduos gerados, seguindo-se-lhe as actividades agrícolas e florestais que contribuíram em 35% para a produção global de resíduos de biomassa. A produção de resíduos de biomassa a nível europeu é suficientemente abundante para justificar o estudo e desenvolvimento de novos processos que permitam aproveitar estes resíduos, os quais necessitam de ser apoiados por medidas políticas que permitam realizar uma gestão adequada destes resíduos.

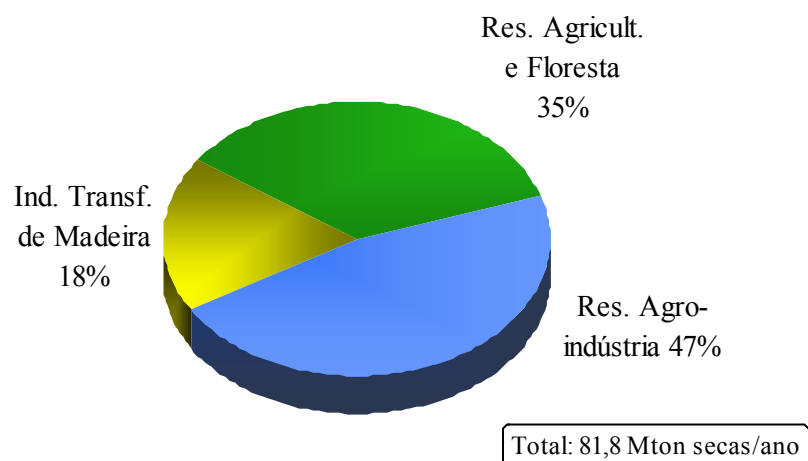


Figura 1.8 – Estimativa da disponibilidade de resíduos de biomassa na União Europeia (25 países membros) em 2002

#### 1.2.2.2 Resíduos de bagaço de azeitona

Um tipo especial de biomassa é constituído pelos resíduos resultantes da produção de azeite, vulgar na Europa mediterrânica. Portugal produz cerca de 41 500 ton/ano de azeite, que simultaneamente geram 120 500 ton de bagaço de azeitona (André, 2005). No sul de Espanha o total de resíduos da indústria do azeite é de 1,5 Mton/ano com um potencial energético de 0,28Mtep (Armesto, 2003).

O bagaço de azeitona resulta do processo de extracção de azeite das azeitonas. Segundo o processo tradicional, as azeitonas após trituração são submetidas a uma extracção sob pressão. As

tecnologias mais recentes envolvem um processo contínuo de centrifugação que pode ter duas variantes. Na primeira variante são obtidas duas fases líquidas (azeite e águas-ruças) e um resíduo sólido. No processo mais recente utiliza-se a decantação que produz apenas duas fases uma líquida – o azeite – e outra sólida: o bagaço de azeitona. Esta fase sólida contém a maior parte da água existente na azeitona inicial, podendo apresentar até 60% de humidade, mas contém ainda algum azeite residual (2–4%) e cerca de 2% de cinzas, que podem ter cerca de 30% de potássio.

O potencial energético deste resíduo não pode ser desprezado, embora possua algumas características que podem dificultar a sua utilização como combustível, nomeadamente a elevada humidade e alto teor em metais alcalinos, a que corresponde a uma baixa temperatura de fusão das cinzas. Considerando ainda que se trata de um resíduo de uma indústria sazonal, o bagaço de azeitona será pois um candidato potencial para ser usado em processos de co-gasificação com carvão, podendo ser substituído noutras alturas do ano por outro tipo de biomassa.

### 1.2.2.3 Resíduos plásticos

Em 2003 o consumo de polímeros para a produção de plásticos foi de cerca de 38,1 Mton na Europa Ocidental, o que correspondeu a um aumento de cerca de 1,9 %, relativamente ao consumo de 2002 e a um acréscimo de 3,7 % em relação ao consumo verificado em 2001, tal como se apresenta na Figura 1.9 (Plastics Europe, 2004a). Contudo, se compararmos com o consumo de 1993, verifica-se que nos últimos dez anos o consumo de plásticos sofreu um acréscimo de 55 %. O consumo *per capita* em 2003 foi de cerca de 98,1 kg/habitante, o que corresponde a um aumento de 1,6 % relativamente ao valor *per capita* observado em 2002 (Plastics Europe, 2004a ).

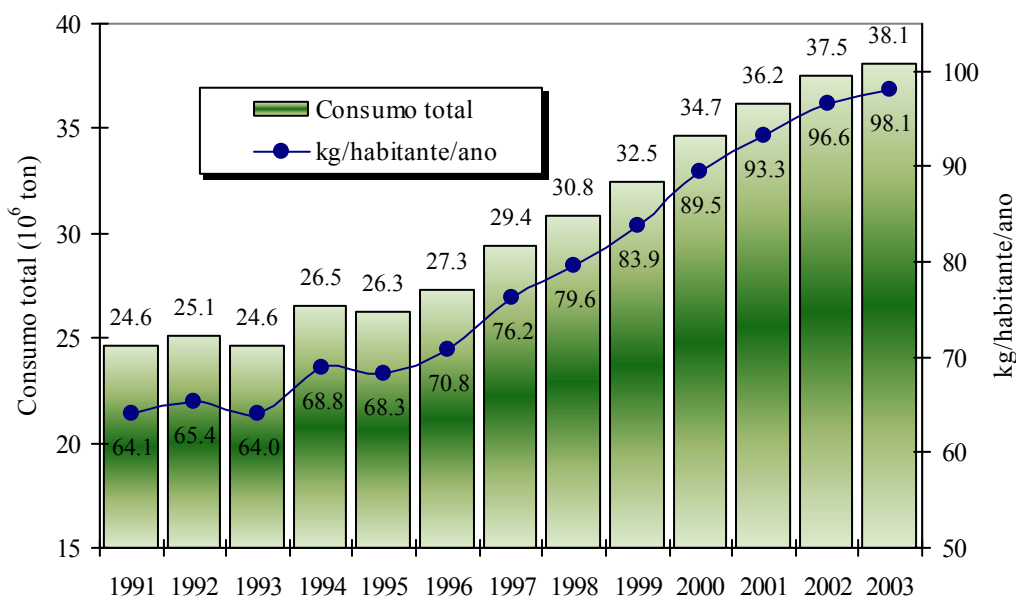


Figura 1.9 – Evolução do consumo de plásticos na Europa Ocidental

A distribuição do consumo de plásticos por sector industrial e por tipo de polímero apresenta-se nas Figuras 1.10 e 1.11 respectivamente (Plastics Europe, 2004a).

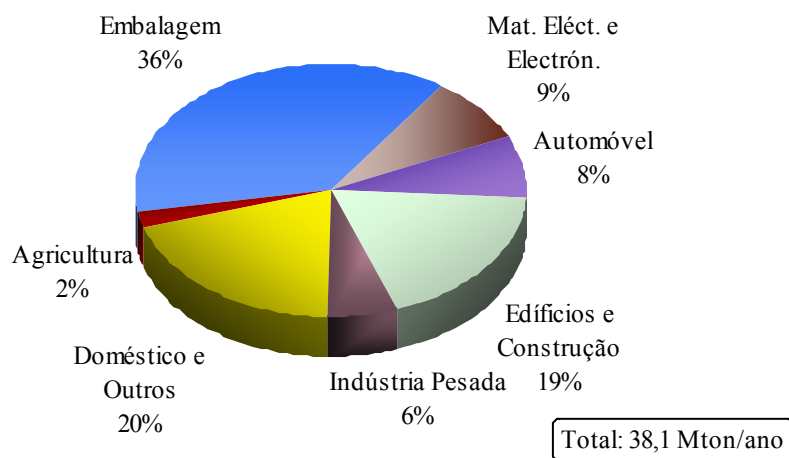


Figura 1.10 – Distribuição do consumo de plásticos por sector industrial na Europa Ocidental em 2003

No conjunto de dados segmentados correspondentes à distribuição do consumo de plásticos pelos diversos sectores industriais apresentado na Figura 1.10 pode verificar-se que o sector das embalagens foi o que consumiu maior quantidade de plásticos em 2003, cerca de 37%. Os sectores doméstico e da construção civil ocupam as posições seguintes, sendo praticamente equivalentes. Os valores de consumo apresentados pelos vários sectores de utilização têm-se mantido aproximadamente constantes nos últimos anos, a alteração mais importante observou-se no sector da construção civil, o qual apresentou um aumento de cerca de 2% em 2003 (Plastics Europe, 2004a).

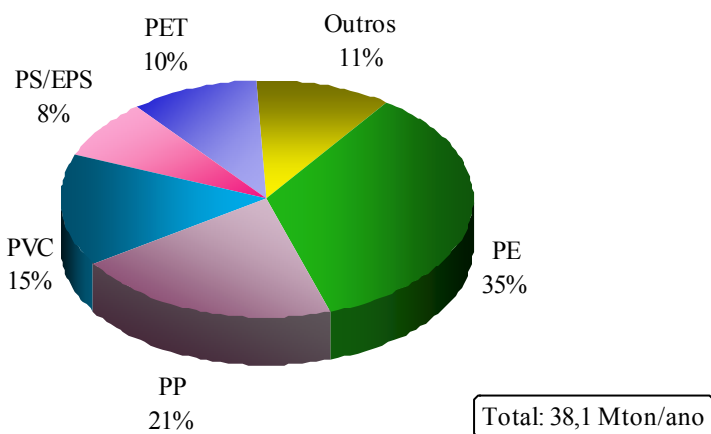


Figura 1.11 – Consumo de plásticos por tipo de polímero nos países da Europa Ocidental em 2003

Os principais plásticos utilizados são: polietileno (PE), polipropileno (PP), cloreto de polivinilo (PVC), poliestireno (PS e EPS) and politereftalato de etileno (PET), os quais representam cerca de 68 % do total de plásticos consumidos. O PET foi o plástico que apresentou

um crescimento mais acentuado nos dois últimos anos, cerca de 11 %, tendo vindo a substituir o PVC em algumas aplicações. Na Figura 1.11 pode observar-se o consumo dos principais termoplásticos nos países da Europa Ocidental em 2003, podendo verificar-se que o polímero mais utilizado foi o PE, cujo consumo representou cerca de 35 % do total (Plastics Europe, 2004a).

O grande consumo de plásticos gera um grande volume de resíduos, o qual pode conduzir a diversos problemas ambientais se a sua gestão não for realizada de forma ambientalmente aceitável. De facto e tal como se pode observar na Figura 1.12 contendo dados referentes ao destino dos resíduos plásticos, a reutilização dos resíduos plásticos ainda é reduzida, embora tenha vindo a aumentar ao longo dos anos (Plastics Europe, 2004a). Assim em 2003 na Europa Ocidental foram produzidos cerca 21,2 Mton de resíduos plásticos e destes apenas 8,2 Mton foram reaproveitados, o que corresponde a apenas 39 % dos resíduos produzidos. O reaproveitamento de resíduos plásticos em 2003 apenas apresentou um aumento de 2,6 %, relativamente a 2002, valor superior ao verificado no aumento do consumo de plásticos para o mesmo período. Contudo, o reaproveitamento de resíduos plásticos em 2003 apresentou um acréscimo de 46 % em relação a 1993. Em 2003, da fracção de plásticos aproveitados, 22% foi utilizada para produção de energia e 15 % foi sujeita a reciclagem mecânica. Embora exista uma grande diversidade entre os valores apresentados pelos vários países, em média foram feitos bons progressos na reciclagem mecânica, a qual apresentou um aumento de cerca de 24 % entre os valores referentes a 2001 e 2003, enquanto que a fracção destes resíduos usados para produção de energia apenas sofreu um aumento de 3,6 % para o mesmo período, o que significa uma melhor gestão de recursos (Plastics Europe, 2004a).

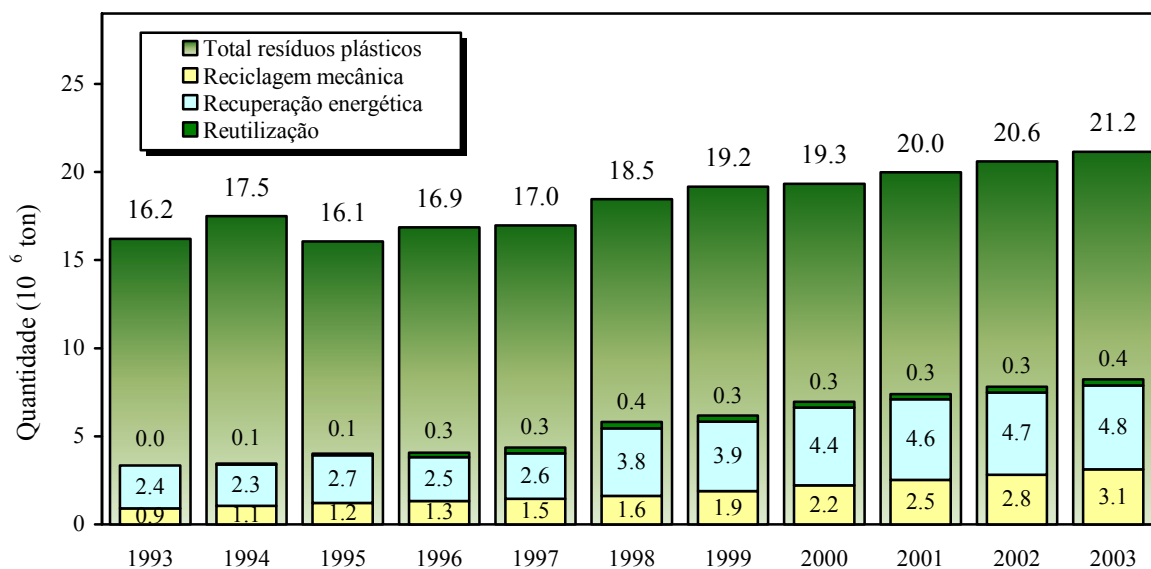


Figura 1.12 – Evolução da produção e do reaproveitamento de resíduos plásticos na Europa Ocidental

Em Portugal o reaproveitamento de resíduos plásticos é inferior ao observado na média nos países da Europa Ocidental, pois das 509 000 toneladas de resíduos plásticos produzidos apenas 152 000 toneladas foram reaproveitadas, o que corresponde a cerca de 29 % e desta fracção, 22 % foi utilizada na produção de energia (Plastics Europe, 2004a).

A fracção de resíduos plásticos não reaproveitada em todos os países da Europa Ocidental, incluindo Portugal é ainda muito elevada, perto de 60 %, o que corresponde ao desperdício de um recurso importante, uma vez que os plásticos são produzidos a partir do petróleo, cujas reservas disponíveis têm um tempo de vida limitado. É portanto urgente aumentar a recolha e separação dos resíduos plásticos produzidos e desenvolver novos processos que permitam aumentar a fracção de resíduos plásticos reaproveitada, de modo a conseguir uma melhor gestão de um recurso valiosos e de assegurar um desenvolvimento sustentável.

## **1.3 Processos termoquímicos de conversão energética**

### **1.3.1 Gasificação de combustíveis sólidos**

Os processos termoquímicos convencionais usando combustíveis sólidos envolvem essencialmente a sua combustão completa, para aproveitamento do seu conteúdo energético ou a conversão parcial para um uso posterior de que um exemplo simples é a produção de carvão vegetal a partir da madeira. Em todos estes processos parte-se de um combustível sólido que por efeito da temperatura ou por reacção com uma ou mais espécies gasosas sofre diversas transformações físico-químicas tendo como produtos possíveis um resíduo sólido carbonizado, uma mistura complexa de gases e nalguns casos uma fracção líquida. Nos casos em que este processo é exotérmico é habitualmente possível aproveitar a energia libertada. A este conjunto de reacções e fenómenos em que se produzem espécies gasosas a partir de combustíveis sólidos pode dar-se o nome de gasificação (Souza-Santos, 2004).

De uma forma detalhada os processos que ocorrem durante o aquecimento de combustíveis sólidos são os seguintes:

- Secagem: Fase inicial em que se liberta o vapor de água existente à superfície e nos poros intersticiais do combustível alimentado. A extensão deste processo dependerá da distribuição de diâmetros dos poros. Nesta fase podem ainda ser libertados alguns dos componentes orgânicos ou inorgânicos mais voláteis;
- Desvolatilização ou Pirólise: Fase em que por acção da temperatura se verifica uma complexa transformação da estrutura sólida do combustível com a formação de novas espécies químicas. Esta fase conduz habitualmente à formação de três fracções principais:

gases leves, alcatrões e carbonizado. Os principais componentes dos gases libertados são  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$  e outros hidrocarbonetos. Podem ainda formar-se outras espécies como  $NH_3$ ,  $H_2S$ , fenóis, álcoois e cetonas. A fracção de alcatrões (“tars”) é constituída por moléculas orgânicas pesadas que são libertadas como gases (à temperatura de pirólise) ou arrastadas como gotas de líquidos. A temperaturas mais elevadas estas moléculas orgânicas podem sofrer “cracking” podendo dar origem a moléculas de hidrocarbonetos mais pequenas. O carbonizado é constituído essencialmente por carbono e matéria mineral.

- Gasificação ou Combustão: Durante esta fase ocorrem as principais reacções heterogéneas entre o combustível sólido (ou o carbonizado) e as espécies gasosas da atmosfera envolvente. Estas espécies poderão ser provenientes das fases de secagem e pirólise mas são numa maior proporção fornecidas externamente ao processo. Nos processos de combustão é habitual a alimentação de oxigénio (puro ou do ar atmosférico) em proporção adequada para a conversão completa do combustível enquanto que outros processos envolvem também reacções com vapor de água,  $CO_2$ , hidrogénio ou outros gases. Na fase gasosa ocorrem ainda inúmeras reacções homogéneas entre as espécies existentes, havendo uma redução do teor das espécies mais reactivas ou termodinamicamente mais instáveis.

Enquanto que nos processos de combustão as principais espécies formadas são  $CO_2$  e  $H_2O$ , nos processos de gasificação usando vapor de água ou oxigénio obtém-se uma mistura mais complexa, contendo  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  e  $H_2O$ . Quando os teores de  $H_2$  e  $CO$  são maioritários e a sua proporção em base molar se aproxima de 3 este gás é designado por gás de síntese (Probstein R.F. *et al.*, 1982).

Este gás após purificação e remoção da humidade pode ser usado directamente como combustível ou em síntese orgânica, através dos processos de síntese de Fischer-Tropsch ou síntese de metanol (abordados no Capítulo 1.5.2). Os compostos formados por estes processos podem ser usados como combustíveis líquidos ou como matéria prima na indústria química.

### 1.3.2 Principais reacções que ocorrem durante o processo de gasificação

Quando a temperatura do combustível sólido, isto é, do carbonizado obtido após os passos anteriormente descritos atinge uma temperatura suficientemente elevada, superior a 973K (700°C), ocorrem reacções heterogéneas envolvendo o carbono do resíduo e os diversos componentes da atmosfera envolvente. Simultaneamente ocorrem diversas reacções homogéneas entre as diversas espécies presentes em fase gasosa. A estequiometria destas reacções, assim como as respectivas entalpias padrão, a 298 K, são apresentadas na Tabela 1.1, sendo em seguida caracterizadas com maior destaque.

Tabela 1.1 – Estequiometria e entalpias das reacções de gasificação.  
(Smoot L.D. e Smith P.J., 1985; Probstein R.F., Hicks R.E., 1982)

Designação	Reacções	$\Delta H_{298}^{\circ}$ (kJ/mol)	
Oxidação	$C_{(s)} + O_2 \rightleftharpoons CO_2$	-392,5	(1.1)
	$C_{(s)} + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO$	-110,5	(1.2)
Boudouard	$C_{(s)} + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO$	172,0	(1.3)
Gás de água: primária secundária	$C_{(s)} + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	131,4	(1.4)
	$C_{(s)} + 2 H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2 H_2$	90,4	(1.5)
Metanação	$C_{(s)} + 2 H_2 \rightleftharpoons CH_4$	-74,6 <sup>†</sup>	(1.6)
“Water-gas shift”	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	-41,0	(1.7)
“Reforming” com vapor	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3 H_2$	205,9 <sup>†</sup>	(1.8)
	$CH_4 + 2 H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4 H_2$	164,7 <sup>†</sup>	(1.9)
	$C_n H_m + n H_2O \rightleftharpoons n CO + (n + m/2) H_2$	210,1 <sup>†‡</sup>	(1.10)
	$C_n H_m + n/2 H_2O \rightleftharpoons n/2 CO + (m-n) H_2 + n/2 CH_4$	4,2 <sup>†‡</sup>	(1.11)
“Reforming” com CO <sub>2</sub>	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO + 2 H_2$	247,0 <sup>†</sup>	(1.12)
	$C_n H_m + n CO_2 \rightleftharpoons 2n CO + m/2 H_2$	292,4 <sup>†‡</sup>	(1.13)
	$C_n H_m + n/4 CO_2 \rightleftharpoons n/2 CO + (m-3n/2) H_2 + (3n/4) CH_4$	45,3 <sup>†‡</sup>	(1.14)
“Cracking”	$C_{n+p} H_{m+q} (+ x H_2) \rightarrow C_n H_{m+x} + C_p H_{q+x}$	...	(1.15)

Notas:

<sup>†</sup> Valor confirmado usando o programa CHEMKIN, tal como se explica no Anexo II.<sup>‡</sup> Valor calculado usando o programa CHEMKIN e considerando a espécie C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

As reacções de combustão entre o carbono e o oxigénio, (1.1) e (1.2), são exotérmicas e quando ocorrem em extensão adequada, fornecem a energia necessária para os passos de secagem e pirólise do combustível. Os produtos formados são o monóxido e dióxido de carbono em diferentes proporções consoante a temperatura atingida e a razão de equivalência (RE) definida como a razão entre o oxigénio fornecido ao sistema e o oxigénio estequiometricamente necessário para a combustão completa do combustível. Para gamas de RE superiores a 1 produz-se essencialmente dióxido de carbono. Em gamas mais baixas de RE, habitualmente usadas em gasificação, produzem-se fracções mais elevadas de CO e de carbonizado, dependendo ainda da temperatura e do combustível considerado. O carbono sólido pode ainda reagir com o dióxido de carbono segundo a chamada reacção de Boudouard, (1.3), produzindo CO. Esta reacção é endotérmica, ocorre essencialmente a temperaturas superiores a 1000 K e é inibida pela presença de CO.

As reacções de gás de água ocorrem entre o carbono e o vapor de água, (1.4) e (1.5), são endotérmicas e favorecidas por elevadas temperatura e pressão reduzida.

A reacção de metanação ou hidrogasificação ocorre e entre o carbono e o hidrogénio, (1.6). Esta reacção é muito lenta excepto a pressões mais elevadas.

A temperaturas mais elevadas pode ocorrer um deslocamento do equilíbrio em fase gasosa entre o CO, vapor de água, hidrogénio e CO<sub>2</sub>, segundo a denominada reacção de “water-gas shift”, (1.7). Embora o seu efeito energético não seja muito importante provoca uma alteração na composição da mistura gasosa obtida, especialmente sentida na razão CO/H<sub>2</sub>.

Em fase gasosa podem ainda ocorrer diversas reacções de “reforming” entre o metano e outros hidrocarbonetos com vapor de água e CO<sub>2</sub>, com formação de CO, H<sub>2</sub> ou metano, (1.8) a (1.14). Estas reacções são processos endotérmicos que normalmente são considerados para explicar a evolução das misturas gasosas a temperaturas mais elevadas. Também se designa como “reforming” com hidrogénio à reacção inversa da (1.8) que ocorre entre o CO e o hidrogénio, produzindo-se metano e vapor de água. Embora aumente o poder calorífico do gás, normalmente é pouco extensa excepto a pressão mais elevada ou na presença de catalisadores adequados

Há ainda que considerar as reacções de “cracking” (1.15) em que por acção da temperatura ocorre a quebra de ligações químicas em moléculas pesadas de hidrocarbonetos com a formação de fracções moleculares de menor massa. Estas reacções podem ocorrer com a formação de radicais como espécies intermediárias e podem ainda envolver o consumo de hidrogénio, necessário para estabilizar as moléculas de hidrocarbonetos leves.

## 1.4 Sistemas de gasificação e de co-gasificação

Os principais trabalhos existentes usando processos de gasificação referem-se à utilização de carvão ou de biomassa, pois só muito recentemente surgiu a co-gasificação de carvão com resíduos, precisamente devido aos problemas ambientais causados pelo acumular de grandes quantitativos de resíduos que por apresentarem um teor energético aproveitável poderiam ser convertidos em produtos de valor acrescentado. Nestes processos foram estudadas as principais características dos combustíveis e desenvolvidos diversos equipamentos de gasificação que têm sido aplicados num grande número de situações.

### 1.4.1 Gasificação de carvão

O carvão é um mineral, cuja estrutura é muito complexa e bastante dependente da sua composição e da sua origem. Os modelos de estruturas de carvão apresentam conjuntos de anéis aromáticos, com substituintes, ligados entre si por “pontes” alifáticas ou tipo éter, de modo a originarem agregados macromoleculares (Gorbaty, 1994). O número e tipo de compostos aromáticos, os substituintes e o tipo de “pontes” dependem do tipo de carvão e da evolução sofrida. Existem alguns modelos de estruturas de carvão que representam apenas estruturas médias, evidenciando a complexidade da estrutura de um carvão e as dificuldades associadas ao seu estudo. Um desses exemplos é apresentado na Figura 1.13.

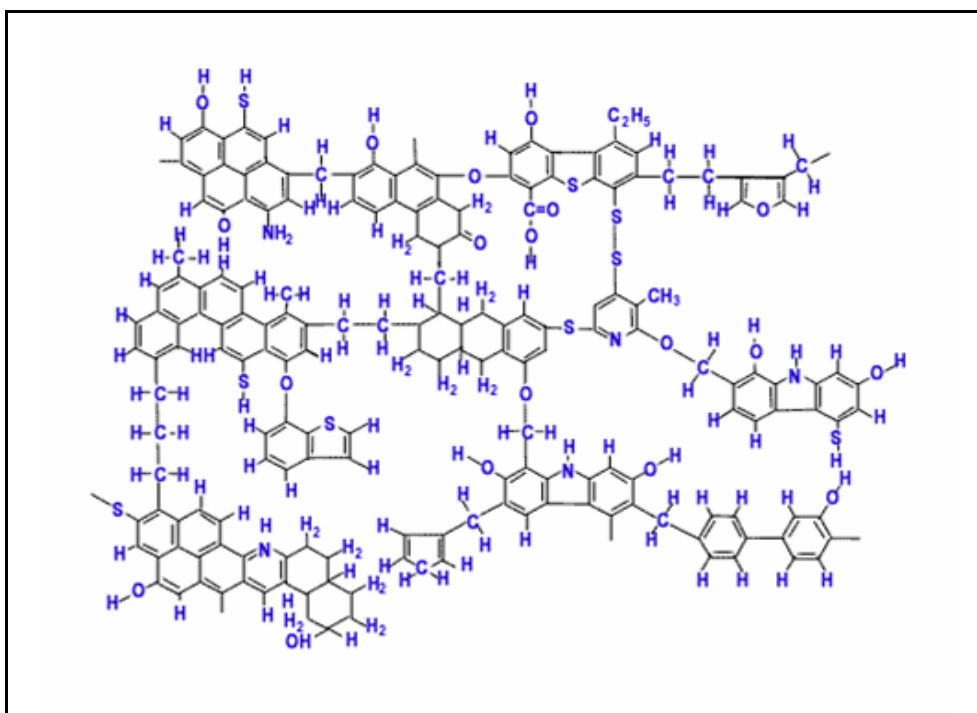


Figura 1.13 – Modelo proposto por Wisner para a estrutura de um carvão (Levine *et al.*, 1982).

Na maioria dos processos convencionais o carvão é usado como combustível, provocando a sua reacção com oxigénio sendo libertado dióxido de carbono e vapor de água como produtos principais. Para assegurar uma maior eficiência na combustão utiliza-se no processo um excesso de oxigénio que permite reduzir a formação de CO e de resíduo sólido e provoca um aumento na oxidação do enxofre, azoto e outros elementos eventualmente presentes no combustível, que poderão ser libertados sob a forma de óxidos aumentando o impacto poluente do processo.

Em alternativa pode proceder-se à gasificação do carvão, convertendo o seu potencial energético num produto gasoso em que o seu conteúdo energético se apresente na forma de energia química, com capacidade de gerar trabalho. Neste contexto, a gasificação é uma tecnologia para a conversão termoquímica de material orgânico do carvão em gases úteis.

O combustível gasoso obtido no processo de gasificação, apresenta diversas vantagens relativamente à utilização de um combustível sólido, nomeadamente:

- Maior facilidade de manuseamento dos gases;
- A combustão de gases é mais eficiente necessitando de menores excessos de ar;
- A sua combustão é mais limpa, libertando-se menores teores de poluentes gasosos;
- Provoca uma menor deposição de resíduos nas superfícies de permuta de calor;
- Os gases podem ser utilizados em motores de combustão interna ou turbinas de gás e podem ser aplicados em ciclos combinados para produção de energia eléctrica
- Os gases podem também ser utilizados para produção directa de energia eléctrica em pilhas de combustível.

Na realidade a gasificação de carvão é um processo utilizado há mais de 200 anos, originando uma actividade industrial muito importante até 1940. Durante a segunda guerra mundial e devido ao interesse da Alemanha na produção de combustíveis para uso militar a partir de carvão, a gasificação de carvão sofreu um grande desenvolvimento (Probstein *et al.*, 1982). Contudo, após a segunda guerra mundial, a disponibilidade no mercado de gás natural e de produtos derivados do petróleo, provocou o desaparecimento das instalações de gasificação de carvão. Foi só em 1973, com o embargo do fornecimento do petróleo e devido a previsões que limitavam em muito a sua disponibilidade que surgiram programas de financiamento para desenvolvimento de novas tecnologias de gasificação e de liquefacção de carvão. Posteriormente a redução dos preços do barril de petróleo e com a garantia do seu fornecimento pelo menos até ao início do século XXI, provocou o encerramento da maioria das instalações industriais de gasificação de carvão (Longwell *et al.*, 1995). Nos últimos anos a gasificação de carvão tem tido um interesse renovado devido às sucessivas crises energéticas e à modernização proveniente das centrais de IGCC, as quais poderão ser competitivas com as instalações existentes de produção de energia eléctrica com base na combustão de carvão permitindo que seja reduzido o risco económico destas instalações.

A gasificação de carvão é um processo ambientalmente aceitável para a conversão de energética pois permite a utilização de combustíveis com valores comparativamente mais elevados de enxofre, cuja utilização em processos de combustão é praticamente interdita. As condições redutoras do processo de gasificação permitem a conversão do enxofre para a forma de sulfureto de hidrogénio ( $H_2S$ ) e pequenas quantidades de sulfureto de carbonilo (COS). Estas formas de enxofre podem ser praticamente eliminadas da corrente gasosa de forma tecnologicamente comprovada usando processos já com aplicação comercial (sistemas de remoção de gases ácidos) (Pratola *et al.*, 2002). Este processo permite mesmo a recuperação do enxofre elementar, apresentando a corrente gasosa teores mínimos de enxofre. A atmosfera redutora impede praticamente a formação de óxidos de azoto ( $NO_x$ ). A utilização de diversos passos de limpeza da corrente gasosa (ciclones aquecidos, “water scrubbers” e filtros aquecidos) permite uma redução extrema das partículas. As águas residuais das instalações de gasificação podem ser facilmente tratadas, não existindo lamas que precisem de técnicas complexas e dispendiosas para a sua deposição. As cinzas obtidas dos gasificadores são pouco lixiviáveis, pelo que o seu impacto ambiental pode considerar-se reduzido (Minchener, 2005).

#### **1.4.2 Tipos de gasificadores**

Existem diversas instalações usando processos de gasificação em todo o mundo, em vários estágios de desenvolvimento, todos estes processos se podem classificar em quatro categorias distintas normalmente designadas como: gasificadores de leito fixo, de leito em suspensão, de leito fluidizado e de leito circulante. As características de cada um destes gasificadores, são indicadas na Tabela 1.2.

Tabela 1.2 – Tipos de gasificadores e características.  
(Probstein *et al.*, 1982, DTI, 1998 e Minchener, 2005)

	Leito fluidizado	Leito circulante	Leito fixo	Leito em suspensão
Tipo de Combustível	Sólido	Sólido	Sólido	Sólido e líquido
Temperaturas no interior (°C)	980 – 1040	900 – 1500	650 – 1370	1200 – 1600
Temperatura do gás à saída (°C)	650 – 1040	900 – 1500	370 – 540	925 – 1150
Granulometria (combustível sólido)	0,5 – 5 mm	100 – 600 $\mu\text{m}$	3 – 50 mm	75 – 500 $\mu\text{m}$
Tempo de residência do combustível	5 – 50 s	1 – 3 s	30min – 1 h	1 – 3 s
Velocidade do Gás	0,5 – 5 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	5 – 15 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	0,5 – 4 $\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	3 – 8 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

A classificação dos tipos de gasificadores tem a ver com o modo como o movimento dos sólidos dentro do gasificador é efectuado. Nos gasificadores de leito fixo os gases fluem muito lentamente através do leito constituído por partículas de combustível. Nos gasificadores de leito em suspensão as partículas de combustível pulverizadas fluem em contra-corrente com os gases a elevada velocidade. Nos gasificadores de leito fluidizado as velocidades de gás utilizadas permitem que as partículas de combustível e do material do leito estejam suspensas no fluxo do gás, havendo ainda uma mistura entre as partículas do combustível alimentado com as que estão já em processo de gasificação. Nos gasificadores de leito circulante existe um transporte do combustível e do material do leito provocado pelas elevadas velocidades atingidas, havendo uma realimentação ao sistema da componente sólida. Existem processos de gasificação disponíveis comercialmente ou que já atingiram a escala piloto que apresentam reactores com estas tecnologias, geralmente usando carvão como combustível (Minchener, 2005).

#### 1.4.2.1 Gasificadores de leito fluidizado

Apesar da tecnologia do leito fluidizado ter sido aplicada industrialmente à gasificação do carvão à bastante tempo, como é o caso do processo Winkler desenvolvido na Alemanha entre 1921 e 1926, estes gasificadores são considerados como os de tecnologia mais recente no âmbito da gasificação (Probstein *et al.*, 1982).

Esta tecnologia apresenta várias e importantes vantagens, as quais explicam o rápido e crescente interesse geral nestes gasificadores, nomeadamente:

- flexibilidade no que diz respeito ao tipo de combustível, permitindo a utilização duma gama muito mais variada de matéria-prima a gasificar, aspecto especialmente interessante no caso de gasificação de resíduos,
- facilidade de controle da temperatura de operação,
- menor emissão de produtos poluentes,
- elevada capacidade volumétrica,
- reduzida formação de escória de cinzas, quando a temperatura de operação é relativamente baixa (800–900°C) e inferior à temperatura de fusão da maior parte dos tipos de cinzas existentes nos combustíveis sólidos.

Num gasificador de leito fluidizado não existem zonas de reacção distintas: a secagem, pirólise e gasificação ocorrem simultaneamente em todo o leito do reactor, o qual estando bem fluidizado conduz a condições praticamente isotérmicas. Na Figura 1.14, apresenta-se um esquema simplificado dum gasificador de leito fluidizado.

Neste leito utiliza-se normalmente um material inerte resistente a altas temperaturas, a areia de sílica, beneficiando da sua capacidade de retenção de calor. O material inerte é usado para manter boas condições de fluidização (evitando-se a formação de canais preferenciais de escoamento dos gases) e, ao mesmo tempo, devido às suas características, funcionar como capacidade calorífica adicional do leito. Em operação o leito conterà uma mistura do material inerte e partículas do combustível utilizado em diversos graus de conversão.

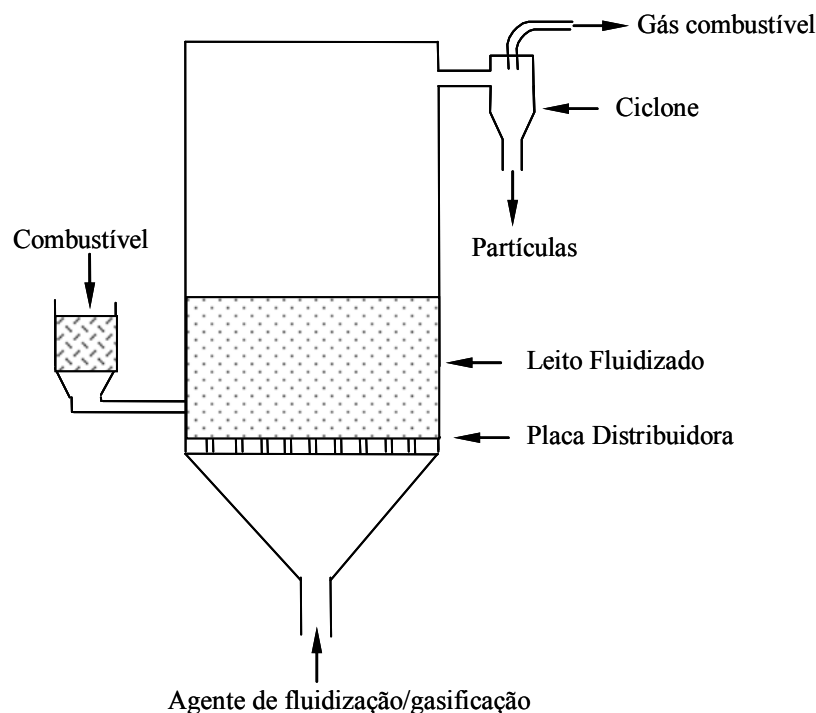


Figura 1.14 – Esquema de um gasificador de leito fluidizado.

O agente de gasificação é introduzido através de um distribuidor, sendo mantida uma velocidade suficiente para manter o material do leito num estado de suspensão, adquirindo este características idênticas a um fluido. O combustível que se pode apresentar na forma de partículas de granulometria variável, tal como se apresentou na Tabela 1.2, pode ser introduzido no gasificador por vários meios, nomeadamente através de alimentadores de parafuso sem-fim ou sistemas de transporte pneumático. Após a alimentação o combustível mistura-se rapidamente com o material do leito e as fases de secagem, desvolatilização ou pirólise e gasificação dão-se durante o seu percurso através do leito e da área livre superior.

Uma das vantagens da tecnologia do leito fluidizado, tem a ver com a possibilidade de se evitar a formação de escória, uma vez que a temperatura de operação é relativamente baixa (geralmente 800 – 900°C) e portanto inferior à temperatura de fusão da maior parte dos tipos de cinzas existentes nos combustíveis sólidos, contudo não evita a necessidade de renovação regular do material do leito, devido à alteração gradual da sua composição e características por acumulação do carbonizado formado a partir do combustível, constituído essencialmente por carbono e matéria mineral.

Uma vez que estes gasificadores evitam a formação de escória de cinzas é possível alargar o seu campo de aplicação, pois permitem a utilização de determinados tipos de combustíveis que de outra forma não podem ser gasificados nos sistemas tradicionais, nomeadamente aqueles que apresentem temperaturas de fusão de cinzas mais baixas.

Minchener, 2005 refere a existência de seis tipos de processos desenvolvidos usando gasificadores de leito fluidizado designados pelo autor como BHEL, HT Winkler, IDGCC, KRW, Transport reactor e Mitsui Babcock ABGC, embora alguns destes ainda necessitem de ser demonstrados a uma escala industrial. A tecnologia de gasificação em leito fluidizado já foi demonstrada pela RWE Rheinbraun/HT Winkler em Berrenrath na Alemanha, tendo sido especialmente desenvolvida para a produção de metanol e de gás de síntese (Minchener, 2005).

#### 1.4.2.2 Gasificadores de leito circulante

Com um princípio de funcionamento semelhante aos anteriores mas usando velocidades de passagem dos gases mais elevadas temos os chamados gasificadores de leito . O gás usado como agente de gasificação é introduzido no reactor a uma velocidade suficientemente elevada para garantir que o leito fluidizado opera de forma circulante, através do arrastamento de sólidos, os quais são em seguida recirculados para garantir uma quantidade de sólidos constante dentro do reactor. Estes reactores permitem obter uma melhor mistura entre as fases sólida e gasosa, facilitando o contacto essencial para que as reacções heterogéneas de gasificação ocorram. O tempo de residência no interior do reactor é comparativamente mais curto, pelo que para aumentar a conversão do processo os sólidos que saem do reactor são separados usando um ciclone e reenviados ao leito fluidizado onde prossegue o processo de gasificação. O ciclone pode também

ser usado como câmara de combustão adicional que permite libertar parte da energia necessária às reacções endotérmicas da gasificação. Neste caso, como no interior do ciclone se verifica a separação entre as partículas de combustível e o gás de gasificação, a introdução tangencial de ar permite que o oxigénio existe em concentrações mais elevadas junto das paredes do ciclone, facilitando a sua reacção com as partículas sólidas de carbonizado, em vez de reagir com o gás de gasificação que estará mais afastado das paredes. A energia libertada por este processo é transportada pelas partículas sólidas recirculadas que fornecem assim a energia necessária às reacções de gasificação.

A tecnologia de leito fluidizado circulante aplicada à gasificação de carvão com ar encontra-se em operação na Europa e Estados Unidos através de companhias como Lurgi, TPS/Studsvik, Gotaverken, Ahlstrom e Foster Wheeler, com capacidades instaladas entre 10 e 50 MW térmicos (Beenackers, 1992, Tsuia, 2003 e Minchener, 2005).

A África do Sul produz industrialmente combustíveis líquidos a partir de carvão desde 1950, quando a Sasol Limited foi criada com o objectivo de diminuir a dependência deste país da importação de petróleo. O processo Sasol utiliza a gasificação de carvão em leito circulante para produzir gás de síntese que é posteriormente convertido em combustíveis líquidos, a tecnologia utilizada é da Lurgi e permite produzir 150 000 barris por dia, o que equivale a cerca de 40% da gasolina e de outros combustíveis líquidos consumidos neste país (Minchener, 2005).

#### 1.4.2.3 Gasificadores de leito fixo

Segundo Minchener, 2005, estão já demonstrados à escala industrial diversos processos que utilizam gasificadores de leito fixo, desenvolvidos por BGL, BHEL e Lurgi, podendo processar carvão, biomassa e outros resíduos. Estes reactores podem operar com carvões com elevado teor em cinzas, podendo os desenvolvidos por Lurgi aceitar teores de cinzas até 35%, tal como foi demonstrado nas instalações de Sasol e na instalação piloto de BHEL. O termo fixo refere-se às condições nos extremos do leito, as quais não variam em condições estacionárias uma vez que existe alguma deslocação das partículas por vezes também se designa como leito móvel (Probstein *et al.*, 1982). Existem três variantes nesta categoria de gasificadores que resultam da forma como o gás é conduzido para fora da unidade e que são: contra-corrente, equicorrente e correntes cruzadas. Cada um destes tipos de unidade apresenta diferentes características de operação e de emissões .

O gasificador de contra-corrente ou fluxo de gás ascendente, é assim designado devido ao gás e ao sólido percorrerem o gasificador em sentidos contrários. O resíduo sólido é alimentado pelo topo do reactor e desce lentamente até ao fundo à medida que é consumido. O agente de gasificação (ar, O<sub>2</sub> ou vapor) é introduzido através de uma grelha, pela qual caem as cinzas. Os gases quentes provenientes da zona de combustão (inferior) fornecem energia aos processos endotérmicos que se verificam nas zonas superiores. Os gases saem pelo topo do gasificador carregados de óleos de pirólise e água. Para assegurar uma boa transferência de calor e de massa entre o sólido e os gases é necessário uma boa permeabilidade e evitar quedas de pressão e a

formação de canais preferenciais. Cerca de 20 a 25% do carbono contido no combustível é recuperado como produtos líquidos. Por outro lado, devido às baixas velocidades dos gases no reactor e ao efeito de filtragem do leito, o gás à saída apresenta um baixo conteúdo em partículas.

#### 1.4.2.4 Gasificadores de leito em suspensão

Os gasificadores de leito em suspensão podem processar indiferentemente combustíveis sólidos como carvão ou biomassa. Neste processo as partículas de combustível são alimentadas pulverizadas a granulometrias inferiores a 500  $\mu\text{m}$  e encontram-se suspensas numa corrente gasosa no interior do reactor. Esta corrente gasosa pode conter vapor ou oxigénio. As reacções de gasificação ocorrem num tempo tão curto, que os tempos de residência nestes reactores é medido em segundos, pelo que não existem zonas diferenciadas de reacção ao longo do gasificador.

Estes reactores operam a temperaturas elevadas, 1200–1600°C e pressões entre 2 e 8 MPa, a maior parte dos reactores de maior escala opera a cerca de 2,5 MPa (Minchener, 2005). Devido às altas temperaturas que se atingem as cinzas fundem, formando-se uma escória que é arrefecida por um banho de água, dando origem a grânulos que são retirados pelo fundo do reactor. No entanto também alguma parte da cinza é arrastada pelo gás que deixa o gasificador pela parte superior. As partículas de combustível são tão rapidamente gasificadas, que não se verificam problemas de aglomeração que podem existir noutros sistemas, mesmo quando se alimenta carvão que tenha tendência para aglomerar. Este processo apresenta uma operação complexa, requer um combustível pulverizado, requer o uso de materiais de construção dispendiosos, devido à utilização de temperaturas elevadas e ainda necessita de equipamentos de permuta de calor sofisticados com grandes superfícies de permuta de calor.

Minchener, 2005 refere que os processos existentes que utilizam este tipo de gasificador foram desenvolvidos por BBP, Hitachi, MHI, PRENFLO, SCGP, E-Gas e Texaco.

### 1.4.3 Variáveis do processo de gasificação de carvão

Devido à grande diversidade de características apresentadas pelos carvões têm sido estudadas e optimizadas as variáveis experimentais que influenciam o processo de gasificação que permitem melhorar as características dos gases obtidos.

#### 1.4.3.1 Agente de gasificação

Um estudo apresentado por Ocampo *et al.*, 2003 verificou que diversos trabalhos de gasificação de carvão realizados usando ar ou misturas de ar e vapor como agente de gasificação conduziram à obtenção de valores muito diversos para o poder calorífico superior das misturas

gasosas obtidas. Ensaios de gasificação de carvão à pressão atmosférica realizados por Tomeczek *et al.*, conduziram a uma gama de PCS dos gases entre 2,9 e 3,5 MJ·Nm<sup>-3</sup> usando ar como agente de gasificação, enquanto que o uso de misturas de ar e vapor aumentou o PCS dos gases para a gama 4,1–4,5 MJ·Nm<sup>-3</sup> (Ocampo *et al.*, 2003). Os resultados de ensaios de gasificação de diversos carvões em leito fluidizado usando misturas de ar e vapor realizados por Watkinson *et al.*, produziram misturas gasosas com PCS na gama 1,6–4,2 MJ·Nm<sup>-3</sup> (Ocampo *et al.*, 2003). O mesmo autor testou a gasificação de um carvão colombiano em leito fluidizado à pressão atmosférica usando misturas de ar e vapor com razões de vapor/carvão na gama 0,58–0,71 kg/kg e razões de ar/vapor na gama 2,1–2,9 kg/kg. As misturas gasosas produzidas apresentaram valores de PCS na gama 2,7–3,3 MJ·Nm<sup>-3</sup>. Os valores máximos de PCS foram obtidos para as razões ar/carvão entre 2,4 e 2,6 kg/kg e para a razão vapor/carvão de 0,71 kg/kg. Os autores verificaram ainda que a conversão de carbono aumentava com o incremento da razão ar/carvão, justificada pela promoção das reacções de gasificação e de combustão.

Gutierrez *et al.*, 1982 estudaram a gasificação de três tipos de carvão em leito fluidizado, tendo estudado o efeito da diferentes razões ar/carvão e vapor/carvão no processo de gasificação, procedendo simultaneamente à recolha de gás e de material do leito. Os trabalhos indicaram a possibilidade de obtenção de regimes estáveis de operação na gama de temperaturas 750-900°C, com uma razão ar/carvão entre 4,5 e 7 kg/kg e razão vapor carvão entre 0,33 e 1,1 kg/kg. Os gases produzidos apresentaram um PCS na gama 2–2,9 MJ·Nm<sup>-3</sup>, resultante de uma composição variando entre H<sub>2</sub>: 6–10%, CO: 6-12%, CH<sub>4</sub>: 1%, CO<sub>2</sub>: 8–12% sendo o restante N<sub>2</sub> proveniente do ar e do sistema de alimentação de carvão. Estudos envolvendo a variação da razão ar/carvão e do caudal de carvão indicaram uma linearidade na variação da composição dos gases e no seu PCS, sendo valores mais elevado obtidos para razões ar/carvão mais baixas. O estudo da variação da razão vapor/carvão na gama 0,33–1,1 kg/kg para uma razão ar/carvão de 5,3 kg/kg indicaram uma tendência evidente de variação recíproca entre o aumento acentuado de H<sub>2</sub> e a redução do CO, enquanto que o CO<sub>2</sub> aumentou ligeiramente. Os resultados indicaram que a adição de vapor promoveu a reacção “water-gas shift” (1.7) e não a reacção do gás de água primária (1.4), apresentadas na Tabela 1.1.

Kim *et al.*, 2000, estudaram ainda o efeito da variação da razão O<sub>2</sub>/carvão entre 0,3 e 0,53 kg/kg em que o seu aumento provocou para a zona anelar uma redução moderada nos teores de H<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub> e um aumento do CO<sub>2</sub> sendo o efeito mais pronunciado na região central onde a pressão parcial de O<sub>2</sub> é superior. Estudos do aumento do caudal de carvão permitiram a obtenção de misturas gasosas com PCS mais elevado, embora correspondam a uma menor conversão global de carbono por as razões O<sub>2</sub>/carvão e vapor/carvão serem mais baixas nestas condições. O valor do PCS mais elevado foi de 13,2 MJ·Nm<sup>-3</sup> obtido para a zona anelar do gasificador.

Estudos do efeito da variação da razão vapor/carvão entre 0,3 e 0,8 kg/kg para uma razão O<sub>2</sub>/carvão de 0,25 kg/kg a uma temperatura de 880°C não deram uma alteração significativa na composição da mistura gasosa obtida na zona anelar. Kim *et al.*, 2000 concluem que a reacção que se dá entre o vapor e o carbonizado não é sensível a variações na razão vapor/carvão.

Estudos realizados por Kim *et al.*, 2001 sobre o efeito da variação da razão vapor/carvão entre 0,3 e 0,85 kg/kg para uma razão O<sub>2</sub>/carvão constante a uma temperatura de 800°C conduziram à redução do PCS de 9,0 para 6,4 MJ·Nm<sup>-3</sup>. Este facto correspondeu a um aumento do teor de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> enquanto que CO, CH<sub>4</sub> e outros hidrocarbonetos diminuíram, assim como a conversão em carbono. Os resultados são concordantes com a promoção da reacção “water-gas shift” (1.7) pelo aumento da razão vapor/carbono, enquanto que o reduzido tempo de residência impediu a ocorrência de outras reacções secundárias.

Os autores estudaram ainda o efeito da variação da proporção O<sub>2</sub>/vapor sendo mantida a velocidade dos gases. Um aumento daquela razão causou um incremento dos teores de CO<sub>2</sub> e CO, permanecendo o metano aproximadamente constante enquanto que o H<sub>2</sub> e os hidrocarbonetos mais pesados apresentam uma redução. O aumento da pressão parcial de O<sub>2</sub> causa um aumento de todas as reacções de combustão, correspondendo a um aumento da conversão de carbono e da produção de gases mas com uma ligeira redução do PCS da mistura gasosa obtida.

#### 1.4.3.2 Granulometria

Estudos indicaram a viabilidade do processo de gasificação em leito fluidizado usando diferentes granulometrias para o carvão, atingindo-se maior estabilidade para a gama entre 2,18–4,06 mm, Gutierrez *et al.*, 1982. Usando maiores partículas o processo apresentou maior estabilidade, com maior facilidade de operação e uma melhoria na qualidade do gás.

Hanson *et al.*, 2002 estudaram o efeito da granulometria na pirólise e na gasificação de dois carvões. Os estudos de pirólise indicaram uma tendência de aglomeração de partículas mais pronunciada para as granulometrias mais finas, em que o uso de carvão na gama 0,5–1 mm produziu um carbonizado com uma fracção apreciável na granulometria 1–1,14 mm. Inversamente, o uso de uma gama 2,4–2,8 mm não produziu partículas de resíduo de granulometria superior à inicial, tendo neste caso existido alguma fragmentação. O rendimento em carbonizado pareceu não ser muito afectado pela granulometria do carvão usado, variando entre 51–61% para os dois carvões usados. Os autores estudaram ainda o efeito da granulometria do carvão inicial na reactividade do carbonizado obtido, por ensaios de termogravimetria em atmosferas de ar ou CO<sub>2</sub>, não tendo encontrado qualquer correlação entre o diâmetro das partículas e a sua reactividade. Conclusões semelhantes foram obtidas no estudo da gasificação do carvão com vapor, em que a comparação da composição gasosa obtida não indicou qualquer dependência relativamente à granulometria utilizada.

As características do equipamento usado por Gutierrez *et al.*, 1982 geraram uma elutriação de partículas entre 8–19 g/100g carvão para um dos carvões testados, com valores maiores obtidos usando uma granulometria de carvão mais fina ou maiores velocidades no gasificador. Outro dos carvões gerou uma quantidade até três vezes superior de partículas elutriadas, indicando uma grande dependência do tipo de carvão. Um fenómeno semelhante verificou-se para a produção de

alcatrões, em que o uso de uma menor granulometria de carvão –2,18 mm produziu cerca do triplo da quantidade obtida com a maior granulometria – 4,06 mm.

#### 1.4.3.3 Temperatura

Por motivos energéticos considera-se que a temperatura é uma das mais importantes variáveis que afectam o processo de gasificação. Kim *et al.*, 2000 considera que a temperatura do sistema de gasificação deve ser a mais elevada possível de modo a promover as principais reacções do processo que são endotérmicas (1.3) e (1.4). O limite superior da temperatura será contudo condicionado quer pelas características do material constituinte do reactor, quer em consequência das propriedades do combustível usado como a temperatura de fusão das cinzas ou a possibilidade de formação de espécies indesejáveis como o  $\text{NO}_x$ . No seu trabalho experimental realizado num sistema de gasificação de leito fluidizado com circulação interna, usando um sistema de alimentação separada de ar e vapor Kim *et al.*, 2000 verificaram que atingiam máximos para o  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  à temperatura máxima de operação de  $900^\circ\text{C}$ , enquanto que para as outras espécies consideradas,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  verificaram uma redução. A estrutura do equipamento usado, inclui uma zona central onde se dá a alimentação de ar com uma elevada velocidade e uma zona anelar em que se alimenta vapor a velocidade mais baixa, com orifícios na divisória interna permitindo a recirculação interna do material do leito. Uma vez que a alimentação de combustível se dá a partir do topo essencialmente para a zona central, onde se dá a pirólise e alguma combustão, as reacções que se verificam na zona anelar envolvem principalmente a gasificação do carbonizado existente no material do leito recirculado. O sistema permite assim a obtenção de duas misturas gasosas provenientes maioritariamente de cada uma das zonas com composições e PCS diferentes, na gama de  $11\text{--}12 \text{ MJ}\cdot\text{Nm}^{-3}$  para a zona anelar, em que se usa vapor e na gama de  $3,3\text{--}4,7 \text{ MJ}\cdot\text{Nm}^{-3}$  para a zona central.

Embora usando um equipamento diferente, no caso um gasificador de fluxo descendente em co-corrente, Kim *et al.*, 2001 obtiveram uma elevada eficiência de gasificação por variação da temperatura de ensaio entre  $750$  e  $850^\circ\text{C}$ . A geometria utilizada envolvia a combustão parcial de carvão numa conduta ascendente que permitia fornecer a energia necessária à gasificação do carbonizado restante que ocorria numa conduta descendente. Esta gasificação foi testada usando ar ou vapor, tendo sido verificado que os teores de hidrocarbonetos obtidos eram relativamente mais elevados que noutros gasificadores devido ao uso de uma razão  $\text{O}_2/\text{carvão}$  mais baixa. O uso de temperaturas mais elevadas provocou um aumento dos teores de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  enquanto que  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  diminuíram. Os teores de hidrocarbonetos mais pesados ( $\text{C}_2\text{H}_4$  a  $\text{C}_3\text{H}_8$ ) aumentaram a temperaturas mais elevadas pois são usadas razões de oxigénio/carvão mais baixas na zona de gasificação. Ensaio de gasificação efectuados com alimentação de ar e vapor permitiram a obtenção de misturas gasosas com PCS de  $10,6 \text{ MJ}\cdot\text{Nm}^{-3}$  à temperatura mais elevada sendo o valor melhorado para  $15,2 \text{ MJ}\cdot\text{Nm}^{-3}$  através do aumento da fracção total de vapor alimentado ao sistema.

#### 1.4.4 Instalações de gasificação de carvão

Foram construídas várias instalações de gasificação de carvão para estudo e demonstração da tecnologia, algumas das quais foram desactivadas após terem cumprido os objectivos a que se destinavam, como exemplo pode citar-se o processo de gasificação de carvão da Shell, o qual foi demonstrado em instalações de larga escala: KVA, em Harburg na Alemanha, com capacidade para 150 ton/dia e SCGP-1 em Houston (220 to 360 ton/dia) (Postuma A., 2002). Na Tabela 1.3 apresentam-se alguns exemplos de instalações de gasificação de carvão recentes, planeadas ou já em laboração (Minchener, 2005, Méndez-Vigo, 2002, Postuma, 2002, Reich, 2002).

Tabela 1.3 – Exemplos de instalações de gasificação de carvão já existentes e planeadas

LOCAL	INSTALAÇÃO	TECNOLOGIA	PRODUTO	ANO
EUA	Eastman	ChevronTexaco	Síntese Química	1983
China	Lunan	ChevronTexaco	Amoníaco	1993
Holanda	IGCC – Buggenum	Shell/Demkolec	Electricidade	1994
China	Gás de cidade – Pequim	ChevronTexaco	Gás de cidade/Metanol e electricidade	1995
Rep. Checa	IGCC – Vresova	Lurgi dry ash	Electricidade e vapor	1996
EUA	IGCC – Polk County	ChevronTexaco	Electricidade	1996
China	Weihe	ChevronTexaco	Amoníaco/Ureia	1996
Holanda	Roterdão	Shell	H <sub>2</sub> /Electricidade	1997
China	Lanzhou	Lanzhou Chem.	Síntese Química	1998
Espanha	IGCC – Puertollano	Elcogas	Electricidade	1998
China	Huainan	ChevronTexaco	Amoníaco/Ureia	2000
Rep. Checa	Litvinov – Chemopetrol	Shell	Síntese Química/H <sub>2</sub>	2001
Coreia Sul	Naju – Lucky Goldstar	Shell	Síntese Química	2001
India	IGCC – Sanghi GTI	U-GAS	Electricidade e vapor	2002
Rep. Checa	IGCC – Vrecopower/Vresova	HTW	Electricidade	2003
China	Caojing power plant	Shell	Electricidade e gás de síntese	2004
China	Yingcheng – Shuanghuan Chem.	Shell	Síntese Química	2004
China	Liuzhou – Liuzhou Chem.	Shell	Síntese Química	2004
Italy	Projecto IGCC – Sulcis	Shell	Electricidade	2004
Japan	Instalação IGCC	ICGRA	Electricidade	2004
EUA	Gilberton Culm-clean fuels	Texaco	Diesel e electricidade	2004
China	Haolianghe	ChevronTexaco	Amoníaco/Ureia	2004
China	Dongting	Sinopec/Shell	Síntese Química	2005
Itália	Sannazzaro – AgipPetroli	Shell	Electricidade/H <sub>2</sub>	2005
India	Paradip – Indian Oil Co.	Shell	Electricidade/H <sub>2</sub>	2005
Itália	Sardenha – Sulcis	Shell	Electricidade	2005
China	Hubei	Sinopec/Shell	Síntese Química	2005
China	Anqing	Sinopec/Shell	Síntese Química	2006
EUA	IGCC – Kingsport	Texaco	Electricidade	2007
Australia	Gasificação Esperance	Texaco	Fischer Tropsch/Electricidade	2007

### 1.4.5 Gasificação de biomassa

A utilização de biomassa em processos termoquímicos tem sido praticada pela humanidade desde longa data. A pirólise de madeira foi provavelmente o primeiro processo químico utilizado pelo homem. A destilação destrutiva da madeira foi praticada pelos chineses da antiguidade. Os povos egípcios, gregos e romanos produziam carvão vegetal (“charcoal” ou carbonizado) a partir da carbonização da madeira e recolhiam os produtos voláteis libertados para usar nos processos de embalsamamento e para calafetar os cascos dos navios (Goldstein I.S *et al.*, 1981).

Em 1760 começou a usar-se coque produzido a partir de carvão vegetal e este foi usado no aquecimento de muitas casas vitorianas, em Inglaterra, devido ao seu poder calorífico ser cerca de 50% superior ao da madeira seca. O carvão vegetal era também usado no empacotamento de carne, no fabrico de tintas de impressão e de tinta preta e em várias aplicações medicinais. Até 1800 a carbonização da madeira era o processo de pirólise mais usado, fornecendo as enormes quantidades de carvão necessárias à produção do aço. Depois de 1876 a principal utilização de carvão vegetal passou a ser a indústria do ferro e do aço.

Devido à expansão da indústria de química orgânica em geral e da indústria de tintas em particular, a necessidade de produzir metanol a partir de madeira era cada vez maior, sendo também recuperadas as fracções voláteis provenientes da pirólise da madeira. Por volta de 1900 a destilação destrutiva da madeira era praticada largamente à escala industrial, através do aquecimento da madeira em retortas fechadas. Na viragem do século XIX a madeira era a única fonte usada para produzir metanol, ácido acético e acetona. Devido a este facto o carbonizado tornou-se um produto secundário disponível em grande quantidade e a um custo relativamente baixo. Contudo, a liderança da madeira para a obtenção destes produtos foi muito curta, pois foram desenvolvidos novos processos mais atractivos para a sua obtenção. Com o desenvolvimento das tecnologias para processar os produtos derivados do petróleo o uso da madeira foi abandonado.

Apenas no decorrer da segunda metade do século XX é que voltou a ser considerada a utilização da biomassa à escala industrial para produzir gases combustíveis ou gás de síntese. Recentemente a gasificação tem sido muito estudada como sendo um método de conversão energética aplicável à biomassa pois se considera que não conduz a um aumento das emissões de CO<sub>2</sub> total para a atmosfera.

Um grande número de estudos científicos tem procurado conhecer os efeitos de diversas variáveis experimentais no processo de gasificação. Tal como no carvão as variáveis consideradas são a temperatura, a pressão e o tempo de residência ou grandezas que influenciam directamente as composições finais como o agente de gasificação (vapor, ar ou oxigénio) e a razão de equivalência. Normalmente também é estudado o efeito de diversos aditivos e catalisadores no processo de gasificação. Os valores das variáveis experimentais mais favoráveis para o processo de gasificação também dependem do tipo de gasificador utilizado e da composição da biomassa considerada. Com interesse energético tem sido estudados quer resíduos de origem florestal quer espécies de produção rápida cultivadas especificamente com esse objectivo.

Os três componentes principais da biomassa de origem vegetal são a celulose, hemicelulose e lignina.

A hemicelulose é constituída por polissacáridos amorfos susceptíveis de apresentarem ligações glicosídicas. A celulose é um polissacárido cristalino, com menos ligações glicosídicas. A lignina é constituída por um polímero amorfo aromático com ligações cruzadas carbono-carbono resistentes e possui a maior estabilidade térmica.

A celulose é a molécula orgânica, natural e renovável mais abundante e o principal constituinte da biomassa, atingindo cerca de 40 a 45% da matéria seca. A celulose é constituída por um polímero linear formado por cerca de 10 000 unidades de glucose ou 1,4-D-glucopirranose.

A existência de ligações intra e intermoleculares, através de ligações de hidrogénio é também responsável pela insolubilidade da molécula na maioria dos solventes e pela sua inacessibilidade em relação à hidrólise ácida ou enzimática.

A hemicelulose é constituída por uma mistura heterogénea de polissacáridos, podendo ser identificadas diferentes hexoses (açúcares C6) e pentoses (açúcares C5) e por vezes também ácidos urónicos. O grau de polimerização da hemicelulose é inferior ao da celulose (100 a 200 unidades). A hemicelulose corresponde normalmente 20 a 30 % da matéria seca da biomassa, é muito solúvel em substâncias alcalinas e mais facilmente hidrolisável.

A lignina tem a função de dar às plantas o seu suporte mecânico, é constituída por mais de 60% de carbono e cerca de 30% de oxigénio, o que contrasta com a celulose e a hemicelulose que possuem menos de 50% de carbono e cerca de 50% de oxigénio (valores em percentagem mássica).

## 1.4.6 Variáveis do processo de gasificação de biomassa

### 1.4.6.1 Agente de gasificação

No processo de gasificação têm sido testados diversos agentes como o ar, vapor de água, oxigénio ou dióxido de carbono, tanto isolados como em misturas. Existe uma grande dependência entre o agente de gasificação e as características da mistura gasosa obtida, nomeadamente a sua composição e o seu poder calorífico.

O uso de ar no processo de gasificação, provoca uma grande redução no poder calorífico do gás obtido, devido ao efeito de diluição do azoto. Narvaéz *et al.*, 1996, estudaram a gasificação com ar a 800°C, usando uma RE de 0,35 e obtiveram uma composição contendo 10% H<sub>2</sub>, 14% CO (v/v), 15% CO<sub>2</sub> (v/v) e uma fracção maioritária de azoto. Embora sejam propostos valores de RE elevados com o objectivo de reduzir o conteúdo de alcatrões devido ao aumento do oxigénio disponível na zona de pirólise, estes têm a desvantagem de reduzir os teores de H<sub>2</sub> e CO e de aumentarem o CO<sub>2</sub>, acompanhado pela correspondente redução no poder calorífico.

Como o uso de ar provoca a obtenção de gás com uma composição relativamente pobre e o correspondente baixo valor calorífico, tem sido proposto o uso de vapor como agente de

gasificação, pois este conduz à produção de misturas gasosas praticamente isentas de azoto e com teores superiores a 50% de H<sub>2</sub>. Herguido *et al.*, 1992 estudaram o efeito da razão vapor/biomassa nos produtos de gasificação para a gama 0,5–2,5 (m/m). O aumento daquela razão provocou um aumento do H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, uma forte redução no CO, uma ligeira redução no CH<sub>4</sub> e uma variação mínima nas fracções C<sub>2</sub> (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>). Os teores de alcatrões mostraram uma grande redução, mas também se verificou uma redução no poder calorífico do gás, atribuída à redução do CO.

A elevada produção de H<sub>2</sub> provocada pelo vapor explica-se pela maior importância das reacções de gás de água (1.4) e (1.5), “water gas-shift” (1.7) e de “reforming” com vapor (1.8) a (1.11). Nestas condições o processo de gasificação é endotérmico, sendo necessário o fornecimento de energia externa ao sistema, o que se pode tornar relativamente complexo e dispendioso.

Muitos autores têm proposto o uso de misturas de vapor com oxigénio na gasificação de biomassa. O uso de oxigénio nestas misturas pode fornecer a energia necessária ao processo de gasificação, tornando o sistema autosustentável do ponto de vista energético. O trabalho de autores como Aznar *et al.*, 1997, referiram que o uso destas misturas no processo de gasificação de biomassa provocava uma redução de 85% na emissão total de alcatrões ao aumentar a razão (vapor + O<sub>2</sub>)/biomassa de 0,7 para 1,2 (m/m).

Gil *et al.*, 1997, estudando a gasificação de biomassa com vapor de água e oxigénio recomendaram uma razão H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> de 3,0 (mol/mol) tendo verificado que o aumento da razão (vapor + O<sub>2</sub>)/biomassa de 0,6 para 1,7 provocava uma redução no H<sub>2</sub> e no CO, um aumento no CO<sub>2</sub>, e uma ligeira redução no CH<sub>4</sub> e em hidrocarbonetos do tipo C<sub>2</sub>. Esta variação provocava ainda uma grande diminuição nas emissões de alcatrões. Estes autores recomendam uma temperatura óptima de gasificação na gama 800–860°C, com uma razão (vapor + O<sub>2</sub>)/biomassa entre 0,8 e 1,2. Os mesmo autores, fazendo comparações com o trabalho de Narvaéz *et al.*, 1996 e Herguido *et al.*, 1992, concluíram que para condições análogas o uso de vapor puro conduz a teores mais elevados de alcatrões, enquanto que o uso de ar produz teores mínimos, sendo obtidos valores intermédios com misturas de vapor-O<sub>2</sub> como agente de gasificação.

O uso de CO<sub>2</sub> como agente de gasificação tem sido também considerado como promissor, uma vez que esta é uma das espécies já presentes na mistura existente no gasificador. Estudos realizados por Minkova *et al.*, 2000, usando misturas de vapor–CO<sub>2</sub> indicaram que este é um agente importante na activação das reacções de “reforming” (1.12) a (1.14). Garcia *et al.*, 2000 estudaram a gasificação catalítica usando CO<sub>2</sub> e um catalizador de Ni/Al. Em comparação com o uso de vapor verificaram que o efeito combinado do CO<sub>2</sub> e do catalizador provocou uma redução dos alcatrões e dos hidrocarbonetos mais leves: CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> que foi acompanhada por um aumento dos rendimentos em H<sub>2</sub> e CO. Os autores verificaram que ocorria um efectivo consumo de CO<sub>2</sub>, pois com o uso de uma razão de CO<sub>2</sub>/biomassa de 1,16 (m/m) se verificava uma redução nos seus teores. Para evitar a deposição de carbono no catalisador seria necessário usar um maior excesso de CO<sub>2</sub>, sendo activada a reacção de Boudouard (1.3).

#### 1.4.6.2 Temperatura

As conclusões gerais quanto ao efeito de cada variável experimental são concordantes entre os trabalhos da maioria dos autores, embora possam surgir divergências devido à metodologia considerada e ao tipo de fenómeno individual que cada autor procurou caracterizar.

Verifica-se que para atingir uma conversão elevada da biomassa e um teor reduzido de alcatrões na mistura gasosa obtida é necessário utilizar uma temperatura relativamente elevada, superior a 800 C. O efeito da temperatura de gasificação na composição da mistura gasosa obtida é muito pronunciado. Variações típicas causadas pelo aumento da temperatura de 750°C a 850°C num reactor de leito fluidizado, correspondem a um aumento do teor de H<sub>2</sub> e CO, ligeira redução no teor de CO<sub>2</sub> e variação mínima nos teores de CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (Narvaéz *et al.*, 1996). Os mesmos autores indicam uma redução drástica (cerca de 74% menos) no teor de alcatrões presentes na mistura gasosa obtida. Kinoshita *et al.*, 1994 indicam conclusões semelhantes tendo verificado que o número total de compostos presentes nos alcatrões se reduz com o aumento da temperatura. Compostos contendo oxigénio como o fenol, cresol e benzofurano apenas existem em quantidades significativas a temperaturas inferiores a 800°C. O uso de temperaturas mais elevadas, superiores a 850°C, provocou a destruição de alcatrões com substituintes aromáticos como o benzeno, naftaleno ou fenantreno. Com estudos em condições de pirólise realizados por Yu *et al.*, 1997, verificou-se que a destruição de alcatrões provocada pelo aumento da temperatura era acompanhada pelo aumento das espécies gasosas. Aumentando a temperatura entre 700°C e 900°C verificou-se uma redução de 40% na conversão em alcatrões. Estes autores observaram ainda que neste caso a fracção de componentes contendo oxigénio se reduzia drasticamente, tal como as espécies contendo 1 e 2 anéis aromáticos, contudo as espécies contendo 3 e 4 anéis aromáticos apresentaram um aumento substancial, o qual foi de quase 40% para o naftaleno à temperatura de 900°C.

O uso de temperaturas elevadas, embora possa ser considerado benéfico para o processo de gasificação pode ter efeitos adversos, pois causa uma redução no poder calorífico do gás obtido, aumentando ainda o risco de sinterização da matéria mineral existente no interior do equipamento. Em contrapartida, a conversão do carbonizado proveniente do combustível é melhorada a temperaturas mais elevadas.

#### 1.4.6.3 Tempo de residência

Kinoshita *et al.*, 1994, verificaram que os tempos de residência não tinham um efeito muito apreciável no rendimento de alcatrões mas que influenciavam significativamente a sua composição. O teor de compostos contendo oxigénio tendia a diminuir para maiores tempos de residência. Simultaneamente, os rendimentos de compostos com 1 ou 2 anéis aromáticos (excepto benzeno e naftaleno) tinham tendência a diminuir, enquanto que os compostos com 3 ou 4 anéis aromáticos aumentavam de proporção nos alcatrões produzidos.

### 1.4.7 Instalações de gasificação de biomassa

Na Tabela 1.4 são apresentados, como exemplo, algumas instalações de gasificação que processam diversos tipos de resíduos de biomassa. Algumas delas tiveram vários problemas de operação e já não se encontram em actividade. Estes dados foram retirados de BTG, 2006 onde existe uma registo mais completo, incluindo países da zona Ásia-pacífico.

Tabela 1.4 – Exemplos de instalações de gasificação de biomassa já existentes.

Local	Instalação	Tecnologia	Combustível	Produto	Potência	Ano
Finlândia	Hämeenlinna	Leito fixo (contra-corrente)	Biom., Turfa	Calor	1,5 MW <sub>t</sub>	1985
Portugal	Vila V. Rodão	Lflu. circulante	Biomassa	Calor	17 MW <sub>t</sub>	1986
Suécia	Götaverken	Lflu. circulante	Biomassa	Co-geração	35 MW	1987
R. Unido	Londonderry	Lfix.(co-corrente)	Res. florestais	Co-geração	0,3 MW	1988
Finlândia	Tampere	Lflu. circulante press.	Biomassa	IGCC	15 MW	1991
R.Unido	Enniskillen	Lfix.(co-corrente)	Resíduos florestais	Electricidade	0,1 MW <sub>e</sub>	1992
EUA	Louisiana	Leito em suspensão	Biomassa	Calor	2,5 MW <sub>t</sub>	1994
Dinamarca	Harboøre	Leito fixo (contra-corrente)	Biomassa	Co-geração	4,2 MW	1994
Finlândia	Ilomantsi	Lfix.(co-corrente)	Biomassa	Calor	6,4 MW <sub>t</sub>	1996
EUA	Tahoka, Texas	Lflu. pressurizado	Res. agrícolas	Co-geração	0,3 MW	1996
Espanha	Mora d'Ebre	Leito fluidizado	Res. agrícolas	Co-geração	1,2 MW	1996
Áustria	Pischelsdorf	Lfix.(co-corrente)	Biomassa	Electricidade	15 kW <sub>e</sub>	1997
R. Unido	Armagh	Lfix.(co-corrente)	Biomassa	Co-geração	0,3 MW	1998
Alemanha	Jaenschwalde	Lfix.(co-corrente)	Resíduos	Calor	0,6 MW <sub>t</sub>	1998
EUA	Burlington	Leito fluidizado	Biomassa	Calor	40 MW <sub>t</sub>	1998
EUA	Camp Lejeune	Lfix.(co-corrente)	Biomassa	Electricidade	0,7 MW <sub>e</sub>	1999
Holanda	Gertruidenberg	Lflu. circulante	Biomassa	Co-geração	50 MW	2000
Alemanha	Eckensforde	Lfix.(co-corrente)	Biomassa	Electricidade	0,2 MW <sub>e</sub>	2000
Alemanha	Saale-Lochau	Lfix.(co-corrente)	Biomassa	Electricidade	0,5 MW <sub>e</sub>	2000

Notas: LFlu. leito fluidizado, LFix. Leito Fixo

### 1.4.8 Co-gasificação de carvão com resíduos

Aproveitando a experiência obtida com a gasificação de carvão e de biomassa, recentemente tem sido proposta a co-gasificação destas duas espécies. Deste modo seria possível aproveitar as características complementares de cada combustível e assim melhorar o rendimento do processo envolvido na sua gasificação conjunta em comparação com a utilização separada.

Na realidade como já foi afirmado anteriormente as características dos processos e dos produtos de gasificação são diferentes para o carvão e para a biomassa, mas a utilização destas misturas pode originar as seguintes vantagens:

- aproveitamento das características diferentes de cada combustível.
- possibilidade de gasificar em misturas alguns combustíveis que normalmente não são usados isoladamente devido às suas características adversas: composição, teor em cinzas, quantidade disponível.
- ajuste das proporções dos componentes na mistura a gasificar para otimizar as características dos produtos obtidos.
- maior flexibilidade intrínseca ao processo de gasificação permitindo a substituição parcial de um dos componentes da mistura sem serem necessários grandes ajustes ao equipamento ou às condições do processo.
- possibilidade de substituição sazonal do tipo de biomassa usada sempre que exista uma maior disponibilidade de outra variedade.

Estes benefícios podem ainda ser alargados se considerarmos a possibilidade de inclusão na mistura de quaisquer tipo de resíduos combustíveis, pois poderão contribuir para o processo de gasificação reduzindo a dependência relativamente a combustíveis tradicionais. Mesmo em situações em que o benefício económico seja reduzido existirá sempre o benefício ambiental devido ao aproveitamento energético dos resíduos e à redução das quantidades depositadas em aterros. Para além da biomassa, outros resíduos poderão ser gasificados tais como: resíduos sólidos urbanos, resíduos plásticos, as lamas provenientes das estações de tratamento de águas residuais, óleos alimentares usados, etc.

Alguns dos trabalhos de co-gasificação têm sido dirigidos para o aproveitamento de carvões pobres ou cujas características impedem a sua utilização de um modo económico ou ambientalmente aceitável, segundo as tecnologias tradicionais. As conclusões destes estudos têm sido positivas indicando a viabilidade técnica destes processos.

#### 1.4.8.1 Co-gasificação de carvão com biomassa

O trabalho de Pan Y.G *et al.*, 2000, envolveu o estudo da gasificação de misturas de biomassa residual com dois tipos de carvões pobres de Espanha. Ensaios efectuados usando misturas de ar e vapor na co-gasificação a 840–910°C indicaram que a presença de 20 a 40% de

biomassa aumentava a eficiência da gasificação do carvão. Consoante o carvão e a fracção de biomassa era possível obter uma produção de gás de 1,7 a 2,3 vezes superior assim como um poder calorífico cerca de 20% superior ao obtido com a gasificação de carvão isoladamente.

Estes resultados foram considerados muito promissores pois indicaram um dos rumos a seguir na pesquisa de fontes alternativas de energia através do aproveitamento de reservas já conhecidas usando uma tecnologia inovadora.

Resultados promissores foram também obtidos por Wiebren de Jong *et al.*, 1999 ao estudarem a co-gasificação de diferentes tipos de biomassa (palha e “*miscanthus*”) com carvão usando misturas ar/vapor num gasificador pressurizado. Usando temperaturas na gama 765–905°C foram obtidas misturas gasosas de baixo poder calorífico que eram em seguida sujeitas a combustão num sistema pressurizado acoplado. Foi estudada uma gama alargada de razões de equivalência, entre 0,4 e 0,97 e de razões vapor/combustível entre 0,09 e 2,06 kg/kg<sub>ssc</sub>. Usando razões de equivalência de cerca de 0,4 foi possível obter gases que podiam ser queimados adequadamente no sistema acoplado, sendo obtidas conversões de carbono superiores a 80%. Os autores verificaram ainda na co-gasificação uma redução da conversão de azoto do combustível para NH<sub>3</sub>. Nas condições de operação não foi observada qualquer sinterização no leito.

Pratola F. *et al.*, 2002 estudaram a co-gasificação de biomassa e carvão num sistema de Ciclo Combinado Integrado com Gasificador. O gasificador a funcionar segundo a tecnologia de leito fixo em contra corrente usava ar e vapor como agente de gasificação, tendo sido estudado o uso de ar enriquecido em oxigénio para reduzir a necessidade de remoção de azoto a jusante do sistema. Este sistema incluía uma unidade de co-geração de energia para uma capacidade nominal de 700 kg/h de combustível e uma eficiência de gasificação superior a 90%. O produto intermédio era um gás de síntese com baixo PCS (4,5 MJ·Nm<sup>-3</sup>) e um caudal de 1300 Nm<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>, tendo na sua composição 17 % H<sub>2</sub>, 25% CO e 1,5% CH<sub>4</sub>. Neste sistema o gás era submetido a uma limpeza por precipitação electrostática e “wet scrubber” ficando com um teor em alcatrões inferior a 10 mg/Nm<sup>3</sup>. Após uma dessulfurização para a remoção de compostos com enxofre, o gás era submetido a uma conversão por reacção com vapor sobreaquecido, dando-se a reacção de “water-gas shift” (1.7) com conversão quase total do CO em CO<sub>2</sub> e enriquecimento em H<sub>2</sub>. Este processo era efectuado em duas etapas a diferentes temperaturas, sendo o teor de CO reduzido a 1–2%. Finalmente esta gás era purificado, sendo removido o CO<sub>2</sub> por processos químicos (por absorção em aminas) e físicos (usando remoção com metanol<sup>1</sup>). A água era removida por condensação sendo obtido um gás com cerca de 80% de H<sub>2</sub> que era alimentado a um motor de combustão interna. A eficiência global do processo era de cerca de 40–45%.

Reinoso *et al.*, 1995 efectuaram estudos de co-gasificação de carvão com biomassa em duas instalações de leito fluidizado, uma com 1,7 e outra com 2 MW de potência. Nestes estudos usaram uma lignite e uma antracite provenientes de Espanha. Embora quer a biomassa quer os carvões

<sup>1</sup> O processo “Rectisol” de absorção com metanol baseia-se no facto de o CO<sub>2</sub> e outras impurezas como o H<sub>2</sub>S serem muito solúveis em metanol frio enquanto outros gases como H<sub>2</sub>, CO ou CH<sub>4</sub> são relativamente insolúveis. A selectividade do processo aumenta a temperaturas negativas, sendo usados valores da ordem de –40°C (Probstein *et al.*, 1982).

pobres utilizados fossem difíceis de gasificar separadamente, a co-gasificação verificou-se vantajosa pois era possível contrabalançar mutuamente as características dos combustíveis. A biomassa, apresentando um elevado teor em matéria volátil e baixos teores de cinzas e enxofre, facilitava a gasificação dos carvões que possuíam teores elevados em enxofre e cinzas assim como um baixo teor em matéria volátil.

Maurer *et al.*, 2002 referem um projecto piloto de gasificação de carvão e biomassa em operação em Itália desde 1998. O reactor tem 1,3 m de diâmetro e usa a tecnologia de leito fixo, com misturas de ar e vapor para gasificar uma gama larga de combustíveis desde biomassa sob a forma de estilha até “pellets” de carvão/biomassa. Devido à maior reactividade da mistura biomassa/carvão e ao teor mais elevado de humidade, o corpo do gasificador foi modificado para aumentar a retenção de energia na zona superior do leito. Para permitir o uso de combustíveis com maior teor em cinzas foi introduzido um sistema de controle da altura do leito, especialmente necessário em gasificadores de leito fixo, permitindo a sua remoção parcial do material do leito de modo a manter a estabilidade da operação para qualquer tipo de combustível utilizado. O sistema de alimentação foi adaptado para uma gama alargada de combustíveis, com diversas formas de apresentação usando biomassa ou misturas de carvão e biomassa. Este sistema operou de modo satisfatório em Génova (Itália) tendo uma potência eléctrica de 0,7-1,0 MWe e uma produção de gás de 14-16 MM/BTU/hr usando combustível equivalente a 0,7-1,0 ton/h de carvão.

A co-gasificação de carvão com palha foi estudada em instalações de gasificação na Alemanha, Finlândia e em escala laboratorial na Dinamarca, nos laboratórios da “Risø National Laboratory (Davison R, 1997). Os resultados obtidos na instalação piloto de Freiburg na Alemanha revelaram que para assegurar uma alimentação estável e contínua a palha teria de ser reduzida ao tamanho de partículas do carvão pulverizado, o que dificultava a fluidização. A palha, por ser menos densa, obrigava a alimentação de maiores caudais volumétricos exigindo o uso de maiores diâmetros no alimentador. Depois de utilização de um novo sistema de alimentação foi possível operar adequadamente, alimentando 150 kg/h de palha com diâmetro de partículas entre 1 e 3 mm, obtendo-se uma boa conversão de carbono (Davison, 1997).

Estudos de gasificação realizados utilizando “pellets” de palha no “VTT–Technical Research Centre of Finland” revelaram que os custos associados à produção destes “pellets” tornavam o processo economicamente inviável (Davison, 1997). Por outro lado a composição da palha comum utilizada provocava sérios problemas decorrentes da sinterização do leito do gasificador. Embora fosse possível seleccionar palhas de características mais vantajosas, os custos associados e o risco de uma possível sinterização inviabilizavam uma instalação comercial. A co-gasificação de carvão com palha em teores de 54% permitia ultrapassar os problemas de sinterização e reduzir ainda a produção de alcatrões relativamente à gasificação isolada de palha.

Os bons resultados obtidos incentivaram a realização de testes numa instalação piloto de maior diâmetro pertencente à “Enviropower”, depois “Carbona Inc” na Finlândia, com tecnologia baseada no “U-Gas Technology” dos EUA. A palha usada nesta instalação tinha dimensões adequadas para o sistema de alimentação usado. Para um proporção mássica de palha/carvão de

30/70 era possível uma alimentação de 0,9 kg/h sem problemas. Era aconselhável utilizar temperaturas inferiores a 850°C, para evitar os problemas de sinterização do leito, sendo possível garantir uma elevada eficiência, sobretudo devido aos elevados teores em oxigénio da palha e ao seu baixo teor em cinzas, sendo obtidas elevadas conversões de carbono (Davison, 1997).

Kiel *et al.*, 1995 também realizaram estudos de co-gasificação de carvão com palha na forma de “pellets” num gasificador de leito fixo com 0,3 MW<sub>t</sub>, o qual apresentava um bom desempenho e produção estável de gás de síntese, não existindo problemas na alimentação quando o teor de “pellets” de palha variava entre 0 e 20% (% m/m). Para o teor mais elevado de palha verificava-se a formação de escória sem contudo afectar a operação do gasificador.

Segundo os estudos comparativos apresentados por Davison R., 1997, ressalta que não seria possível resolver todos os problemas associados à co-gasificação de misturas contendo teores mássicos superiores a 50% de palha, quer em leitos fixos quer em leitos fluidizados, sendo necessário estudar aprofundadamente este sistema antes de propôr qualquer instalação comercial.

Alguns autores têm estudado a aplicação da co-gasificação no tratamento das lamas produzidas em estações de tratamento de águas residuais (ETAR), devido aos problemas ambientais que a sua deposição em aterros pode causar e também porque o teor em matéria orgânica que apresentam alicia o aproveitamento do seu teor energético. Geralmente estas lamas apresentam teores mais elevados em azoto, enxofre e cloro, do que o carvão ou os resíduos de biomassa, pelo que a sua mistura com estes componentes poderá ser benéfica, permitindo reduzir a libertação de compostos poluentes. A co-gasificação de lamas apresenta vantagens face à combustão, uma vez que a atmosfera reductora em que ocorre a gasificação, reduz substancialmente a libertação de óxidos de azoto e de enxofre, favorecendo a formação dos seguintes compostos: H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> e HCl, para além da retenção de azoto, enxofre e cloro nos resíduos sólidos formados durante a co-gasificação. A co-gasificação de carvão com lamas tem sido estudada por vários autores, os quais procuram optimizar as condições experimentais que permitam controlar e reduzir a libertação de compostos de azoto, enxofre, cloro e de metais pesados. Paterson *et al.*, 2002 verificaram que a utilização de lamas na gasificação de carvão era vantajosa, pois permitia aumentar a conversão do processo e o poder calorífico do gás produzido. Khan *et al.*, 1989 verificaram que o aumento da temperatura de gasificação favorecia a libertação de H<sub>2</sub>S, enquanto que um acréscimo no caudal de ar diminuía a sua formação e favorecia a libertação de SO<sub>2</sub>. Por outro lado, o aumento da temperatura e do caudal de ar diminuía a libertação de NH<sub>3</sub> na fase gasosa, uma vez que a sua decomposição é uma reacção endotérmica. Contudo, este tema está ainda em fase de estudo e desenvolvimento, sendo necessário compreender e controlar os complexos fenómenos que ocorrem durante a co-gasificação das lamas, antes que possam surgir instalações industriais.

## 1.4.8.2 Co-gasificação de carvão com resíduos plásticos

Estudos mais recentes de co-gasificação de carvão envolveram o uso de misturas com resíduos plásticos. Yasuda H. *et al.*, 2004, estudaram a hidrogasificação de carvão, polietileno e uma mistura de ambos a 800°C usando uma atmosfera de H<sub>2</sub> a 7,1 MPa. Nestas condições o produto era essencialmente metano, mas os autores encontraram um processo sinérgico em que a conversão da co-gasificação era nitidamente superior relativamente à gasificação dos combustíveis isolados. Estudos da variação de temperatura indicaram que o processo de hidrogasificação do carvão era endotérmico, pelo que apresentava algum atraso inicial na conversão a metano, por comparação com o polietileno em que o processo era exotérmico. No caso da mistura existia uma óbvia vantagem em termos energéticos entre estes dois componentes que aumentava o rendimento dos produtos obtidos.

Ensaio de co-gasificação de carvão com resíduos plásticos foram realizados numa instalação usando o processo Winkler a alta temperatura, “High Temperature Winkler Process” (Davison, 1997). A presença do carvão permitia atenuar os problemas associados às diferentes características dos resíduos plásticos, que neste caso sendo provenientes de resíduos sólidos urbanos também continham papel, restos orgânicos e metais em proporção variável. Embora a utilização de resíduos plásticos permitisse obter cerca de 850 kg de gás de síntese por tonelada de resíduos, o gás apresentava maiores teores de benzeno e naftaleno do que os obtidos durante a gasificação de carvão. O principal problema provocado pela utilização de plásticos era devido ao manuseamento e armazenagem dos “pellets” que se desagregavam facilmente, alterando o escoamento nos silos de armazenagem e dificultando a sua alimentação ao reactor.

## 1.4.8.3 Instalações de co-gasificação de carvão

Tabela 1.5 – Exemplos de instalações de co-gasificação de carvão já existentes e planeadas (Minchener, 2005).

LOCAL	INSTALAÇÃO	TECNOLOGIA	COMBUSTÍVEL	PRODUTO	ANO
Japão	Ube	ChevronTexaco	Carvão e PetCoque	Amoníaco	1984
Espanha	Unidade GCC – Puertollano	PRENFLO	Carvão e Lamas	Electricidade	1997
Reino Unido	Fife Power	BGL	Carvão e Lamas	Electricidade	2005
Reino Unido	Fife electric	BGL	Carvão e Lamas	Electricidade	2005
China	Jinling	ChevronTexaco	Carvão e PetCoque	Amoníaco/Ureia	2005

## 1.5 Aplicações industriais do gás de gasificação

### 1.5.1 Utilização do gás para produção de energia

O gás obtido no processo de gasificação pode ser posteriormente queimado, resultando na libertação sob a forma de calor da energia química contida no gás, através das seguintes reacções químicas de combustão (exotérmicas), envolvendo os seus principais componentes:



Num sistema de gasificação pode-se produzir fundamentalmente dois tipos de gás em termos de conteúdo energético, gás de baixo poder calorífico e gás de médio poder calorífico. Uma vez que o processo de gasificação é endotérmico, é necessário fornecer calor ao processo e como se disse, uma das soluções mais utilizadas, é a oxidação parcial com ar ou oxigénio do combustível a gasificar. Como o uso de oxigénio puro na gasificação encarece bastante o processo, normalmente utiliza-se ar em gasificadores até 50 MW (Probstein *et al.*, 1982). Devido ao azoto constituinte do ar, o gás produzido fica diluído, resultando num gás de baixo poder calorífico, “gás pobre”, com valores típicos de poder calorífico entre 4 e 6 MJ·Nm<sup>-3</sup>, que pode ser comparado com o gás natural que apresenta valores de 36 MJ·Nm<sup>-3</sup>. A gasificação com oxigénio produz um gás com um poder calorífico na gama de 10–15 MJ·Nm<sup>-3</sup>, enquanto que com vapor também se obtém um gás de médio poder calorífico com valores típicos de 13–20 MJ·Nm<sup>-3</sup>.

Os principais usos do gás de baixo poder calorífico envolverão instalações em que exista uma aplicação local para o calor sensível contido nos gases de combustão (aquecimento, secagem, etc.) uma vez que não se torna economicamente viável o seu transporte ou armazenamento. Para garantir a maior eficiência global de conversão energética do processo este tipo de gás poderá ser usado em turbinas para produção de electricidade ou para alimentar motores de duplo combustível ("dual-fuel") (Probstein *et al.*, 1982).

A produção de gás de médio poder calorífico pode ser realizada com o recurso a sistemas que utilizam quer oxigénio puro, quer um agente de gasificação dador em hidrogénio, como é o caso do vapor de água. Assim, no primeiro caso o calor necessário ao processo é conseguido por combustão parcial dos resíduos com oxigénio, em vez de ar. Esta situação tem a desvantagem de aumentar o custo de produção. A gasificação com oxigénio puro ou com misturas oxigénio/vapor pode ser efectuada directamente numa única instalação, sendo utilizados directamente os gases produzidos após tratamento adequado para remoção de partículas e alcatrões. Caso seja efectuada a gasificação com vapor e ar realizam-se as reacções endotérmicas (carvão – vapor) e exotérmica (combustão com ar) em reactores distintos. O calor necessário ao processo é neste caso produzido numa câmara de combustão exterior ao reactor de gasificação, podendo ser fornecido através de um

material inerte (areia) circulando entre o gasificador e a câmara de combustão (processo Battelle) ou através da utilização de um permutador de calor no interior do leito do gasificador. O gás de médio poder calorífico pode ser transportado economicamente a longas distâncias e usado para a geração de calor e/ou energia eléctrica.

De um modo geral os gases obtidos no processo de gasificação permitem diversas aplicações industriais como se exemplifica na Figura 1.15.

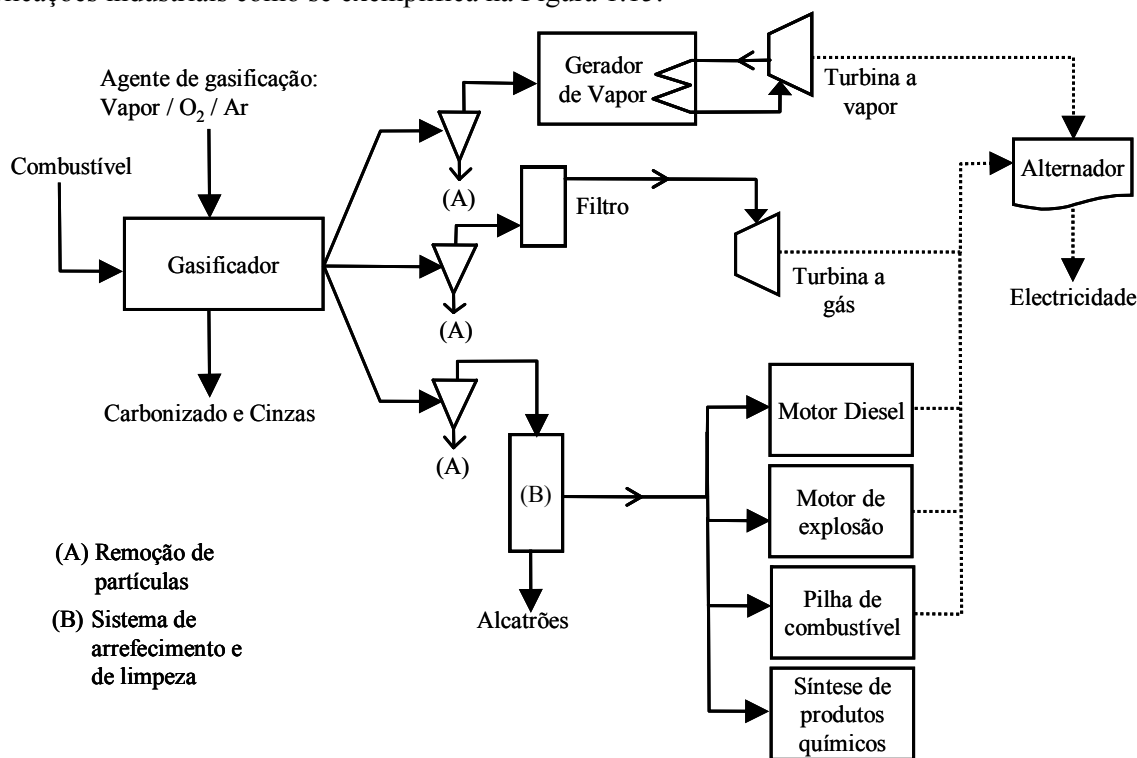


Figura 1.15 – Aplicações de gás de gasificação

Estes gases podem ser queimados em equipamentos de combustão, quer para produção de calor para processos de aquecimento ou secagem, quer para produção de electricidade utilizando uma turbina de vapor. Os gases podem também ser utilizados em turbinas de gás para a produção de energia eléctrica e em motores de combustão interna, diesel ou explosão, para a produção de energia eléctrica ou mecânica. Os gases podem também ser utilizado em pilhas de combustível e como matéria prima para obtenção de produtos químicos (metanol, álcool combustível, etc.).

Com excepção da combustão directa, a maior parte das utilizações do gás exige um controlo apertado das suas características, nomeadamente baixos teores em partículas e alcatrões. A utilização em turbina de gás para a produção de energia eléctrica exige ainda que o gás apresente também baixos teores em Na, K e S e a utilização em pilhas de combustível exige também baixos teores de CO<sub>2</sub>.

Considerando o impacto ambiental dum sistema completo de produção de energia a partir de combustíveis sólido pode destacar-se os sistema de Ciclo Combinado Integrado com Gasificador, designadas habitualmente por IGCC (“Integrated Gasification Combyned Cycle”). As instalações de IGCC são consideradas a opção mais adequada em termos ambientais para a

produção de energia a partir de carvão, uma vez que as emissões de poluentes destas instalações são bastante inferiores às verificadas nas instalações de combustão, encontrando-se abaixo dos limites impostos pela legislação de muitos países (IEA, 2003). Estas instalações podem também possibilitar a captura efectiva de  $\text{CO}_2$  e a sua sequestração. A eficiência energética das instalações de IGCC oscila normalmente entre 40 e 45%, esperando-se que venha a aumentar até 55 a 60%. Contudo, a principal desvantagem é devida ao elevado investimento e ao risco associado. Embora existam nos EUA algumas instalações em operação, a demonstração comercial destas instalações ainda não foi completada (Minchener 2005). Um esquema genérico de uma instalação deste tipo apresenta-se na Figura 1.16, retirada de Minchener, 2005.

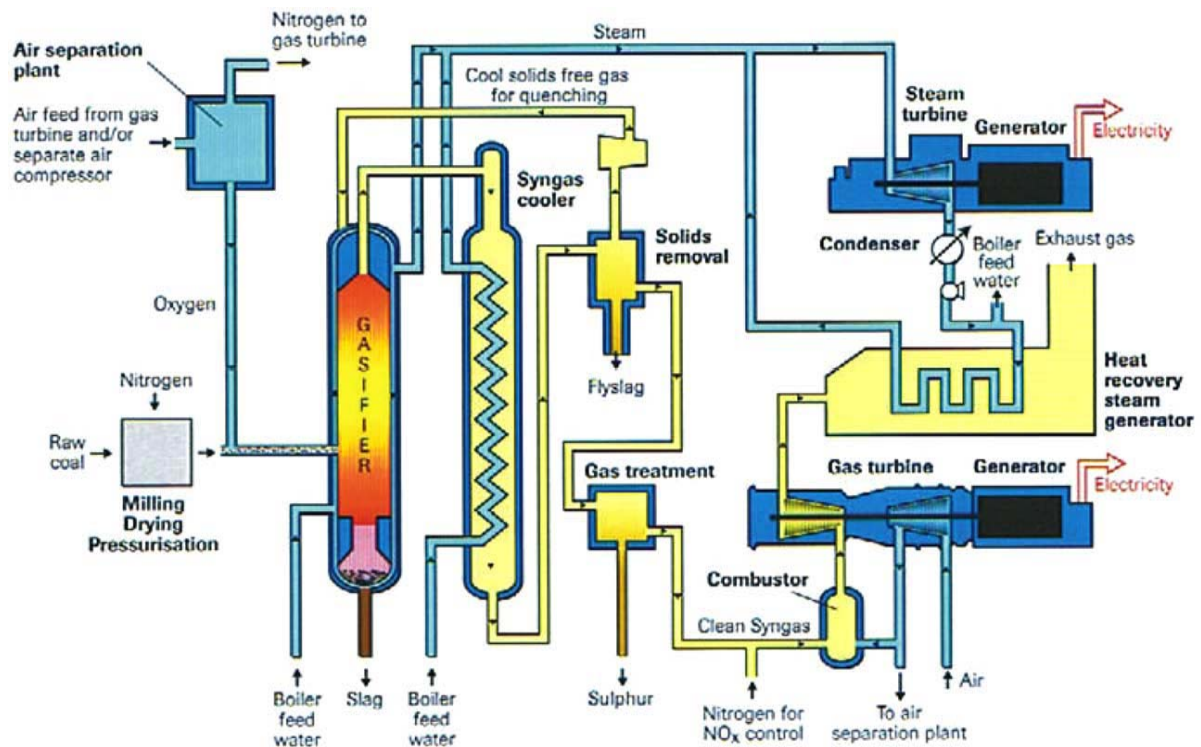


Figura 1.16 – Representação esquemática de instalação de IGCC (Minchener, 2005).

O equipamento principal de uma instalação de IGCC inclui um gasificador ligado a um ciclo combinado integrando uma turbina a gás e uma turbina a vapor. O gás que sai do gasificador é purificado e depois queimado, sendo enviado a uma turbina a gás ligada ao gerador de energia eléctrica. Depois da turbina a gás existe uma caldeira de recuperação, que produz vapor sobreaquecido para a turbina a vapor, que também está ligada a um gerador eléctrico.

Outro sistema de produção de energia eléctrica que pode utilizar gases de gasificação desde que este apresente os requisitos adequados são as pilhas de combustível que se consideram como a opção menos poluente de produção de energia. As temperaturas utilizadas nas pilhas de combustível são suficientemente baixas para impedir a formação de óxidos de azoto e os compostos de enxofre e as partículas deverão removidos nos sistemas de gasificação.

Existem vários tipos de pilhas de combustível, consoante o electrólito usado, as mais adequadas para processar os gases de gasificação são as de carbonatos fundidos (MCFC – “Molten Carbonate Fuel Cells”) e as de óxidos sólidos (SOFC – “Solid Oxide Fuel Cells”), podendo vir a ser utilizadas em sistemas integrados de gasificação e de pilha de combustível (IGFC – “Integrated Gasifier Fuel Cell”). Estes sistemas podem apresentar uma eficiência de conversão energética até cerca de 60%.

### 1.5.2 Produção de produtos químicos

O gás produzido por gasificação pode também ser utilizado na síntese de vários compostos químicos: amónia, metanol, combustíveis líquidos, misturas de hidrocarbonetos, compostos oxigenados, etc. Antes de poder ser utilizado em síntese química, o gás necessita de ser purificado de modo a remover constituintes prejudiciais. As partículas de carbonizado, a matéria mineral, os alcatrões e outros hidrocarbonetos podem ser removidos por meios mecânicos (filtração, separação por ciclones, etc.) ou por lavagem com água. A amónia e o fenol podem também ser removidos por lavagem com água. O dióxido de carbono e os compostos de enxofre (principalmente sulfureto de hidrogénio e sulfureto de carbonilo) podem ser eliminados por absorção física ou química.

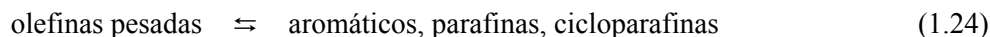
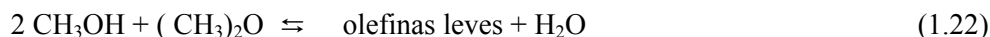
A razão  $H_2/CO$  óptima é função do processo de síntese em que o gás vai ser utilizado. Para aumentar o valor desta razão, parte do gás pode ser enviado a um reactor catalítico para promover a reacção de “water-gas shift”, reacção (1.7), sendo o excesso de  $CO_2$  posteriormente removido. O gás obtido pode então ser utilizado em unidades de síntese de metanol e de síntese de Fischer-Tropsch (Probstein *et al.*, 1982).

O metanol pode ser sintetizado a partir de hidrogénio e de monóxido ou dióxido de carbono segundo as reacções químicas (1.19) e (1.20), as quais podem ser catalisadas por óxidos de zinco e crómio ou óxidos de cobre e zinco. Devido à baixa reactividade do primeiro catalisador, o processo exige temperaturas de 350 a 400 °C e pressões de 25 a 35 MPa, por este motivo surgiu um catalisador mais reactivo de Cu-Zn, que permite utilizar temperaturas e pressões mais baixas: 250 a 300 °C e 5 a 25 MPa. Este tipo de catalisador apresenta a desvantagem de perder actividade com o aumento da temperatura, o que obriga a um rigoroso controle da mesma. Actualmente existem vários tipos de catalisadores à base de Cu-Zn, desenvolvidos por ICI, Lurgi, BASF, Shell e Mitsubishi (Cooper *et al.*, 1984), que diferem entre si pelos diferentes teores em outros metais, tais como: crómio, alumínio, manganês, vanádio e prata.

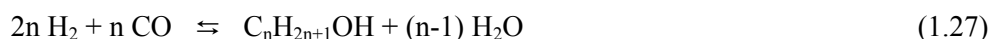


O metanol obtido é purificado por destilação antes de ser posteriormente convertido em gasolina pelo processo Mobil MTG, em presença de zeólitos. Os hidrocarbonetos obtidos por este processo apresentam curvas de destilação semelhantes às da gasolina e a sua composição depende

das condições operatórias e dos catalisadores utilizados (Cooper *et al.*, 1984), segundo estes poderão ocorrer as reacções químicas apresentadas nas equações (1.21) a (1.24).



Ao contrário dos hidrocarbonetos produzidos pelo processo Mobil MTG que apresentam um teor elevado de compostos aromáticos, os produtos provenientes da síntese de Fischer-Tropsch são maioritariamente olefinicos e parafinicos e incluem uma vasta gama de hidrocarbonetos e de produtos oxigenados (álcoois), os quais podem ser produzidos pelas seguintes reacções químicas (1.25) a (1.27), consoante as condições e os catalisadores utilizados (Cooper *et al.*, 1984).



Na avaliação da qualidade do gás obtido nos processos de gasificação a razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  será importante para determinar futuras utilizações do gás produzido, por exemplo razões entre 0,28 e 0,75 são muito baixas para que o gás possa ser usado na produção de amónia ou de metanol. Na realidade segundo as reacções (1.19) e (1.25) a (1.27), para que os gás de gasificação possa ser usado em síntese de metanol os de Fischer-Tropsch é necessário que a razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  seja próxima ou superior a 2.

### 1.5.3 A problemática dos alcatrões

Quando o combustível é aquecido, tal como já foi referido no capítulo 1.3.1, as suas ligações moleculares são quebradas e libertam-se inúmeras moléculas de hidrocarbonetos para além de outras espécies como  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , álcoois e cetonas que são arrastadas pela corrente gasosa. Das moléculas de hidrocarbonetos as que apresentam menor massa molecular são hidrocarbonetos gasosos (à temperatura ambiente), enquanto que as têm maior massa molecular são designadas por alcatrões, que são gasosos à temperatura de trabalho mas podem ser líquidos ou sólidos à temperatura ambiente.

Para vários autores, como Milne *et al.*, 1998 e Devi *et al.*, 2003, a designação de alcatrões abrange uma mistura complexa de hidrocarbonetos condensáveis que inclui compostos com um número de anéis aromáticos que pode variar entre 1 e 5, hidrocarbonetos contendo oxigénio e uma mistura complexa de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH's).

Outros investigadores adoptaram a definição proposta pelo grupo de peritos que integraram o grupo de trabalho<sup>1</sup> que procura definir métodos para recolha e análise dos compostos designados como alcatrões. Este grupo tem como objectivo a publicação de uma norma pelo CEN (“Comité Européen de Normalisation”), disponível apenas em versão provisória, Neeft *et al.*, 2002a e 2002b. Nesta versão “alcatrões” é uma definição genérica e não específica que abrange todos os compostos orgânicos presentes nos gases produzidos por gasificação, excluindo os hidrocarbonetos gasosos, cujo número de átomos de carbono está compreendido entre 1 e 6. A composição típica dos alcatrões inclui uma diversidade de compostos tais como: benzeno, tolueno and fenol, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) como: naftaleno e antraceno, piridinas e tiofenos.

Consoante as condições no sistema de gasificação os alcatrões inicialmente formados podem alterar a sua composição. Neste caso, denominam-se alcatrões primários como sendo fragmentos dos materiais iniciais, os quais podem ainda reagir, por quebra e rearranjo de ligações e originar os denominados alcatrões secundários, os quais podem voltar a reagir a temperatura mais elevada (900-1000°C) e dar origem aos alcatrões terciários Milne *et al.*, 1998, Evans *et al.*, 1997a e 1997b. Na Figura 1.17, apresenta-se um esquema deste processo, usando a biomassa como exemplo. Esta figura foi adaptada e traduzida de BTG, 2006<sup>2</sup>.

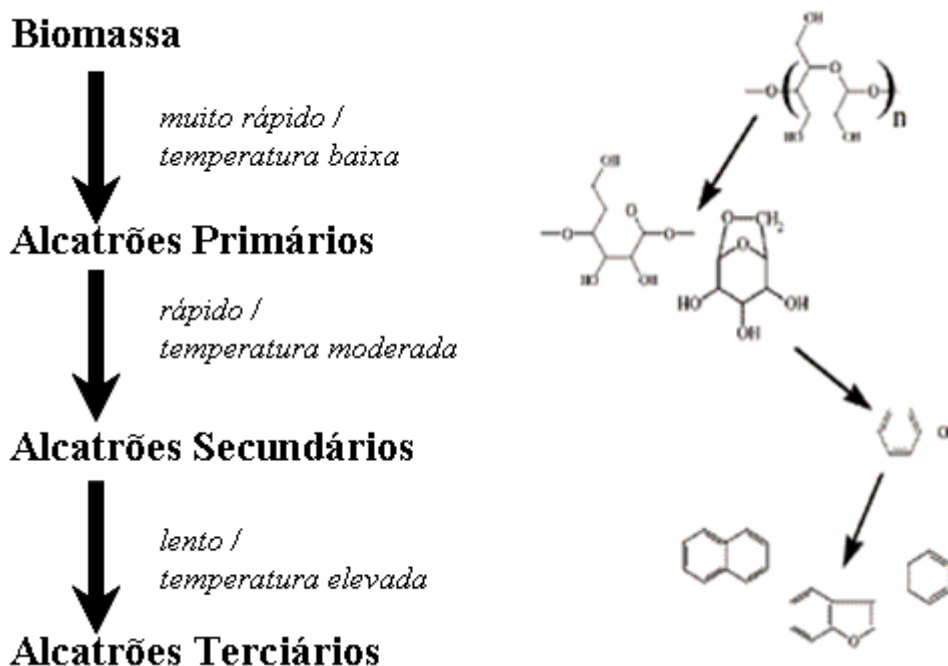


Figura 1.17 – Formação e condições de conversão de alcatrões a partir de biomassa.

<sup>1</sup> Este grupo de trabalho teve origem num projecto financiado pela União Europeia, intitulado "Development of a standard method (Protocol) for the measurement of organic contaminants (tars) in biomass producer gasses" (contract ERK6-1999-20002), cujos parceiros eram: ECN (co-ordinador), BTG, Danish Technical Institute (DTI) – Dinamarca, Kungl Tekniska Hogskolan (KTI) – Suécia, Verenum – Suíça, VTT – Finlândia e CRE Group Ltd (actualmente EMC Environmental Engineering Ltd) – Reino Unido.

<sup>2</sup> Acessível em: <http://www.btgworld.com/technologies/tar-removal.html>

Vários autores referem-se às propriedades refractárias de alguns alcatrões, especialmente os alcatrões terciários, contendo maiores teores de PAH, indicando que são globalmente mais resistentes e difíceis de destruir, mesmo usando catalisadores (Milne *et al.*, 1998, Corella *et al.*, 1999a).

Os principais problemas causados pelos alcatrões são devidos à sua condensação, combustão, polimerização e interacção com outros contaminantes. A condensação dos alcatrões de maior massa molecular ocorre nas superfícies mais frias e pode causar obstruções em válvulas e tubagens, o que compromete o transporte do gás de gasificação. Por outro lado à medida que a temperatura do gás vai diminuindo podem-se formar aerossóis constituídos por gotículas minúsculas, que podem ter dimensões inferiores a 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro. A polimerização dos alcatrões origina fuligem e moléculas de maiores dimensões, mais difíceis de destruir. Este fenómeno tanto pode acontecer a temperaturas elevadas como à temperatura ambiente, neste caso a velocidade do processo é lenta, sendo este designado como envelhecimento. Os alcatrões também podem interagir com outros contaminantes, sendo adsorvidos por partículas sólidas, o que por um lado, poderá facilitar a remoção dos alcatrões nos equipamentos usados para limpeza dos gases, mas por outro lado poderá provocar maiores entupimentos em válvulas e tubagens. A combustão do gás com teores elevados de alcatrões pode originar a emissão de PAH e fuligem, o que será desvantajoso em termos ambientais e pode provocar corrosão de equipamentos e tubagens.

Os teores de alcatrões permitidos no gás produzido por gasificação estão dependentes da utilização do gás. Na Tabela 1.6 estão indicados os valores permitidos por cada utilização final de gás, segundo referido por Hasler *et al.*, 1999, Appleby *et al.*, 1989 e Stevens, 2001.

Tabela 1.6 – Requisitos necessários para o gás produzido por gasificação.

	Motor de Combustão Interna	Turbina a Gás	Pilha de Combustível
Teor de partículas	< 50 $\text{mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$	< 30 $\text{mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$	< 10 <sup>4</sup> $\text{mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$
Tamanho de partículas	< 10 mm	< 5 mm	< 10 $\mu\text{m}$
Teor de alcatrões	< 100 $\text{mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$	< 5 $\text{mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$	–
Teor de metais alcalinos	< 0,24 $\text{mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$	< 0,24 $\text{mg}\cdot\text{Nm}^{-3}$	< 10 ppm
Enxofre (H <sub>2</sub> S)	–	–	< 1 ppm
Halogéneos (HCl)	–	–	< 1 ppm
Amónia (NH <sub>3</sub> )	–	–	< 5000 ppm

## 1.6 Gasificação catalítica

### 1.6.1 Introdução

A utilização de catalisadores nos processos de gasificação destina-se essencialmente a melhorar a qualidade dos gases produzidos. A maior parte da informação disponível refere-se à utilização de catalisadores para promover as reacções de decomposição de alcatrões e de outros

hidrocarbonetos que resultam da gasificação incompleta dos produtos gerados por pirólise, para sistemas constituídos por biomassa e carvão. Os catalisadores podem catalisar as reacções de “cracking”, metanação e de “reforming” com vapor.

Mais recentemente tem também surgido informação relativa à utilização de catalisadores para remoção de outros compostos prejudiciais, tais como amónia e compostos de enxofre, cloro e outros halogenetos, e que podem comprometer a utilização do gás de gasificação em turbinas, motores ou pilhas de combustível. A formação destes compostos poderá ser sobretudo preocupante quando se gasificam resíduos que já contenham à partida teores elevados de azoto, enxofre, halogéneos ou outros elementos que possam potenciar a formação de compostos nocivos. Mas a maior parte dos estudos realizados em gasificação catalítica tinham como preocupação a redução dos teores de alcatrões, porque a presença destes compostos pode causar vários problemas tal como já foi referido em 1.5.3.

Os critérios para a escolha de um catalisador devem incluir não só a sua acção na conversão de alcatrões e de outros hidrocarbonetos, mas também a sua resistência à desactivação, a facilidade da sua regeneração, a resistência à erosão e o preço, para além de tudo isto e dependendo da utilização do gás, é conveniente que o catalisador promova a reacção de “reforming” do metano e que assegure uma adequada razão de  $H_2/CO$ .

Corella *et al.*, 2004 refere que o preço do catalisador deve ser um factor determinante na sua escolha e que o transporte a longas distâncias de um catalisador, mesmo que este tenha um baixo custo poderá inviabilizar completamente a sua utilização, sugerindo que as instalações de gasificação de devem situar preferencialmente junto de jazidas de espécies minerais que tenham demonstrado boa actividade catalítica.

Um outro aspecto importante na formação de alcatrões está relacionado com forma como a alimentação deve ser introduzida no reactor. Nos reactores de fluxo ascendente o combustível ao descer através do gasificador é pirolisado, havendo uma quantidade apreciável de alcatrões que se escapam sem terem sofrido decomposição. Neste caso, os teores de alcatrões podem atingir valores de cerca de 10%, tal como refere Bridgwater, 1994. Nos reactores de fluxo descendente o gás produzido tem geralmente menores teores de alcatrões, uma vez que os produtos inicialmente formados passam por uma zona mais quente do gasificador, os teores de alcatrões podem neste caso atingir valores de cerca de 1%. Segundo Bridgwater, 1994, os gasificadores de leito fluidizado apresentam concentrações intermédias de alcatrões.

Os catalisadores podem ser utilizados dentro do reactor de gasificação ou podem ser utilizados para tratar os gases de gasificação, utilizando-se reactores secundários. Alguns autores defendem que o catalisador será mais activo se for utilizado num segundo reactor, porque no reactor de gasificação existem partículas de carbonizado e de biomassa ainda não convertida que dificultam o contacto entre o catalisador e o gás e que podem desactivar o catalisador por deposição na sua superfície. Contudo, os estudos desenvolvidos por Corella *et al.*, 1999a mostraram que acção da dolomite era mais eficiente quando era usada no reactor de gasificação, provavelmente porque assim podia actuar nos alcatrões primários e decompô-los mais facilmente, do que num

segundo reactor, onde os alcatrões já poderiam ter sofrido polimerização, convertendo-se em alcatrões secundários ou terciários, sendo assim mais refractários e opondo maior resistência à sua decomposição. Por outro lado, Corella *et al.*, 1999a também referem que a existência de um reactor secundário teria a vantagem de apresentar um novo volume reaccional a temperatura elevada o que iria facilitar as reacções em fase gasosa.

Corella *et al.*, 1999a verificaram que a utilização de dolomite num reactor secundário apenas contribuía para aumentar ligeiramente a decomposição dos alcatrões, relativamente à situação em que este catalisador era usado no reactor de gasificação. Contudo, se for importante para a utilização do gás que o teor de alcatrões seja bastante baixo (inferior a  $1 \text{ g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ ), então será importante utilizar um segundo reactor, mas contendo um catalisador mais activo, como por exemplo à base de níquel.

Os reactores secundários podem conter o catalisador num leito fixo ou num leito fluidizado, devendo neste caso ser considerada a resistência do catalisador à erosão. Nestes reactores pode utilizar-se um fluxo de vapor de água ou de  $\text{CO}_2$ , segundo descrevem Sutton *et al.*, 2001a. Deste modo, serão activadas as reacções de “reforming” dos hidrocarbonetos segundo as reacções (1.11) e (1.13), aumentando o teor de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$  na mistura gasosa obtida.

Estudos mais recentes mostraram que a situação mais eficiente corresponde à utilização das duas soluções em simultâneo. Os catalisadores utilizados no reactor de gasificação são normalmente minerais de baixo custo e não são reutilizáveis. Estes catalisadores têm o objectivo de reduzir o teor em alcatrões no gás de gasificação, mas normalmente são pouco eficientes na conversão de metano e de outros hidrocarbonetos gasosos. Nos reactores secundários utilizam-se normalmente catalisadores mais caros e mais efectivos do que os primeiros, pois vão actuar sobre um gás mais limpo e poderão reduzir o teor de alcatrões ainda existente, mas também o metano e outros hidrocarbonetos gasosos, de acordo com as reacções (1.8) a (1.14).

Vários catalisadores têm sido estudados, quer para gasificação de carvão, quer para gasificação de biomassa, contudo a comparação de resultados obtidos por diferentes grupos de investigação é bastante difícil, uma vez que as condições experimentais são normalmente diferentes, incluindo diferentes tipos de carvão e de biomassa, os reactores de gasificação apresentam frequentemente características diferentes e mais importante ainda é a utilização de diferentes métodos de amostragem e de análise de alcatrões, não existindo até ao momento consenso nos métodos a utilizar.

Os catalisadores que têm sido estudados nos processos de gasificação poderão agrupar-se em três grandes categorias: a) dolomite, olivina e outros minerais, b) catalisadores de níquel e c) catalisadores mais dispendiosos contendo outros metais.

### 1.6.2 Utilização de dolomite

O calcário foi um dos primeiros minerais utilizados para catalisar as reacções de gasificação tal como refere Devi *et al.*, 2003, com a vantagem adicional da presença deste material impedir a

aglomeração no leito. Outro dos catalisadores mais estudados é a dolomite (carbonato de magnésio e cálcio), devido ao seu baixo custo e à sua capacidade para catalisar as reacções de decomposição de alcatrões. Vários autores têm estudado a acção catalítica da dolomite, tendo verificado que a sua presença é benéfica para reduzir os teores de alcatrões, tal como refere Sutton *et al.*, 2001 e Devi *et al.*, 2003, sendo de realçar o vasto número de trabalhos publicados pelo grupos das Universidade de Saragoça e de Madrid, sob a orientação científica do Prof. Jose Corella, sobre gasificação de biomassa em presença de dolomite. As taxas de redução de alcatrões em presença de dolomite dependem também das condições operatórias utilizadas, assim Narvaez *et al.*, 1996 refere reduções de alcatrões de cerca de 40%, mas Corella *et al.*, 1999b menciona que com condições experimentais mais favoráveis era possível reduzir os teores de alcatrões em cerca de 80% embora não tivessem sido detectadas variações apreciáveis nas concentrações de metano e de outros hidrocarbonetos gasosos.

Os resultados obtidos por vários autores em presença de dolomite, nem sempre são concordantes, provavelmente, porque as dolomites utilizadas tinham origens geológicas diferentes e também composições químicas diferentes. Geralmente a dolomite é composta por misturas de  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$  com proporções variáveis de Ca e Mg, mas pode também apresentar muitos outros elementos contendo nomeadamente Fe, Al, Si, etc. É também vasta a gama de valores que pode apresentar para área superficial, tamanho de poros e distribuição de tamanhos de poro.

A dolomite apresenta também outra vantagem, uma vez que impede a aglomeração dentro do leito fluidizado de gasificação, especialmente quando são utilizados resíduos de biomassa com elevados teores de elementos alcalinos. Contudo, a dolomite tem também algumas desvantagens, nomeadamente ao ser calcinada dentro do gasificador, converte-se num material brando (constituído por óxidos de cálcio e magnésio) que sofre erosão muito facilmente, dando origem a partículas finas que são transportadas para fora do reactor pelos gases e que necessitam de ser posteriormente removidas, Corella *et al.*, 1988.

Orio *et al.*, 1997 compararam a acção catalítica de dolomites com composições e origens diferentes, embora todas elas provenientes de Espanha, durante o processo de gasificação de biomassa. Estes autores verificaram que as dolomites que apresentavam maiores teores em  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e maiores diâmetros de poro conduziam a maiores conversões de alcatrões e a maiores rendimentos de gás. Contudo, estes autores observaram que uma dolomite com maiores tamanhos de poro poderia apresentar um pior desempenho que outras com valores menores. Pois, durante o processo de gasificação o tamanho dos poros inicialmente apresentado pela dolomite era alterado pela deposição de coque no interior do poro, o que também mascarava o efeito desta variável. Estes autores não observaram variações significativas na composição dos gases obtidos em presença de diferentes dolomites, provavelmente porque as dolomites estudadas não foram efectivas na conversão de hidrocarbonetos gasosos.

Orio *et al.*, 1997, Delgado *et al.*, 1997 e Vassilatos *et al.*, 1992 estudaram o efeito de algumas variáveis experimentais na acção catalítica da dolomite, tendo verificado que o aumento da temperatura melhorava o desempenho deste catalisador. Vassilatos *et al.*, 1992 também

verificou que após a acção da dolomite a uma temperatura entre 800° e 900°C, o gás continha naftaleno, sendo este composto o mais abundante, o que demonstrava que a presença de dolomite não era suficiente para garantir uma eficiente conversão de alcatrões. Vários outros autores referidos por Sutton *et al.*, 2001a estudaram o efeito das condições experimentais na acção catalítica da dolomite, mas utilizando apenas compostos modelo, tais como tolueno, ciclohexano e benzeno, tendo verificado o potencial catalítico da dolomite na redução do teor destes compstos.

Vários autores, tais como Vassilatou *et al.*, 1992 e Sutton *et al.*, 2001a observaram que a dolomite era facilmente desactivada sobretudo em leitos fluidizados, devido a perda de resistência mecânica e à deposição de coque. Este último efeito poderia ser diminuído quando era utilizado vapor de água, devido às reacções de “reforming” do coque com vapor. A presença de óxidos de elementos alcalino-terrosos formados durante o processo de calcinação da dolomite e do calcário,  $\text{CaCO}_3$ , catalisava a conversão do coque depositado. Para além disto, era também benéfica a utilização de um maior caudal de ar, uma vez que oxidava o coque depositado na superfície ou dentro dos poros da dolomite, reduzindo assim a sua desactivação.

### 1.6.3 Utilização de olivina

A olivina, cuja fórmula química é  $(\text{Mg}, \text{Fe})\cdot 2\text{SiO}_4$ , sendo a razão Mg/Fe de 9/1, é outra espécie mineral que também tem sido estudada para catalisar as reacções de decomposição de alcatrões, tendo alguns autores defendido que a sua acção catalítica é superior à da dolomite, enquanto que outros defendem o contrário. Rapagnà *et al.*, 2000, referem que a actividade da olivina é semelhante à da dolomite calcinada, tendo conseguido reduções no teor de alcatrões de cerca de 90% quando utilizaram olivina. Contudo, a olivina apresenta a desvantagem de ser menos abundante do que a dolomite e como muitos países não possuem olivina a sua importação poderia aumentar os custos de operação das unidades de gasificação.

Corella *et al.*, 2004 compararam a acção catalítica da dolomite com a da olivina durante a gasificação e biomassa, tendo verificado que a dolomite era cerca de 1,4 vezes mais efectiva na conversão de alcatrões do que a olivina natural, mas tinha a desvantagem de produzir cerca de 4-6 vezes mais partículas finas durante a gasificação do que a olivina, o que dificultava a escolha do catalisador mais adequado. Quando a redução do teor de alcatrões era o factor preponderante, a escolha do catalisador deveria recair na dolomite, mas se pelo contrário era mais importante assegurar que o gás transportava menores quantidades de partículas finas, então a olivina deveria ser seleccionada. Corella *et al.*, 2004 não observaram qualquer variação apreciável na composição dos gases produzidos, quer em presença de dolomite ou de olivina, quer na ausência de catalisador. A utilização de dolomite ou de olivina também não revelou quaisquer problemas de aglomeração de partículas, provavelmente porque as temperaturas utilizadas foram sempre inferiores a 900°C. Estes autores referem ainda que nem a dolomite, nem a olivina poderão ser considerados catalisadores óptimos para a gasificação de biomassa.

Por outro lado, Corella *et al.*, 2004 verificaram que o teor de  $\text{NH}_3$  que o gás de gasificação apresentava era superior quando era utilizada dolomite do que quando a gasificação era realizada em presença de olivina. Contudo, neste caso a acção destes dois catalisadores não era tão clara como acontecia para os alcatrões, pois a presença de óxidos de ferro no catalisador poderia catalisar a síntese de  $\text{NH}_3$  a partir de  $\text{N}_2$  e de  $\text{H}_2$ . Contudo, a olivina testada por Corella *et al.*, 2004 tinha um teor em  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  inferior ao existente na dolomite e estes autores formularam a hipótese de a dolomite ao ser mais activa na quebra das ligações químicas dos alcatrões do que a olivina, poderia contribuir para uma maior libertação de azoto o qual iria depois originar mais  $\text{NH}_3$ .

Para aumentar a actividade catalítica da olivina, alguns autores tentaram enriquecer a olivina com níquel, por este ter demonstrado boa actividade na conversão de alcatrões. Corella *et al.*, 2004 estudaram uma olivina enriquecida com níquel, sendo a concentração deste de cerca de 3,7% (m/m). Embora este catalisador tenha revelado alguma actividade na conversão de alcatrões, só mostrou ser efectivo na gasificação com vapor e quando eram utilizado conjuntamente com olivina. Na gasificação com ar e quando era misturado com areia de sílica a sua actividade era muito pequena. Por outro lado, este catalisador era facilmente desactivado, requerendo a sua regeneração periódica, o que implicava a utilização de dois reactores de leito fluidizado em paralelo, pois só assim a sua utilização poderia ser considerada.

Alguns autores que utilizaram olivina não referem se esta foi previamente calcinada ou não. A calcinação, ao alterar as suas propriedades físicas, poderá também alterar a sua acção como catalisador. Corella *et al.*, 2004 testou a olivina natural e comparou a sua actividade com a da olivina calcinada a  $1500^\circ\text{C}$ , tendo observado que a calcinação destruía a estrutura porosa da olivina, o que era responsável pela sua perda de actividade, passando a olivina a comportar-se como areia siliciosa e portanto apenas as reacções térmicas de decomposição dos alcatrões se verificavam. Face ao exposto, Corella *et al.*, 2004 desaconselham a utilização de olivina calcinada.

Por outro lado, outros autores tais como Devi *et al.*, 2005 defendem que a olivina calcinada a  $900^\circ\text{C}$  apresenta maior actividade catalítica, sendo esta tanto maior quanto maior for o tempo de calcinação. Assim, a utilização de olivina calcinada durante 10h a  $900^\circ\text{C}$  permitia atingir decomposições do naftaleno superiores a 80%, o que era manifestamente superior aos valores alcançados com olivina não calcinada. A caracterização da olivina utilizada por diferentes autores e em diferentes condições poderá ajudara a compreender os fenómenos em causa.

#### 1.6.4 Utilização de outros minérios como catalisadores

Para além da dolomite outros minérios foram testados para catalisar as reacções de gasificação. Os resultados obtidos por diferentes autores nem sempre são fáceis de comparar, pois para além de poderem ser utilizadas condições experimentais diferentes, mais uma vez a origem geológica das espécies minerais, a sua composição química e distribuição de tamanhos de poros afecta significativamente os resultados obtidos. Poder-se-á referir o trabalho publicado por Delgado *et al.*, 1996, em que é comparada a acção catalítica de diferentes minérios de cálcio, com um

catalisador comercial e com um meio inerte. Estes autores observaram que o catalisador comercial era o mais activo na redução do teor de alcatrões produzidos por gasificação de biomassa, seguindo-se-lhe a dolomite calcinada, a calcite calcinada e a magnesite calcinada. Contudo, a acção dos catalisadores menos activos, poderia ser melhorada pela utilização de diferentes condições experimentais, nomeadamente temperaturas mais elevadas e maiores tempos de permanência do gás. Num trabalho posterior, Delgado *et al.*, 1997 comparam também a acção catalítica de diversos minerais, tendo verificado que, relativamente à redução do teor de alcatrões, a dolomite continuava a apresentar maior actividade que a magnesite calcinada, sendo a calcite calcinada a espécie menos activa. Estes autores verificaram que a actividade apresentada pelos catalisadores era também muito dependente das respectivas áreas superficiais BET, o que poderia explicar alguma discrepância nos resultados obtidos por diferentes autores. Relativamente ao rendimento obtido para os gases, os catalisadores posicionaram-se pela mesma ordem, não tendo sido observado qualquer efeito significativo relativamente à composição final do gás de gasificação.

Corella *et al.*, 2004 compararam a reactividade da dolomite com a de outras espécies minerais, tendo verificado que embora a calcite (CaO) e a magnesite calcinada (MgO) fossem activas na remoção de alcatrões formados durante a gasificação de biomassa, não eram tão activas como a dolomite calcinada.

Sutton *et al.*, 2001a referem que a acção catalítica de vários carbonatos e minerais sobre a gasificação de biomassa apresenta a seguinte ordem: carbonato de potássio > carbonato de sódio > trona– $\text{Na}_3\text{HCO}_3 \cdot \text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  > borax– $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Embora os catalisadores testados favorecessem a produção de gás, não foram detectadas variações apreciáveis na composição dos gases. Contudo, embora o carbonato de potássio tenha demonstrado um melhor desempenho que outras espécies testadas, apresentava a desvantagem de promover a aglomeração de partículas e de poder provocar a erosão do reactor. Relativamente à desactivação do catalisador Sutton *et al.*, 2001a referem que a impregnação do catalisador na biomassa, relativamente à sua adição misturado com a biomassa, tinha a vantagem de diminuir a deposição de coque e consequentemente diminuir a desactivação do catalisador e também de diminuir a aglomeração de partículas.

A matéria mineral obtida após gasificação de biomassa foi também utilizada como catalisador em processos de gasificação de carvão e de biomassa, tal como referem Sutton *et al.*, 2001a. Este procedimento permitia re-utilizar um sub-produto gerado pela gasificação e sendo esta matéria mineral essencialmente constituída por: 44,3% (m/m) de CaO, 15% (m/m) de MgO e 14,5% (m/m) de  $\text{K}_2\text{O}$  permitia aumentar a reactividade do carvão por um factor de 9 e a da biomassa por um factor de 32, relativamente à não adição de matéria mineral. Esta discrepância nos resultados obtidos foi devida, segundo refere Sutton *et al.*, 2001a, ao efeito autocatalítico da matéria mineral existente no carvão. Devi *et al.*, 2003 referem os trabalhos desenvolvidos por vários autores que também utilizaram o carbonizado produzido pela gasificação num reactor secundário, para catalisar as reacções de decomposição de alcatrões, sendo os resultados obtidos a cerca de 950°C bastante satisfatórios.

Encinar *et al.*, 1998 estudaram o efeito da adição de vários aditivos na gasificação de resíduos provenientes da indústria de produção de vinho. Os compostos utilizados: LiCl, NaCl, KCl,  $\text{AlCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{ZnCl}_2$  foram adicionados com um teor de 5% (m/m) de catião. À excepção do KCl, todos os aditivos permitiram aumentar o rendimento do gás e do carbonizado produzidos, pois o potássio na forma de carbonato revelou ser mais activo para aumentar a produção de gás. A presença de zinco favoreceu a formação de  $\text{H}_2$  e tal como refere Sutton *et al.*, 2001a, o aumento da concentração de zinco permitia aumentar a produção de carbonizado, diminuindo a formação de compostos líquidos e gasosos, com a excepção do  $\text{H}_2$ .

### 1.6.5 Utilização de catalisadores à base de níquel

As reacções de “reforming” com e sem vapor são catalisadas pelos elementos do grupo VIII da Tabela Periódica, sendo o níquel o metal mais utilizado industrialmente para catalisar as reacções de “reforming” do gás natural e de naftas leves e pesadas. Segundo Corella *et al.*, 2004 o níquel dissocia as moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  em radicais  $\text{OH}^-$ , os quais promovem a abertura dos anéis aromáticos e poliaromáticos que são as espécies mais abundantes nos alcatrões.

Yoshinori *et al.*, 1984 compararam a actividade catalítica de vários óxidos metálicos:  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MoO}_3$  suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e verificaram que embora todos eles conduzissem a rendimentos de gás mais elevados do que os obtidos na ausência de catalisador e a diferentes composições gasosas, o catalisador com maior actividade catalítica era o NiO. Embora estes autores não tenham determinado os teores de alcatrões, verificaram que a presença destes catalisadores permitia obter uma melhor distribuição de produtos e um gás com maior poder calorífico.

Vários outros autores têm testado a eficiência de diversos compostos de níquel, quer sintetizados em laboratório, quer produzidos a nível comercial por diversas empresas produtoras de catalisadores, na catálise das reacções de gasificação de biomassa ou de carvão. Aznar *et al.*, 1993 testaram os catalisadores comerciais R-67-7H e RKS-1 e verificaram que estes catalisadores colocados num segundo reactor eram eficientes na redução dos alcatrões existentes no gás produzido por gasificação de biomassa, mas o tempo de vida dos catalisadores era curto devido à sua desactivação por deposição de carbono na superfície do catalisador. Aznar *et al.*, 1993 estudaram também a acção catalítica de vários outros catalisadores comerciais produzidos por BASF, ICI-Katalco, UCI e Haldor Topsoe, alguns dos quais tinham sido fabricados para catalisar as reacções de “reforming” com vapor de hidrocarbonetos leves (como o metano), enquanto os outros eram mais eficientes na catálise das reacções dos hidrocarbonetos pesados (como a nafta). Os resultados obtidos demonstraram que estes últimos catalisadores eram mais eficientes para a redução dos teores de alcatrões.

Baker *et al.*, 1987 também estudaram a acção catalítica de vários catalisadores comerciais contendo níquel, na redução do teor de alcatrões produzidos por gasificação de biomassa e verificaram que todos os catalisadores permitiam reduzir as concentrações de alcatrões, embora

alguns catalisadores fossem facilmente desactivados por deposição de carbono. Estes autores também verificaram que a regeneração de alguns dos catalisadores era difícil, devido à sinterização do catalisador e à consequente perda de actividade. Estes autores estudaram a acção dos catalisadores quando presentes no reactor de gasificação e utilizados num segundo reactor e verificaram que embora inicialmente a actividade do catalisador fosse elevada, no primeiro caso a perda de actividade do catalisador era muito rápida. Yamaguchi *et al.*, 1986 também verificaram que o catalisador de níquel suportado em alumina que estudaram, perdia actividade à medida que aumentava o tempo dos ensaios de gasificação de biomassa, devido a deposição de carbono e à sinterização do níquel.

Kinoshita *et al.*, 1995 observaram que a actividade dos catalisadores era melhorada pela utilização de temperaturas mais elevadas e de maiores tempos de residência e concluíram que os alcatrões e os hidrocarbonetos formados durante a gasificação de biomassa podiam ser reduzidos até níveis aceitáveis pela utilização dos valores correctos para as condições operatórias: temperatura, RE (razão de equivalência) e tempo de residência, embora tal pudesse acarretar algumas desvantagens em termos de custos de operação ou poder calorífico do gás.

Pfeiffer *et al.*, 2004a e 2004b, indicam que na gasificação de biomassa com vapor em leito fluidizado, o uso de olivina contendo 3,7 % (m/m) de níquel permitia a redução do teor de alcatrões, com um efeito directamente proporcional à fracção de olivina-Ni usada no material do leito, atingindo reduções de 75% no teor de alcatrões com o uso de 40% (m/m) de catalisador no leito. Simultaneamente era obtido um aumento na produção de gás, com maior conteúdo em H<sub>2</sub> e menor concentração de CH<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, mas apresentando um menor PCS.

Vários outros autores estudaram a acção de vários catalisadores durante a gasificação de biomassa podendo referir-se Wang D. *et al.*, 1998 que estudaram vários catalisadores comerciais e Garcia L. *et al.*, 1998 que sintetizaram vários catalisadores de níquel suportados em alumina e que estudaram o efeito de previamente reduzirem o catalisador, tendo verificado que tal não era necessário uma vez que as condições reductores da gasificação dispensavam esta operação.

Outros autores estudaram o enriquecimento dos catalisadores de níquel pela introdução de aditivos, como o magnésio e o potássio. Arauzo *et al.*, 1997 utilizou o magnésio para aumentar a resistência mecânica do catalisador ao atrito. Garcia L. *et al.*, 2002 sintetizaram vários catalisadores de níquel e de magnésio suportados em alumina e observaram que os melhores resultados em termos de redução dos alcatrões produzidos durante a gasificação de biomassa eram conseguidos em presença de NiMgAl<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, seguindo-se-lhe NiMgAl<sub>4</sub>O<sub>8</sub>. O primeiro catalisador apresentava ainda a melhor estabilidade e a actividade inicial mais elevada.

Richardson e Gray, 1997 promoveram a gasificação de biomassa com catalisadores de níquel e molibdénio enriquecidos com metais alcalinos na forma de KNO<sub>3</sub>, KOH, NaOH e LiOH, com o objectivo de reduzir a acidez superficial, a qual deveria aumentar a actividade catalítica e diminuir a deposição de coque. Contudo, o KNO<sub>3</sub> não se mostrou efectivo na neutralização da acidez, podendo mesmo envenenar o catalisador quando eram utilizadas concentrações mais

elevadas. Os outros compostos mostraram-se efectivos na redução da acidez, mas não na diminuição da deposição de coque.

Bangala *et al.*, 1998 também estudaram a actividade de um catalisador de níquel suportado em alumina impregnado com: MgO, TiO<sub>2</sub> e La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A concentração de níquel variou ente 5 e 20% (m/m), tendo-se verificado que o rendimento do gás aumentava com a concentração de níquel, até um valor de 15%, diminuindo depois para maiores teores deste metal, enquanto que o rendimento do coque aumentava continuamente com a concentração de níquel. De todos os compostos impregnados, o La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi o que conduziu aos maiores rendimentos de gás e a um decréscimo acentuado na deposição de carbono.

Caballero *et al.*, 2000 estudaram a acção catalítica de três catalisadores comerciais desenvolvidos para catalisar reacções de “reforming” com vapor: BASF G1-50, ICI 46-1 e Topsøe R-67. Estes catalisadores foram testados à escala piloto para decompor os alcatrões formados por gasificação de biomassa em leito fluidizado e demonstraram ser eficientes na redução dos teores de alcatrões, tendo permitir obter teores da ordem de 10 mg/Nm<sup>3</sup>.

O trabalho desenvolvido por Wang *et al.*, 1999 revelou que a utilização de catalisadores à base de níquel num reactor secundário também permitia reduzir os teores em NH<sub>3</sub> em valores que podiam atingir 95%. Vários outros autores referidos por Devi *et al.*, 2003 também verificaram que os catalisadores à base de níquel podiam catalisar simultaneamente a conversão de alcatrões e de NH<sub>3</sub>, devendo sempre ser utilizado um reactor secundário.

O principal problema apresentado pelos catalisadores de níquel é a sua perda de actividade, por deposição de carbono e envenenamento com H<sub>2</sub>S. Estes problemas podem ser reduzidos pela utilização de temperaturas de ensaio mais elevadas ou preferencialmente pela utilização de um reactor de dolomite para efectuar um tratamento prévio dos gases de gasificação, os quais eram depois introduzidos num outro reactor em que era utilizado níquel como catalisador. Esta alternativa foi aconselhada por, Baker *et al.*, 1987, Devi *et al.*, 2003 e Corella *et al.*, 2004.

### 1.6.6 Utilização de outros catalisadores

Para além dos catalisadores já referidos alguns autores têm estudado outros catalisadores preparados a partir de compostos que seriam excessivamente caros, para que a sua utilização em gasificação pudesse ser considerada economicamente viável. Contudo, alguns desses trabalhos vão ser referidos a título informativo, porque o seu elevado desempenho na decomposição dos alcatrões assim o justifica.

S. Rapagná, *et al.*, 2002 preparam um catalisador tri-metálico, contendo La-Ni-Fe, o qual foi testado em leito fixo para promover as reacções de “reforming” com CO<sub>2</sub>, tendo sido possível converter cerca de 90% dos alcatrões a cerca de 800°C. O catalisador estudado apresentava a fórmula química: (LaNi<sub>0,3</sub>Fe<sub>0,7</sub>O<sub>3</sub>) e demonstrou uma forte interacção entre o níquel e óxido e revelou a presença de pequenas partículas de níquel na superfície, o que impedia a deposição exagerada de partículas de coque e a regeneração do catalisador por calcinação. A utilização deste

catalisador permitiu aumentar o rendimento do gás, reduzir consideravelmente o teor em alcatrões, reduzir a concentração de metano e aumentar a de hidrogénio.

Martinez, *et al.*, 2003 também estudaram o efeito de utilizar Ni–Al–La para catalisar as reacções de gasificação de biomassa. Estes autores prepararam 3 catalisadores, todos eles com 33% m/m de Ni e diferentes quantidades de La e de Al. Todos estes catalisadores se mostraram adequados para utilizar no reactor de gasificação com leito fluidizado, uma vez que não foi detectada nem elutriação, nem erosão. Os teores de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub> e o rendimento do gás obtidos em presença dos catalisadores de Ni–Al–La foram mais elevados, do que os referentes à utilização de um catalisador contendo Ni–Al, embora não tivessem sido detectadas alterações significativa na concentração de H<sub>2</sub>. A utilização de Ni–Al–La para catalisar as reacções de “reforming” com CO<sub>2</sub>, em ensaios termogravimétricos, conduziu a menores deposições de coque do que as obtidas quando foi usado o catalisador de Ni–Al.

Asadullah, *et al.*, 2003b utilizaram um reactor secundário para promover a decomposição catalítica dos alcatrões formados por gasificação de madeira, no qual era usado um catalisador de Rh/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. O sistema utilizado permitia obter maiores conversões de carbono em gás e concentrações mais elevadas de CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, do que as obtidas apenas com um reactor. Asadullah, *et al.*, 2004a e 2004b referem que os teores de alcatrões existentes no gás após o seu tratamento no reactor secundário eram suficientemente baixos para permitir a utilização do gás em turbinas, mesmo quando os ensaios eram realizados a temperaturas mais baixas do que o habitual, (823–973 K). Uma vez que quase todo o carbono inicial era convertido em compostos gasosos, a desactivação do catalisador por deposição de coque era praticamente inexistente. A grande desvantagem deste catalisador é o seu elevado custo, o que inviabiliza completamente a sua utilização a uma escala piloto ou industrial. Os estudos feitos com Rh/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> foram apenas feitos a uma escala muito reduzida, utilizando-se apenas 3g de catalisador.

## 1.7 Justificação do trabalho realizado

Dada a necessidade de encontrar fontes alternativas de energia e de aproveitar reservas de carvões pobres, com reduzido valor comercial, devido a características menos atractivas, tais como elevado teor em cinzas e baixo poder calorífico, surgiu a ideia de estudar a gasificação destes carvões com resíduos de biomassa e plásticos.

No presente trabalho foi testada uma gama alargada de misturas contendo em diferentes proporções um carvão de Puertollano (lenhite proveniente de minas da província de “Ciudad Real” na zona de “Castilla–La Mancha” em Espanha), biomassa (resíduos de pinho e de bagaço de azeitona) e resíduos plásticos (polietileno – PE).

Como resíduos de biomassa foram seleccionados pinho florestal (estilha), por esta ser uma das espécies mais abundantes em Portugal, foram também estudados resíduos de bagaço de

azeitona provenientes da indústria do azeite, devido aos problemas ambientais a eles associados e à sua grande produção em Portugal e nos restantes países mediterrâneos.

O polietileno foi o resíduo plástico seleccionado para este estudo, por ser actualmente este o plástico mais utilizado em materiais de embalagem e que é relativamente abundante quer nos resíduos sólidos urbanos quer nos resíduos industriais. Embora seja de referir que o destino mais aconselhável do ponto de vista ambiental para estes resíduos plásticos seja a reciclagem mecânica, existirá sempre uma fracção apreciável em que o seu estado de degradação ou eventual contaminação impede esse processo. Neste caso será possível um incremento do valor dos resíduos plásticos através do aproveitamento do seu conteúdo energético procedendo quer à incineração quer à co-gasificação tal como é proposto no presente trabalho..

A co-gasificação de misturas de combustíveis poderá permitir aproveitar as diferentes vantagens inerentes a cada um dos componentes, podendo ajustar as suas proporções consoante a composição desejada e o destino a dar à mistura de gases produzida. O uso de misturas poderá ainda permitir a utilização sazonal ou temporária de algum tipo de combustível ou resíduo que esteja disponível sem haver a necessidade de alterações drásticas nas condições experimentais do sistema de gasificação.

Embora a gasificação de carvão ou de biomassa tenha sido bastante estudada e tenham sido desenvolvidos vários processos tecnológicos para processar cada um destes materiais usados separadamente, na realidade ainda existe pouca informação disponível relativamente à co-gasificação de carvão misturado com resíduos. A maioria dos trabalhos de co-gasificação disponíveis incidem sobre apenas um combustível ou um processo de gasificação e os resultados disponíveis, apresentam uma variabilidade significativa. É portanto fundamental, uma perspectiva alargada que permita integrar os conhecimentos provenientes de origens diversas, esclarecer dúvidas e compreender claramente os fenómenos envolvidos nos processos de co-gasificação, de modo a expandir a utilização deste processo para produção de gases com potencial energético, através da diversificação de matérias primas combustíveis ou resíduos. Deverá ainda ser possível explorar os equipamentos de gasificação em condições técnicas e economicamente adequadas, seleccionando as variáveis operatórias mais adequadas.

Face ao exposto, no presente trabalho pretendeu-se estudar a co-gasificação de carvão misturado com resíduos de biomassa e de plásticos tendo por objectivo optimizar as variáveis experimentais do processo e ainda contribuir para a compreensão dos fenómenos químicos e físicos que nele ocorrem. Foi estudado a variação de uma gama alargada das condições experimentais que afectam a gasificação de diferentes composições da mistura de combustíveis alimentada, com o objectivo de encontrar a situação óptima de operação, através da maximização da produção de gases com as propriedades desejadas. As variáveis operatórias que mais afectam a co-gasificação de carvão, resíduos de biomassa e resíduos plásticos, incluem a temperatura, a composição do agente de gasificação, os caudais de alimentação o tempo de residência e a presença de catalisadores. As gamas de valores de cada variável experimental foram inicialmente seleccionadas através dos valores encontrados na literatura para a gasificação de carvão e de biomassa.

Como nos primeiros ensaios em que se utilizaram resíduos, nomeadamente PE, se observou a formação de teores elevados de alcatrões, foi ainda decidido estudar a gasificação catalítica do sistema seleccionado. O uso de catalisadores permite alterar a composição da mistura gasosa obtida, melhorando as suas características e reduzindo as eventuais necessidades de processos adicionais de remoção de alcatrões e de outras espécies não desejadas, tais como compostos de azoto e de enxofre.

Neste âmbito e como o objectivo de reduzir o teor de alcatrões dos gases foram seleccionados vários catalisadores: uma dolomite, dois catalisadores comerciais contendo molibdénio/cobalto e molibdénio/níquel, ICI 41-6 e ICI 61-1 e um catalisador de óxido de níquel preparado no laboratório.

Contudo, as alterações na composição dos gases e os níveis de redução de alcatrões são também bastante dependentes das condições experimentais utilizadas, pelo que foi também estudado o efeito das principais variáveis experimentais na gasificação catalítica do sistema estudado, nomeadamente temperatura de ensaio. Todos os catalisadores ensaiados foram misturados ao material do leito do gasificador, embora a sua acção seja bastante benéfica, a grande desvantagem deste processo é o limitado tempo de vida do catalisador, sobretudo motivado por envenenamento com  $H_2S$  e por deposição de carbono. Contudo, por razões orçamentais não foi possível complementar o trabalho realizado com o estudo do tratamento catalítico dos gases de gasificação, após a acção catalítica dentro do gasificador, pois tal implicaria a construção de um ou mais reactores secundários. Tal teria permitido quer reduzir ainda mais os teores de alcatrões no gás de gasificação quer aumentar o tempo de vida dos catalisadores.

Os resultados obtidos no trabalho experimental foram ainda utilizados para validar um modelo matemático do processo de gasificação, que permite um conhecimento detalhado das reacções químicas que se passam no sistema de gasificação. Foi utilizado para o efeito, um modelo teórico desenvolvido para o estudo de reacções de combustão, o qual foi adaptado para aplicação aos sistemas de gasificação.

Os principais aspectos a que foi tentado dar resposta são os seguintes:

- Conhecer quais os principais aspectos que ocorrem num processo, tanto do ponto de vista dos fenómenos químicos como das condicionantes experimentais.
- Determinar quais as condições de processo que permitem a gasificação optimizada de um determinado combustível/mistura de combustíveis.
- Compreender adequadamente os fenómenos e os processos reaccionais que ocorrem durante a co-gasificação de modo a simular adequadamente o processo, aplicado aos combustíveis testados e tendo em vista o alargamento a novos tipos de combustíveis.

O objectivo do trabalho a realizar seria usar os resultados do modelo desenvolvido de modo a permitir a futura extensão da tecnologia para a utilização de outros combustíveis sem a necessidade de realizar um conjunto tão alargado de ensaios experimentais, permitindo determinar com base nas propriedades físico-químicas de um dado combustível qual a gama óptima de

operação que permite obter uma mistura de gases combustíveis com as características desejadas para determinado processo.

O trabalho desenvolvido apresenta vários aspectos inovadores. O primeiro a destacar é a selecção dos sistema a estudar, que contrariamente ao referenciado na literatura integra três componentes diferentes, carvão, biomassa e plástico, com os consequentes efeitos sinérgicos que daí advêm. Outro aspecto importante a referir é o estudo da gasificação catalítica deste sistema com a utilização de alguns catalisadores, que até então tinham sido apenas testados para estes componentes usados individualmente. Por último, como aspecto inovador deste trabalho, há que referir a utilização e alteração dum modelo teórico inicialmente desenvolvido para o estudo de reacções de combustão, para aplicação à co-gasificação de um sistema de três componentes com comportamentos diferentes, de modo a prever teoricamente as características do gás de gasificação, a partir das propriedades físico-químicas de um dado combustível ou mistura de combustíveis.

## 2 Parte experimental

### 2.1 Instalações experimentais

A instalação experimental à escala laboratorial utilizada na maior parte dos ensaios de gasificação é apresentada esquematicamente na Figura 2.1 (Franco, 2000), sendo apresentada na Figura 2.2 uma fotografia onde são visíveis as partes principais da instalação: reactor de gasificação (**R**), alimentador (**SB**, **SF**), sistema de produção de vapor (**GV**), sistema de recolha de água e alcatrões (**RL**) e sistema de análise do gás (**A**).

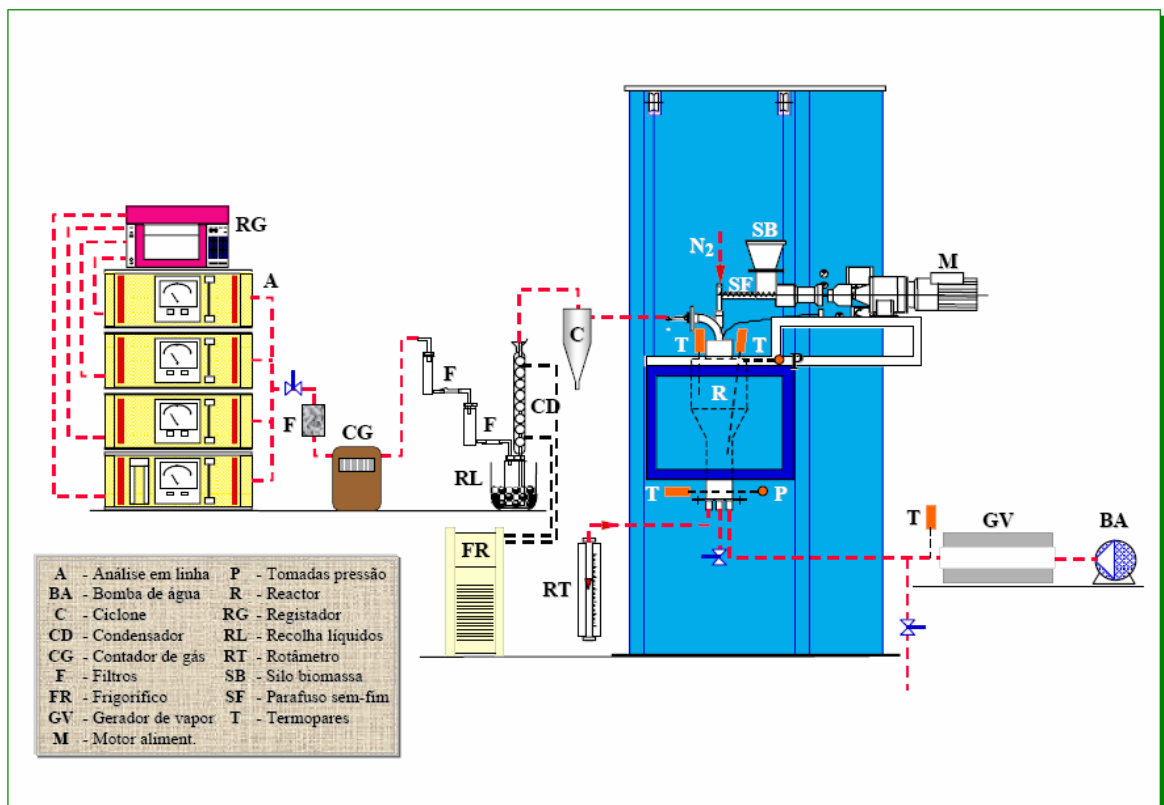


Figura 2.1 – Representação esquemática da instalação laboratorial de gasificação do INETI.

O gasificador era um reactor de leito fluidizado (**R**) que operava à pressão atmosférica e era constituído por um tubo de aço refractário com diâmetro interno de 70 mm na base e altura total de 500 mm. Na parte superior do reactor existia uma zona com um diâmetro maior (145 mm) e com altura de 190 mm, que tinha por objectivo reduzir a velocidade do gás e consequentemente o arrastamento do banho de areia. No leito fluidizado era utilizada areia de sílica com um diâmetro médio de 325  $\mu\text{m}$ . O gasificador encontrava-se dentro de um forno eléctrico, que fornecia o calor necessário para as reacções. Para permitir um ajuste adequado das temperaturas de ensaio existia

um sistema de três resistências eléctricas de controlo independente instalado na zona de pré-aquecimento (“windbox”) situada abaixo da placa distribuidora de gás, na zona do leito e na zona de expansão superior. Os controladores de temperatura usavam como dados os sinais de termopares tipo K, colocados no interior do reactor (**T**), sendo dada especial atenção ao termopar colocado no interior do leito de areia, o qual estava posicionado na zona central de modo a permitir indicar uma temperatura representativa do leito.

O combustível era alimentado ao reactor através de um sistema de alimentação contínuo, constituído por um alimentador de parafuso (**SF**) e um motor de velocidade variável (**M**). O doseador ligado ao silo (**SB**) era calibrado previamente para a mistura a ser estudada. A mistura a ser alimentada ao gasificador era colocada no silo, onde estava constantemente a ser misturada por um sistema rotativo de pás.

O alimentador de parafuso que estava directamente ligado ao reactor girando a uma velocidade elevada e constante, de modo a evitar que ocorresse a pirólise da mistura alimentada. Para evitar este efeito, o tubo era também arrefecido por um permutador de calor a água e era ainda usado um fluxo de azoto ( $N_2$ ) para ajudar a introduzir o combustível alimentado ao gasificador e para evitar o retorno do gás.

O vapor, ou o ar, ou uma mistura de ambos, usados como agente de gasificação e de fluidização, eram introduzidos com o auxílio de um distribuidor de gás composto por 12 injectores de 4 mm de diâmetro externo com 8 orifícios de 1,5 mm, que se encontrava na base do reactor. O vapor era produzido num forno eléctrico (**GV**) e o seu caudal era regulado com uma bomba de água (**BA**) e medido com uma balança. O caudal de ar era medido usando um rotâmetro calibrado (**RT**).

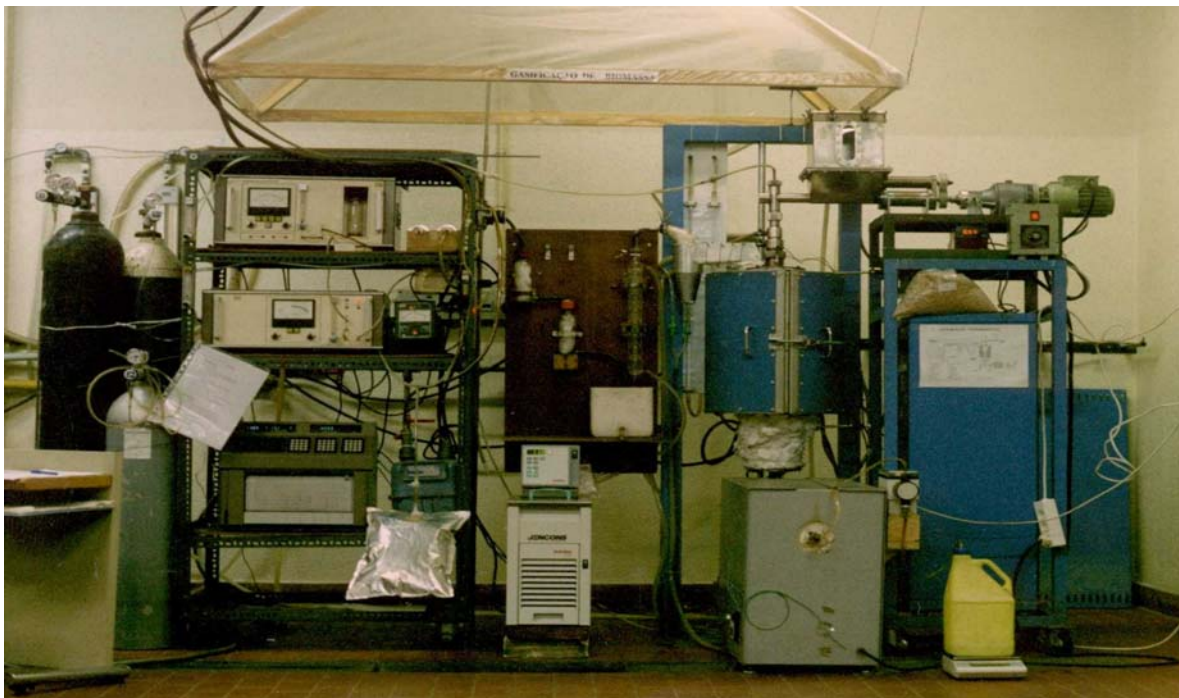


Figura 2.2 – Instalação laboratorial de gasificação do INETI.

Na Tabela 2.1 são apresentadas de forma sumária as características da instalação laboratorial de gasificação.

Tabela 2.1 – Características da instalação laboratorial de gasificação do INETI.

Altura total do gasificador (mm)	500
Diâmetro da zona do leito (mm)	70
Diâmetro da zona de expansão (mm)	145
Altura da zona de expansão (mm)	190
Processo de aquecimento	Eléctrico (2 Zonas)
Potência de aquecimento da zona do leito (kW)	1,9
Potência de aquecimento da zona de expansão (kW)	1,5
Método de alimentação	Parafuso sem fim calibrado
Prato distribuidor	12 injectores de 4 mm de diâmetro externo com 8 orifícios de 1,5 mm
Gás auxiliar de alimentação	Azoto

O gás que era produzido abandonava o reactor, passando através de um ciclone onde eram removidas algumas partículas finas. Os alcatrões e os líquidos condensáveis que eram arrastados pelo gás eram removidos num sistema de arrefecimento, que incluía um condensador com circulação de água a 5°C e um colector de líquidos mergulhado num banho de gelo. Após arrefecimento uma fracção do caudal de gás passava por dois filtros de lã de vidro e um filtro de papel para remoção de partículas sendo em seguida introduzido num sistema de analisadores de CO e CO<sub>2</sub>. Periodicamente era feita uma recolha adicional do gás produzido para um saco estanque para análise posterior num cromatógrafo a fim de determinar a sua composição detalhada.

Este sistema de limpeza dos gases não permitia assegurar uma recolha quantitativa do total de alcatrões recolhido, por não ser possível uma determinação directa do caudal total de gases que passava pelo sistema de arrefecimento. Para proceder à captura e doseamento da emissão de alcatrões foi alterado o circuito de amostragem de modo a assegurar uma amostragem quantitativa do gás. Foi introduzido um adaptador em “T” com uma válvula, entre o ciclone e o condensador, de onde saía um tubo vertical que ia ligar ao sistema separado de recolha de alcatrões, apresentado na Figura 2.3. Este sistema de recolha era constituído por 3 frascos lavadores contendo uma solução de um detergente que não formava espuma, a que se seguia um frasco vazio. Em seguida, tal como é apresentado na Figura 2.3, existia um medidor de caudal e uma bomba de aspiração, para quantificar a quantidade de gás amostrado.

Devido à limitação do equipamento de análise disponível, o teor total de alcatrões era determinado através da análise do carbono total existente na solução de recolha, utilizando um analisador elementar Leco CHN-2000 devidamente calibrado para a gama de teores de carbono desejada.

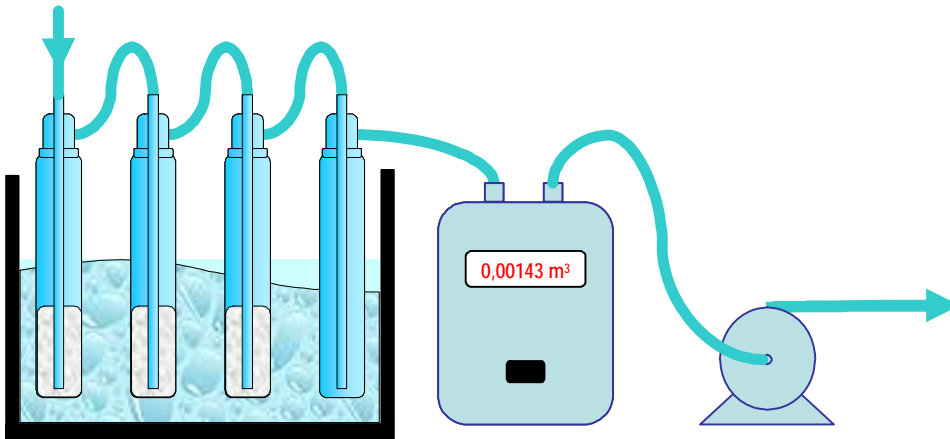


Figura 2.3 – Representação esquemática do método de recolha de alcatrões existentes no gás.

Foram também efectuados alguns ensaios experimentais numa instalação de maiores dimensões, designada por instalação piloto, a qual é apresentada na Figura 2.4. Ambas as instalações apresentavam o mesmo tipo de componentes: alimentador, gasificador, gerador de vapor, ciclone, sistema de arrefecimento e de limpeza do gás, sistema de análise de CO e de CO<sub>2</sub>, sistema de controlo da instalação e sistema de recolha do gás para análise cromatográfica.



Figura 2.4 – Instalação piloto de gasificação do INETI.

A instalação piloto possuía um reactor com 3,2 m de altura e com uma secção quadrada com 0,2 m de lado, o que permitia uma alimentação de sólidos até cerca de 8 kg/h. Este gasificador também se encontrava dentro de um forno eléctrico, que fornecia o calor necessário para as reacções. A alimentação ao reactor era também efectuada continuamente por um alimentador de parafuso com motor de velocidade variável. A principal diferença entre as duas instalações consistia no facto de na instalação piloto a alimentação ser efectuada no topo do leito e não pelo topo do reactor como acontecia na instalação laboratorial. O agente de gasificação e de fluidização, constituído por vapor, ou ar, ou uma mistura de ambos, era introduzido através de uma placa distribuidora que apresentava 24 injectores com 6 orifícios de 1,5 mm.

## 2.2 Técnica experimental dos ensaios de gasificação

Os procedimentos experimentais utilizados nos ensaios de gasificação foram idênticos para as duas instalações. Os ensaios de gasificação de cada mistura de combustíveis eram iniciados por uma fase prévia de estudo das suas características de alimentação de modo a evitar possíveis problemas operacionais. Devido às diferentes densidades e características físicas dos combustíveis eram utilizados dois parafusos sem fim que eram seleccionados consoante a mistura incluía maioritariamente carvão ou biomassa (pinho ou bagaço de azeitona).

Todos os ensaios foram efectuados com base em caudais equivalentes de vapor e ar, de modo a manter as velocidades e características de fluidização. Os caudais de cada mistura combustível eram ajustados para uma base seca e sem cinzas (ssc, em inglês daf – “dry and ash free”) para minimizar as consequências de usar componentes com teores de cinzas muito diferentes, pois o carvão apresentava um valor superior a 30%, enquanto que para a biomassa e os plásticos esse teor era muito reduzido, tal como se apresenta na Tabela 2.2.

Em alternativa também se poderia ter optado por manter constantes as razões molares entre a água, o oxigénio e o teor de carbono do combustível por exemplo. A grande diferença que se verifica na composição dos combustíveis utilizados iria conduzir a algumas variações nas condições experimentais de fluidização, reduzindo alguns dos possíveis benefícios aparentes desta opção. De qualquer modo, todos os ensaios foram comparados em base molar na fase de tratamento dos dados, sendo aí possível incluir detalhadamente as características químicas de cada mistura, tanto na alimentação como na caracterização dos gases obtidos.

A execução de cada ensaio envolvia sempre uma sequência predefinida de procedimentos de modo a minimizar possíveis desvios nos resultados experimentais.

O processo iniciava-se colocando no interior do gasificador a massa de areia de sílica desejada, que se manteve constante para todos os casos excepto quando foram utilizados catalisadores, altura em que parte da areia foi substituída pela mesma massa de catalisador.

Após uma prévia calibração do alimentador, que permitia determinar a velocidade de rotação adequada para o caudal desejado, uma quantidade conhecida da mistura de combustíveis a

co-gasificar era colocada no silo do alimentador, sendo este ligado ao reactor. Era então iniciada a circulação de água no circuito de arrefecimento do tubo de alimentação horizontal, operação essencial para evitar a pirólise dos combustíveis, o que poderia impedir a sua alimentação adequada, podendo mesmo causar a obstrução do tubo. Simultaneamente era ligado um fluxo de azoto no tubo vertical de descarga para o leito, para facilitar o arrastamento e a alimentação da mistura de sólidos. O fluxo de azoto também impedia a ocorrência de reacções de pirólise e gasificação no interior do tubo descarga, permitindo manter a temperatura reduzida e impedindo a entrada da mistura de gases reactivos existente no interior do reactor.

O processo continuava com a alimentação de um caudal de ar que assegurava a fluidização do leito. Procedia-se ao pré-aquecimento do leito para a temperatura desejada para o ensaio, fixando-se ainda uma temperatura igual para a zona de expansão e uma temperatura da ordem dos 350°C para a câmara de pré-aquecimento. Deste modo ficava assegurada uma grande estabilidade de temperatura no interior do gasificador, sendo o pré-aquecimento necessário para evitar que o agente de fluidização (ar e/ou vapor) arrefecesse a zona inferior do leito. Em simultâneo procedia-se à ligação do forno eléctrico do gerador de vapor, com água suficiente para todo o ensaio, até este estar à temperatura suficiente para ser alimentado ao reactor, durante esta fase nenhum vapor era introduzido no reactor.

Quando o leito atingia a temperatura de ensaio, estabilizando durante alguns minutos, procedia-se à introdução do vapor no gasificador, ajustando simultaneamente o caudal de ar para o valor desejado, caso fosse necessário. Este passo conduzia a alguma variação na temperatura do leito sendo novamente necessário esperar alguns minutos para que esta estabilizasse.

Quando o reactor já estava à temperatura desejada e o sistema de recolha de gases se encontrava preparado, nomeadamente com gelo no sistema de arrefecimento para recolha de alcatrões e hidrocarbonetos pesados, procedia-se à união entre estes dois componentes, usando um adaptador de união entre o ciclone e o condensador. Seguidamente iniciava-se a alimentação do combustível, considerando-se este como o instante inicial do ensaio. Os ensaios eram acompanhados por um registo adequado das variáveis características do processo como as temperaturas, pressões e concentrações nos analisadores instalados, assim como uma observação visual do sistema de recolha para evitar possíveis obstruções no circuito de passagem e limpeza dos gases. Numa fase inicial verificavam-se algumas oscilações na temperatura do leito, observando-se um aumento gradual na concentração dos gases medidos, até que as suas concentrações atingiam uma gama estável. Após garantir que o processo se mantinha estacionário, tanto em termos de temperatura do leito como da composição dos gases, durante pelo menos 30 minutos, procedia-se à recolha dos gases para um saco estanque para posterior análise por cromatografia. O caudal de recolha usado era baixo, de modo a que este processo decorresse durante 7 a 10 min, sendo verificado simultaneamente que as condições durante o processo de recolha se mantinham estáveis. Era também nesta fase que se procedia à amostragem para doseamento da quantidade de alcatrões formada. O tempo e o caudal de gás aspirado eram mantidos fixos, de modo a assegurar a

representatividade dos resultados obtidos. Os alcatrões recolhidos eram posteriormente analisados conforme descrito em 2.6.4.

Mesmo após estes procedimentos, a alimentação do combustível continuava durante alguns minutos adicionais, para garantir que o sistema permanecia em regime estacionário e só então se interrompia a alimentação do combustível e o aquecimento do leito, dando-se por terminado o ensaio. Então procedia-se imediatamente ao corte da alimentação de ar e vapor para o reactor, sendo substituídos por um fluxo de azoto que permitia simultaneamente arrefecer o leito e impedir que se desse a combustão do resíduo que este continha, para que a caracterização posterior deste resíduo permitisse efectuar um balanço de massa ao sistema

Os componentes do sistema de recolha de gases eram também pesados para determinar a massa de alcatrões recolhidos, sendo ainda avaliada a massa de líquidos recolhida, assim como a matéria sólida retida no ciclone e nos filtros utilizados. O silo do combustível era esvaziado permitindo saber com precisão a massa de combustível alimentada. Quando o leito se encontrava frio este era recolhido e pesado, procedendo-se à separação do carbonizado e resíduos de combustível presentes para posterior pesagem e caracterização (determinação do teor de carbono e cinzas).

A duração e a complexidade de todos estes passos permitia apenas a realização de um ensaio por dia sendo normalmente necessário ao fim de 4 ou 5 ensaios proceder a uma limpeza mais profunda de alguns componentes do sistema, nomeadamente o ciclone.

## 2.3 Caracterização dos materiais a gasificar

Para a realização dos ensaios de gasificação foi seleccionado uma lenhite, um carvão pobre e com elevado teor de cinzas, proveniente das minas de Puertollano em Espanha. Devido às características peculiares deste carvão, a sua gasificação foi ainda comparada com a de carvão betuminoso proveniente da África do Sul e que apresentava melhores características, nomeadamente menor teor em cinzas. Contudo, a grande maioria do trabalho experimental de gasificação foi realizado com o carvão de Puertollano, uma vez que o objectivo do trabalho era o estudo de carvões de baixa qualidade. Em todas as referências a carvão em que o seu tipo não esteja identificado presume-se o uso de carvão de Puertollano. Este carvão foi gasificado isoladamente e misturado com diferentes resíduos: pinho, bagaço de azeitona e polietileno (PE) pelas razões já discutidas em 1.7.

Na Tabela 2.2 apresenta-se a composição dos materiais estudados, incluindo os dois carvões (Puertollano e Sul-africano) e os três tipos de resíduos: pinho, bagaço de azeitona e polietileno. São indicados a composição elementar em base seca e sem cinzas (ssc), assim como a composição imediata numa base tal como foi recebido. É ainda apresentada a composição da matéria mineral dos diversos materiais. Na Tabela 2.3 apresentam-se os principais elementos

determinados por fluorescência de raios-X (FRX), em dispersão de comprimentos de onda, nos carvões utilizados, a qual confirma a informação apresentada na Tabela 2.2 e evidencia ainda a existência de outros elementos em teores mais baixos.

Tabela 2.2 – Composição e outras características dos materiais a gasificar.

	<b>Carvão de Puertollano</b>	<b>Carvão Sul-africano</b>	<b>Pinho</b>	<b>Bagaço de azeitona</b>	<b>PE</b>
<b>Análise elementar (% m/m ssc)</b>					
Carbono	77,3	79,8	51,6	55,1	85,7
Hidrogénio	5,3	5,0	4,9	6,6	14,3
Enxofre	1,9	1,3	-	0,1	-
Azoto	1,3	1,5	0,9	2,1	-
Oxigénio + Erros	14,2	12,4	42,6	36,1	-
<b>Análise imediata (% m/m)</b>					
Carbono fixo	37,3	60,4	16,3	18,5	-
Matérias voláteis	24,9	32,1	72,6	67,5	-
Cinzas	32,3	5,9	0,4	4,3	-
Humidade	5,5	1,6	10,7	9,7	-
<b>PCS (MJ·kg<sub>ssc</sub><sup>-1</sup>)</b>	<b>30,64</b>	<b>31,68</b>	<b>22,73</b>	<b>22,62</b>	<b>46,10</b>
<b>Cinzas (% m/m)</b>					
SiO <sub>2</sub>	60,1	42,9	0,0	21,0	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,7	24,2	0,7	3,4	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,8	10,5	9,4	3,1	-
CaO	0,9	4,0	31,5	24,0	-
MgO	1,1	0,05	13,3	11,6	-
Na <sub>2</sub> O	0,9	4,6	6,5	1,3	-
K <sub>2</sub> O	3,5	3,2	21,3	24,5	-
MnO <sub>2</sub>	0,1	-	1,0	0,1	-
TiO <sub>2</sub>	1,0	0,93	-	0,0	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,6	0,32	-	10,7	-
<i>Outros</i>	1,3	9,3	16,3	0,3	-

Nota: ssc (base seca e sem cinzas).

Tabela 2.3 – Análise por FRX dos carvões estudados.

	<b>Carvão de Puertollano</b>		<b>Carvão Sul-africano</b>	
<b>Elementos existentes em maior quantidade</b>	Silício (Si)	Enxofre (S)	Silício (Si) Ferro (Fe)	Enxofre (S)
<b>Elementos existentes em menor quantidade</b>	Alumínio (Al) Magnésio (Mg) Cálcio (Ca) Potássio (K) Titânio (Ti)	Zircónio (Zr) Estrôncio (Sr) Rubídio (Rb) Zinco (Zn) Ferro (Fe)	Alumínio (Al) Cálcio (Ca) Potássio (K) Titânio (Ti)	Zircónio (Zr) Estrôncio (Sr) Rubídio (Rb) Ítrio (Y)
<b>Elementos vestigiais</b>	Molibdénio (Mo) Manganês (Mn)	Níquel (Ni) Crómio (Cr)	Magnésio (Mg) Manganês (Mn) Gálio (Ga) Chumbo (Pb)	Níquel (Ni) Zinco (Zn) Crómio (Cr) Cloro (Cl)

Foi também determinada a área superficial dos carvões, a partir do traçado das respectivas isotérmicas de adsorção em atmosfera de azoto obtidas no aparelho Quantachrome Autosorb-1, existente no INETI/DEECA. A área específica foi calculada pelo método Brunauer-Emmett-Teller, através da equação de BET, utilizando o método do ponto único. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 2.4

Tabela 2.4 – Área superficial BET e volume total de poros dos carvões estudados.

	<b>Carvão de Puertollano</b>	<b>Carvão Sul-africano</b>
$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) \dagger$	15,8	13,4
$V_p (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}) \ddagger$	$1,3 \times 10^{-4}$	$3,7 \times 10^{-5}$

† Área superficial BET determinada a  $P/P_0$  de 0,5 a 0,3

‡ Volume total de poros determinado a  $P/P_0$  a  $1 \times 10^{-5}$

## 2.4 Caracterização dos materiais usados como catalisadores

Em alguns ensaios foram usados como catalisadores dolomite calcinada, óxido de níquel suportado em alumina, sintetizado em laboratório (Ni-Al sintetizado) e os catalisadores comerciais ICI 41-6 e ICI 61-1. O ICI 41-6 é essencialmente constituído por óxido de cobalto e óxido de molibdénio, suportados em alumina, enquanto o ICI 61-1 possui óxido de níquel e óxido de molibdénio, também suportados em alumina. Estes catalisadores foram gentilmente cedidos pela ICI (Imperial Chemical Industry).

Estes catalisadores foram caracterizados por várias técnicas, nomeadamente, DRX (Difracção de Raios-X), FRX (Fluorescência de raios-X em dispersão de comprimentos de onda), SEM (“Scanning Electronic Microscopy”- Microscopia Electrónica de Varrimento).

As análises de DRX foram efectuadas no Difractómetro RIGAKU-Goniómetro Vertical D-MAX III C, com monocromador de grafite, com ampola de cobre com 45 kV e 20mA. As análise de FRX foram realizadas no aparelho existente no INETI com anti-cátodo de cádmio, prata e ródio. As análises de SEM foram realizadas no aparelho Philips XL 30 FEG/EDAX NX existente no INETI/DTM, tendo sido utilizada uma elevada resolução. As amostras foram previamente revestidas com uma fina camada de ouro, de modo a obter nas amostras a condutividade necessária às observações de SEM. Para o efeito foi utilizado o aparelho Ion Sputter JEOL-JFC 1100. Foram seleccionados vários microvolumes da amostra para serem analisados por microanálise de raios-X por dispersão de energia (EDS). Muitos dos espectros de EDS obtidos apresentam um pico referente ao ouro, devido ao revestimento usado.

Foi também determinada a área específica dos catalisadores, a partir do traçado das respectivas isotérmicas de adsorção em atmosfera de azoto, obtidas no aparelho Quantachrome

Autosorb-1, existente no INETI/DEECA. A área específica foi calculada pelo método Brunauer-Emmett-Teller, através da equação de BET, utilizando o método do ponto único.

#### 2.4.1 Caracterização da dolomite

Na Tabela 2.5 são apresentadas algumas características da dolomite de acordo com o fornecedor.

Tabela 2.5 – Caracterização da dolomite.

<b>Análise Química (%m/m)</b>	
CaO	37,20
MgO	15,80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,063
SiO <sub>2</sub>	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,001
TiO <sub>2</sub>	0,011
K <sub>2</sub> O	0,010
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,004
C e outros (por diferença)	45,7
<b>Características Físicas</b>	
Dureza (Mohs)	3
Massa específica aparente (g/cm <sup>3</sup> )	1,15
Massa específica real (g/cm <sup>3</sup> )	2,68
Índice de refração	1,44
Resíduo Insolúvel em HCl	0,18
pH	8,6

Nas Figuras 2.5 e 2.6 podem observar-se os difractogramas obtidos por DRX da dolomite natural para comparação com a respectiva dolomite calcinada, em corrente de ar a 850°C durante cerca de 5 horas. Durante o processo de calcinação da dolomite era monitorizada a libertação de CO<sub>2</sub> e o processo de calcinação só era interrompido quando cessava a libertação deste gás. Na Figura 2.5 pode verificar-se que o principal composto existente antes da calcinação era CaCO<sub>3</sub>, existindo em menor quantidade o carbonato misto CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Após a calcinação observou-se que a espécie principal era CaO, contendo alguns vestígios de Ca(OH)<sub>2</sub>, indicando uma pequena hidratação. A principal espécie contendo Mg foi detectada como estando na forma Mg<sub>3</sub>O(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, indicando que poderia ser necessária uma calcinação mais intensa para eliminar o carbonato constituinte desta espécie.

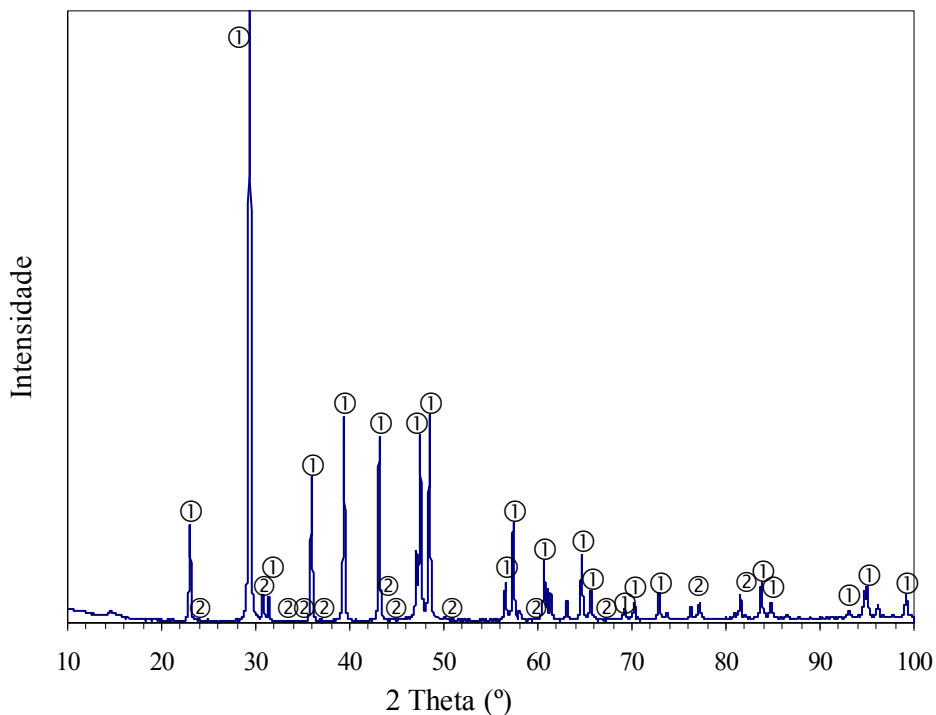


Figura 2.5 – Difractograma da dolomite antes da calcinação.  
(①–CaCO<sub>3</sub>; ②–CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)

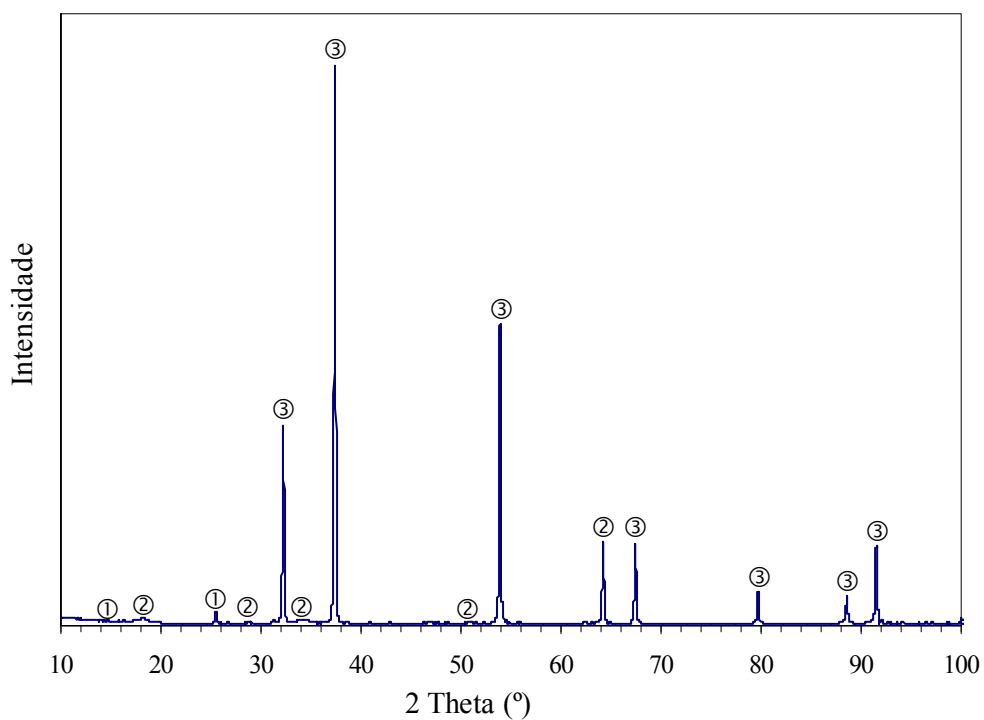


Figura 2.6 – Difractograma da dolomite após calcinação.  
(①–Mg<sub>3</sub>O(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; ②–Ca(OH)<sub>2</sub>; ③–CaO)

A dolomite após calcinação, foi também estudado por FRX. Na Tabela 2.6 pode verificar-se que o elemento existente em maior quantidade era o cálcio, foi também detectada a presença dos

seguintes elementos, embora em menor quantidade: magnésio, silício, potássio, ferro, crómio, enxofre. Foi ainda detectada a existência vestigial do alumínio

Tabela 2.6 – Análise por FRX da dolomite calcinada.

	<b>Dolomite</b>
Elemento existente em maior quantidade	Cálcio (Ca)
Elementos existentes em menor quantidade	Magnésio (Mg) Silício (Si) Potássio (K) Ferro (Fe) Crómio (Cr) Enxofre (S)
Elementos vestigiais	Alumínio (Al)

Os resultados das análises de SEM/EDS referentes respectivamente à dolomite antes e após calcinação são apresentados nas Figuras 2.7 e 2.8,. Ambos os espectros de EDS revelam que o elemento maioritário é o cálcio, o que é concordante com as análises de DRX e de FRX. Foi também detectada a presença de outros elementos, nomeadamente o magnésio, embora em menor quantidade. A presença de ouro é devida ao revestimento das amostras com este elemento.

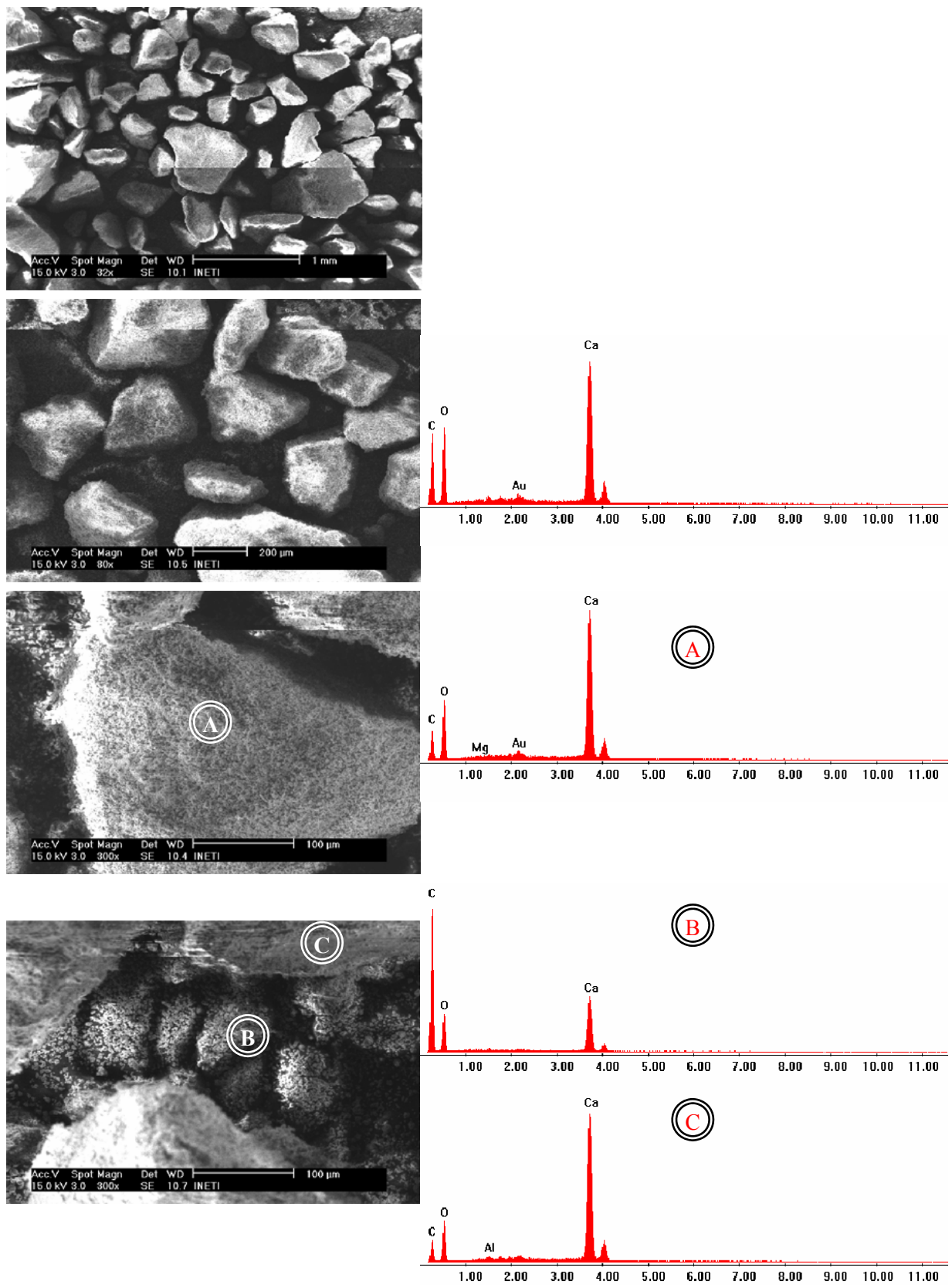


Figura 2.7 – Aspectos de amostras de dolomite antes da calcinação, observadas por SEM e correspondentes espectros de EDS.

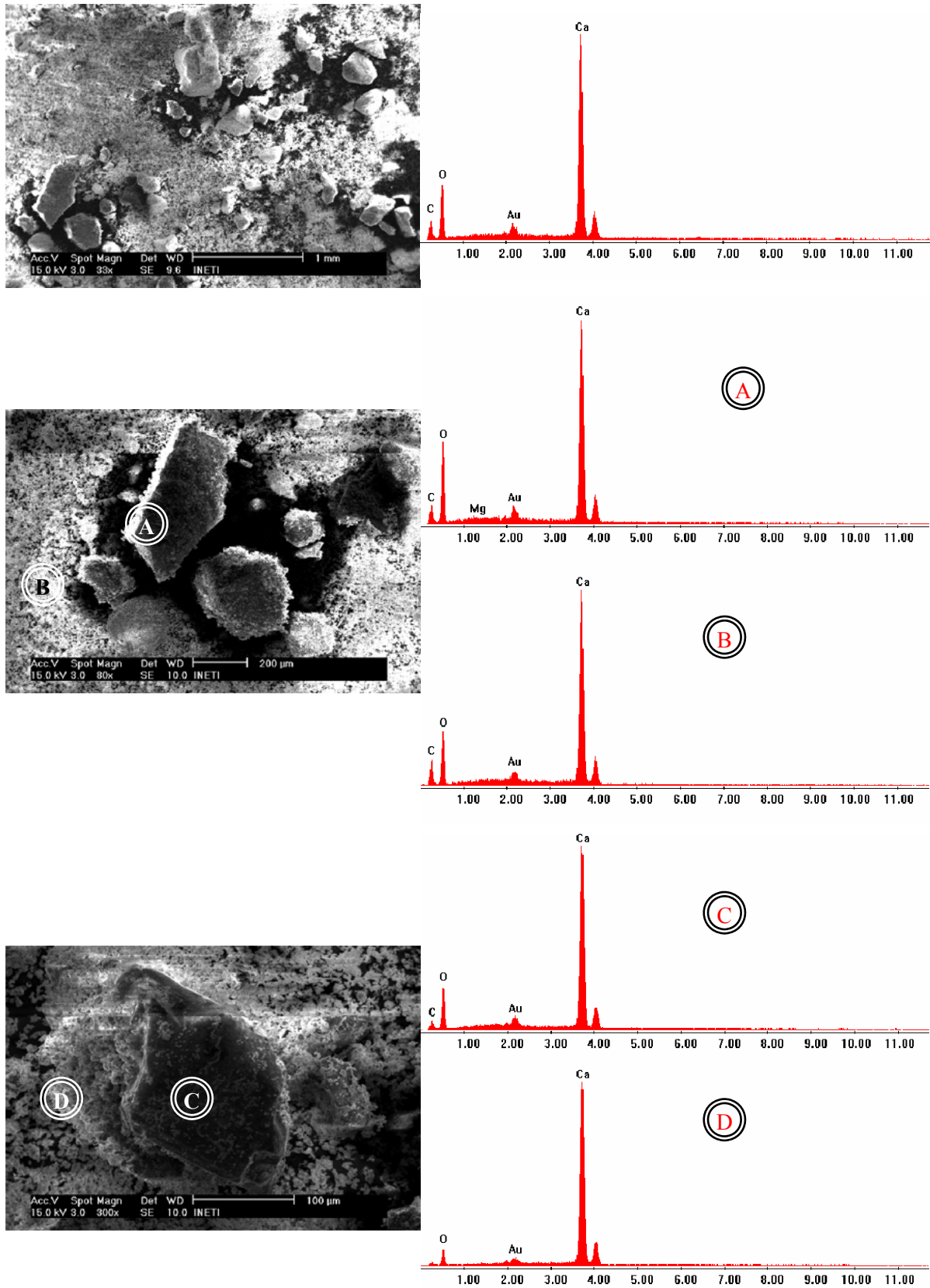


Figura 2.8 – Aspectos de amostras de dolomite após calcinação, observadas por SEM e correspondentes espectros de EDS.

## 2.4.2 Caracterização dos outros catalisadores

Na Tabela 2.7 apresentam-se algumas características dos restantes catalisadores estudados: ICI 41-6, ICI 61-1 e Ni-Al sintetizado.

Tabela 2.7 – Características dos catalisadores ICI e do catalisador Ni-Al sintetizado.

<b>Análise Química</b>	<b>ICI 41-6</b>	<b>ICI 61-1</b>	<b>Ni-Al sintet.</b>
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	tem	-	-
Mo <sub>3</sub> O	tem	tem	-
NiO	-	tem	tem
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	tem	tem	tem
Outros			
<b>Características Físicas</b>			
Forma	Cilindros extrudidos	Cilindros extrudidos	Cristais irregulares
Massa Específica (kg/dm <sup>3</sup> )	0,6 – 0,8	0,6 – 0,8	–
Solubilidade em água	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
Cor	Azul	Verde	Verde

Tabela 2.8 – Análise por FRX dos catalisadores ICI e do catalisador Ni-Al sintetizado.

	<b>ICI 41-6</b>	<b>ICI 61-1</b>	<b>Ni-Al sintetizado</b>
Elementos existentes em maior quantidade	Alumínio (Al) Molibdénio (Mo) Cobalto (Co)	Alumínio (Al) Molibdénio (Mo) Níquel (Ni)	Alumínio (Al) Níquel (Ni)
Elementos existentes em menor quantidade	Enxofre (S) Silício (Si) Titânio (Ti) Zinco (Zn) Cálcio (Ca) Níquel (Ni) Cloro (Cl) Gálio (Ga) Tungsténio (W)	Cobalto (Co) Enxofre (S) Silício (Si) Zinco (Zn) Ferro (Fe) Titânio (Ti) Cálcio (Ca) Gálio (Ga) Cloro (Cl) Cobre (Cu)	Cobalto (Co)
Elementos vestigiais	Tório (Th)	Tório (Th)	Ferro (Fe)

A análise destes catalisadores por fluorescência de raios-X, Tabela 2.8, revelou que os principais elementos existentes no ICI 41-6 eram: alumínio, cobalto e molibdénio, embora também existissem em muito menor quantidade os seguintes elementos: silício, níquel, ferro, zinco, manganês, cobre e tungsténio. A análise do ICI 61-1, mostrou que os elementos que existiam em maior quantidade eram: alumínio, níquel e molibdénio, foram também detectados, em muito menor quantidade, os seguintes elementos: silício, cobalto, ferro, zinco, manganês, cobre e tungsténio.

Foi também estudado por difracção de raios X o catalisador ICI 41-6, sendo o difractograma obtido apresentado na Figura 2.9. Este difractograma permitiu identificar a presença de óxido de alumínio na forma  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e a existência de óxido de cobalto nas formas  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Este catalisador possui também óxido de molibdénio,  $\text{Mo}_3\text{O}$ . A banda alargada e alguns dos picos existentes para valores de  $2\theta$  compreendidos entre 15 e 40 poderão ser devidos à presença dos aditivos do catalisador.

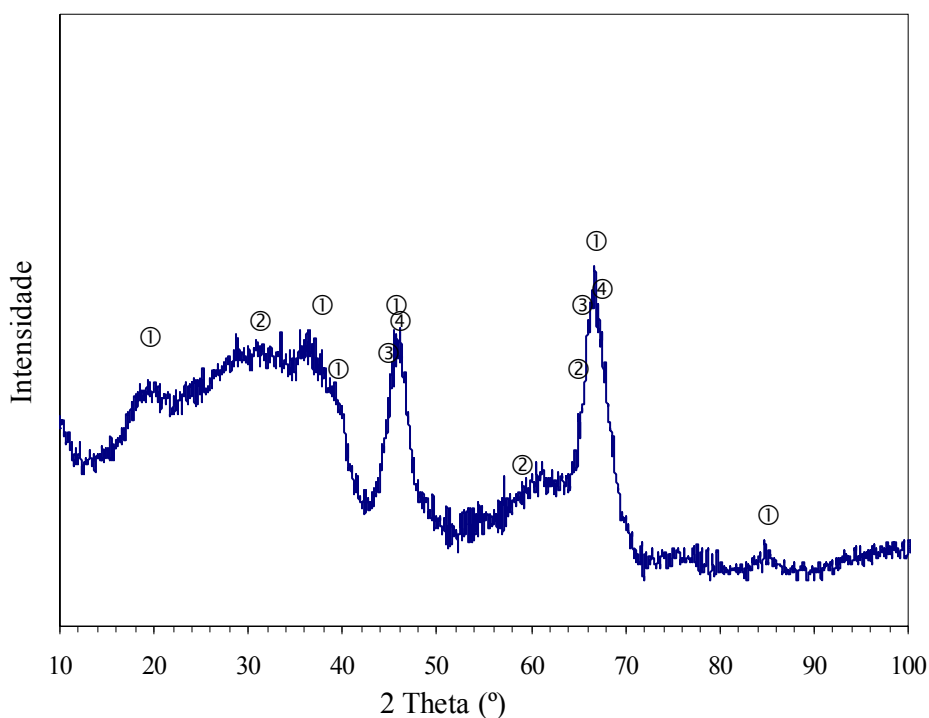


Figura 2.9 – Difractograma do catalisador ICI 41-6, analisado logo após a moagem (①– $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; ②– $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ; ③– $\text{Co}_3\text{O}_4$ ; ④– $\text{Mo}_3\text{O}$ ).

O estudo por difracção de raios-X do catalisador ICI 61-1, produziu o difractograma apresentado na Figura 2.10. Este difractograma permitiu identificar a presença de óxido de alumínio na forma de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e sílica na forma de  $\text{SiO}_2$ . O níquel surge na forma  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  sendo detectado ainda óxido de molibdénio,  $\text{Mo}_3\text{O}$ .

Após a síntese e calcinação de um catalisador contendo níquel e alumínio, o seu estudo por difracção de raios X produziu o difractograma apresentado na Figura 2.11. Os metais surgem na forma dos seus óxidos simples:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{NiO}$ , sendo detectadas ainda duas espécies mistas  $\text{Al}_4\text{Ni}_3$  e  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . O difractograma apresentou uma boa resolução, sem a existência de espécies anómalas.

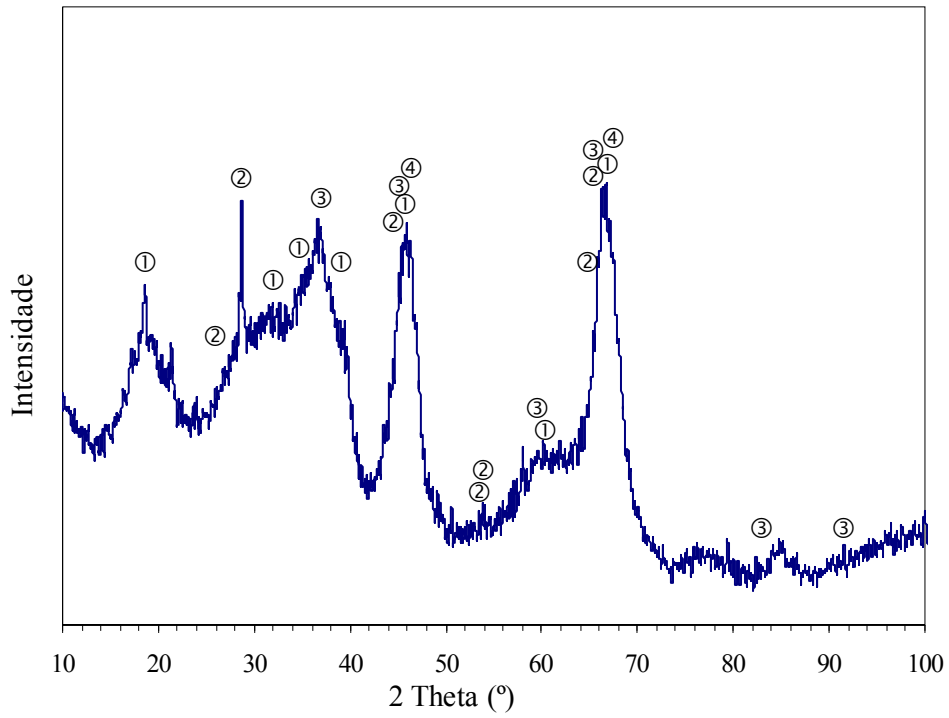


Figura 2.10 – Difractograma do catalisador ICI 61-1, analisado logo após a moagem.  
(①– $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; ②– $\text{SiO}_2$ ; ③– $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ; ④– $\text{Mo}_3\text{O}$ ).

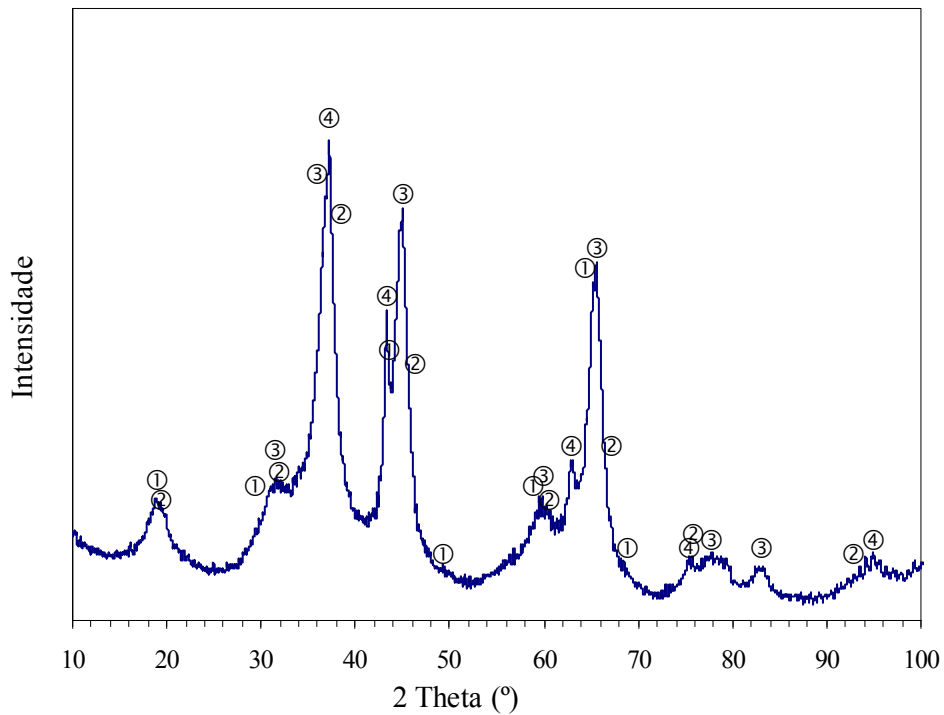


Figura 2.11 – Difractograma do catalisador Ni-Al sintetizado, analisado logo após a moagem.  
(①– $\text{Al}_4\text{Ni}_3$ ; ②–  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; ③– $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ; ④– $\text{NiO}$ ).

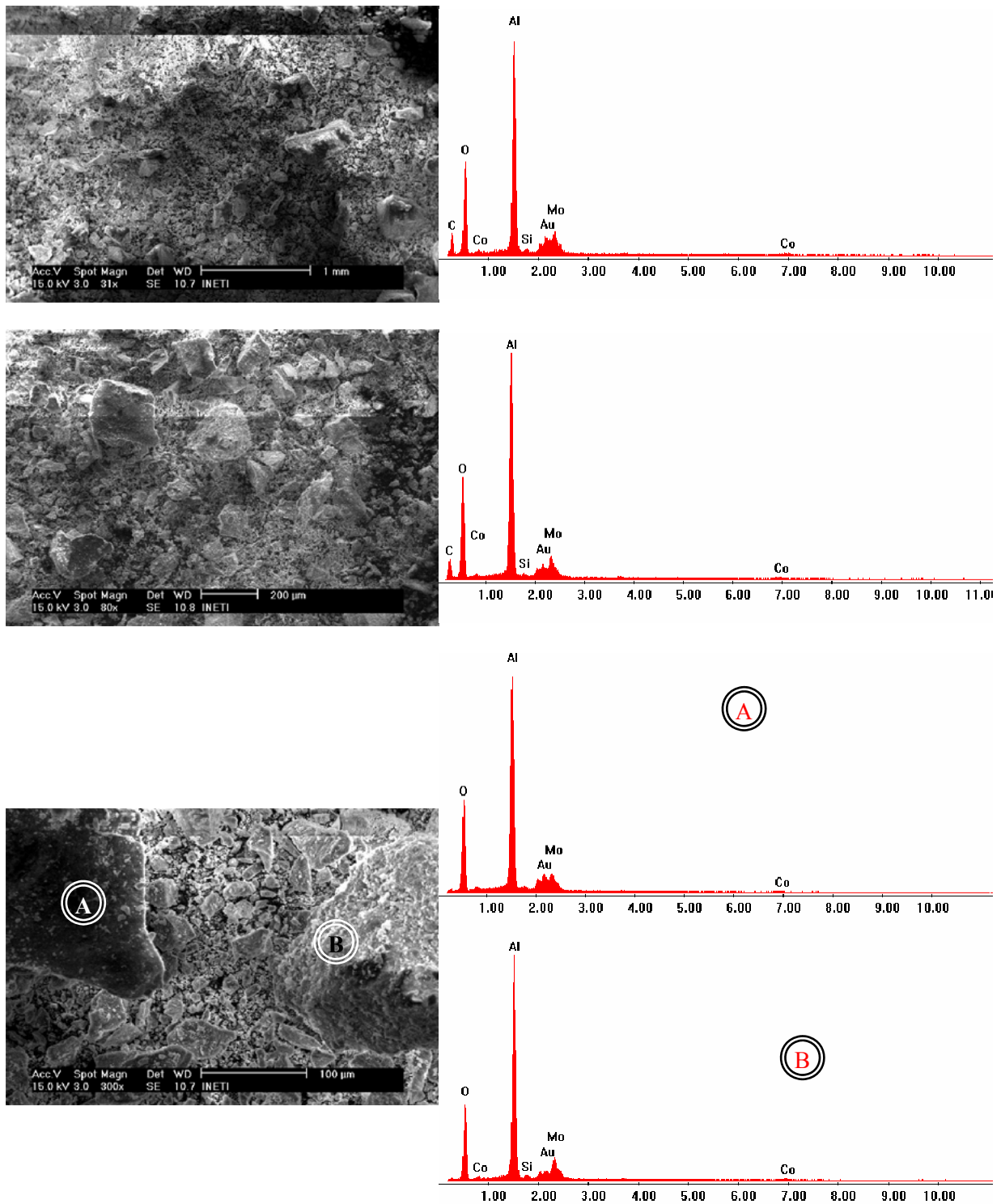


Figura 2.12 – Aspectos de amostras de ICI 41-6, observadas por SEM e correspondentes espectros de EDS.

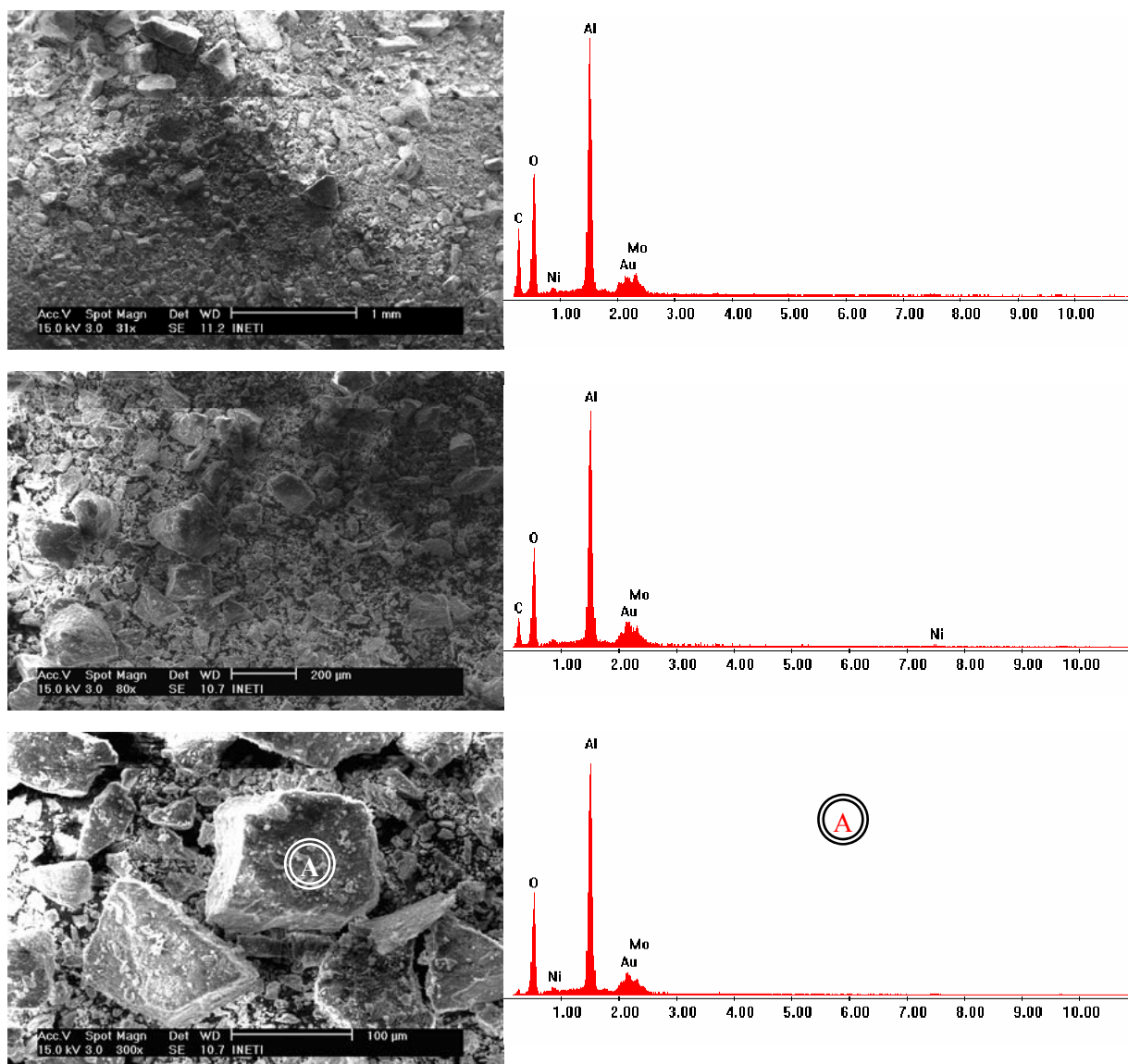


Figura 2.13 – Aspectos de amostras de ICI 61-1, observadas por SEM e correspondentes espectros de EDS.

Na Figura 2.12 pode observar-se a análise por SEM do catalisador ICI-41-6 e o respectivo espectro de EDS, podendo verificar-se a presença maioritária do alumínio, suporte do catalisador e também a existência de cobalto e de molibdénio. Estes resultados são concordantes com as análises por DRX e por FRX. Foi também identificada a presença de carbono, oxigénio, ouro e silício, este último também identificado por FRX. A presença de ouro é devida ao revestimento a que as amostras foram sujeitas.

O catalisador ICI 61-1 foi também analisado por SEM, podendo observar-se o respectivo espectro de EDS na Figura 2.13, o qual revela a presença maioritária do alumínio, suporte do catalisador. Foram também identificados molibdénio e níquel, também detectados por DRX e FRX e foi ainda assinalada a presença de carbono e oxigénio. O ouro é devida ao revestimento das amostras.

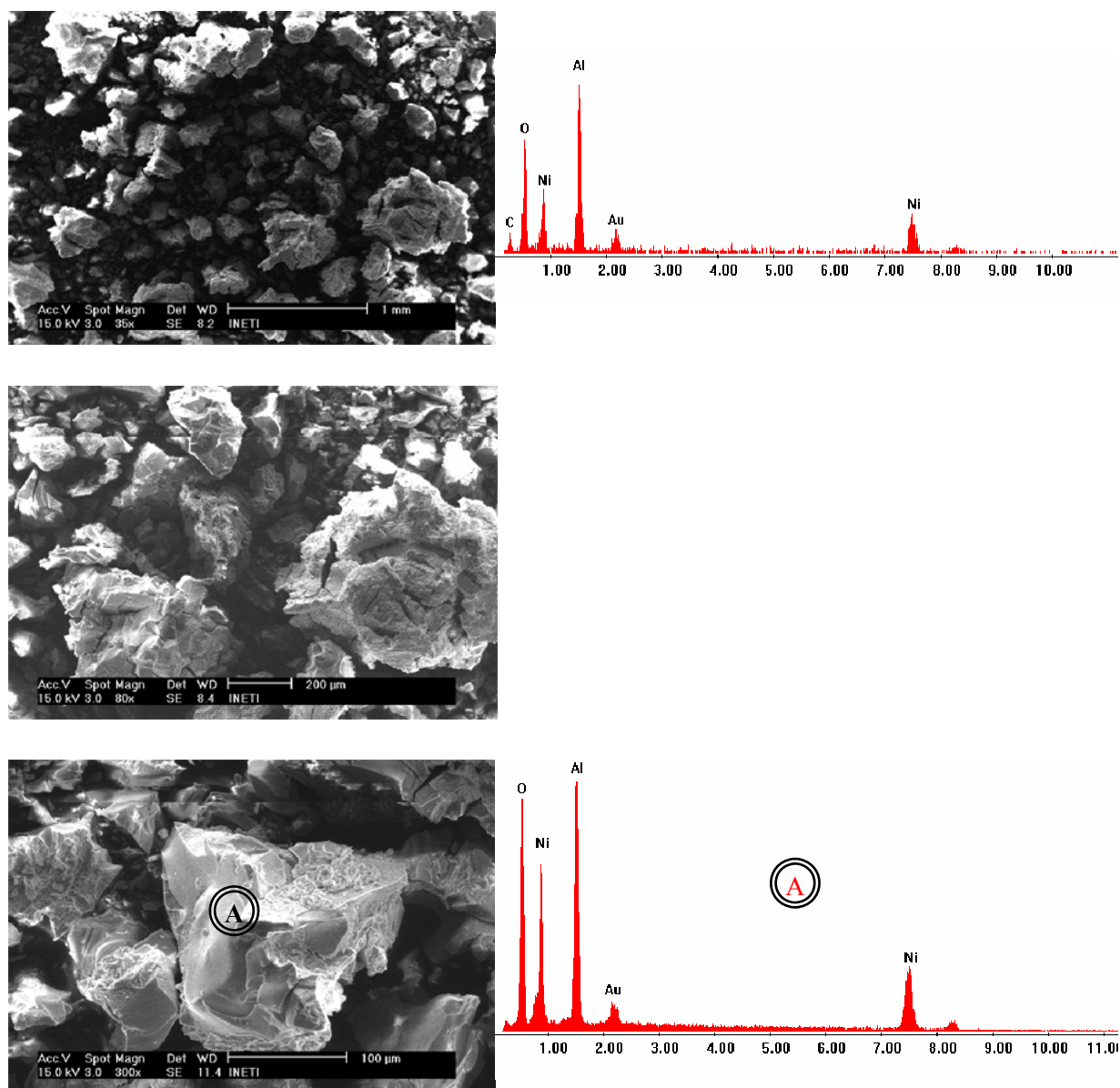


Figura 2.14 – Aspectos de amostras de Ni-Al sintetizado, observadas por SEM e correspondentes espectros de EDS.

Para o catalisador de Ni-Al sintetizado, as imagens de SEM e os espectro de EDS apresentados na Figura 2.14 permitiram identificar a presença de níquel, alumínio e oxigênio, tal como já tinham revelado as análises por DRX e por FRX. Mais uma vez a presença de ouro é devida ao revestimento das amostras.

Na Tabela 2.9 é apresentada a área superficial dos catalisadores de níquel, a qual pode ser comparada com a da dolomite calcinada. O valor da área superficial da dolomite é equivalente a valores disponíveis na literatura. Para a dolomite utilizada no trabalho de Perez *et al.*, 1999 foi indicada uma área superficial de  $12,3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . No trabalho de Orio *et al.*, 1997 foram utilizadas dolomites de três origens diferentes. O valor mais elevado do área superficial BET indicado para

uma das dolomites estava na gama 11-12  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , enquanto que outra apenas se indicam valores valores 3,4–3,9  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , sendo referido que a terceira tinha valores intermédios entre as outras duas.

Tabela 2.9 – Área superficial BET e volume total de poros dos catalisadores estudados.

	<b>Dolomite</b>	<b>ICI 41-6</b>	<b>ICI 61-1</b>	<b>Ni-Al sintetizado</b>
$S_{\text{BET}} (\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})^\dagger$	12,3	232,4	248,0	144,7
$V_p (\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})^\ddagger$	$4,3\times 10^{-5}$	–	–	–

$^\dagger$  Área superficial BET determinada a  $p/p_0$  de 0,5 a 0,3

$^\ddagger$  Volume total de poros determinado a  $p/p_0$  a  $1\times 10^{-5}$

## 2.5 Condições de operação

Em função do tipo de combustíveis a utilizar e tendo em atenção as características do equipamento experimental disponível obtida por trabalhos anteriores (Franco *et al.*, 2003 e Franco, 2000) foram definidas as condições experimentais a utilizar, sendo os valores desejados apresentados em seguida.

Nos ensaios de gasificação com misturas de ar e vapor de água foram estudados 3 tipos de misturas de carvão e resíduos:

Misturas de carvão com PE e pinho

Misturas de carvão com bagaço de azeitona

Misturas de pinho com PE

### 2.5.1 Velocidade de fluidização

O comportamento de um sistema gás-sólido em que uma corrente gasosa passa por um leito de partículas sólidas depende, entre outras variáveis, da velocidade superficial do gás. Para garantir boas condições de fluidização do leito é necessário determinar a sua velocidade mínima de fluidização ( $U_{mf}$ ) a qual pode ser calculada usando a equação (2.1). Os ensaios devem ser planeados assegurando uma velocidade acima daquele valor, para assegurar a existência de condições de fluidização completa do leito. No caso de a velocidade usada não atingir o valor mínimo não é possível assegurar a existência das condições de homogeneização necessárias para permitir um contacto adequado entre as partículas do gás, do leito de areia e do combustível alimentado.

Para velocidades moderadas, superiores à velocidade mínima de fluidização surgem bolhas de gás no interior do leito, atingindo-se uma gama de trabalho relativamente larga em que a perda

de carga não apresenta grandes variações com a velocidade a que se dá o nome de leito fluidizado borbulhante.

Acima do leito existe uma zona livre (“freeboard”) essencial para permitir a separação de partículas sólidas eventualmente arrastadas pelo gás, evitando a sua saída prematura do equipamento. O uso de velocidades excessivas provoca uma redução do tempo de residência no reactor e um aumento da fracção de partículas arrastadas pela corrente gasosa.

A velocidade mínima de fluidização pode ser calculada pela expressão (Geldart,1986 e Souza-Santos, 2004)

$$U_{mf} = \frac{N_{Re,mf} \cdot \mu_G}{d_p \cdot \rho_G} \quad (2.1)$$

onde:  $U_{mf}$  Velocidade mínima de fluidização  
 $N_{Re,mf}$  Número de Reynolds em condições de fluidização mínima  
 $\mu_G$  Viscosidade do gás  
 $d_p$  Diâmetro da partícula esférica com volume equivalente  
 $\rho_G$  Massa específica do gás

em que o número de Reynolds ( $N_{Re}$ ) pode ser calculado por uma expressão apresentada na equação (2.2) em função do número de Arquimedes ( $N_{Ar}$ ) e dois parâmetros adimensionais ( $a_1$ ,  $a_2$ ):

$$N_{Re,mf} = (a_1^2 + a_2 \times N_{Ar})^{1/2} - a_2 \quad (2.2)$$

e o número de Arquimedes ( $N_{Ar}$ ) pode ser calculado por:

$$N_{Ar} = \frac{g d_p^3 \rho_G (\rho_p - \rho_G)}{\mu_G^2} \quad (2.3)$$

onde:  $g$  Constante gravitacional  
 $\rho_p$  Massa específica da partícula

Tal como se refere em Geldart, 1986, os parâmetros  $a_1$  e  $a_2$  foram determinados por Wen e Yu, a partir de ensaios de fluidização de diversos sólidos com diferentes tipos de esfericidade, sendo referidos os valores de  $a_1=33,7$  e  $a_2=0,0408$ , valores que foram utilizados neste cálculo.

O caudal mínimo de gases, em  $g \cdot \text{min}^{-1}$ , pode ser calculado pela expressão (2.4), em que se usa a área do gasificador à altura do leito, que foi dada na tabela (2.1):

$$S_{G,mf} = U_{mf} \cdot A \cdot \rho_G \cdot 60 \quad (2.4)$$

No presente trabalho foi usada uma areia de sílica com a referência SP45 com uma densidade de  $2500 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  e um diâmetro médio de  $325 \text{ }\mu\text{m}$ . Segundo método de cálculo apresentado em Geldart, 1986, para areia de quartzo, o valor do diâmetro da partícula esférica com volume equivalente pode ser estimado multiplicando o diâmetro médio pelo factor 1,13, resultando um valor de  $d_p=367 \text{ }\mu\text{m}$ .

Os cálculos respeitantes à velocidade de fluidização podem ser efectuados em separado considerando o ar e o vapor de água usados como agentes de fluidização. Como temperaturas de cálculo foram escolhidas as temperaturas de  $750$  e  $900^\circ\text{C}$ , limites da gama usados nos ensaios experimentais. Os valores da densidade e viscosidade destas espécies podem ser calculados facilmente para as referidas temperaturas.

Tabela 2.10 – Determinação das velocidades de fluidização na instalação laboratorial

Temperatura ( $^\circ\text{C}$ , [K])	Ar		Vapor de Água	
	$750^\circ\text{C}$ , [1023 K]	$900^\circ\text{C}$ , [1173 K]	$750^\circ\text{C}$ , [1023 K]	$900^\circ\text{C}$ , [1173 K]
$N_{\text{Ar}}$	230,3	171,5	171,3	111,4
$N_{\text{Re,mf}}$	0,139	0,104	0,104	0,067
$U_{mf} (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	0,047	0,043	0,052	0,045
$S_{G,mf} (\text{g}\cdot\text{min}^{-1})$	3,73	3,01	2,51	1,89
$S_G (\text{g}\cdot\text{min}^{-1})$	4,4	4,4	5,0	5,0
$U (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	0,055	0,063	0,103	0,118
$\frac{U_f}{U_{mf}}$	1,18	1,46	1,99	2,64

Observando a Tabela 2.10 verifica-se que cada um dos gases usados como agentes de fluidização conduz separadamente a velocidades acima da velocidade mínima. Segundo Souza-Santos, 2004 a velocidade de fluidização recomendada para sistemas de gasificação é cerca do triplo da velocidade mínima. Considerando que a velocidade real de passagem é aditiva, isto é, será proveniente das velocidades combinadas dos caudais de ar e vapor de água, tal como se verifica por exemplo em Sadaka *et al.*, 2002a e 2002b, pode verificar-se que os caudais fornecidos são suficientes para assegurar conjuntamente as condições recomendadas para o processo de gasificação. Assim, à temperatura de  $750^\circ\text{C}$  a razão de velocidades combinada entre o ar e o vapor de água é de 3,17 ( $1,18+1,99$ ) obtendo-se razões ainda mais elevadas e temperaturas superiores.

Considerando a alimentação conjunta de ar e vapor de água, as velocidades iniciais de passagem no gasificador, corresponderão a cerca de  $0,158\text{--}0,182 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , indicando que o tempo de residência dos gases durante os ensaios ficará entre  $2,7\text{--}3,2 \text{ s}$ . Recordando que durante a gasificação ocorre uma produção efectiva de gases, a velocidade de passagem será mais elevada, de que resultará mesmo uma redução nos tempos de residência.

## 2.5.2 Variáveis operatórias utilizadas na instalação laboratorial

Nas Tabela 2.11 é apresentada a gama de variação das condições experimentais típicas utilizadas na instalação laboratorial para processar misturas de carvão com resíduos de PE, de pinho e de bagaço de azeitona. A maioria dos ensaios foi efectuada com as condições experimentais destacadas na Tabela 2.11. Os valores apresentados são os valores nominais programados para os ensaios. Em todos os gráficos e cálculos apresentados no Capítulo 3 são apresentados os valores efectivamente verificados em cada ensaio experimental.

Tabela 2.11 – Condições comuns aos ensaios de gasificação.

Variável	Valores Considerados
Temperatura (°C)	750–800–830– <del>850</del> –900
Caudal de combustível em base seca e sem cinzas ( $\text{g}_{\text{SSC}} \cdot \text{min}^{-1}$ )	<del>5,0</del> –5,4–6,2–7,0–7,6–8,2–8,8
Caudal de vapor ( $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$ )	<del>5,0</del> –6,2–7,0–7,6–8,2–8,8
Caudal de ar ( $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$ )	0,0– <del>4,4</del> –5,5–8,7–13,1

Nas Tabelas 2.12 a 2.14 apresenta-se o conjunto de misturas consideradas nos ensaios de gasificação. A composição das misturas é apresentada em base mássica. Contudo, foi determinado o teor de cinzas de cada mistura produzida, sendo feitos os ajustes no caudal mássico das misturas para um valor seco e sem cinzas (SSC) equivalente. A granulometria dos combustíveis sólidos utilizados estava situada na gama 1,25 – 2,0 mm. Alguns ensaios foram efectuados com carvão de granulometria na gama 0,5 – 1,0 mm.

Todos os ensaios experimentais foram efectuados à pressão atmosférica.

Tabela 2.12 – Gama de composições da mistura inicial, para misturas de carvão com pinho e PE

Componente	Percentagem de cada componente na mistura (% m/m)								
	Carvão	100	85	80	80	80	70	60	60
Pinho	0	0	20	0	10	0	40	0	20
PE	0	15	0	20	10	30	0	40	20

Tabela 2.13 – Gama de composições da mistura inicial, para misturas de carvão com bagaço de azeitona

Componente	Percentagem de cada componente na mistura (% m/m)							
	Carvão	100	80	70	60	40	30	20
Bagaço de azeitona	0	20	30	40	60	70	80	

Tabela 2.14 – Gama de composições da mistura inicial, para misturas de pinho com PE

Componente	Percentagem de cada componente na mistura (% m/m)				
	Pinho	100	90	80	60
PE	0	10	20	40	60

### 2.5.3 Variáveis operatórias utilizadas na instalação de gasificação piloto

Para estudar o efeito de escala foram efectuados alguns ensaios experimentais de gasificação numa instalação designada por instalação piloto, sendo utilizadas condições experimentais iguais ou equivalentes às utilizadas na instalação laboratorial. A gama de variação das variáveis experimentais usadas na instalação piloto é apresentada na Tabela 2.15, onde se pode observar que devido à diferença de escalas, na instalação piloto os caudais foram expressos em  $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ , enquanto que na instalação laboratorial os caudais foram expressos em  $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Tabela 2.15 – Gama de variação das condições experimentais da instalação de gasificação piloto

Temperatura	750 a 900 °C	
Caudal de mistura inicial	4 a 7 $\text{kg}_{\text{SSC}}\cdot\text{h}^{-1}$	66,7 a 116,7 $\text{g}_{\text{SSC}}\cdot\text{min}^{-1}$
Caudal de vapor	2 a 5 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$	33,3 a 83,3 $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$
Caudal de ar	0 a 5 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$	0 a 83,3 $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$
Percentagem de resíduos nas misturas com carvão	0 a 40 % m/m	

As misturas usados nestes ensaios incluíram algumas das misturas de carvão de Puertollano, resíduos de pinho e de PE apresentadas na Tabela 2.12 assim como misturas de carvão de Puertollano com resíduos de bagaço de azeitona apresentadas na Tabela 2.13.

## 2.6 Técnicas de análise dos produtos

### 2.6.1 Análise dos gases por cromatografia em fase gasosa

Para todos os ensaios experimentais foi efectuada a recolha de gases para posterior análise por cromatografia em fase gasosa. Foi utilizado um cromatógrafo Agilent HP GC6890 adaptado para análise simultânea (com uma única injeção de gás) dos vários compostos químicos formados durante a gasificação. O cromatógrafo estava equipado com um sistema de duas colunas de enchimento em série: peneiro molecular e Porapak Q e dois detectores em série: Detector de

Ionização de Chama (FID) e Detector de Condutividade Térmica (TCD) ambos com controlo electrónico de pressão. Os gases determinados deste modo foram: hidrogénio ( $H_2$ ), óxidos de carbono (CO e  $CO_2$ ), oxigénio ( $O_2$ ), azoto ( $N_2$ ), metano ( $CH_4$ ) e outros hidrocarbonetos mais pesados contendo até 4 átomos de carbono por molécula, adicionados para simplificação e designados como ( $C_nH_m$ ). As composições dos gases obtidos foram convertidas para uma base seca e sem inertes, de modo a facilitar a comparação dos resultados obtidos. O cromatógrafo possuía uma válvula entre as duas colunas, que permitia alternar automaticamente a coluna onde o gás ia sendo analisado. A análise do gás na primeira coluna (peneiro molecular), permitia determinar  $H_2$ ,  $O_2$  e  $N_2$ . Entre 5 e 8,5 minutos, o gás era introduzido na segunda coluna (Porapak Q), sendo detectado o  $CO_2$ . Após 8,5 minutos a análise de  $CH_4$  e de CO voltava a ser efectuada na primeira coluna. Após 13,5 minutos o gás voltava a ser analisado na segunda coluna para determinação de outros hidrocarbonetos. Todos os hidrocarbonetos eram analisados usando o detector FID e os restantes compostos eram detectados no TCD.

O cromatógrafo era calibrado com misturas de gases padrão, cujas gamas de composição eram escolhidas de modo a conterem as composições dos gases habitualmente produzidos por gasificação. O processo de análise de uma mistura gasosa iniciava-se pela recolha de um volume adequado, normalmente entre 5-10 L, usando sacos com válvula integrada. O gás era introduzido no sistema por compressão manual durante 1 min. A amostra passa pelas colunas, segundo o programa pré-calibrado, sendo produzido no final um cromatograma e uma tabela de composições da mistura gasosa. Cada amostra gasosa era analisada no cromatógrafo pelo menos duas vezes, ou mesmo mais, se fossem obtidos cromatogramas cujas composições diferissem mais de 2%. Normalmente eram suficiente duas análises cromatográficas, pois os resultados obtidos eram muito semelhantes com desvios inferiores a 1%, utilizando-se a média das duas composições obtidas.

A partir das concentrações dos componentes foi ainda determinada uma composição do gás numa base seca e sem inertes, tal como se apresenta no Capítulo 3. Este método de cálculo permite uma melhor comparação do efeito das diferentes variáveis operatórias, sem ser atenuado pela presença de azoto na mistura considerada. Para o conjunto de ensaios experimentais, em que foi usado um caudal de ar de  $4,4 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ , a concentração média de azoto medida foi de  $48,1 \% \pm 2,2\%$ .

## 2.6.2 Cálculo do caudal de gases

Devido às características dos gases produzidos no processo de gasificação, nomeadamente o teor de partículas e de alcatrões, não era possível uma determinação directa do caudal de gás obtido usando por exemplo um contador de gás. Por outro lado a adição de um sistema de filtros mais eficiente causava uma excessiva perda de carga no equipamento e estes acabavam por colmatar antes do final dos ensaios. Deste modo optou-se por proceder à caracterização dos gases produzidos, procedendo à recolha de cerca de  $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  para introdução no sistema de analisadores. A linha de recolha possuía dois frascos com lã de vidro e um sistema de dois filtros de papel em paralelo com um sistema de válvulas que permitia a substituição regular dos filtros.

Durante um período de 7 a 10 min, era feita ainda a recolha dos gases para caracterização completa por cromatografia como ficou explicado em 2.6.1.

Com o valor determinado de concentração de azoto no gás produzido era possível estimar o seu caudal, fazendo um balanço em que se considerava o azoto alimentado inicialmente ao reator, tanto no ar de fluidização como no sistema de alimentação de combustível. O caudal de gás era pois calculado pela expressão (2.5):

$$G_G = \frac{(y_{N_2,ar} G_{ar} + G_{N_2})}{y_{N_2,G}} \quad (2.5)$$

onde:  $G_G$  caudal volumétrico de gás ( $NL \cdot min^{-1}$ )  
 $G_{ar}$  caudal volumétrico de ar ( $NL \cdot min^{-1}$ )  
 $G_{N_2}$  caudal volumétrico de azoto auxiliar no alimentador ( $NL \cdot min^{-1}$ )  
 $y_{N_2,ar}, y_{N_2,G}$  fracções molares de azoto no ar e no gás produzido

### 2.6.3 Cálculo do desempenho da gasificação

Foi analisado o efeito das condições experimentais de gasificação na composição do gás e nos valores que caracterizam o desempenho do processo de gasificação, os quais incluem: rendimento volumétrico do gás, poder calorífico superior (PCS) do gás e conversão energética teórica de combustível. Para o cálculo do rendimento volumétrico do gás, é considerada apenas a fracção de gases, seco e livre de inertes ( $N_2$ ), que se encontra a condições normais (273 K) e pressão atmosférica. É necessária a escolha desta bases de comparação pois o teor de humidade é impossível de determinar directamente, sendo totalmente removido antes da determinação da composição dos gases. É necessário remover o teor de  $N_2$  pois esta espécie não tem qualquer interferência no processo, sendo apenas consequência do uso de ar e não de oxigénio como agente de gasificação, para além do azoto usado como auxiliar de alimentação.

Do total de gases produzidos foi determinado o rendimento volumétrico, apresentado em relação à massa de combustível introduzida, em base seca e sem cinzas, a partir da equação (2.6).

$$\eta_G = \frac{\left( G_G \times \frac{273,15}{T} \right)}{S_S \times (1 - w_{wt} - w_{at})} \times (1 - y_{N_2,G}) \quad (2.6)$$

onde:  $\eta_G$  rendimento do gás ( $Nm^3 \cdot kg_{ssc}^{-1}$ )  
 $G_G$  caudal volumétrico de gás  
 $T$  temperatura (K)  
 $S_S$  caudal de alimentação dos combustíveis sólidos ( $g \cdot min^{-1}$ )  
 $w_{wt}$  fracção mássica da humidade do combustível tal qual  
 $w_{at}$  fracção mássica de cinzas do combustível tal qual

O poder calorífico superior (PCS) dos gases foi calculado teoricamente a partir da composição dos gases e das entalpias de combustão dos diversos componentes da mistura, usando a equação (2.7). Neste caso, consoante a base seleccionada para exprimir a composição dos gases será possível determinar o PCS do gás com diferentes objectivos. Pode ser escolhida nomeadamente a composição do gás numa base tal-qual ou a composição numa base seca e sem inertes. No presente trabalho, tal como se apresenta no Capítulo 3, a base escolhida para determinar o PCS dos gases, é esta base seca e sem inertes. Este valor de PCS pode ser entendido como o que seria possível obter se a gasificação fosse feita com oxigénio em vez de ar. O PCS real dos gases incluindo o azoto, com a composição média indicada em 2.6.1, será cerca de 48 % inferior aos valores apresentados no Capítulo 3.

$$\begin{aligned} \text{PCS}_G = & y_{\text{CO}} \times 12625 + y_{\text{H}_2} \times 12750 + y_{\text{CH}_4} \times 39710 + y_{\text{C}_2\text{H}_4} \times 62930 + \\ & + y_{\text{C}_2\text{H}_6} \times 69570 + y_{\text{C}_3\text{H}_8} \times 97952 + y_{\text{C}_4\text{H}_{10}} \times 128510 \end{aligned} \quad (2.7)$$

onde:  $\text{PCS}_G$             poder calorífico superior do gás ( $\text{MJ}\cdot\text{Nm}^{-3}$ )  
 $y_{\text{CO}}; y_{\text{H}_2}; \dots$     fracção volumétrica ou molar da espécie gasosa

Com base no poder calorífico superior dos gases e no poder calorífico dos combustíveis apresentado na Tabela 2.2 foi calculada uma eficiência de conversão energética teórica do combustível, usando a equação (2.8), segundo o método descrito por Gil J. *et al.*, 1997 e 1999 e Aznar M.P. *et al.*, 1997. São ainda usadas as expressões (2.9) e (2.10) para determinar a potência associada ao gás e ao combustível alimentado respectivamente.

$$\eta_E = \frac{P_G}{P_S} \times 100 \quad (2.8)$$

$$P_G = 1000 \times \frac{G_G}{60} \times \frac{273,15}{T} \times \text{PCS}_G \times (1 - y_{\text{N}_2,G}) \quad (2.9)$$

$$P_S = \left( \frac{S_S}{60} \times \text{PCS}_S \right) \quad (2.10)$$

onde:  $\eta_E$             eficiência de conversão energética (%)  
 $P_G$                 energia contida no gás (W)  
 $P_S$                 energia entrada com a alimentação (W)  
 $\text{PCS}_S$             poder calorífico superior da alimentação

#### 2.6.4 Cálculo do teor de alcatrões

O processo de recolha de alcatrões envolvia três frascos lavadores contendo uma solução aquosa de um detergente que não fazia espuma. Para cada ensaio era registada a massa inicial de solução de detergente, a massa final total da solução recolhida nos três frascos, o tempo de recolha e o caudal de gás usado durante a recolha. Utilizando o analisador LECO CHN-2000, era feita ainda a determinação do teor de carbono, em percentagem mássica, na solução de detergente inicial e na solução contendo alcatrões ( $W_{C,det}$  e  $W_{C,alc}$ ). Uma vez que os alcatrões contêm normalmente compostos aromáticos cuja composição não foi possível determinar, foi ainda utilizado um factor de 0,8 que iria corresponder ao teor de carbono médio nos alcatrões (em base mássica). Este valor foi ponderado a partir de diversos compostos constituintes dos alcatrões tais como os referidos em Neeft *et al.*, 2002a.

O teor de alcatrões (em  $mg \cdot NL^{-1}$  ou  $g \cdot Nm^{-3}$ ) na mistura gasosa era pois determinado pela expressão (2.11).

$$Q_{alc} = \frac{W_{C,alc} \cdot M_{alc} - W_{C,det} \cdot M_{det}}{100 \cdot G_{G,alc} \cdot t} \cdot \frac{1000}{0,8} \quad (2.11)$$

onde: $Q_{alc}$	concentração de alcatrões no gás ( $g \cdot Nm^{-3}$ )
$M_{det}$ ; $M_{alc}$	massa inicial e final da solução de recolha de alcatrões (g)
$W_{C,det}$ ; $W_{C,alc}$	teor de carbono na solução inicial e final (% m/m)
$G_{G,alc}$	caudal de gás usado durante a recolha ( $NL \cdot min^{-1}$ )
t	tempo de recolha (min)

Não foi possível validar completamente este método de cálculo mas considerou-se que seria efectivo para comparação interna pois existiu concordância entre todos os resultados obtidos. Adicionalmente a ordem de grandeza dos valores obtidos é semelhante a valores disponíveis na literatura sendo ainda similares as evoluções observadas quer por efeito da temperatura quer por efeito dos catalisadores.

#### 2.6.5 Cálculo do rendimento de carbonizado

O carbonizado era recolhido no final do ensaio, após arrefecimento em atmosfera de azoto, usada para impedir a sua combustão. Após separação do material do leito usando crivo de dimensões adequadas, era determinada a sua massa total. Uma amostra era recolhida para determinação do teor de carbono usando um analisador LECO CHN-2000. Com estes valores era possível determinar o rendimento de carbonizado, relacionando-o com o caudal de combustível inicial em base seca e sem cinzas, segundo a expressão (2.12)

$$\eta_{\text{carb}} = \frac{w_{\text{C,carb}} \cdot M_{\text{carb}} \cdot 60}{S_{\text{S}} \cdot (1 - w_{\text{wt}} - w_{\text{at}})} \cdot t \quad (2.12)$$

onde:  $\eta_{\text{carb}}$  rendimento de carbonizado ( $\text{g} \cdot 100 \text{ g}_{\text{SSC}}^{-1}$ )  
 $M_{\text{carb}}$  massa de carbonizado recolhida (g)  
 $w_{\text{C,carb}}$  teor de carbono no carbonizado (% m/m)  
 $t$  tempo de ensaio (s)  
 $S_{\text{S}}$  caudal de alimentação dos combustíveis sólidos ( $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$ )  
 $w_{\text{W}}$  fracção mássica da humidade do combustível tal qual  
 $w_{\text{a}}$  fracção mássica de cinzas do combustível tal qual

## 2.7 Teste à repetibilidade dos resultados obtidos

Não foi possível quantificar os erros associados aos rendimentos dos produtos obtidos, nem à composição dos gases, porque as maiores causas de erros eram difíceis de contabilizar, nomeadamente a existência de pequenas variações ocasionais na pressão dentro do reactor, causando variações momentâneas nos caudais alimentados, embora fosse conhecida a totalidade dos reagentes fornecidos durante o ensaio. Por vezes, eram igualmente detectadas oscilações no caudal de gás produzido, por obstrução parcial e momentânea no sistema de recolha e limpeza de gases. Contudo, a produção total de gás era confirmada a partir do balanço global do azoto alimentado e recolhido no sistema. Os desvios associados a análises cromatográficas e a quantificações experimentais, tais como determinações de caudais eram normalmente baixos, inferiores a 2%. Na Tabela 2.16 são apresentados os desvios associados às principais quantificações experimentais.

Tabela 2.16 – Desvios associados a quantificações experimentais.

Grandeza	Desvio associado
Análise cromatográfica	2,0 %
Temperatura	2,0 %
Caudal de alimentação	3,0 %
Caudal de vapor	2,8 %
Caudal de ar	5,0 %

Com o objectivo de verificar a repetibilidade dos ensaios efectuados e de quantificar eventuais desvios associados a oscilações das condições experimentais, foram realizados cinco ensaios com as mesmas condições experimentais. Na Tabela 2.17 são apresentados os resultados obtidos, dos quais foi calculada a média e o respectivo desvio padrão. Uma estimativa da repetibilidade foi feita usando a expressão (2.13) em que se utilizou a distribuição de Student para

estimar com uma probabilidade de 95% a precisão dos resultados obtidos. Para 5 resultados o valor do factor  $t$  de Student, com um grau de confiança de 95% é de 2,776.

$$\text{Repetibilidade} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \times t_{n-1(95\%)} \quad (2.13)$$

onde:  $\sigma$  desvio padrão da amostra  
 $n$  número de repetições consideradas  
 $t_{n-1(95\%)}$  factor t de Student com um grau de confiança de 95%

Tabela 2.17 – Cálculo da repetibilidade dos resultados obtidos a 845°C.

Ensaio	CO (% v/v)	CO2 (% v/v)	H2 (% v/v)	CH4 (% v/v)	CnHm (% v/v)	PCS (MJ·Nm <sup>-3</sup> )	$\eta_G$ (Nm <sup>3</sup> ·kg <sub>SSC</sub> <sup>-1</sup> )	$\eta_E$ (%)
#1	21,2	22,9	34,4	11,8	9,6	17,9	1,53	88,9
#2	20,6	23,6	35,8	10,2	9,8	17,5	1,34	76,1
#3	20,0	23,6	36,5	10,8	9,0	17,2	1,44	80,8
#4	21,0	22,2	34,6	12,1	10,1	18,4	1,57	94,5
#5	19,8	22,0	37,5	11,2	9,4	17,9	1,52	88,7
<i>Média</i>	<b>20,5</b>	<b>22,9</b>	<b>35,8</b>	<b>11,2</b>	<b>9,6</b>	<b>17,8</b>	<b>1,5</b>	<b>85,8</b>
<i>Desvio Padrão</i>	0,61	0,75	1,30	0,74	0,44	0,47	0,09	7,28
Repetibilidade	0,75	0,93	1,62	0,92	0,55	0,58	0,11	9,04
% Repetibilidade	<b>3,7%</b>	<b>4,1%</b>	<b>4,5%</b>	<b>8,2%</b>	<b>5,7%</b>	<b>3,3%</b>	<b>7,7%</b>	<b>10,5%</b>

Tal como se verifica na Tabela 2.17 as repetibilidades das grandezas consideradas foram normalmente inferiores a 5%. Verificam-se excepções no caso da composição para metano (CH<sub>4</sub>) e os hidrocarbonetos mais pesados (C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>), que ao terem um valor absoluto mais baixo apresentam maiores desvios relativos. O cálculo da repetibilidade do poder calorífico (PCS) deu origem a um valor baixo, mas para os restantes valores que caracterizam o desempenho da gasificação como o rendimento do gás ( $\eta_G$ ) e a conversão energética ( $\eta_E$ ), os valores já foram mais elevados. Este facto é explicável por estes valores apresentarem maiores variações sendo mais sensíveis a possíveis desvios nas variáveis experimentais, como por exemplo os caudais de alimentação ou outros.

A reprodutibilidade dos resultados experimentais foi sempre verificada tendo sido obtida uma boa concordância entre os resultados. De um modo geral, os erros nos valores que caracterizam o desempenho da gasificação foram superiores aos referentes à composição do gás, pois em virtude de serem o resultado de maior número de cálculos, estão sujeitos a maiores propagações de erros. Contudo, os erros associados a estas grandezas foram geralmente inferiores a 10%, caso contrário os valores eram verificados, recalculados e se os desvios permanecessem o ensaio era repetido.



## 3 Discussão dos resultados

### 3.1 Introdução

Os resultados obtidos nos ensaios experimentais de gasificação são apresentados separadamente para cada um dos três grupos de misturas diferentes estudados: a) misturas de carvão com resíduos de PE e de pinho; b) misturas de carvão com resíduos de bagaço de azeitona e c) misturas de resíduos de pinho com PE. O primeiro grupo de misturas era constituído por misturas de carvão com resíduos de PE e de pinho, tendo sido este o principal alvo deste estudo. Os outros dois grupos foram estudados para tentar compreender os efeitos sinérgicos das misturas de resíduos na gasificação do carvão. O segundo grupo era constituído por uma mistura de carvão com resíduos de biomassa, tendo sido seleccionados resíduos de bagaço de azeitona, pelo facto destes serem abundantes em Portugal e nos países mediterrâneos e ao apresentar interessantes características como combustível entendeu-se analisar a viabilidade da co-gasificação no processamento de resíduos de bagaço de azeitona. Adicionalmente, os resultados preliminares obtidos na co-gasificação com bagaço de azeitona foram idênticos aos referentes à co-gasificação de carvão com resíduos de pinho tendo-se optado por fazer um estudo mais aprofundado com o sistema carvão com bagaço de azeitona.

O terceiro grupo estudado era constituído por resíduos de pinho misturados com resíduos de PE, para tentar compreender o efeito destes últimos na gasificação de biomassa.

Em cada grupo de misturas foi ensaiado o efeito da composição da mistura a ser co-gasificada variando as proporções dos seus diferentes componentes por ser esta a variável experimental que mais afecta o processo de gasificação em termos da composição do gás obtido, de acordo com os ensaios preliminares.

Para além do efeito da composição da mistura a co-gasificar no processo de gasificação foi também estudada a influência das seguintes variáveis experimentais: temperatura de gasificação, razão mássica vapor/mistura, razão mássica oxigénio/mistura e presença de catalisador.

O efeito da alteração de cada uma destas variáveis experimentais foi ensaiado para os três grupos de misturas estudados, tendo-se determinado o efeito na composição da mistura gasosa obtida na gasificação, tal como nos valores que caracterizam o desempenho da gasificação (rendimento do gás, PCS e conversão energética), na formação de carbonizado e na formação de alcatrões.

Em todos os ensaios apresentados, quando não sejam explícitas outras condições, presume-se a utilização de carvão de Puertollano com a granulometria de 1,25 – 2,0 mm.

## 3.2 Efeito da composição da mistura a co-gasificar

### 3.2.1 Misturas de carvão com resíduos de pinho e PE

Foi estudado o efeito da natureza do carvão gasificado e também a influência do teor e do tipo de resíduos co-gasificados em misturas com carvão. O efeito destas variáveis foi inicialmente avaliado em termos da composição do gás, sendo em seguida estudadas as influências nos valores que caracterizam o desempenho da gasificação e por último no rendimento de carbonizado obtido.

Nesta série de estudos de co-gasificação foram utilizadas essencialmente misturas contendo carvão de Puertollano e resíduos com as composições apresentadas na Tabela 2.12. Outras condições experimentais seleccionadas estão apresentadas na Tabela 2.11, nomeadamente: caudal de combustível  $5,0 \text{ g}_{\text{SSC}} \cdot \text{min}^{-1}$ , caudal de vapor  $5,0 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$  e caudal de ar  $4,4 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ . A temperatura desejada era de  $850^\circ\text{C}$ , mas o valor médio observado no decorrer dos ensaios foi de cerca de  $845^\circ\text{C}$ .

Para efeitos comparativos foi feito um conjunto de ensaios com carvão Sul Africano, isoladamente e em misturas com pinho e PE.

#### 3.2.1.1 Efeito na composição do gás

Na gasificação de carvão de Puertollano efectuada a  $845^\circ\text{C}$ , apresentada na Figura 3.1, verifica-se que se forma um gás com elevado teor de hidrogénio (cerca de 45 % v/v), teores de metano de cerca de 7,5 % v/v e reduzidos teores de hidrocarbonetos mais pesados (1,7 % v/v) e apresentando teores intermédios de óxidos de carbono (CO cerca de 19,4 % v/v e  $\text{CO}_2$  cerca de 26,4 % v/v). As razões  $\text{H}_2/\text{CO}$  e  $\text{CO}/\text{CO}_2$  são de 2,3 e 0,71 respectivamente.

Nos ensaios de co-gasificação de misturas de carvão com resíduos plásticos (PE) efectuados a  $845^\circ\text{C}$  verificou-se que o teor de resíduos plásticos adicionado afectou apreciavelmente a composição do gás obtido. Na Figura 3.1 pode observar-se que maiores quantidades de PE conduziram a uma redução nas concentrações de  $\text{H}_2$ , CO e  $\text{CO}_2$  e a um aumento nos teores de metano e de outros hidrocarbonetos. A estrutura polimérica do PE sofre “cracking” segundo a reacção 1.15, com a formação de moléculas de hidrocarbonetos leves com diferentes massas moleculares. As condições de gasificação não permitiram a conversão completa destes hidrocarbonetos que atingem concentrações superiores a 15%. A co-gasificação de carvão misturado com 40 % (m/m) de PE conduziu a um gás com os menores teores de  $\text{H}_2$  (34,5 % v/v), CO (13,7 % v/v) e  $\text{CO}_2$  (18,9 % v/v). Os teores de metano e hidrocarbonetos mais pesados subiram apreciavelmente para 17 % (v/v) e 16 % (v/v) respectivamente. As razões  $\text{H}_2/\text{CO}$  e  $\text{CO}/\text{CO}_2$  aumentaram ligeiramente para 2,5 e 0,73 respectivamente, face aos valores obtidos na gasificação de carvão.

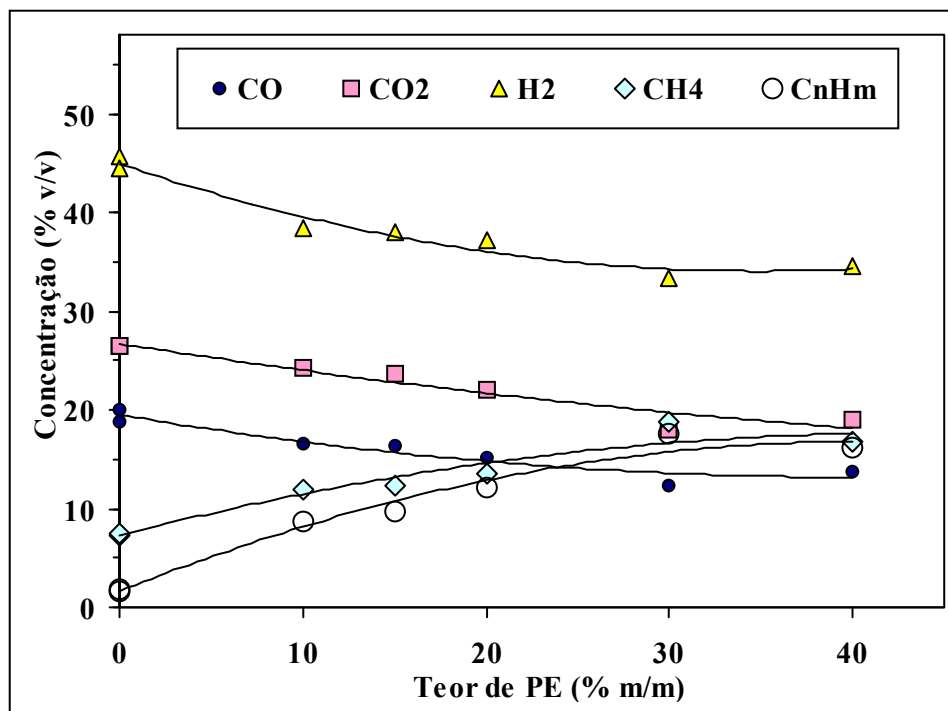


Figura 3.1 – Efeito do teor de PE na composição do gás obtido na co-gasificação com carvão a 845°C.

Ao efectuar ensaios de co-gasificação de misturas de carvão com resíduos de biomassa (pinho) a 845°C verificou-se que o teor de pinho adicionado teve um efeito menos acentuado na composição do gás obtido do que o observado na co-gasificação com PE. Na Figura 3.2 é visível que o aumento da quantidade de resíduos de pinho co-gasificados provocou, tal como no caso anterior, uma redução na concentração de hidrogénio, enquanto que os hidrocarbonetos gasosos apresentaram uma tendência crescente muito ligeira. Comparando assim com a adição de PE, a co-gasificação de carvão misturado com 40 % (m/m) de pinho conduziu a um gás com maiores teores de H<sub>2</sub> (37,8 % v/v) e um grande aumento nos teores de CO (26 % v/v).

Na Figura 3.2 é também visível o aumento da concentração de CO, cerca de 37 %, quando o teor de pinho aumentou de 0 até 40 % (m/m). Consequentemente para a mistura contendo 40 % (m/m) de pinho as razões características H<sub>2</sub>/CO e CO/CO<sub>2</sub> variaram para 1,5 e 1,0 respectivamente. As concentrações de hidrocarbonetos gasosos foram muito menores do que as formadas na presença de resíduos de PE, nomeadamente 2,5 % v/v de CH<sub>4</sub> e 8 % v/v de C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>.

Os resultados obtidos são concordantes com os referidos por Pan Y. G. *et al.*, 2000 que estudaram a co-gasificação em leito fluidizado de resíduos de pinho com dois carvões pobres diferentes (lenhites com elevado teor de cinzas). O aumento do teor de pinho utilizado conduzia a um aumento das concentrações de hidrocarbonetos e de CO e a uma diminuição do teor de CO<sub>2</sub>, o que foi explicado pela preponderância da reacção de Boudouard (1.3) e das reacções de “reforming” com CO<sub>2</sub> (1.12) a (1.14).

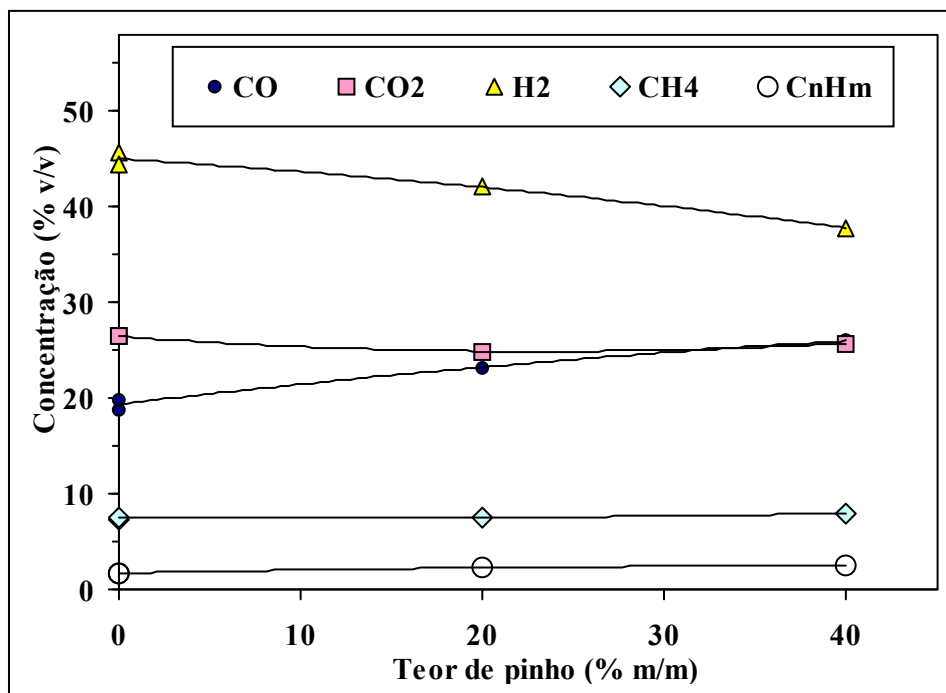


Figura 3.2 – Efeito do teor de pinho na composição do gás obtido na co-gasificação com carvão a 845°C.

Na Figura 3.3 comparam-se alguns dos resultados anteriores com outros respeitantes à co-gasificação de misturas de três componentes contendo simultaneamente 10 % (m/m) ou 20 % (m/m) de pinho e de PE. Na figura pode analisar-se mais claramente o efeito do tipo de resíduos e do seu teor na composição do gás produzido por co-gasificação. Assim, mais importante do que a quantidade de resíduos usada, parecem ser as características desses resíduos.

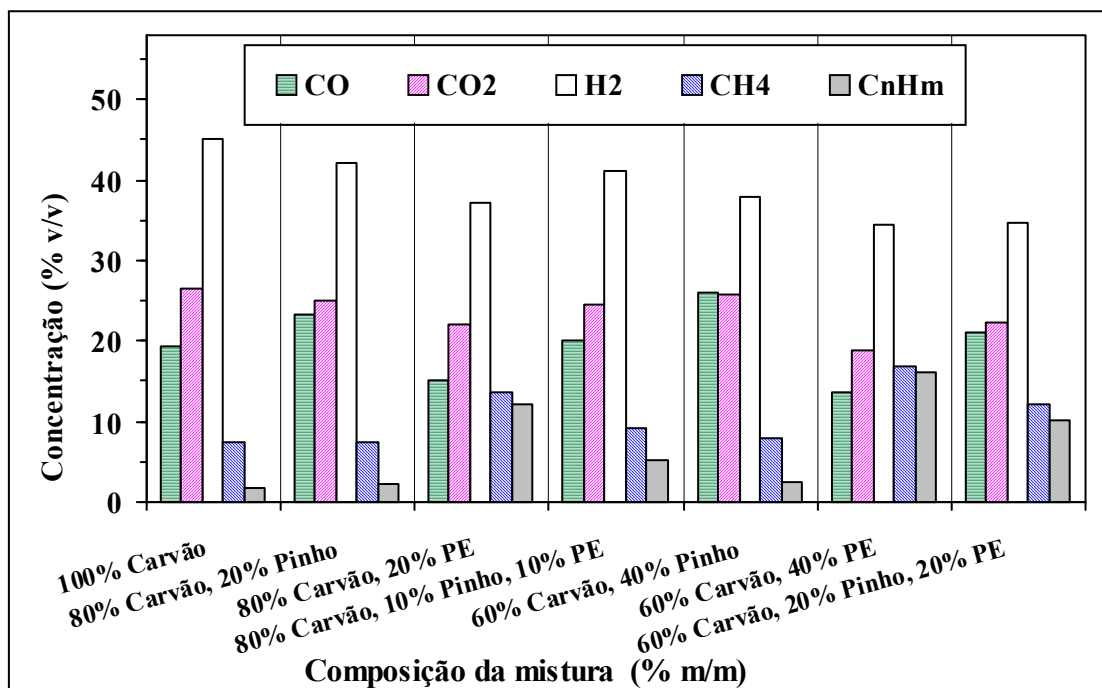


Figura 3.3 – Efeito do teor e do tipo de resíduos na composição do gás obtido na co-gasificação com carvão a 845°C.

Dos resultados obtidos verifica-se que a presença de PE favoreceu a formação de hidrocarbonetos, enquanto que o uso de resíduos de pinho facilitou a produção de CO. A co-gasificação de uma mistura contendo 10 % (m/m) de PE e 10 % de pinho produziu um gás cuja composição em hidrocarbonetos e em CO foi intermédia entre as obtidas com 20 % (m/m) de PE (maior teor em hidrocarbonetos) e 20 % (m/m) de pinho (maior teor de CO). O mesmo se observou ao comparar a composição do gás de co-gasificação de misturas contendo 20 % (m/m) de PE e 20 % de pinho com o gás obtido por co-gasificação de misturas contendo 40 % (m/m) de PE ou de 40 % de pinho. Ao compararmos a composição do gás obtido com o mesmo teor de carvão (60 ou 80 %) é possível apresentar algumas conclusões relativamente às consequências de usar pinho, PE ou uma mistura de ambos, obtendo-se uma relação quase linear entre as composições do gás produzido por misturas de resíduos contendo só PE, só pinho ou uma mistura de ambos.

O trabalho desenvolvido e os resultados obtidos mostraram que é possível co-gasificar misturas de carvão com resíduos de pinho ou de PE, usados isoladamente ou misturados entre si sem alterações significativas no sistema de gasificação, pelo menos até teores de 40 % (m/m) de resíduos. Contudo, o gás produzido apresentou composições diferentes, consoante o tipo de resíduo e a sua composição. A presença de PE em quantidades mais elevadas poderá comprometer algumas utilizações do gás, podendo requerer o seu tratamento prévio mais elaborado antes da sua utilização ou transporte.

Para complementar o estudo do efeito da composição da mistura a co-gasificar foram efectuados alguns ensaios com um carvão betuminoso de origem Sul Africana com características bastante diferentes da lenhite de Puertollano, cuja composição se pode observar na Tabela 2.2. Na Figura 3.4 pode comparar-se a composição do gás obtido na co-gasificação de estes dois carvões para diferentes composições de resíduos e para os dois tipos de resíduos apresentados até agora.

Apesar das diferentes composições apresentadas pelos dois carvões, sobretudo, no que diz respeito aos teores de cinzas e na proporção entre carbono fixo e matérias voláteis, não foram detectadas grandes variações na composição do gás produzido para as mesmas composições de misturas gasificadas. Este efeito também se deve provavelmente ao facto de os resultados serem referidos a caudais mássicos equivalentes em termos de material seco e sem cinzas. Consequentemente, a análise efectuada para o carvão de Puertollano, relativamente ao efeito do tipo de resíduo e das suas características pode também aplicar-se para o carvão betuminoso. Para ambos os carvões observou-se que a presença de resíduos de PE favoreceu a formação de hidrocarbonetos e que os resíduos de pinho promoveram a libertação de CO. Contudo, algumas diferenças foram observadas, nomeadamente misturas contendo até 80 % (m/m) de carvão betuminoso produziram gases com maiores teores de H<sub>2</sub>.

O aumento do teor de resíduos na mistura co-gasificada permite atenuar parcialmente algumas das diferenças observadas na composição do gás motivadas pelo tipo de carvão usado, sendo a composição do gás mais semelhante. Contudo a co-gasificação de misturas contendo 20 % de pinho e 20 % de PE produziu gases com composições diferentes consoante o tipo de

carvão usado. No caso de se pretender a substituição de um carvão por outro, seria conveniente ajustar as variáveis experimentais de modo a atenuar as diferenças observadas na composição do gás.

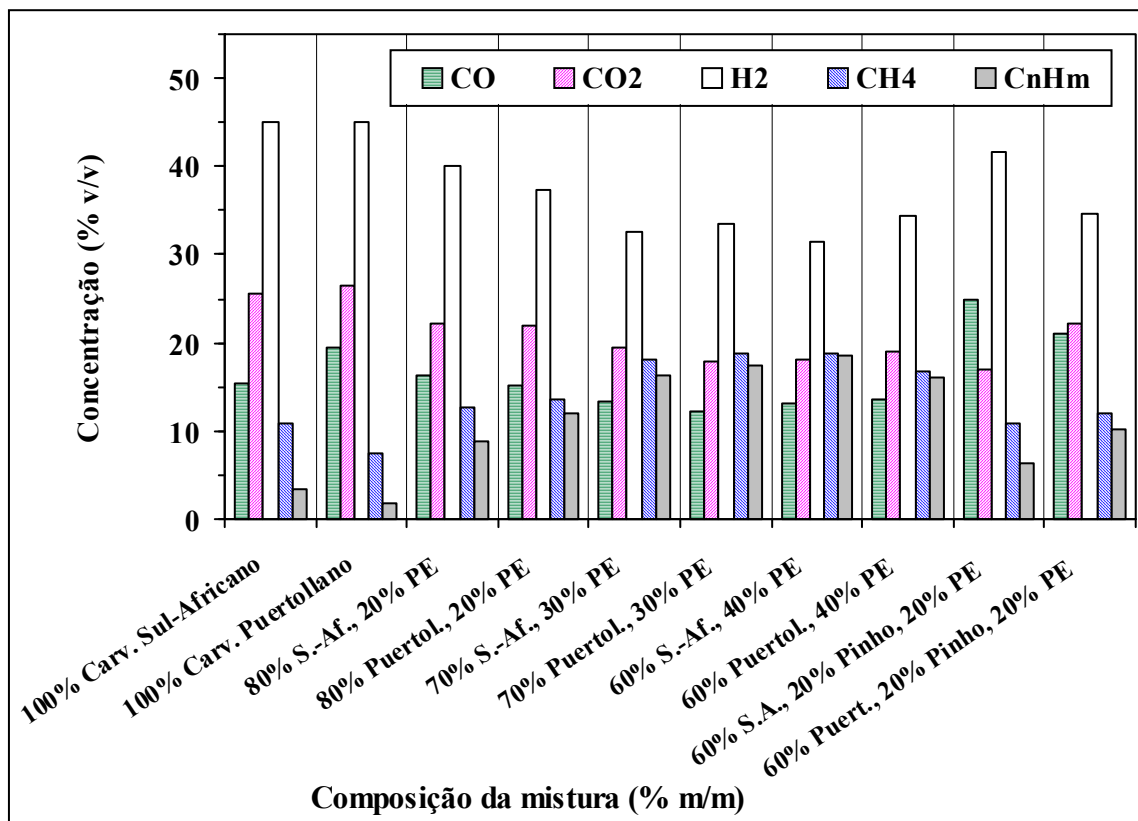


Figura 3.4 – Comparação entre carvão de Puertollano e carvão Sul-Africano. Efeito na composição do gás obtido na co-gasificação a 845°C de carvão misturado com pinho e com PE.

### 3.2.1.2 Efeito no desempenho da gasificação

Para o conjunto de ensaios apresentado na Figura 3.1 verificou-se que o aumento do teor de PE na mistura a co-gasificar tem um efeito positivo nos valores que caracterizam o desempenho da gasificação, como se apresenta na Figura 3.5.

O rendimento do gás ( $\eta_G$ ) aumentou cerca de 40 % para a gama de concentrações de PE estudadas, provavelmente devido à maior facilidade de gasificar estes resíduos relativamente ao carvão. Também o PCS do gás aumentou com a quantidade de PE utilizada, uma vez que o gás produzido era também mais rico em hidrocarbonetos mais pesados, tal como foi observado na Figura 3.1. Em consequência a conversão energética ( $\eta_E$ ) do processo também aumentou com o teor de PE. Observou-se durante estes ensaios que a quantidade de alcatrões produzida aumentou, especialmente quando se usaram fracções de PE mais elevadas, o que poderia limitar algumas utilizações do gás produzido, sem um tratamento prévio adequado. Contudo, se o gás produzido se

destinasse a ser queimado para produção de energia próxima da instalação onde fosse produzido, o elevado teor em hidrocarbonetos poderia ser benéfico, uma vez que apresentava um elevado PCS.

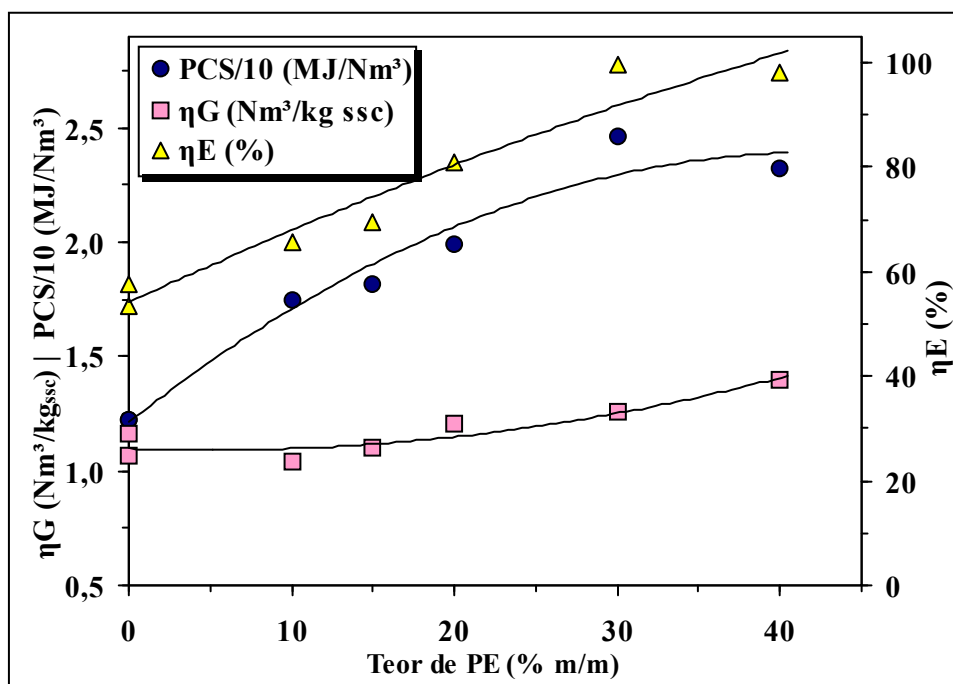


Figura 3.5 – Efeito do teor de PE no desempenho da co-gasificação com carvão a 845°C.

O aumento da quantidade de pinho co-gasificada, segundo os dados apresentados na Figura 3.2, teve também um efeito benéfico no rendimento do gás e na conversão energética da co-gasificação, como se apresenta na Figura 3.6.

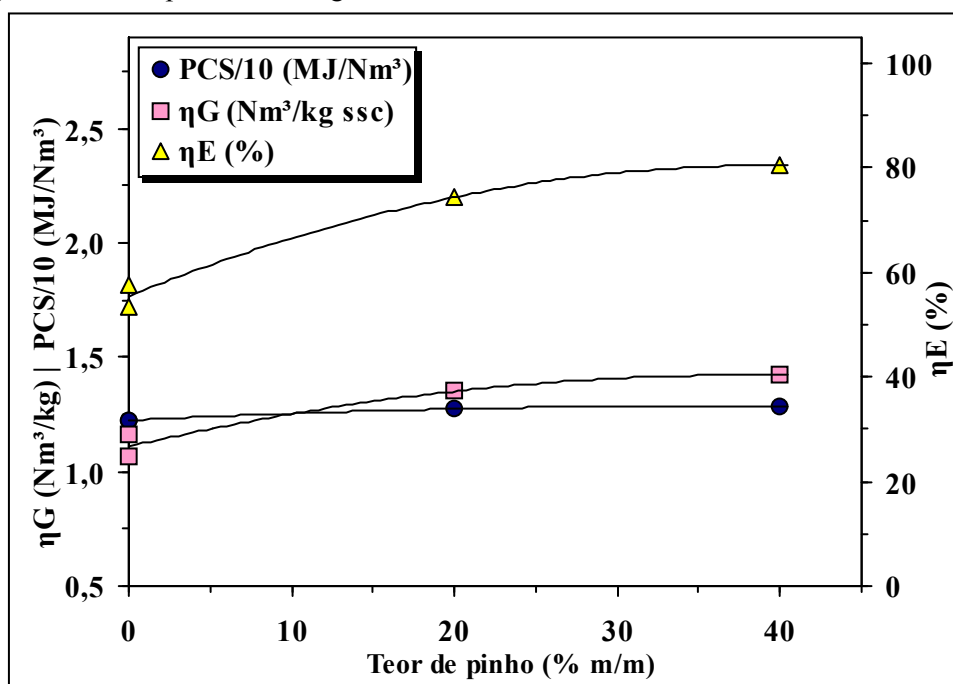


Figura 3.6 – Efeito do teor de pinho no desempenho da co-gasificação com carvão a 845°C.

Para a gama de composições estudadas, a introdução de pinho provocou um aumento no rendimento do gás ( $\eta_G$ ) de cerca de 32 %, provavelmente devido ao maior teor de compostos voláteis dos resíduos de pinho, 74,5 % (m/m), enquanto o carvão apenas apresenta um valor de 24,9 % (m/m), conforme se pode observar na Tabela 2.2. O aumento observado no rendimento do gás foi provavelmente responsável pelo acréscimo verificado na conversão energética ( $\eta_E$ ), já que o PCS do gás se manteve aproximadamente constante para toda a gama de teores de pinho estudada.

Pan Y. G. *et al.*, 2000 ao estudarem a co-gasificação em leito fluidizado de resíduos de pinho com dois carvões pobres diferentes verificaram que o aumento do teor de pinho conduzia a um aumento dos valores que caracterizam o desempenho da gasificação, independentemente do carvão estudado. Contudo, embora valores máximos de rendimento de gás e de PCS tivessem sido obtidos em presença de 80 % de resíduos de pinho, foi seleccionado pelos autores como mistura óptima, o teor de 40 % deste resíduo, uma vez que o aumento dos teores de pinho dificultava o controlo do reactor.

Na Figura 3.7 pode analisar-se o efeito da variação do tipo e do teor de resíduos co-gasificados nos valores que caracterizam o desempenho da gasificação.

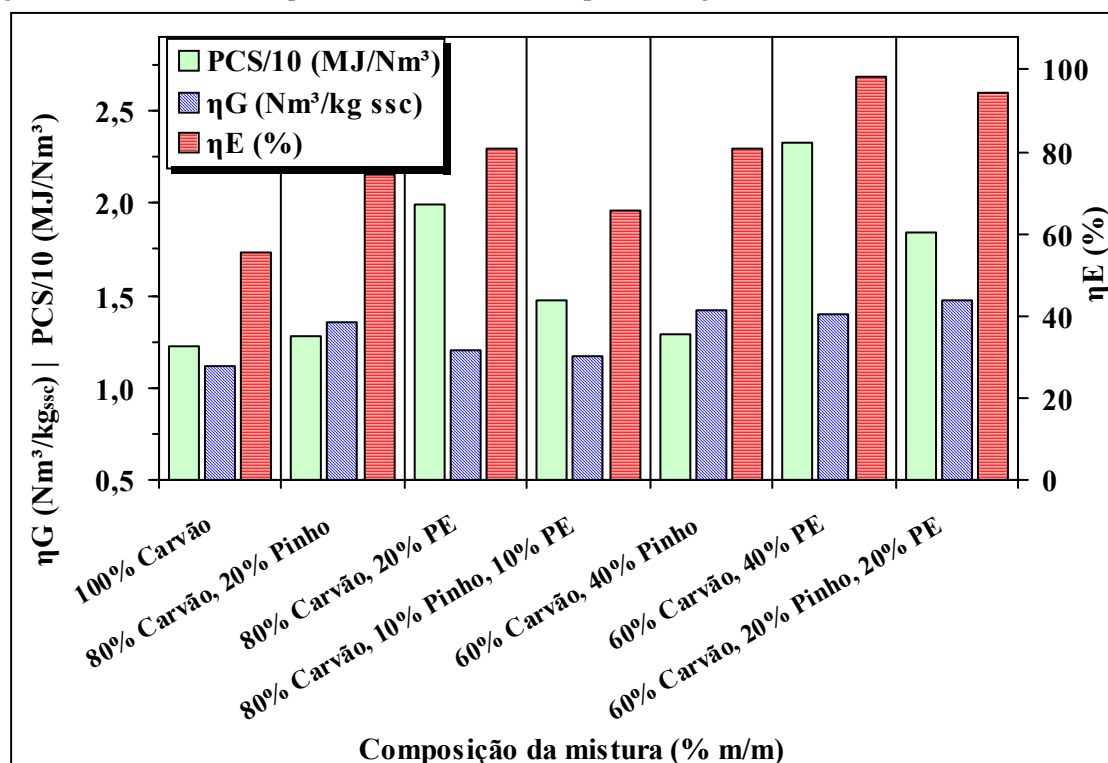


Figura 3.7 – Efeito do teor e do tipo de resíduos no desempenho da co-gasificação com carvão a 845°C.

Relativamente ao PCS do gás pode observar-se que o tipo de resíduo foi mais importante do que a sua composição. A presença de PE, em concentrações de 20 % ou 40 % (m/m), provocou um aumento maior nesta grandeza, do que o uso de idênticas quantidades de outros resíduos. Os menores acréscimos no PCS do gás foram obtidos em presença de pinho e o uso de misturas de

pinho e PE em quantidades iguais conduziu a valores intermédios entre os correspondentes à utilização de igual quantidade só de PE ou só de pinho.

Em relação ao rendimento do gás ( $\eta_G$ ) observou-se uma certa dependência do teor de resíduos usados, mas já não foi tão nítido o efeito do tipo de resíduo, verificando-se, contudo que a presença de resíduos favoreceu a formação e gás e que este efeito foi mais notório quando a quantidade de resíduos aumentou. Consequentemente o mesmo tipo de tendência foi observado em relação à conversão energética ( $\eta_E$ ) da co-gasificação, embora não sendo tão patente a acção do tipo de resíduo.

Os resultados obtidos demonstraram que também relativamente aos valores que caracterizam o desempenho da gasificação, os resíduos de PE e de pinho poderão substituir-se mutuamente sem consequências adversas, contudo deve realçar-se que uma vez que o rendimento do gás e a sua composição será diferente consoante o tipo de resíduo co-gasificado, será necessário um ajuste das condições experimentais de modo a minimizar as variações nos resultados.

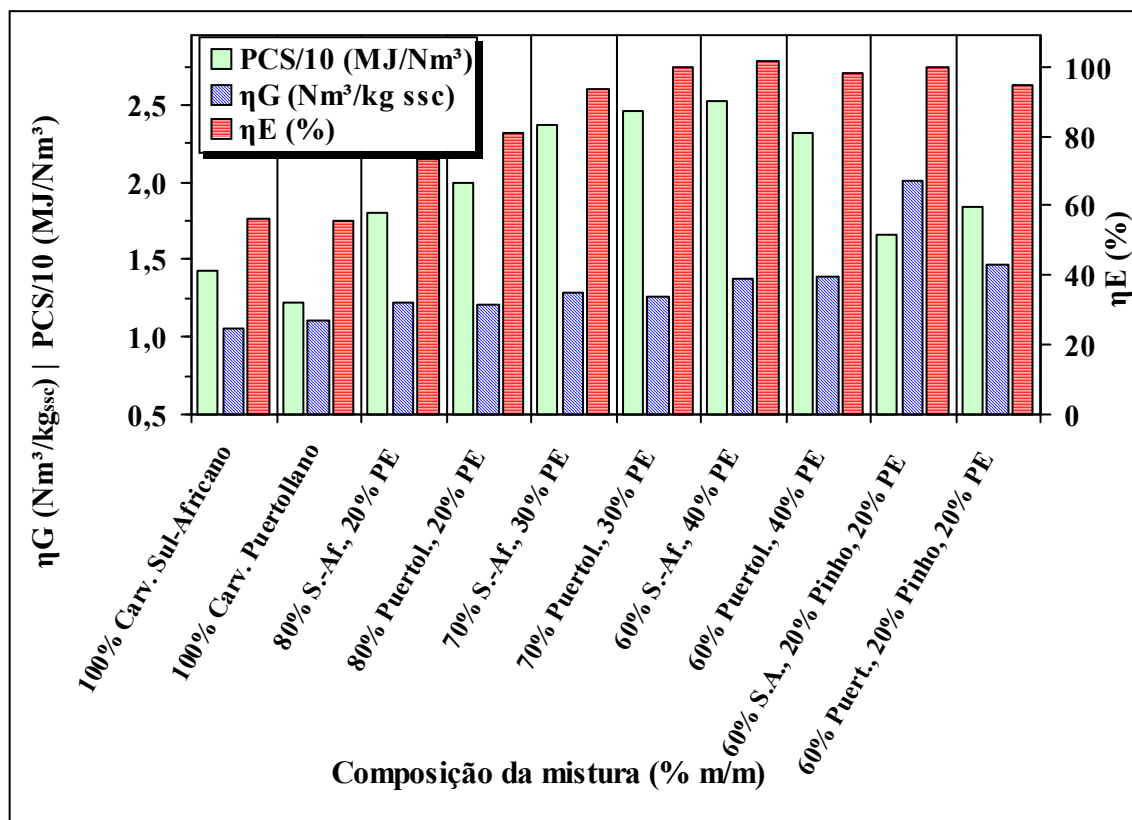


Figura 3.8 – Comparação entre carvão de Puertollano e carvão Sul-Africano. Efeito no desempenho da co-gasificação de carvões misturados com pinho e com PE.

As pequenas diferenças obtidas quer na composição do gás, quer no desempenho da gasificação não justificaram o estudo de outros carvões, uma vez que os dois carvões usados neste estudo já apresentavam características suficientemente diversas para motivar eventuais diferenças nas características do gás. O resto do trabalho desenvolvido aprofundou o estudo do efeito do tipo e da composição dos resíduos usados em misturas com carvão de Puertollano.

## 3.2.1.3 Efeito na formação de carbonizado

Na Figura 3.9 pode observar-se que o aumento do teor de resíduos presente na co-gasificação de carvão contribuiu para uma redução na quantidade de carbonizado formado, sendo nítido que à medida que o teor de carbono fixo da mistura inicial diminui, ocorrem menores valores de carbonizado. Mais uma vez se observou que a presença dos resíduos estudados se mostrou benéfica na gasificação do carvão ao permitir um aumento da conversão do carbono inicial.

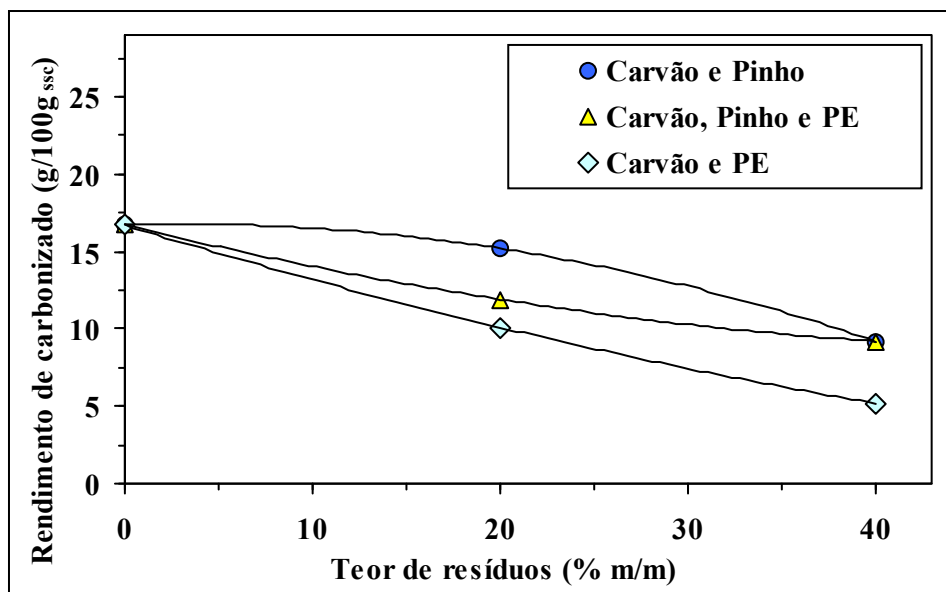


Figura 3.9 – Efeito do teor e do tipo de resíduos no rendimento de carbonizado obtido na co-gasificação de carvão a 845°C.

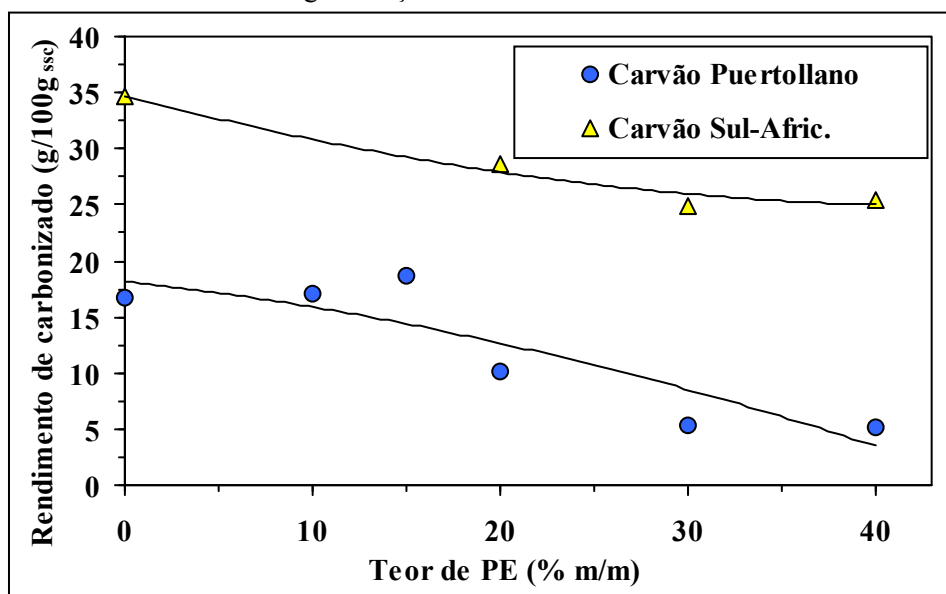


Figura 3.10 – Efeito do teor de PE no rendimento de carbonizado obtido na co-gasificação com dois carvões a 845°C.

Os resultados apresentados na Figura 3.10 mostram que o carvão Sul Africano (betuminoso) produziu sempre maiores quantidades de carbonizado do que o carvão de Puertollano. Este facto pode ser explicado por aquele carvão apresentar inicialmente maiores teores de carbono fixo.

### 3.2.2 Misturas de carvão com resíduos de bagaço de azeitona

O estudo do efeito do tipo de resíduo em misturas contendo carvão de Puertollano foi aprofundado usando resíduos de bagaço de azeitona em misturas com as composições apresentadas na Tabela 2.12. Outras condições experimentais seleccionadas estão apresentadas na Tabela 2.11, nomeadamente: caudal de combustível  $5,0 \text{ g}_{\text{SSC}} \cdot \text{min}^{-1}$ , caudal de vapor  $5,0 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$  e caudal de ar  $4,4 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ . O valor médio de temperatura observado no decorrer dos ensaios foi de cerca de  $845^\circ\text{C}$ .

Tal como nos ensaios anteriores foi estudado o efeito do teor de resíduos misturados com carvão de Puertollano. Foi feita uma avaliação em termos da composição do gás, em seguida foram estudadas as influências nos valores que caracterizam o desempenho da gasificação e por último no rendimento de carbonizado obtido.

#### 3.2.2.1 Efeito na composição do gás

O efeito do teor de resíduos de bagaço de azeitona misturados com carvão no processo de co-gasificação pode ser analisado na Figura 3.11.

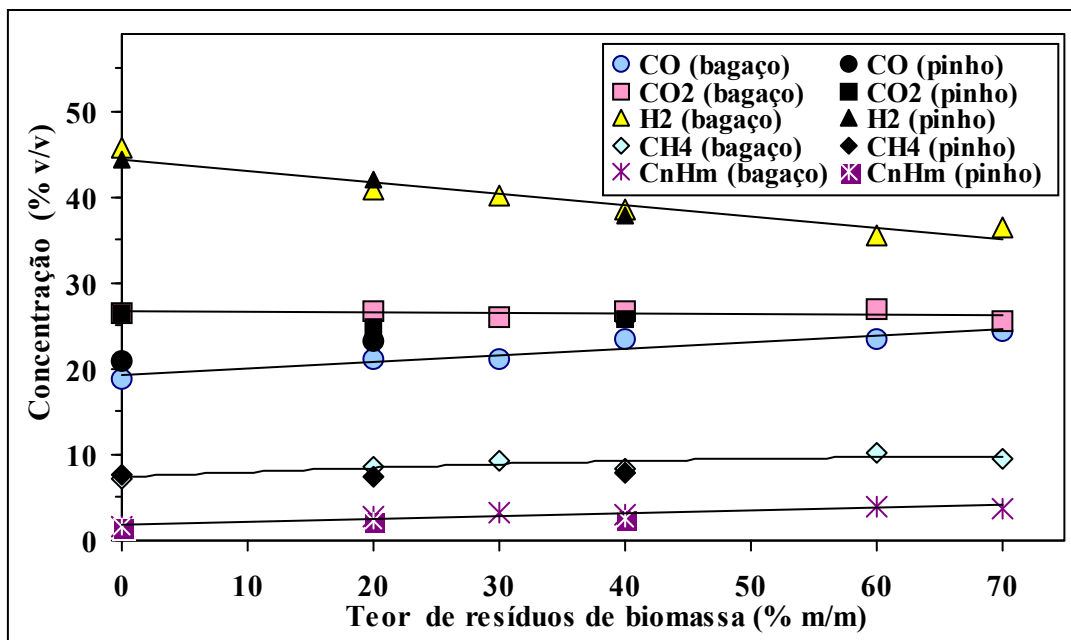


Figura 3.11 – Estudo do efeito do tipo de biomassa na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão a  $845^\circ\text{C}$ .

A composição do gás foi afectada pelo teor de resíduos de bagaço co-gasificados, os quais variaram entre 0 e 70 % (m/m). O aumento da quantidade de bagaço conduziu a um gás mais pobre em  $H_2$  e mais rico em  $CO$ , enquanto que a concentração de  $CO_2$  apresentou apenas pequenas variações. Os teores de  $CH_4$  e de  $C_nH_m$  também aumentaram com o acréscimo da fracção de bagaço de 20 para 70 % (m/m), respectivamente, 15 % e 45 %. Relativamente, ao uso de carvão, a presença de 70 % (m/m) de bagaço conduziu a um aumento no teor de  $CH_4$  de cerca de 30 %, enquanto que a concentração de  $C_nH_m$  mais do que duplicou. A libertação de alcatrões também foi elevada.

Para as condições experimentais seleccionadas não foi possível aumentar a quantidade de bagaço para valores superiores a 70 % (m/m), porque a libertação de hidrocarbonetos pesados e de alcatrões era tão elevada que provocava obstruções no circuito de recolha de gases, causando instabilidade no processo de gasificação e tornando difícil manter um estado estacionário durante o tempo necessário para o ensaio.

Na Figura 3.11 pode ainda comparar-se o efeito de substituir os resíduos de bagaço de azeitona por resíduos de pinho na composição do gás produzido por co-gasificação. A composição obtida pela co-gasificação de carvão com resíduos de pinho foi idêntica aos valores obtidos pela co-gasificação de carvão com bagaço de azeitona. Por este motivo foi decidido prosseguir o estudo da co-gasificação de carvão com resíduos de bagaço de azeitona para analisar a viabilidade da co-gasificação para processar estes resíduos.

### 3.2.2.2 Efeito no desempenho da gasificação

O teor de resíduos e bagaço misturados com carvão também afectou os valores que caracterizam o desempenho da gasificação, tal como se pode observar na Figura 3.12.

O acréscimo do teor de resíduos de 0 para 70 % (m/m) permitiu aumentar o rendimento do gás ( $\eta_G$ ) produzido em cerca de 50 %, o seu PCS também aumentou cerca de 16 %, o que contribuiu para o acréscimo observado na conversão energética ( $\eta_E$ ) de cerca de 60 %.

Na Figura 3.12 pode também comparar-se o efeito de co-gasificar resíduos de pinho ou resíduos de bagaço de azeitona. Uma vez que a composição do gás obtido nas duas situações foi muito semelhante, seria de esperar que os valores que caracterizam o desempenho da gasificação apresentassem também valores semelhantes.

É aparente contudo um ligeiro aumento tanto no rendimento do gás ( $\eta_G$ ) como na conversão energética ( $\eta_E$ ) quando se muda de bagaço de azeitona para pinho. Embora estas diferenças, estejam também relacionadas com a incerteza associada às determinações experimentais este efeito poderá ser devido às ligeiras diferenças na composição destes resíduos.

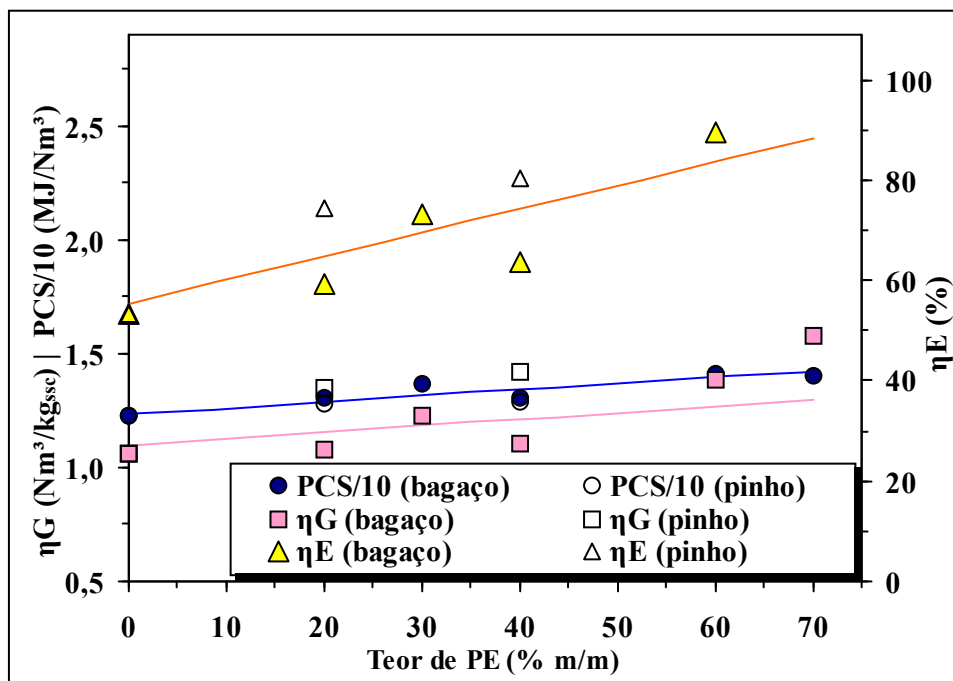


Figura 3.12 – Comparação entre o efeito do tipo de biomassa no desempenho da co-gasificação com carvão a 845°C.

### 3.2.2.3 Efeito na formação de carbonizado

Na Figura 3.13 pode observar-se que o rendimento de carbonizado produzida diminuiu com o acréscimo de resíduos utilizados no processo de co-gasificação, assim, uma variação do teor de resíduos de bagaçõ de 0 até 70 % (m/m), provocou uma redução de cerca de 38 % na quantidade de carbonizado formado.

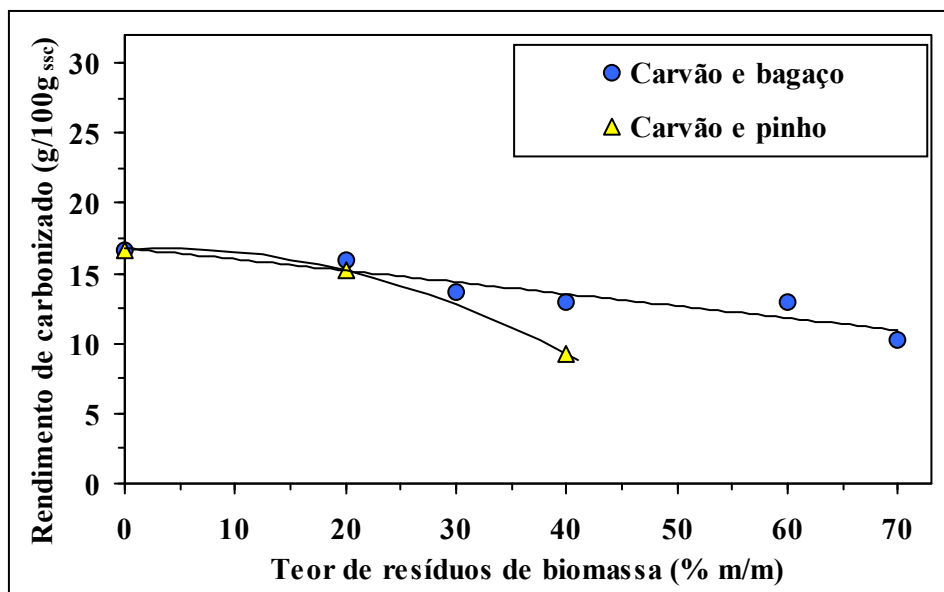


Figura 3.13 – Efeito do teor de resíduos de biomassa no rendimento do carbonizado obtido na co-gasificação de carvão a 845°C.

Contrariamente ao que se observou relativamente à composição do gás formado por co-gasificação de resíduos de biomassa, a formação de carbonizado pareceu ser dependente do tipo de resíduo usado. Na Figura 3.13 pode observar-se que a quantidade de carbonizado foi cerca de 30 % mais elevada, em presença de 40 % (m/m) de resíduos de bagaço de azeitona do que quando foi utilizada igual quantidade de resíduos de pinho. Este facto pode explicar-se se recordarmos que segundo a sua composição imediata o resíduo de bagaço de azeitona tem teores de carbono fixo cerca de 35 % mais elevados que os resíduos de pinho. Este resultado será também concordante com o aumento verificado no rendimento do gás quando se usaram misturas com pinho.

### 3.2.3 Misturas de resíduos de pinho e de PE

Para verificar o efeito do tipo de resíduos na co-gasificação foi estudado o efeito de misturas de PE e pinho, sem qualquer carvão. As misturas usadas tinham as composições apresentadas na Tabela 2.13. Outras condições experimentais seleccionadas estão apresentadas na Tabela 2.11, nomeadamente: caudal de combustível  $5,0 \text{ g}_{\text{SSC}} \cdot \text{min}^{-1}$ , caudal de vapor  $5,0 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$  e caudal de ar  $4,4 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ . O valor médio de temperatura observado no decorrer dos ensaios foi de cerca de  $835^\circ\text{C}$ .

#### 3.2.3.1 Efeito na composição do gás

Considerando os resíduos de pinho como referência, foram feitos estudos de co-gasificação de misturas de pinho com resíduos de PE, observando-se alterações apreciáveis na composição do gás produzido na presença de maiores teores de PE.

A gasificação de resíduos de pinho permitiu obter um gás mais rico em CO do que em  $\text{H}_2$  como se pode observar na Figura 3.14. Os teores obtidos para os componentes principais foram de  $\text{H}_2$  (28 % v/v), CO (38 % v/v) e  $\text{CO}_2$  (14 % v/v). Os teores de hidrocarbonetos foram de 14 % v/v de  $\text{CH}_4$  e 6 % v/v de  $\text{C}_n\text{H}_m$ . As razões características  $\text{H}_2/\text{CO}$  e  $\text{CO}/\text{CO}_2$  foram de 0,74 e 2,7 respectivamente. Para teores mais elevados de PE a concentração de  $\text{H}_2$  superou sempre a de CO, acentuando-se a diferença entre ambas as concentrações com o aumento do teor de PE.

O acréscimo da quantidade de resíduos de PE co-gasificados provocou um aumento na libertação de  $\text{H}_2$ , cuja concentração aumentou cerca de 58 %, quando o teor de PE variou entre 0 e 60 % (m/m), contudo o aumento da concentração de  $\text{H}_2$  foi mais acentuado até teores de PE de cerca de 20 % (m/m). O aumento apreciável de  $\text{H}_2$  pode ser explicado pela ocorrência de reacções de “cracking” (1.15) das moléculas de PE, o que permitirá também explicar as alterações observadas nas concentrações de hidrocarbonetos.

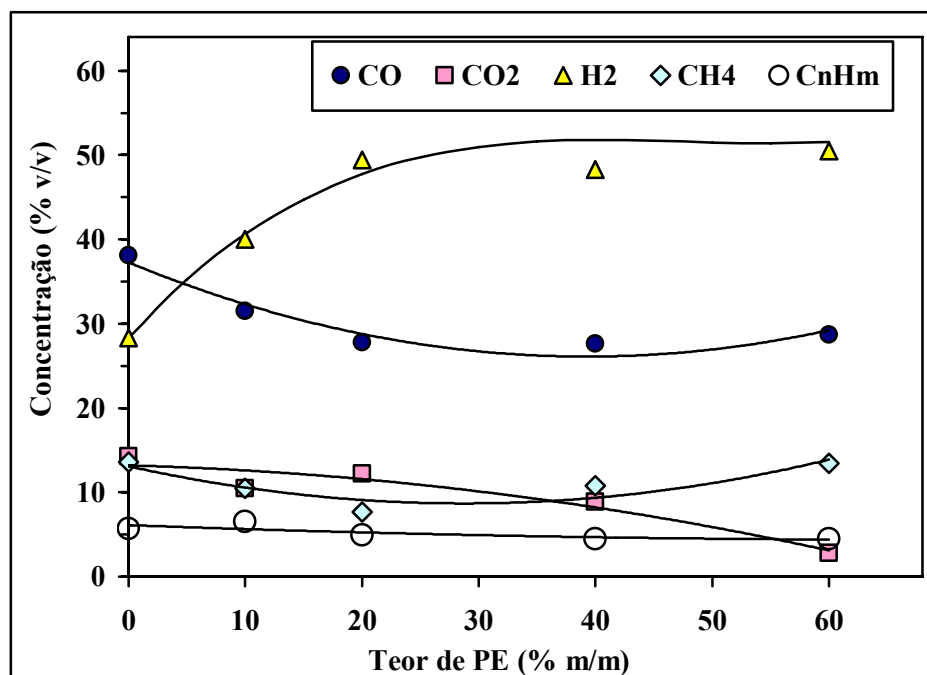


Figura 3.14 –Efeito do teor de PE na composição do gás obtido na co-gasificação com pinho a 835°C.

O efeito do teor de PE na composição do gás obtido na co-gasificação com pinho apresentou um comportamento diferente do observado na co-gasificação com carvão. Neste último caso foi observado que o aumento da fracção de resíduos na mistura provocava um aumento na concentração de hidrocarbonetos e uma diminuição na libertação de H<sub>2</sub>. A co-gasificação de 10 % (m/m) de PE provocou um aumento na concentração de CH<sub>4</sub> de cerca de 20 %, relativamente à gasificação de biomassa, provavelmente devido à quebra de ligações da estrutura polimérica do PE e à sua transformação em fracções moleculares pequenas. Para teores de PE superiores a 10 % (m/m) e até 40 % (m/m) não se detectaram variações apreciáveis nos teores de CH<sub>4</sub>. Apenas quando foi utilizado 60 % (m/m) de PE, se obteve um aumento na concentração de CH<sub>4</sub> de cerca de 30 %. A concentração de C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> apresentou uma diminuição de cerca de 20 % para a gama de variação de teores de PE estudada.

A concentração de CO<sub>2</sub> apresentou uma redução bastante acentuada, pois variou entre 14 e 3 % v/v quando o teor de PE aumentou de 0 e 60 % (m/m). Os resultados obtidos parecem indicar que com o aumento do teor de PE a reacção de Boudouard (equação (1.3)) de conversão de CO<sub>2</sub> em CO foi favorecida, pois as curvas de evolução das concentrações de CO e de CO<sub>2</sub> apresentam variações opostas. A reacção de Boudouard necessita de uma molécula de C para reagir com o CO<sub>2</sub> e a presença de maiores quantidades de PE poderia fornecer o carbono necessário para a reacção, após a destruição da estrutura molecular inicial.

## 3.2.3.2 Efeito no desempenho da gasificação

A presença de resíduos de PE na co-gasificação com resíduos de pinho favoreceu bastante a libertação de gás, Figura 3.15, pois o rendimento de gás ( $\eta_G$ ) aumentou cerca de 87 % quando o teor de PE variou entre 0 e 60 % (m/m), provavelmente porque é mais fácil gasificar o PE devido às características da sua estrutura.

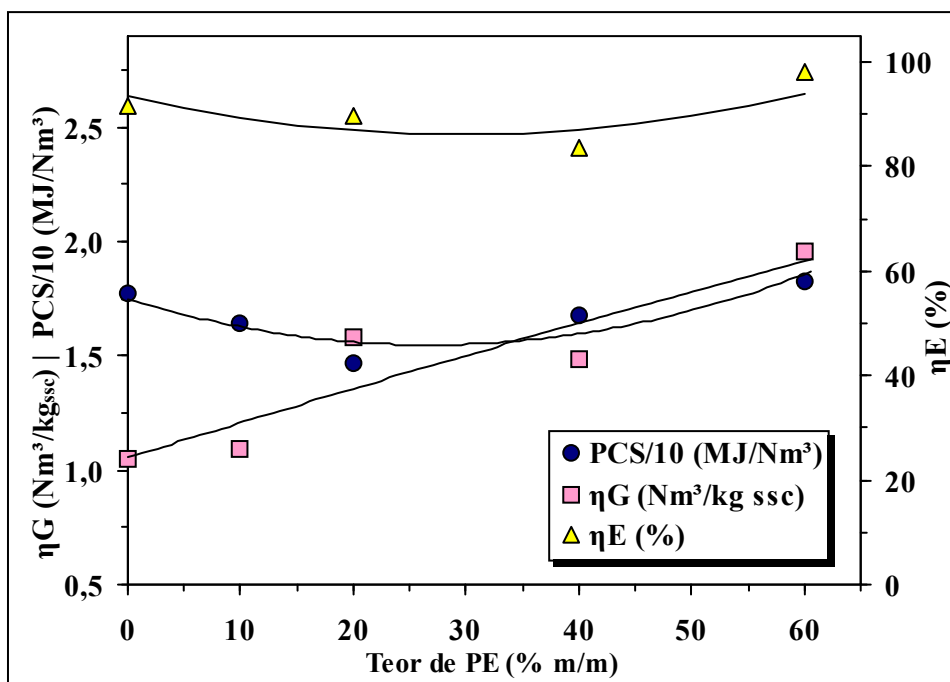


Figura 3.15 – Efeito do teor de PE no desempenho da co-gasificação com pinho a 835°C.

O PCS do gás apresentou um valor mínimo para a co-gasificação de cerca de 30 % (m/m) de PE, devido à evolução da concentração de hidrocarbonetos apresentada na Figura 3.14. O aumento de cerca de 30 % na concentração de  $\text{CH}_4$  observado para a maior quantidade de PE utilizada teve uma contribuição importante para o aumento do PCS do gás. A curva referente à conversão energética ( $\eta_E$ ) do processo apresentou uma evolução semelhante à observada para a curva do PCS. Para todos os teores de PE utilizados a conversão energética foi sempre elevada e superior a 80 %, tendo sido atingido o valor mais elevado para a maior quantidade de PE utilizada, cerca de 98 %. Este facto, quando combinado com o enorme aumento verificado no rendimento do gás demonstra que existirá alguma vantagem energética de adicionar resíduos de PE na co-gasificação de pinho.

## 3.2.3.3 Efeito na formação de carbonizado

Na Figura 3.16 pode observar-se que o aumento do teor de PE de 0 e 60 % (m/m) conduziu a uma diminuição apreciável na quantidade de carbonizado formada, a qual decresceu de forma uniforme cerca de 72 %. Estes resultados são concordantes com os obtidos quando foi estudada a

co-gasificação de sistemas diferentes, pois para todos os sistemas estudados se verificou que a quantidade de carbonizado diminuía com o aumento do teor de resíduo de PE usado.

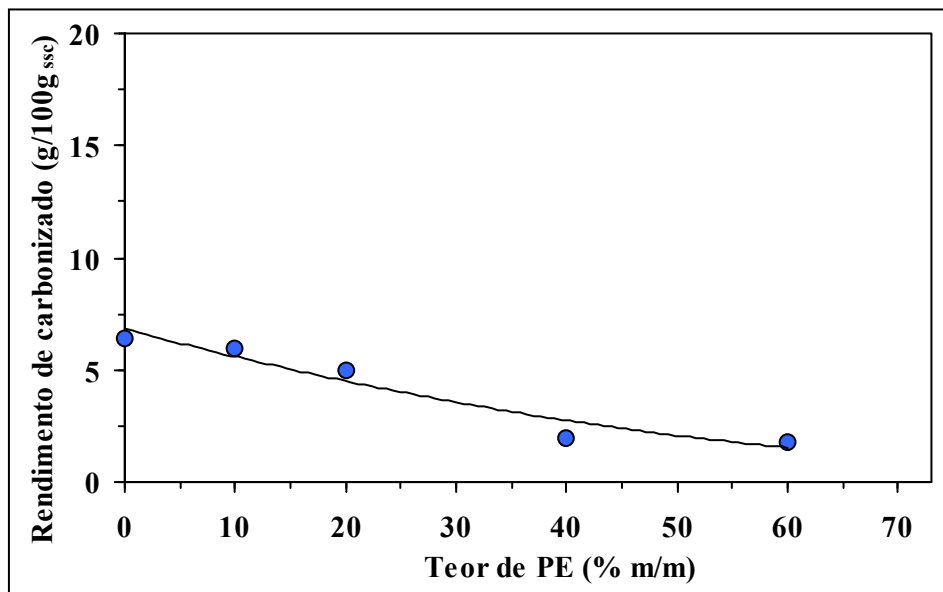


Figura 3.16 – Efeito do teor de PE no rendimento de carbonizado obtido na co-gasificação com pinho a 835°C.

Os valores de carbonizado apresentados na Figura 3.16 são bastante inferiores aos obtidos na co-gasificação de sistemas contendo carvão, o que é concordante com a diminuição de carbonizado observada nas Figuras 3.9, 3.10 e 3.13, quando o teor de resíduos aumentava durante a co-gasificação com carvão.

A diminuição da quantidade de carbonizado obtido, com o aumento do teor de PE na mistura é também concordante com o observado na Figura 3.9, em que misturas de carvão com PE conduziram a rendimentos de carbonizado inferiores aos obtidos na co-gasificação de misturas de carvão com pinho.

Os valores mais baixos de produção de carbonizado serão resultado dos teores mais baixos quer de carbono total quer de carbono fixo que se verificam nos resíduos de pinho e no PE utilizados.

### 3.3 Variáveis do processo de gasificação

O efeito das condições experimentais de ensaio no processo de co-gasificação foi avaliado para os três grupos de misturas estudados, nomeadamente em termos de: efeito da temperatura, da razão de equivalência, do caudal de vapor e da presença de catalisadores. A avaliação incidiu sobre a composição do gás produzido, os valores que caracterizam o desempenho da gasificação (rendimento do gás, PCS e conversão energética) e formação de carbonizado.

### 3.3.1 Efeito da temperatura

Foi estudado o efeito da temperatura para todos os conjuntos de misturas cujas composições são apresentadas nas Tabelas 2.12, 2.13 e 2.14. As temperaturas previstas são as apresentadas na Tabela 2.11, estando representados nos gráficos os valores de temperatura efectivamente obtidos durante os ensaios experimentais.

Outras condições experimentais seleccionadas estão apresentadas na Tabela 2.11, nomeadamente: caudal de combustível  $5,0 \text{ g}_{\text{SSC}} \cdot \text{min}^{-1}$ , caudal de vapor  $5,0 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$  e caudal de ar  $4,4 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Foi ainda efectuado um conjunto de ensaios de gasificação de carvão de Puertollano, em que se estudou o efeito da redução da granulometria das partículas da gama habitual (1,25 – 2,0 mm) para a gama 0,5 – 1,0 mm.

#### 3.3.1.1 Efeito da temperatura na composição do Gás

##### *Gasificação de carvão*

A temperatura de gasificação é uma das variáveis que mais afecta a gasificação de carvão ou de biomassa. Geralmente o aumento de temperatura aumenta a velocidade das reacções de oxidação, gasificação, “cracking” e “reforming”, apresentadas na Tabela 1.1, as quais, globalmente, em ambientes pobres em oxigénio promovem a diminuição dos hidrocarbonetos e tendem a produzir moléculas mais simples, nomeadamente:  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

Tal como se observa na Figura 3.17, para carvão de Puertollano de granulometria na gama de 1,25 a 2,0 mm o aumento da temperatura de gasificação conduziu a um aumento do teor de hidrogénio e a uma diminuição da concentração de hidrocarbonetos. Para a temperatura de gasificação mais elevada ( $885^\circ\text{C}$ ) a gasificação de carvão com maior granulometria conduziu a um gás com a seguinte composição:  $\text{H}_2$  47 % (v/v),  $\text{CO}$  19 % (v/v),  $\text{CO}_2$  24 % (v/v),  $\text{CH}_4$  7 % (v/v) e  $\text{C}_n\text{H}_m$  1 % (v/v). As razões molares características de  $\text{H}_2/\text{CO}$  e  $\text{CO}/\text{CO}_2$  são de 2,5 e 0,78 respectivamente.

Foi também estudado o efeito do tamanho das partículas de carvão na composição do gás obtido por gasificação. Na Figura 3.17 os resultados são também apresentados para comparação os resultados obtidos para partículas de carvão com tamanhos entre 0,5 a 1,0 mm. Assumindo limitações difusionais internas semelhantes para ambas as granulometrias usadas, a utilização de partículas de menores dimensões permitirá obter maiores velocidades de aquecimento, pois estas partículas têm maiores áreas superficiais externas, consequentemente a produção de moléculas gasosas é preferencial, enquanto que os teores de condensados e de carbonizado tenderão a diminuir.

Esta redução no tamanho das partículas de carvão teve um efeito pronunciado na composição do gás, constatando-se uma redução no teor de hidrogénio, um aumento da razão CO/CO<sub>2</sub> para temperaturas mais elevadas e maiores concentrações de hidrocarbonetos. Estes efeitos poderão estar relacionados com menores tempos de residência dentro do reactor para as partículas mais pequenas, o que pode ter dificultado as reacções de decomposição dos hidrocarbonetos e a consequente libertação de hidrogénio.

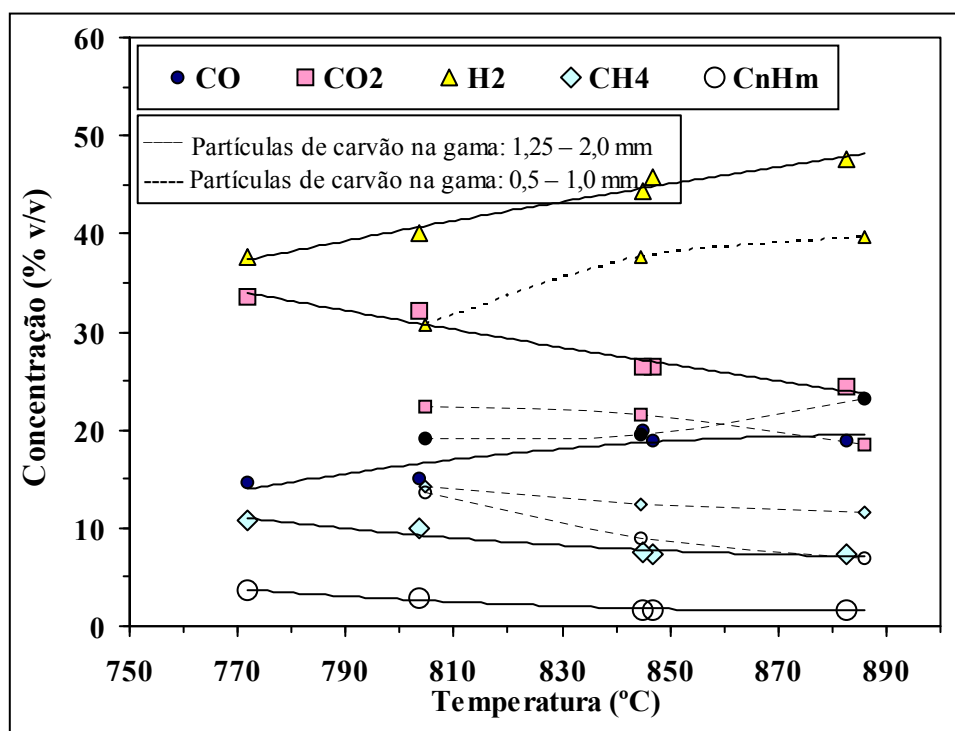


Figura 3.17 – Efeito da temperatura e da granulometria na composição do gás obtido na gasificação de carvão de Puertollano.

Os resultados apresentados na Figura 3.17 são concordantes com os obtidos por Lv Pengmei *et al.*, 2004b que verificaram que a utilização de partículas com menores dimensões na gasificação de biomassa favorecia a produção de gás com maiores concentrações de hidrocarbonetos e de CO e menores teores de CO<sub>2</sub>.

Zhuo Y. *et al.*, 2000 ao estudar o efeito do tamanho das partículas em estudos de pirólise e gasificação de carvão verificou que o aumento do tamanho das partículas de carvão reduzia as conversões totais obtidas em ambos os processos. Nos estudos de pirólise detectou uma redução no teor de matéria volátil libertada para maiores granulometrias, atribuindo esse facto a uma re-deposição e a uma re-polimerização de parte dos precursores dos alcatrões, consequência do maior percurso a percorrer quando as partículas apresentavam maiores dimensões. Uma outra consequência da re-deposição dos alcatrões é a formação de carbonizado secundário, menos reactivo, proveniente da pirólise. A redução da conversão da gasificação foi ainda mais elevada do que a observada para a pirólise, confirmando o efeito retardador provocado por partículas com maior diâmetro.

Por outro lado, os estudos realizados por Hanson S. *et al.*, 2002, revelaram que alterações no tamanho das partículas entre 0,5 e 2,8 mm tinham algum efeito no carbonizado produzido quer na gasificação, quer na pirólise de dois carvões diferentes. Os autores detectaram que durante a pirólise partículas com dimensões menores (entre 0,5 e 1 mm) originavam carbonizado com diâmetros maiores do que os das partículas iniciais, devido à maior tendência apresentada por estas partículas para incharem e aglomerarem umas às outras, enquanto que as partículas com maiores dimensões (entre 2,4 e 2,8 mm) tinham a tendência para se fragmentar, o que originava partículas de carbonizado com menores dimensões.

Encinar *et al.*, 2002 estudaram o efeito do tamanho das partículas durante a gasificação da espécie *Cynara cardunculus* (cardo), planta que pode ser utilizada para produção de energia. Estes autores variaram o tamanho de partículas desde a gama de 0,4–0,63 mm até 1,6–2 mm, tendo observado que tal não afectava significativamente o desempenho da gasificação, provavelmente porque no interior das partículas de biomassa estudada não existiriam gradientes de temperatura que pudessem causar limitações à transferência de calor.

Gutierrez L. A. *et al.*, 1982, verificaram que a gasificação em leito fluidizado de partículas de carvão com dimensões iguais ou inferiores a 0,95 mm causava instabilidade na operação do reactor e que este problema era ultrapassado quando eram utilizadas partículas com 2,18 mm. A utilização deste tamanho de partículas provocava a formação de alcatrões em teores que eram cerca de 3 vezes superiores aos observados quando o tamanho das partículas aumentava para 4,06 mm.

Os resultados apresentados na Figura 3.17 são concordantes com os referidos por Li X. *et al.*, 2001, que ao estudarem a gasificação de carvão num leito fluidizado circulante verificaram que o aumento da temperatura de ensaio provocava um aumento nas concentrações de H<sub>2</sub> e de CO e uma redução nos teores de CH<sub>4</sub> e de CO<sub>2</sub>, embora diferentes concentrações destes gases tenham sido obtidas, devido às diferenças nas condições experimentais utilizadas.

### ***Misturas de carvão com resíduos de PE e de pinho***

Durante a co-gasificação de carvão com 20% de resíduos de pinho e 20% de PE (m/m), Figura 3.18, verificou-se o aumento da temperatura favoreceu a libertação de hidrogénio, cuja concentração aumentou cerca de 70 %, provavelmente por terem sido favorecidas as reacções de “cracking” e “reforming” dos hidrocarbonetos, o que diminuiu a concentração destes no gás obtido. A composição do gás obtido à temperatura mais elevada foi de: H<sub>2</sub> 41 % (v/v), CO 22 % (v/v), CO<sub>2</sub> 21 % (v/v), CH<sub>4</sub> 9 % (v/v) e C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> 6 % (v/v). As razões molares características de H<sub>2</sub>/CO e CO/CO<sub>2</sub> foram de 1,9 e 1,0 respectivamente.

O efeito do aumento de temperatura foi especialmente notório nos hidrocarbonetos, causando uma redução no teor de CH<sub>4</sub> de cerca de 30 % e no teor de C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> de cerca de 67 %. Na Figura 3.18 pode também observar-se uma ligeira diminuição na libertação de CO<sub>2</sub> com o aumento da temperatura, a qual pode ser devida ao consumo CO<sub>2</sub> de pelas reacções (1.12) e (1.13) que promovem o “reforming” de CH<sub>4</sub>, de hidrocarbonetos leves e de alcatrões. A reacção de “water-gas

shift” (1.7) iria justificar o aumento da concentração de  $\text{CO}_2$ , mas os resultados obtidos por Gil J. *et al.*, 1997 parecem indicar que para temperaturas mais elevadas as reacções que consomem  $\text{CO}_2$  são mais importantes, do que a reacção de gás de água (1.7).

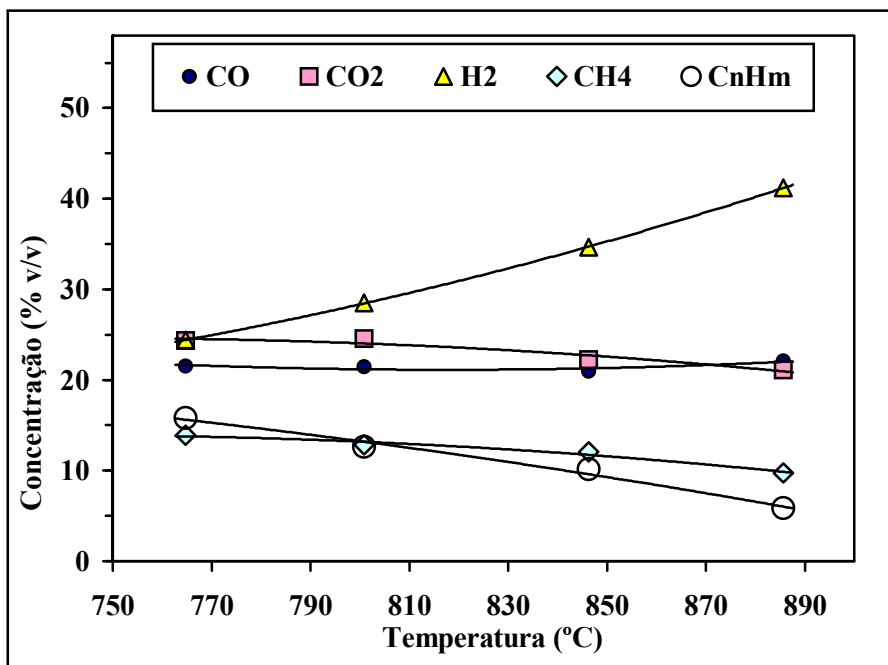


Figura 3.18 – Efeito da temperatura do leito na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão misturado com 20 % (m/m) de pinho e com 20 % (m/m) de PE.

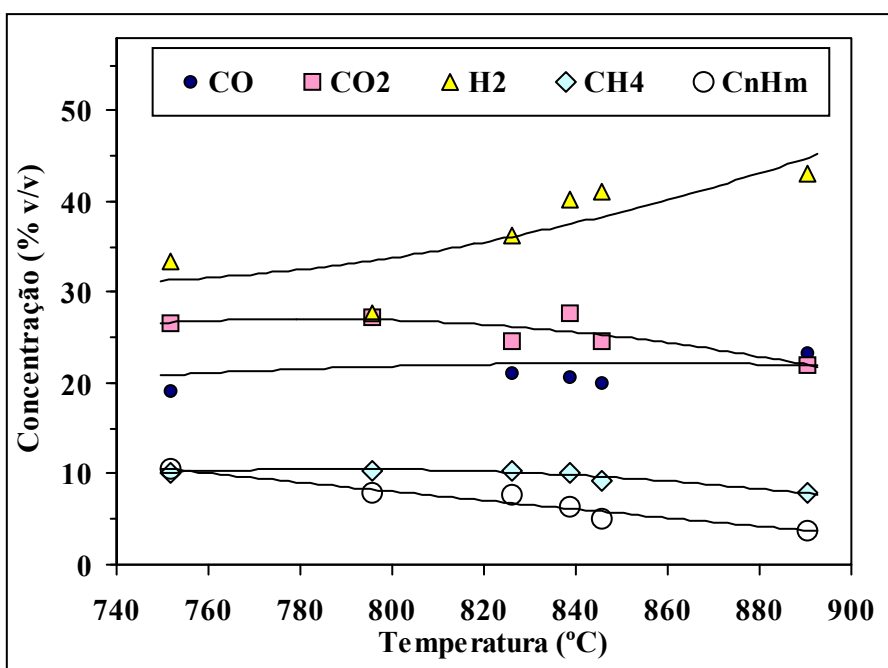


Figura 3.19 – Efeito da temperatura do leito na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão misturado com 10 % (m/m) de pinho e com 10 % (m/m) de PE.

Os resultados apresentados nas Figuras 3.19 e 3.20 referentes à co-gasificação de carvão misturado com 10 % (m/m) de pinho e com 10 % (m/m) de PE e misturado com 20 % (m/m) de PE, respectivamente, demonstram claramente que o aumento de temperatura e o uso de vapor de água favorecia as reacções de libertação de hidrogénio, provavelmente à custa da decomposição dos hidrocarbonetos gasosos, o que explicaria a diminuição da sua concentração. Contudo, embora este efeito se tenha verificado para todas as situações estudadas, quando o teor de resíduos foi mais elevado e sobretudo quando estes são constituídos por PE, o teor em hidrocarbonetos gasosos continuava elevado mesmo para a temperatura de gasificação mais alta. A co-gasificação de carvão misturado com 20 % (m/m) de PE produziu sempre para toda a gama de temperaturas estudadas, um gás mais rico em hidrocarbonetos gasosos e mais pobre em hidrogénio. Os resultados obtidos mostraram que a temperatura a seleccionar deveria ser a mais elevada pois o gás obtido a 890°C apresentava cerca de 40 % (v/v), de H<sub>2</sub>, 16 % v/v de CH<sub>4</sub> e 11 % v/v de hidrocarbonetos gasosos mais pesados (C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>).

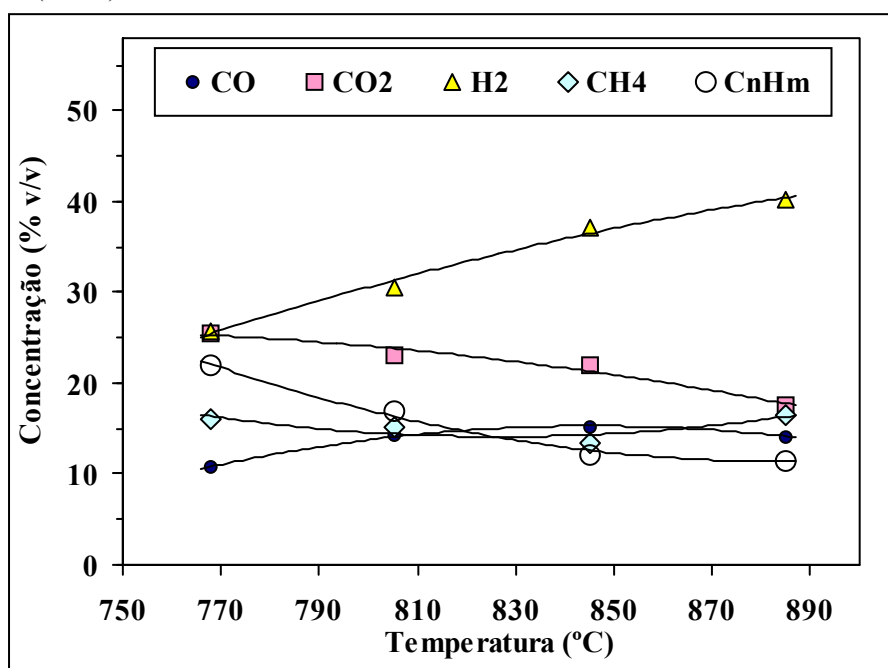


Figura 3.20 – Efeito da temperatura do leito na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão misturado com 20 % (m/m) de PE.

Os resultados experimentais obtidos concordam com os apresentados na literatura, mesmo que estes se refiram a sistemas diferentes e a instalações também diferentes. Kim Y.J. *et al.*, 2000 estudaram o efeito da temperatura na gasificação de carvão em leito fluidizado com circulação interna e verificaram que o aumento desta variável experimental aumentava as concentrações de CO e de H<sub>2</sub>, devido às reacções de pirólise e às reacções endotérmicas de gasificação de carbonizado com vapor, enquanto que a concentração dos outros componentes gasosos diminuía. Os rendimentos e os declives das curvas de concentração em função da temperatura para o H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub> obtidas em condições de gasificação eram superiores às obtidas para condições de pirólise,

devido às reacções do carbonizado com vapor e com oxigénio. Os rendimentos de metano obtidos em condições de gasificação eram superiores aos obtidos em condições de pirólise.

Kim Y.J. *et al.*, 2001 também estudaram a gasificação de carvão num gasificador de fluxo descendente e detectaram um aumento da concentração de  $H_2$  e uma diminuição do teor de  $CH_4$  com o aumento da temperatura de gasificação do carvão que estudaram. Contudo, também observaram um aumento da concentração de outros hidrocarbonetos gasosos, o qual explicaram pela ocorrência de uma menor oxidação dos voláteis libertados, motivada por uma menor razão oxigénio/carvão na zona de gasificação.

Os resultados experimentais obtidos são também concordantes com os obtidos por Mondal *et al.*, 2005, que ao estudarem o efeito do aumento de temperatura de 750 até 900°C durante a gasificação de carvão, observaram um aumento das concentrações de  $H_2$  e de CO e uma diminuição dos teores de  $CO_2$  e de  $CH_4$ , que segundo os autores era devido à decomposição de hidrocarbonetos que ocorria por reacções de “reforming” com vapor (1.8) a (1.11).

#### ***Misturas de carvão com resíduos de bagaço de azeitona***

Os ensaios de co-gasificação de carvão com misturas de resíduos de pinho e de PE mostraram que a composição do gás era bastante afectada pela temperatura. Como tal, o efeito desta variável experimental foi também estudado na co-gasificação de carvão com resíduos de bagaço de azeitona, aumentando a temperatura com o objectivo de reduzir os teores de hidrocarbonetos que se formavam sobretudo na co-gasificação de misturas com maiores teores de resíduos de bagaço.

O aumento da temperatura da co-gasificação de uma mistura de carvão com 40 % (m/m) de bagaço permitiu obter um gás mais rico em hidrogénio e com menores concentrações de hidrocarbonetos, alcatrões e de carbonizado.

Na Figura 3.21 pode observar-se que o aumento da temperatura de 760°C até 890°C conduziu a um aumento na concentração de  $H_2$  de cerca de 43 % e uma redução nos teores de  $CH_4$  e de  $C_nH_m$  de cerca de 32 % e 57 %, respectivamente. Na Figura 3.21 pode ainda observar-se que o aumento da temperatura provocou também uma redução na concentração de  $CO_2$ , enquanto que o teor de CO permaneceu aproximadamente constante. Contudo, mesmo para a temperatura mais elevada ainda se obteve uma concentração elevada de  $CH_4$ , cerca de 7 % (v/v). Para a temperatura de 885°C os restantes componentes gasosos apresentaram a seguinte composição:  $H_2$  48 % (v/v), CO 19 % (v/v),  $CO_2$  24 % (v/v) e  $C_nH_m$  2,0 % (v/v). As razões características  $H_2/CO$  e  $CO/CO_2$  foram de 1,8 e 0,99 respectivamente.

Comparativamente com a gasificação de carvão, Figura 3.17, a co-gasificação de carvão com 40 % (m/m) de bagaço de azeitona, produziu um gás com menor teor em hidrogénio e maior concentração de CO, para toda a gama de temperaturas testadas. Relativamente aos teores de  $CO_2$  não se observaram variações apreciáveis e as concentrações de hidrocarbonetos foram apenas ligeiramente superiores.

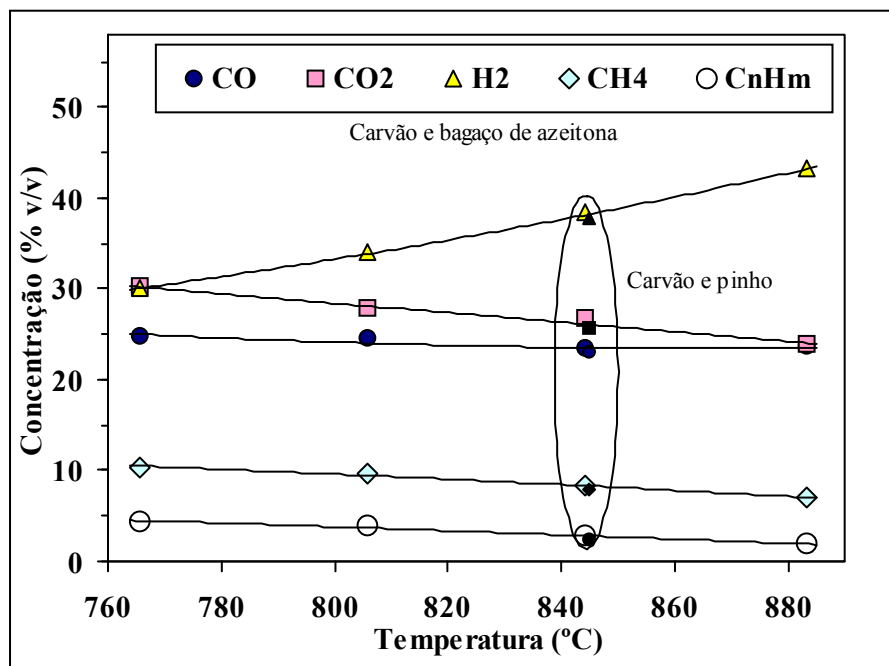


Figura 3.21 – Efeito da temperatura do leito na composição do gás obtido na co-gasificação de 60 % (m/m) de carvão com 40 % (m/m) de bagaço de azeitona ou 40% de pinho.

A comparação dos resultados obtidos na co-gasificação de carvão com 40 % (m/m) de bagaço com os referentes à co-gasificação de carvão com 40 % (m/m) de resíduos de pinho a 845°C, Figura 3.21, mostra que as composições do gás obtidas para os dois tipos de resíduos foram muito semelhantes, independentemente das diferentes características apresentadas pelos dois resíduos, Tabela 2.2.

Os resultados obtidos mostraram que a co-gasificação de carvão misturado com 40 % (m/m) de bagaço deveria ser efectuada a uma temperatura de cerca de 850 a 900°C, para garantir menores teores de hidrocarbonetos e um gás mais rico em H<sub>2</sub>. Contudo, na selecção do valor de temperatura devem também ser considerados outras variáveis, tais como, selecção dos materiais de construção, emissão de gases poluentes, como compostos de azoto e enxofre e temperatura de fusão das cinzas, especialmente no caso do processamento de resíduos de bagaço, devido aos elevados teores em K e Ca existentes na sua matéria mineral.

Os resultados experimentais obtidos foram concordantes com os existentes na literatura, quer se refiram à gasificação de carvão, como por exemplo os obtidos por Kim Y.J. *et al.*, 2001, quer sejam referentes à gasificação de biomassa, como por exemplo os resultados obtidos por Gil J. *et al.*, 1997, Hofbauer H., 2001, Chaudhari *et al.*, 2001, ou Wang Y. *et al.*, 1992. Contudo, estes autores estudaram a gasificação de biomassa isolada e não em misturas com carvão.

Gil J. *et al.*, 1997 estudaram a gasificação de pinho florestal numa instalação à escala piloto com leito fluidizado e também observaram um aumento da concentração de hidrogénio e uma diminuição do teor de hidrocarbonetos gasosos com o aumento da temperatura, porque esta favorecia as reacções de oxidação, de “cracking” e de “reforming” da biomassa e dos alcatrões. O aumento da temperatura de gasificação também provocava uma diminuição nos teores de CO e de

CO<sub>2</sub>, a redução observada no primeiro gás foi explicada como sendo devida ao seu consumo pela reacção “water-gas shift”, equação (1.7), a qual não atingiu condições de equilíbrio. A diminuição na concentração de CO<sub>2</sub> foi explicada como sendo devida às reacções de “reforming” com CO<sub>2</sub> dos hidrocarbonetos, alcatrões e carbonizado, equações (1.12) e (1.13).

Estas tendências foram também obtidas por Corella J. *et al.*, 1991 que estudaram a gasificação de biomassa e por Hofbauer H., 2001 durante a gasificação de biomassa com vapor numa instalação de gasificação FICFB (“fast internally circulating fluidized bed” – leito fluidizado circulante de alta velocidade). O aumento da temperatura de gasificação provocou um aumento nas concentrações de H<sub>2</sub> e de CO e uma redução nos teores de CO<sub>2</sub> e de CH<sub>4</sub>, estes resultados foram explicados como sendo devidos às maiores velocidades de reacção obtidas a temperaturas mais elevadas e à maior aproximação de condições de equilíbrio.

Chaudhari *et al.*, 2001 estudaram a gasificação com vapor de amostras de combustível carbonizado proveniente de biomassa e verificaram que o aumento da temperatura de 650 a 700°C, originava um acréscimo nas concentrações de H<sub>2</sub> e de metano, enquanto que o teor de CO diminuía. Para temperaturas mais elevadas, entre 700 a 750°C a concentração de metano decrescia, mantendo-se depois aproximadamente constante. Este comportamento do metano foi explicado, assumindo que o metano era um composto intermédio com uma velocidade de formação baixa a 650°C, a qual aumentava a 700°C, aumentando também as reacções de conversão de metano, tais como “reforming” com vapor (1.8) e oxidação parcial. Para 750°C a decomposição do metano por estas reacções tornava-se dominante e por isso a sua concentração diminuía até que eram atingidas condições de equilíbrio, o que se verificava para temperaturas mais elevadas e portanto deixavam de se observar variações apreciáveis na concentração de metano. A evolução das concentrações dos hidrocarbonetos com 2 ou mais átomos de carbono era diferente, devido à maior reactividade destes, conseqüentemente estes hidrocarbonetos decompunham-se por reacções de “reforming” com vapor e de oxidação parcial a temperaturas inferiores a 700°C. Para temperaturas superiores a esta as velocidades destas reacções eram relativamente baixas, porque a quantidade disponível destes compostos era também baixa. A concentração de CO permaneceu constante até cerca de 700°C, decrescendo para temperaturas entre 750 e 800°C, devido à predominância das reacções de conversão de metano. A evolução da concentração de CO<sub>2</sub> foi semelhante à do metano, aumentando entre 650 e 700°C, devido às reacções de oxidação parcial dos hidrocarbonetos com 2 ou mais átomos de carbono. O decréscimo que se observou para temperaturas entre 700 e 750 °C, foi provavelmente devido à sua reacção com carbonizado para originar CO, através da equação (1.3). Para temperaturas próximas de 800°C foram atingidas condições de equilíbrio e a concentração de CO<sub>2</sub> atingiu um valor constante.

O efeito da temperatura na composição do gás obtido por gasificação de biomassa em leito fluidizado foi também estudado por Wang Y. *et al.*, 1992 que verificaram que o aumento desta variável experimental provocava um acréscimo nas concentrações de H<sub>2</sub> e de CO e uma redução nos teores de hidrocarbonetos e de CO<sub>2</sub>. Os resultados obtidos mostraram que mesmo quando era utilizada uma temperatura de 900°C não eram atingidas condições de equilíbrio.

*Misturas de resíduos de pinho e de PE*

O estudo do efeito da temperatura de gasificação de biomassa (pinho) revelou que o aumento desta variável experimental conduziu a um aumento da concentração de  $H_2$  de cerca de 27 %, o qual foi acompanhado por uma diminuição das concentrações de  $CH_4$  e de  $C_nH_m$  de cerca de 20 % e de 33 %, respectivamente. A grande libertação de hidrogénio observada na Figura 3.22, foi provavelmente devida à decomposição dos hidrocarbonetos em fracções de menor massa molecular por reacções de “cracking” e de “reforming”. O teor de CO decresceu ligeiramente com o aumento da temperatura, enquanto que o de  $CO_2$  permaneceu aproximadamente constante.

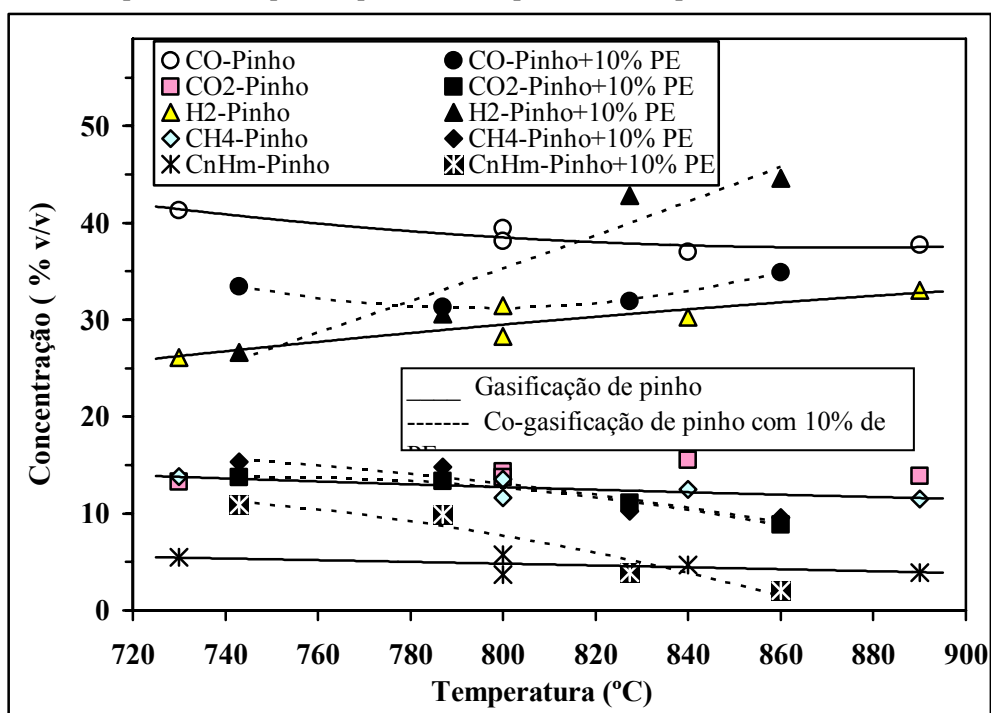


Figura 3.22 – Efeito da temperatura do leito na composição do gás obtido na gasificação de pinho e na co-gasificação de pinho com 10 % (m/m) de PE.

O efeito da temperatura na evolução das concentrações foi semelhante ao obtido para outros sistemas, nomeadamente a gasificação de carvão apresentada na Figura 3.17, embora tenham sido obtidas diferentes concentrações. Assim, a gasificação de carvão conduziu a valores mais elevados de hidrogénio, sendo este o composto formado em maior quantidade. A concentração de  $H_2$  mais elevada, obtida por gasificação de biomassa a  $890^{\circ}C$ , foi cerca de 33 % (v/v), valor inferior à concentração obtida por gasificação de carvão a  $770^{\circ}C$ , sendo o valor mais elevado produzido a  $890^{\circ}C$  de cerca de 48 % (v/v). Na gasificação de biomassa o composto maioritário foi o CO, cuja concentração excedeu sempre a de  $H_2$ , sendo superior ao dobro da concentração de  $CO_2$ . Na gasificação de carvão verificou-se um decréscimo acentuado na concentração de  $CO_2$  e um aumento apreciável no teor de CO, com o aumento da temperatura, o que parece evidenciar a

predominância da reacção de Boudouard, equação (1.3), o que não é tão expressivo durante a gasificação de biomassa.

A gasificação de biomassa conduziu a concentrações mais elevadas de hidrocarbonetos do que a gasificação de carvão. No primeiro caso a concentração de  $\text{CH}_4$  variou entre 14 e 11 % v/v e a de  $\text{C}_n\text{H}_m$  variou entre 6 e 4 % (v/v), enquanto que a gasificação de carvão originou teores de  $\text{CH}_4$  entre 10 e 7 % v/v e concentrações de  $\text{C}_n\text{H}_m$  entre 3 e 1 % (v/v).

Na Figura 3.22 pode também comparar-se a gasificação de biomassa com a co-gasificação de biomassa com resíduos de PE, observando-se que neste último caso o aumento da temperatura provocou um maior acréscimo na libertação de  $\text{H}_2$ , cerca de 68 %, passando a concentração deste composto a ser superior a de CO para temperaturas superiores a 800°C.

O aumento da temperatura durante a co-gasificação provocou um maior decréscimo nas concentrações de  $\text{CH}_4$  e de  $\text{C}_n\text{H}_m$  e embora a presença de PE tenha conduzido a teores mais elevados de hidrocarbonetos para temperaturas mais baixas, o aumento da temperatura favoreceu a sua decomposição, provavelmente por reacções de “cracking” e de “reforming”, tendo sido atingidas, à temperatura mais elevada, concentrações de hidrocarbonetos substancialmente mais baixas, do que correspondentes à gasificação de pinho.

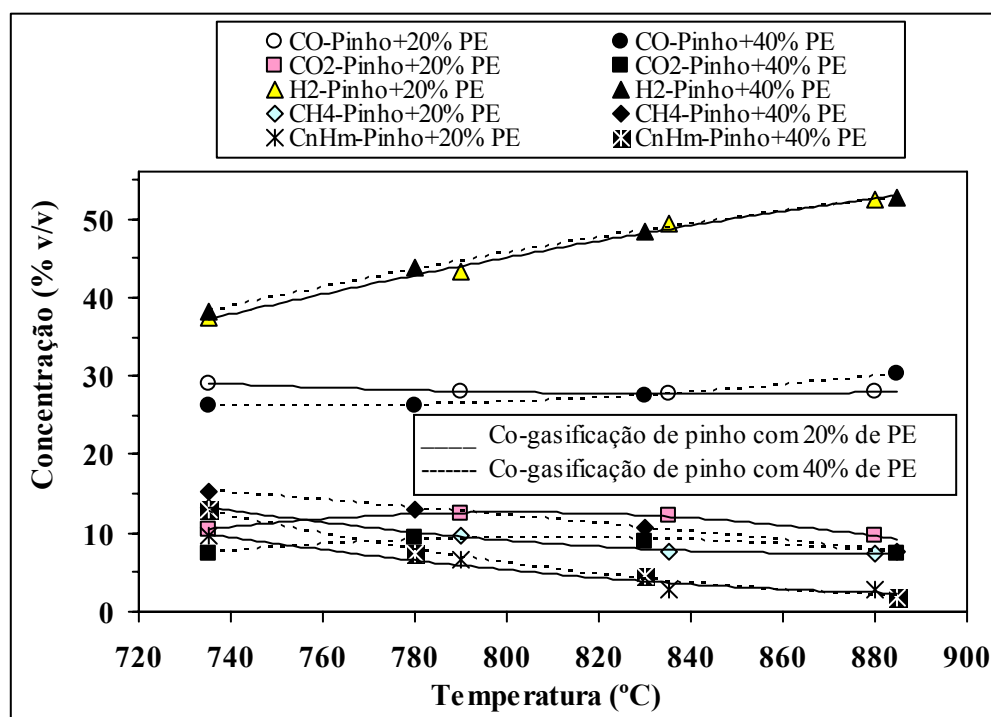


Figura 3.23 – Efeito da temperatura do leito na composição do gás obtido na co-gasificação de pinho com 20 % (m/m) de PE e com 40 % (m/m) de PE.

Os resultados apresentados na Figura 3.23 mostram que em presença de 20 % ou de 40 % (m/m) de resíduos de PE misturados com pinho, a evolução das concentrações de  $\text{H}_2$  e de CO com o aumento da temperatura foi semelhante aos casos anteriores e também entre si.

Relativamente à concentração de CO<sub>2</sub> a utilização de maior quantidade de resíduos de PE conduziu a teores um pouco mais baixos. Para temperatura mais baixas as concentrações de hidrocarbonetos foram mais elevadas em presença de 40 % (m/m) de resíduos de PE, mas o aumento da temperatura revelou-se bastante eficaz na decomposição dos hidrocarbonetos, pois para a temperatura de co-gasificação mais elevada as concentrações de hidrocarbonetos obtidas para os dois sistemas foram muito semelhantes.

Os resultados experimentais obtidos foram concordantes com os existentes na literatura, nomeadamente os resultados obtidos por Gil J. *et al.*, 1997, Hofbauer H., 2001, Chaudhari *et al.*, 2001, Wang Y. *et al.*, 1992, já referidos anteriormente. Houve também concordância entre os resultados experimentais e os estudos desenvolvidos por Lv Pengmei *et al.*, 2003 e 2004b, Narvaéz I. *et al.*, 1996 e Herguido J. *et al.*, 1992. É de salientar que todos estes autores estudaram a gasificação de biomassa usada isoladamente.

Os resultados experimentais obtidos são também concordantes com os referidos por Lv Pengmei *et al.*, 2003 que estudaram gasificação de biomassa em leito fluidizado e em presença de misturas de ar e de vapor, tendo verificado que o aumento da temperatura de gasificação entre 700 e 900°C conduzia um aumento no teor de H<sub>2</sub> e a uma redução nas concentrações de CH<sub>4</sub> e de CO. As elevadas concentrações deste gás foram explicadas como sendo devidas à ocorrência simultânea das reacções de Boudouard e de gás de água, equações (1.3) e (1.4).

Os resultados apresentados na Figura 3.22 são concordantes com os obtidos por Lv Pengmei *et al.*, 2004b que também estudaram o efeito da temperatura na composição do gás obtido, mas apenas para a gasificação de biomassa e verificaram que o aumento da temperatura favorecia as reacções de “cracking” térmico e as reacções endotérmicas de “reforming” com vapor, equações (1.8) e (1.10) e conduzia a maiores teores em H<sub>2</sub> e a menores concentrações de CH<sub>4</sub>. Estes autores também observaram que até uma temperatura de 830°C a concentração de CO era superior à de H<sub>2</sub>, mas para temperaturas superiores a esta verificava-se o oposto.

Os estudos de gasificação de biomassa realizados por Narvaéz I. *et al.*, 1996 numa instalação de leito fluidizado borbulhante mostraram que o aumento da temperatura de gasificação conduzia a um aumento nos teores de H<sub>2</sub> e de CO e a um decréscimo na concentração de CO<sub>2</sub>, relativamente à libertação de hidrocarbonetos não foram detectadas variações apreciáveis, provavelmente porque embora o aumento da temperatura favorecesse a decomposição destes compostos, o decréscimo na sua composição era compensado pela formação de novos hidrocarbonetos, motivada pela decomposição dos compostos aromáticos existentes nos alcatrões e cuja decomposição foi também promovida pela utilização e temperaturas mais elevadas (Narvaéz I. *et al.*, 1996).

Também Herguido J. *et al.*, 1992 ao estudarem a gasificação de resíduos lenhocelulósicos em leito fluidizado tendo verificado que para todas as espécies de biomassa estudadas, as concentrações de H<sub>2</sub> e de CO<sub>2</sub> aumentavam com o acréscimo da temperatura, enquanto que o teor de CO diminuía, sobretudo até temperaturas de cerca de 750°C. A diminuição da concentração de CH<sub>4</sub> era menos acentuada, embora fosse observável uma tendência decrescente.

Encinar *et al.*, 2002 ao estudarem a gasificação de cardo (*Cynara cardunculus*) observaram que o aumento da temperatura de 650 a 850°C provocava um aumento nos teores de H<sub>2</sub> e CO, enquanto que concentração de CO<sub>2</sub> diminuía. Os teores de hidrocarbonetos permaneciam aproximadamente constantes.

Também Wu *et al.*, 2003 verificaram que o aumento da temperatura de gasificação de resíduos de biomassa florestal provocava uma redução nos teores de CH<sub>4</sub> e de CO.

### 3.3.1.2 Efeito da temperatura no desempenho da gasificação

#### *Gasificação de carvão*

Os resultados apresentados na Figura 3.24 mostram que o aumento da temperatura de gasificação afecta também os valores que caracterizam o desempenho da gasificação de carvão de Puertollano. O aumento desta variável experimental provocou um aumento de cerca de 54 % no rendimento do gás ( $\eta_G$ ) formado e consequentemente a conversão energética ( $\eta_E$ ) também aumentou, cerca de 63 %, uma vez que o PCS do gás apenas apresentou uma ligeira tendência decrescente, motivada pelo decréscimo observado no teor de hidrocarbonetos gasosos, tal como se pode observar na Figura 3.17.

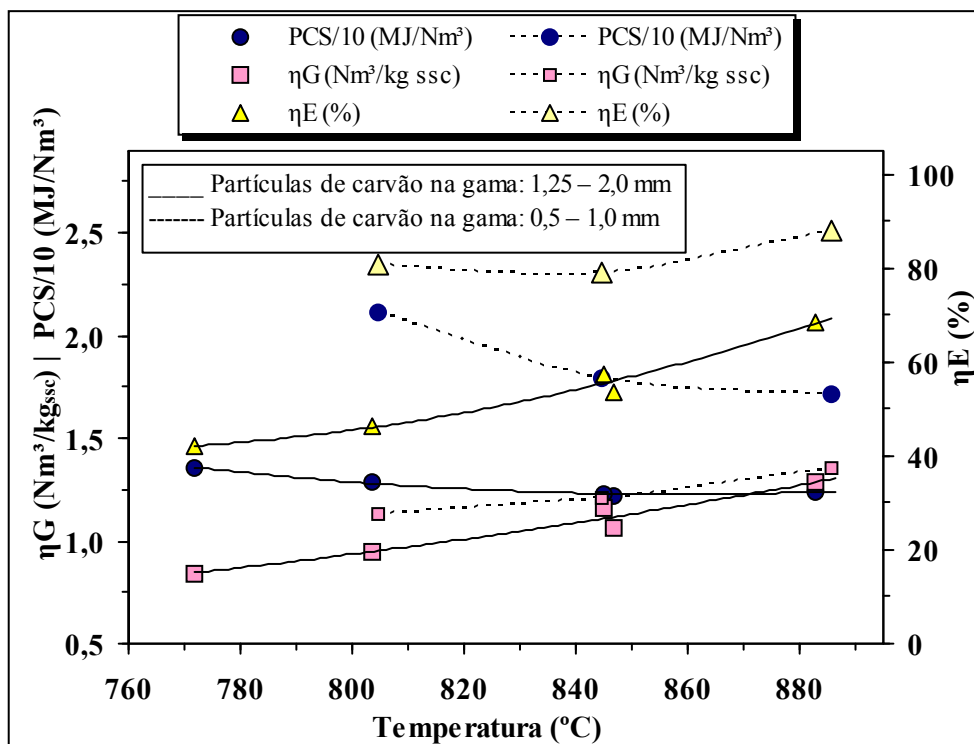


Figura 3.24 – Efeito da temperatura do leito no desempenho da gasificação de carvão de Puertollano.

Na Figura 3.24 pode também observar-se que a gasificação de partículas de carvão com menores dimensões, na gama de 0,5 a 1,0 mm, provocou o mesmo tipo de tendências nos valores

que caracterizam o desempenho da gasificação, isto é, para esta gama de tamanhos de partículas o aumento da temperatura de gasificação, também conduziu a um aumento do rendimento do gás e da conversão energética, embora diferentes gamas de valores tenham sido obtidos. Por outro lado, os valores da Figura 3.24 parecem indicar que partículas de carvão com menores dimensões favoreceram a produção de gás e conseqüentemente foram atingidas maiores conversões energéticas, do que quando se utilizaram partículas de carvão com dimensões na gama de 1,25 a 2,0 mm. Adicionalmente, o gás produzido com partículas de menores dimensões apresentou maior teor de hidrocarbonetos, Figura 3.17, e como tal o seu PCS foi também mais elevado do que o referente ao gás resultante da gasificação de partículas com maiores dimensões. Os resultados obtidos parecem demonstrar que partículas de menores dimensões são mais facilmente desvolatilizadas, uma vez que as menores dimensões das partículas poderão ter facilitado os fenômenos de transferência de massa e de calor, o que explicaria a obtenção de maior quantidade de gás, mas por outro lado, a posterior conversão dos hidrocarbonetos formados parece ter sido, neste caso, mais difícil, uma vez que maiores teores foram obtidos no gás, provavelmente devido à maior libertação de compostos voláteis.

Os resultados apresentados na Figura 3.24 são concordantes com os obtidos por Lv Pengmei *et al.*, 2004a que verificaram que a utilização de partículas com menores dimensões na gasificação de biomassa aumentava o rendimento do gás, porque o gás formado dentro das partículas não apresentava limitações na sua difusão para o exterior. O PCI do gás também aumentava, porque a utilização de partículas com menores dimensões favorecia a produção de hidrocarbonetos e de CO.

#### ***Misturas de carvão com resíduos de PE e de pinho***

Na Figura 3.25 pode observar-se que a presença de PE na co-gasificação de carvão provocou a formação de maior quantidade de gás, com um acréscimo de cerca de 17 %, devido ao aumento da temperatura, indicando provavelmente uma maior facilidade de pirolisar estes resíduos. Embora os valores de PCS tenham diminuído de cerca de 30 % com o aumento da temperatura, devido à redução do teor em hidrocarbonetos, foram obtidos valores de PCS mais elevados quando foram utilizados resíduos, o que juntamente com a maior formação de gases conduziu a conversões energéticas mais elevadas, superiores a 85 % para toda a gama de temperaturas estudadas. Conseqüentemente a presença de resíduos plásticos foi benéfica em termos energéticos, uma vez que permitiu produzir maior quantidade de gás, apresentando este um maior PCS.

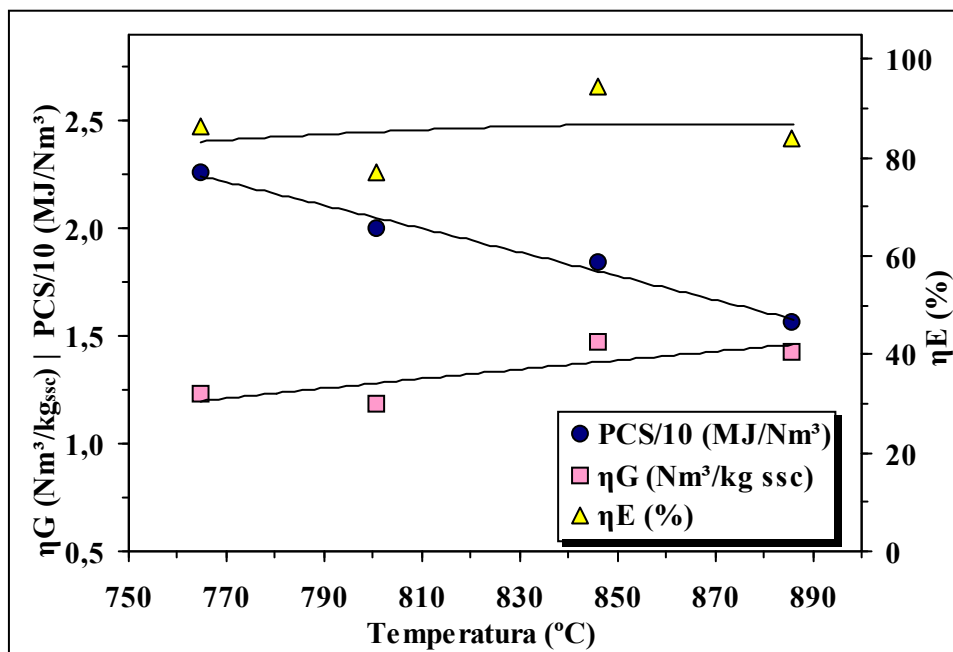


Figura 3.25 – Efeito da temperatura do leito na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão misturado com 20 % (m/m) de pinho e com 20 % (m/m) de PE.

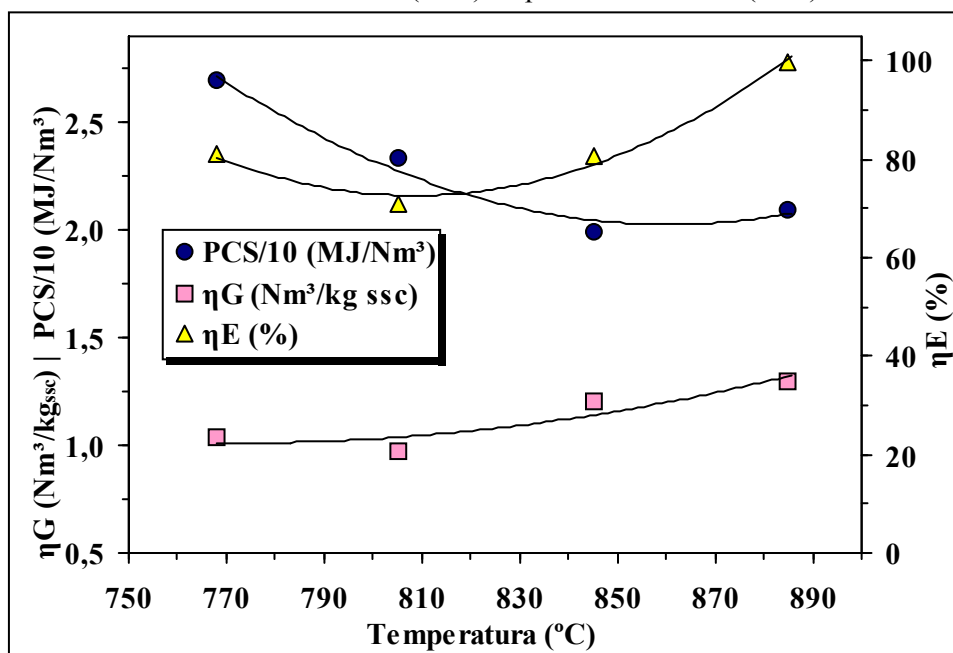


Figura 3.26 – Efeito da temperatura do leito no desempenho da co-gasificação de carvão misturado com 20 % (m/m) de PE.

O efeito da presença de PE na co-gasificação de carvão é ainda mais evidente na Figura 3.26, uma vez para a mesma fracção de PE não existe pinho na mistura co-gasificada. A maior quantidade de hidrocarbonetos gasosos produzida conduziu à produção de um gás com um PCS ainda mais elevado do que o referente à co-gasificação de carvão com 20 % (m/m) de PE e 20 % (m/m) de pinho. O rendimento do gás ( $\eta_G$ ) foi semelhante para os dois sistemas que co-gasificaram carvão com 20 % de PE, independentemente da presença de resíduos de pinho. A

evolução relativa dos valores de rendimento de gás e do seu PCS, conduziu a valores aproximadamente constantes de conversão energética ( $\eta_E$ ), cerca de 80 %, até cerca de 850°C, atingindo-se um valor próximo de 100 % para a temperatura de gasificação mais elevada, 890°C.

O aumento da temperatura de co-gasificação de carvão com 10 % (m/m) de PE e com 10 % (m/m) de pinho conduziu a um aumento do rendimento do gás ( $\eta_G$ ) de cerca de 32 % e uma diminuição do seu PCS de cerca de 22 %, tal como se pode observar na Figura 3.27. A variação relativa destas duas grandezas conduziu a valores de conversão energética ( $\eta_E$ ) aproximadamente constantes até cerca de 850°C, apresentando um ligeiro aumento para a temperatura de gasificação mais elevada.

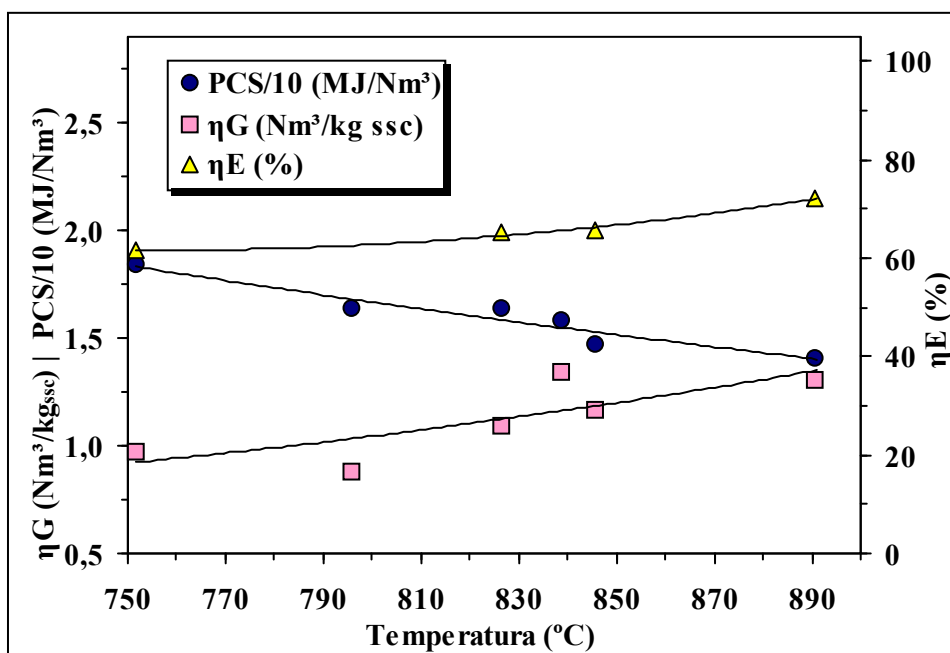


Figura 3.27 – Efeito da temperatura do leito no desempenho da co-gasificação de carvão misturado com 10 % (m/m) de pinho e com 10 % (m/m) de PE.

Os valores que caracterizam o desempenho da gasificação apresentados na Figura 3.27 estão compreendidos entre os obtidos na gasificação de carvão e os referentes à co-gasificação de carvão misturado com 20 % (m/m) de PE e 20 % (m/m) de pinho, o que comprova o efeito do teor de resíduos quer na quantidade de gás produzido, quer na sua composição.

O aumento do rendimento do gás e a diminuição do seu PCS com o aumento da temperatura de gasificação foi também observado por vários autores, embora diferentes gamas de valores tenham sido obtidas, motivados por diferentes sistemas estudados e pela utilização de gasificadores com características também diferentes. As mesmas tendências foram observadas por Kim Y.J. *et al.*, 2001 ao estudarem a gasificação de um carvão sub-betuminoso num reactor de fluxo descendente. Kim Y.J. *et al.*, 2000 também estudaram o efeito da temperatura na gasificação de carvão em leito fluidizado com circulação interna e verificaram que o rendimento do gás e os restantes valores que caracterizam o desempenho da gasificação aumentavam com o aumento desta

variável experimental, devido ao aumento das velocidades das reacções de pirólise e das reacções do carbonizado com vapor e com oxigénio.

Também Ocampo A. *et al.*, 2003 ao estudarem a gasificação de um carvão colombiano em leito fluidizado verificaram que a conversão do processo era favorecida com o aumento da temperatura de gasificação.

### *Misturas de carvão com resíduos de bagaço de azeitona*

O efeito da temperatura na co-gasificação de carvão com 40 % (m/m) de bagaço nos valores que caracterizam o desempenho da gasificação foi avaliado na Figura 3.28. O aumento da temperatura de 770 até 890°C, provocou um aumento no rendimento do gás ( $\eta_G$ ), de cerca de 50 %, diminuiu o seu PCS, cerca de 15 %, o qual foi motivado pela redução de hidrocarbonetos observada na Figura 3.26. Apesar destes efeitos opostos a conversão energética ( $\eta_E$ ) também aumentou. O aumento do rendimento do gás com o acréscimo de temperatura é termodinamicamente previsível, pois a libertação de compostos voláteis por pirólise é favorecida, assim como as reacções de “cracking” e “reforming” de alcatrões e de hidrocarbonetos, equações (1.8) a (1.12) e as reacções de oxidação e gasificação de carbonizado, equações (1.1) a (1.6).

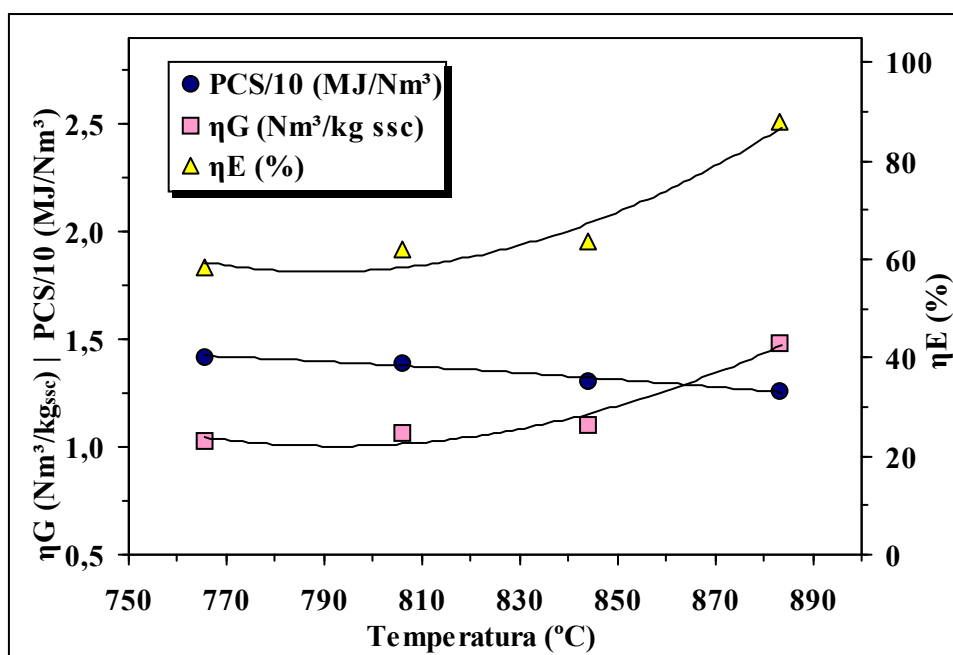


Figura 3.28 – Efeito da temperatura do leito no desempenho da co-gasificação de carvão com 40 % (m/m) de bagaço.

Comparativamente com a gasificação de carvão, Figura 3.24, a co-gasificação de carvão com 40 % (m/m) de bagaço produziu um rendimento de gás superior em cerca de 10 a 20 %, o PCS do gás foi também ligeiramente superior e como tal a conversão energética foi também mais levada

em cerca de 30 %. Consequentemente, a co-gasificação de carvão com 40 % (m/m) de bagaço poderá ser considerada como favorável em termos energéticos, permitindo aproveitar o conteúdo energético destes resíduos.

A comparação dos resultados obtidos na co-gasificação de carvão com 40 % (m/m) de bagaço com os referentes à co-gasificação de carvão com 40 % (m/m) de resíduos de pinho, Figura 3.6 para temperatura de 845°C, revela que o gás apresentou em ambas as situações um valor de PCS muito semelhante, devido às semelhanças nas composições do gás obtido nos dois casos. Contudo, o rendimento do gás foi um pouco superior em presença de bagaço, embora o teor em matéria volátil seja inferior, pelo que a conversão energética também foi mais elevada.

Vários autores constataram que o aumento da temperatura provocava um aumento no rendimento do gás e uma diminuição no seu PCS, mesmo quando sistemas diferentes do apresentado neste trabalho foram gasificados, em instalações também com diferentes características. Estas tendências foram observadas, quer para a gasificação de carvão, podendo salientar-se os estudos efectuados por Kim Y.J. *et al.*, 2000 e 2001 e Ocampo A. *et al.*, 2003, já referidos, quer para a gasificação de biomassa. Neste último caso, dos trabalhos apresentados na literatura podem salientar-se os desenvolvidos por Gil J. *et al.*, 1997 e Herguido J. *et al.*, 1997. Gil *et al.*, 1997 gasificaram biomassa em leito fluidizado em presença de uma mistura de vapor e oxigénio e Herguido *et al.*, 1992 estudaram gasificação com vapor de resíduos lenho-celulósicos em leito fluidizado. Ambos observaram que o aumento da temperatura de gasificação conduzia a um aumento no rendimento do gás produzido e a uma diminuição do seu poder calorífico. Herguido J. *et al.*, 1992 também observou um aumento na conversão em carbono com o acréscimo da temperatura. A conversão energética também era favorecida pela utilização de temperaturas mais elevadas. Pelo contrário, Narvaéz I. *et al.*, 1996 ao gasificarem biomassa numa instalação de leito fluidizado borbulhante verificaram que o PCI do gás aumentava um pouco com o aumento da temperatura devido sobretudo ao aumento observado nas concentrações de H<sub>2</sub> e de CO, mas também aos pequenos aumentos nos teores de hidrocarbonetos. Wu *et al.*, 2003 verificaram que o aumento da temperatura de gasificação de resíduos de biomassa florestal conduzia a um aumento do rendimento do gás produzido e maiores conversões energéticas e de carbono, enquanto que o poder calorífico do gás diminuía, devido à menor concentração de hidrocarbonetos.

### ***Misturas de resíduos de pinho e de PE***

A gasificação de resíduos de pinho conduziu a valores mais baixos de rendimento de gás ( $\eta_G$ ) do que os obtidos em condições de co-gasificação, como se apresenta na Figura 3.29. Na co-gasificação de pinho com 10 % (m/m) de PE o rendimento de gás aumentou em média cerca de 12 %. Teores mais elevados de PE na mistura usada em co-gasificação, apresentados na Figura 3.30, conduziram a maiores aumentos no rendimento do gás, com o aumento mais acentuado, cerca de 50 %, para a co-gasificação de pinho com 40 % (m/m) de PE. Estes resultados indicariam que os

resíduos de PE foram mais fáceis de gasificar do que os de pinho, devido à estrutura polimérica do PE, a qual provavelmente foi mais facilmente quebrada por acção térmica.

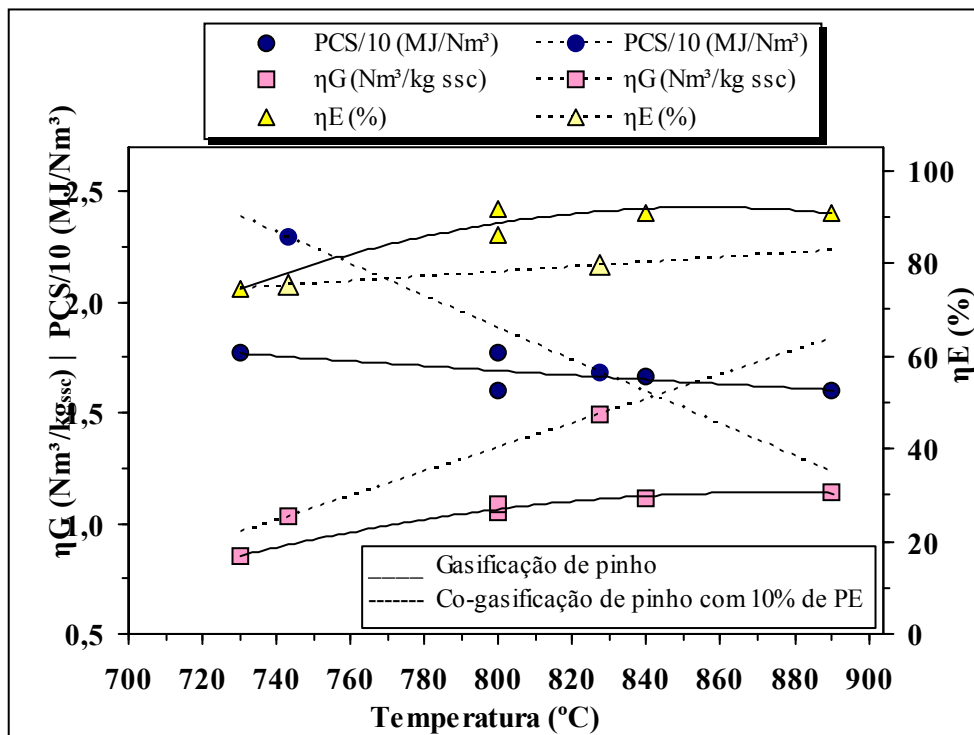


Figura 3.29 – Efeito da temperatura do leito no desempenho da gasificação de pinho e da co-gasificação de pinho com 10 % (m/m) de PE.

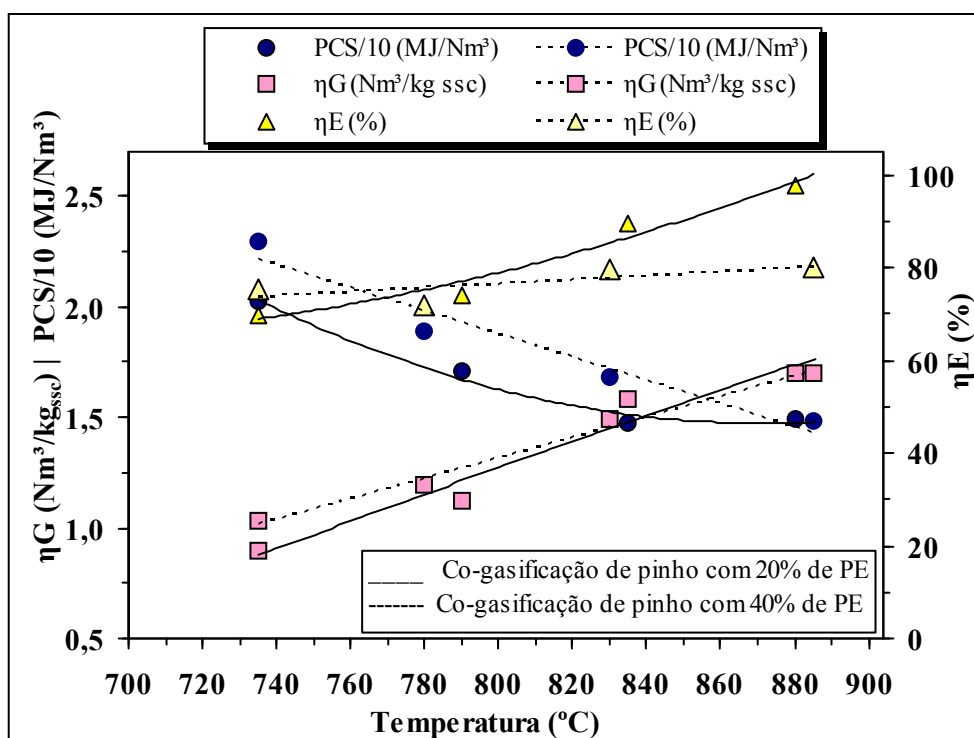


Figura 3.30 – Efeito da temperatura do leito no desempenho da co-gasificação de pinho com 20 % (m/m) de PE e com 40 % (m/m) de PE.

Nas Figuras 3.29 e 3.30 pode observar-se que o aumento da temperatura conduziu sempre às mesmas tendências para todas as misturas de resíduos de pinho e de PE estudadas, isto é, a um acréscimo no rendimento do gás ( $\eta_G$ ) e a uma diminuição no seu PCS. Verificou-se sempre um aumento na conversão energética ( $\eta_E$ ) porque o aumento verificado no rendimento do gás foi suficiente para compensar a diminuição no PCS. De facto, o rendimento do gás foi a grandeza mais afectada pelo aumento da temperatura de co-gasificação. Na Figura 3.29 pode observar-se que durante a co-gasificação com 10 % (m/m) de PE o aumento da temperatura de 740 a 880°C, conduziu a uma variação no rendimento de gás de  $\eta_G=0,63$  a  $1,28 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{SSC}}^{-1}$ , o que corresponde a um aumento de cerca de 100 %.

Os valores apresentados na Figura 3.30 mostram que o aumento da temperatura entre 740 a 880°C e quando foram co-gasificados 40 % (m/m) de PE provocou um aumento no rendimento do gás de cerca de 65 %. Pelo contrário, o aumento observado na conversão energética com o aumento da temperatura foi de cerca de 40 % para a co-gasificação com 10 e 20 % (m/m) de resíduos de PE e apenas 6 % quando foram co-gasificados 40 % (m/m) de PE.

A diminuição do PCS do gás obtido em presença de diferentes quantidade de resíduos de PE pareceu ser menos dependente desta variável e mais afectado pelo aumento da temperatura de co-gasificação. Devido à variação da composição dos gases, nomeadamente no teor de hidrocarbonetos, para todos os teores de PE co-gasificados o PCS do gás diminuiu cerca de 30 %, tendo variado entre 2,1 e  $1,5 \text{ MJ} \cdot \text{Nm}^{-3}$ .

A comparação entre as Figuras 3.29 e 3.30 revela ainda que as diferenças observadas nos valores que caracterizam o desempenho da gasificação foram mais acentuadas quando se co-gasificou 10% PE relativamente à gasificação de pinho, do que quando se aumentou a fracção de PE a gasificar de 20 para 40 %.

Os resultados experimentais obtidos são concordantes com os referidos por Gil J. *et al.*, 1997 e Herguido J. *et al.*, 1997, já mencionados, mas também os resultados apresentados por Chaudhari *et al.*, 2001, Wang Y. *et al.*, 1992 e Lv Pengmei *et al.*, 2003, embora todos estes autores tenham estudado a gasificação de biomassa usada isoladamente.

Chaudhari *et al.*, 2001 estudaram a gasificação com vapor de amostras de combustível carbonizado proveniente de biomassa e observaram que o aumento da temperatura entre 700 e 800 °C, originava um acréscimo na conversão do processo e na produção de gás.

Wang Y. *et al.*, 1992 ao estudaram o efeito da temperatura na gasificação de biomassa em leito fluidizado, verificaram que o aumento desta variável experimental provocava um aumento no rendimento do gás e uma redução no seu PCS, considerando que temperaturas mais elevadas favoreciam as principais reacções de gasificação e conseqüentemente reduziam tanto a quantidade de carbonizado formado como o teor de hidrocarbonetos, o que contribuía também para a diminuição do PCS do gás.

Os resultados experimentais obtidos são também concordantes com os obtidos por Lv Pengmei *et al.*, 2003 que verificaram que o aumento da temperatura de gasificação de biomassa

entre 700 e 900°C provocava um aumento no rendimento do gás obtido. Os resultados reportados por Lv Pengmei *et al.*, 2004 relativos ao efeito da temperatura na composição do gás obtido por gasificação de biomassa referem que o aumento desta variável experimental aumentava o rendimento do gás e o seu PCI até uma temperatura próxima de 830°C, mas para temperaturas superiores a este valor o PCI do gás diminuía, devido às variações na composição do gás.

Encinar *et al.*, 2002 também verificaram que o aumento da temperatura durante a gasificação de cardo (*Cynara cardunculus*) aumentava o rendimento dos gases produzidos, devido ao acréscimo de temperatura favorecer a libertação de voláteis durante a pirólise e as reacções de “cracking” de alcatrões.

### 3.3.1.3 Efeito da temperatura na formação de carbonizado

#### *Misturas de carvão com resíduos de PE e de pinho*

O conjunto de ensaios de gasificação de carvão de Puertollano e de co-gasificação deste carvão com resíduos de PE e pinho a diferentes temperaturas conduziu aos valores de rendimento de carbonizado apresentados na Figura 3.31. Os valores apresentados incluem ainda o resíduo recolhido dentro do gasificador e no ciclone, uma vez que devido à baixa densidade do carbonizado e ao reduzido tamanho das partículas, parte do carbonizado é elutriada para fora do gasificador, ficando retido no ciclone, uma pequena parte era ainda arrastada pelo gás para fora do ciclone, ficando retida nos filtros de lã de vidro. Esta fracção era também quantificada a partir da pesagem dos filtros, antes e após terminar cada ensaio, a fim de reduzir a margem de erro associada aos valores apresentados na Figura 3.31.

Na Figura 3.31 verifica-se que o aumento da temperatura conduziu para todos os sistemas estudados a uma redução no rendimento de carbonizado, o que é concordante com o aumento do rendimento de gás observado nas Figuras 3.17 a 3.20. A utilização de partículas de carvão com menores dimensões conduziu a uma maior redução na formação de carbonizado, cerca de 83 %, e aos menores teores de resíduo para toda a gama de temperaturas estudadas, o que provavelmente foi devido ao facto de os fenómenos de transferência de massa e de calor terem sido facilitados para estas condições. Também o sistema em que foi utilizado 20 % de resíduos plásticos conduziu a uma redução apreciável de formação de carbonizado com o aumento da temperatura, cerca de 78 %, sendo os teores de resíduos formado também baixos, sobretudo para temperaturas mais elevadas. Tal facto, pode ser devido à natureza polimérica dos resíduos plásticos, a qual poderá preferencialmente sofrer quebra das suas ligações e originar hidrocarbonetos cada vez com menor massa molecular.

Os maiores rendimentos de carbonizado foram obtidos quando foi utilizado carvão com partículas na gama de 1,25 a 2,0 mm, embora tenha sido obtida uma redução de cerca de 40 % com o aumento da temperatura. Os sistemas em que foram usadas misturas com resíduos de biomassa

conduziram aos menores decréscimos de carbonizado com o aumento de temperatura, provavelmente porque a quantidade de carbonizado produzido a temperaturas mais baixas já era menor.

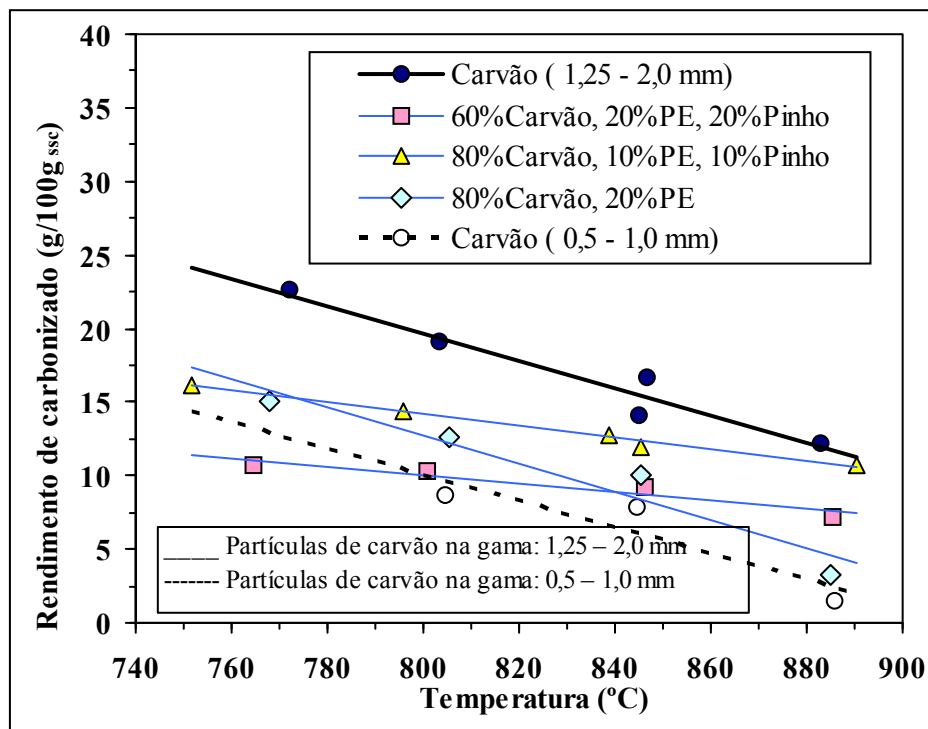


Figura 3.31 – Efeito da temperatura do leito no rendimento de carbonizado obtido na gasificação de carvão de Puertollano e na co-gasificação de carvão misturado com pinho e/ou PE.

### *Misturas de carvão com resíduos de bagaço de azeitona*

Na Figura 3.32 pode comparar-se o efeito da presença de resíduos de bagaço e da temperatura de gasificação na formação de carbonizado, podendo observar-se que, quer na presença de resíduos de bagaço, quer na sua ausência, o aumento da temperatura conduziu a uma redução na quantidade de carbonizado formada. De um modo geral, a presença de resíduos de bagaço permitiu reduzir as quantidades formadas de carbonizado, pelo que também neste aspecto a co-gasificação de carvão com bagaço se mostrou benéfica.

Os resultados obtidos são concordantes com os encontrados na literatura, nomeadamente os obtidos por Herguido *et al.*, 1992, que observaram um maior decréscimo no teor do carbonizado com o aumento da temperatura, cerca de 20 %, dependendo do tipo de biomassa gasificado, o que era concordante com o aumento observado no rendimento do gás quando aumentava a temperatura de gasificação. Contudo, o trabalho desenvolvido por J. Gil *et al.*, 1997, relativo à gasificação de pinho em leito fluidizado, revelou que a temperatura de gasificação não afectou apreciavelmente a formação de carbonizado durante a gasificação de biomassa.

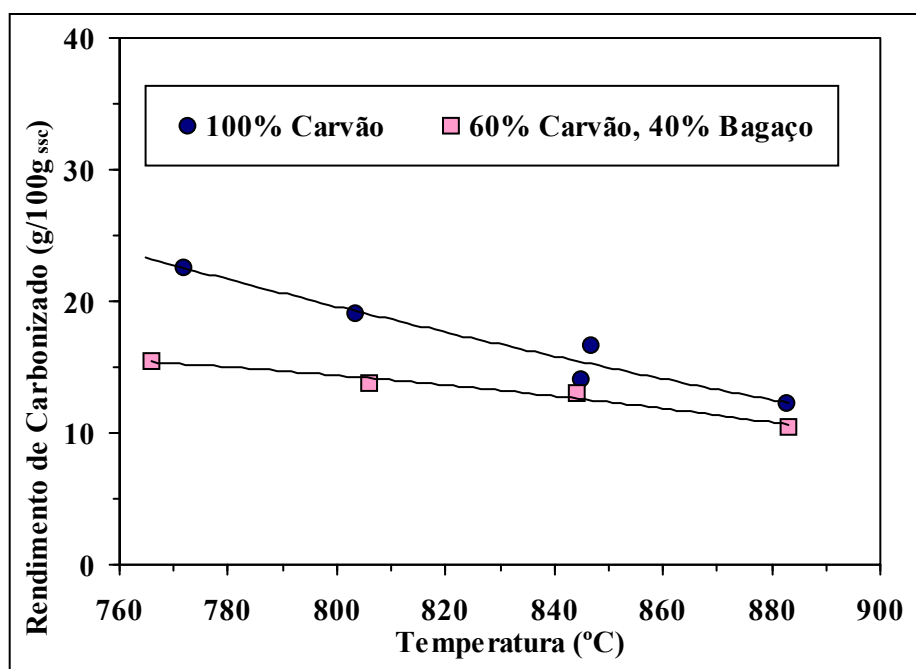


Figura 3.32 – Efeito da temperatura do leito na produção do carbonizado obtido na co-gasificação de carvão com 40 % (m/m) de bagaço.

Wang Y. *et al.*, 1992 ao estudarem o efeito da temperatura na gasificação de biomassa em leito fluidizado, verificaram que o aumento desta variável experimental provocava um aumento no rendimento do gás e uma redução na quantidade de carbonizado formado, pois o acréscimo da temperatura favorecia todas as reacções de gasificação e conseqüentemente a conversão do carbonizado inicialmente formado e a sua conversão em gás.

Também Herguido J. *et al.*, 1992 ao estudarem a gasificação de resíduos lenhocelulósicos em leito fluidizado, verificaram que para todas as espécies de biomassa estudadas, a formação de carbonizado e de alcatrões diminuía com o acréscimo da temperatura, o que era concordante com o aumento observado no rendimento do gás.

#### ***Misturas de resíduos de pinho e de PE***

Na gasificação de pinho e das suas misturas com PE, o rendimento de carbonizado diminuiu com o aumento da temperatura e também com a quantidade de resíduos de PE co-gasificados, tal como se pode observar na Figura 3.33. A gasificação de pinho conduziu a valores mais elevados de carbonizado para toda a gama de temperaturas estudada, contudo, para a temperatura mais elevada o rendimento de carbonizado foi de apenas 3 g/100g<sub>ssc</sub>. Estes resultados são concordantes com a evolução do rendimento do gás com a temperatura e também com a quantidade de resíduos de PE co-gasificados, Figuras 3.29 e 3.30.

Os valores mais baixos de carbonizado foram obtidas quando 40 % (m/m) de PE foi co-gasificado, o que é também concordante com o maior rendimento de gás obtido neste caso.

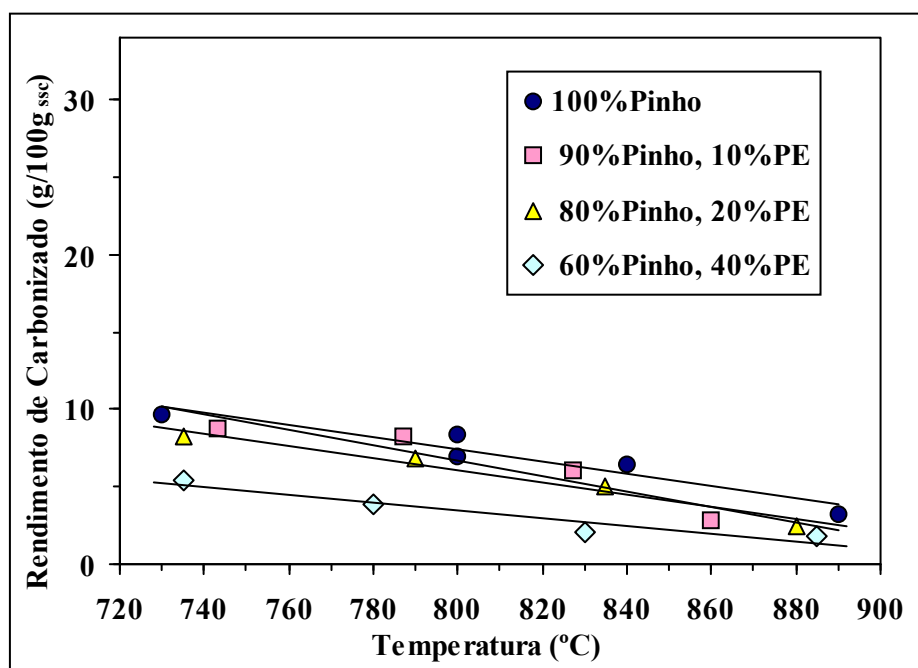


Figura 3.33 – Efeito da temperatura do leito no rendimento de carbonizado obtido na gasificação de pinho e na co-gasificação de pinho misturado com PE.

A gasificação de pinho e a co-gasificação de pinho com resíduos de PE conduziu de um modo geral a valores mais baixos de carbonizado do que os obtidos na co-gasificação de carvão com resíduos. Os resultados apresentados nas Figuras 3.30 a 3.32 evidenciam que a presença de resíduos de PE ou de biomassa, sobretudo os primeiros, contribui para a diminuição da quantidade de carbonizado formado, sendo os valores mais elevados os obtidos na gasificação de carvão para toda a gama de temperaturas estudada.

De um modo geral os resultados obtidos são concordantes com os existentes na literatura, embora estes se refiram à gasificação de biomassa usada isoladamente, nomeadamente Gil *et al.*, 1997, Herguido J. *et al.*, 1992 e Wang Y. *et al.*, 1992.

### 3.3.2 Efeito da razão de equivalência

A co-gasificação de carvão com resíduos de PE, produziu misturas gasosas contendo elevados teores de hidrocarbonetos, mesmo para a temperatura de gasificação mais elevada, cerca de 900°C. A presença de teores tão elevados de hidrocarbonetos pode comprometer algumas utilizações do gás de gasificação, pelo que é importante otimizar as condições experimentais de modo a reduzir o teor em hidrocarbonetos. Para além do aumento da temperatura de gasificação, também o aumento do caudal de ar poderá permitir reduzir a concentração de hidrocarbonetos. Contudo, o caudal de ar a utilizar tem de ser controlado criteriosamente, uma vez que apresenta a desvantagem de diluir o gás de gasificação e provocar uma redução no seu PCS, pelo que é importante o estudo do efeito desta variável experimental na composição do gás de gasificação.

Uma das vantagens do aumento de RE é conseguir reduzir a quantidade de energia que é necessário fornecer ao sistema, uma vez que parte da energia necessária para as reacções químicas é libertada por oxidação parcial do gás produzido, conseguindo-se simultaneamente uma redução no teor de hidrocarbonetos existentes no gás. Foram realizados vários ensaios em que se variou o caudal de ar e os resultados são apresentados em termos da razão de equivalência (RE), definida como a razão entre o caudal de oxigénio utilizado no reactor e o caudal de oxigénio estequiometricamente necessário para a combustão completa do combustível.

O estudo do efeito da razão de equivalência foi testado em misturas contendo carvão de Puertollano com 20% (m/m) de pinho e 20% (m/m) de PE à temperatura de 845°C, em misturas de carvão de Puertollano com 20% (m/m) de PE à temperatura de 800°C e em misturas de carvão de Puertollano com 40% (m/m) bagaço de azeitona a 845°C. Outras condições experimentais seleccionadas estão apresentadas na Tabela 2.11, nomeadamente: caudal de combustível 5,0 g<sub>ssc</sub>·min<sup>-1</sup> e caudal de vapor 5,0 g·min<sup>-1</sup>. A variação da razão de equivalência foi conseguida por variação do caudal de ar entre 0 g·min<sup>-1</sup> e 13,0 g·min<sup>-1</sup>.

Tal como nos ensaios anteriores foi estudado o efeito da razão de equivalência em termos da composição do gás, assim como a sua influência nos valores que caracterizam o desempenho da gasificação e no rendimento de carbonizado obtido.

### 3.3.2.1 Efeito da razão de equivalência na composição do gás

#### *Misturas de carvão com resíduos de PE e de pinho*

Na Figura 3.34 pode analisar-se o efeito da razão de equivalência na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão de Puertollano misturado com 20 % (m/m) de pinho e com 20 % (m/m) de PE a 845 °C. O aumento da RE provocou um aumento na concentração de CO<sub>2</sub>, a qual mais do que duplicou, quando RE aumentou de 0 até 0,46, e uma redução nas concentrações de H<sub>2</sub> e de hidrocarbonetos, motivada pela oxidação parcial destes compostos. Neste conjunto de ensaios as concentrações de CO não apresentaram variações apreciáveis. Embora tenham sido atingidas reduções nos teores de CH<sub>4</sub> e de C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> de cerca de 44 % e 33 %, respectivamente, as concentrações obtidas mesmo para o maior valor de RE testado, foram ainda relativamente elevadas, cerca de 8 % e 6 % (v/v) respectivamente. O estudo de valores mais elevados de RE não se justificou, em virtude de a redução adicional de hidrocarbonetos ser conseguida à custa da oxidação do gás de gasificação, reduzindo excessivamente o H<sub>2</sub>.

Foi também analisado o efeito do aumento de RE na composição do gás de co-gasificação de misturas de carvão de Puertollano com 20 % (m/m) de PE, Figura 3.35, tendo-se observado o mesmo tipo de efeito apresentado na Figura 3.34, isto é uma redução de cerca de 44 % e de 33 %, respectivamente nas concentrações de CH<sub>4</sub> e de C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> e um decréscimo na libertação de H<sub>2</sub>, enquanto que a concentração de CO<sub>2</sub> quase duplicou.

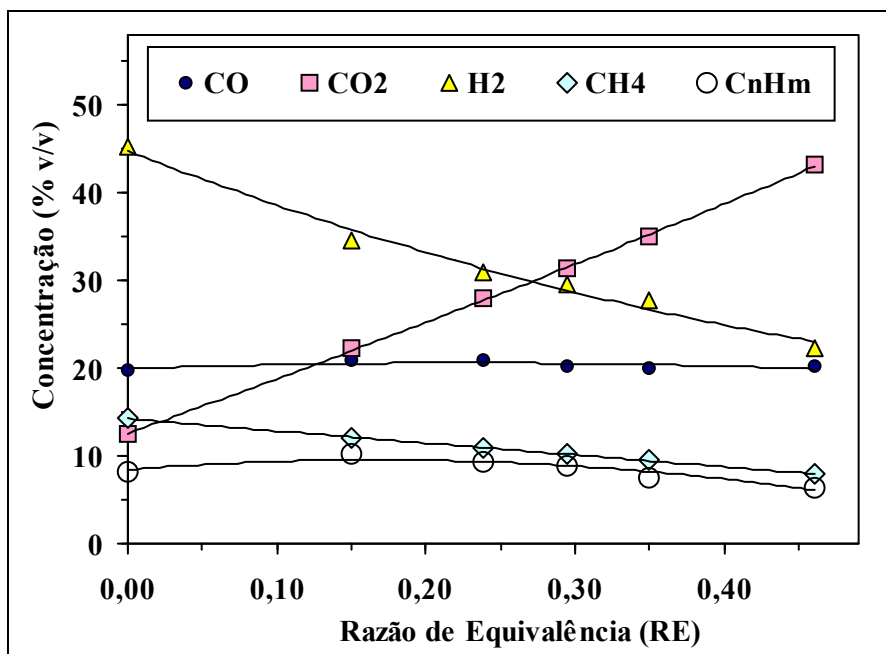


Figura 3.34 – Efeito da razão de equivalência (RE) na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão de Puertollano misturado com 20 % (m/m) de pinho e com 20 % (m/m) de PE a 850°C.

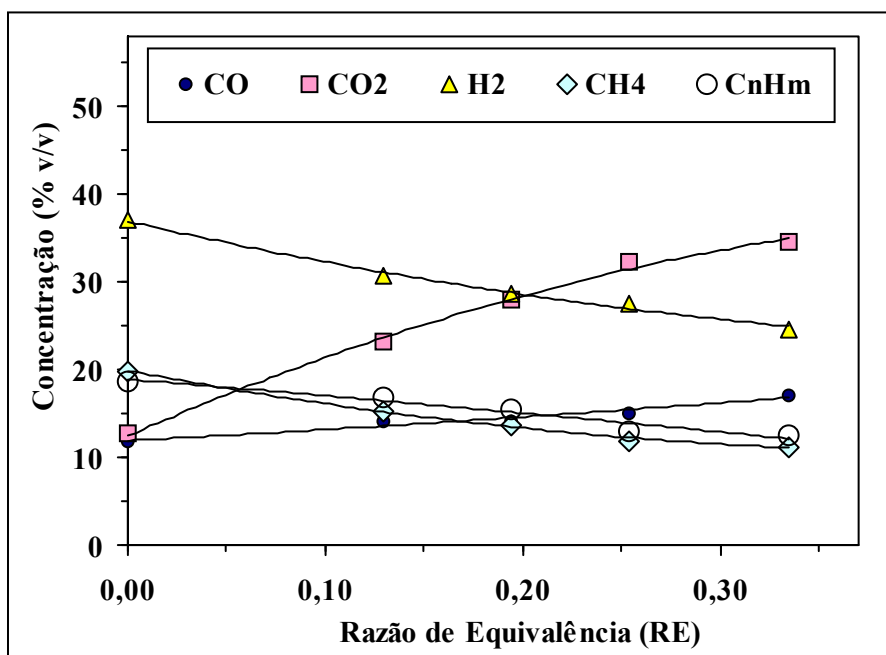


Figura 3.35 – Efeito da razão de equivalência (RE) na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão de Puertollano misturado com 20 % (m/m) de PE a 800°C.

As concentrações de hidrocarbonetos foram sempre superiores às obtidas na Figura 3.34, devido às condições usadas terem sido mais adversas, nomeadamente inferior temperatura de co-gasificação e efeito mais elevado do PE na mistura a co-gasificar. Para o maior valor de RE testado, (RE=0,33), foram obtidas concentrações de CH<sub>4</sub> e de C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> de cerca de 11 e 12 % (v/v),

respectivamente, as quais poderiam ser ainda mais reduzidas com a utilização de uma maior temperatura de co-gasificação. Reduções mais apreciáveis nas concentrações de hidrocarbonetos só serão provavelmente possíveis com o uso de catalisadores adequados.

Os resultados obtidos concordam com os existentes na literatura, pois vários autores também constataram, mesmo estudando sistemas diferentes, que o aumento do caudal de ar ou de oxigénio provocava uma redução nas concentrações de hidrogénio e de hidrocarbonetos e um aumento nos teores de CO e de CO<sub>2</sub>. Entre estes autores pode salientar-se Kim Y.J. *et al.*, 2001 que observaram que o aumento da razão oxigénio/vapor provocava a combustão de parte do gás formado e conseqüentemente diminuía as concentrações de H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> e aumentavam os teores de CO e CO<sub>2</sub>, não apenas devido às reacções de oxidação, mas também devido à diminuição relativa das concentrações de hidrogénio e de hidrocarbonetos.

Os estudos realizados por Kim Y.J. *et al.*, 2000 num gasificador de leito fluidizado com circulação interna mostraram que o aumento da razão mássica oxigénio/carvão provocava uma redução nas concentrações de H<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub> e conseqüentemente no PCS do gás e um aumento na concentração de CO<sub>2</sub>, devido à predominância das reacções de oxidação favorecidas por teores mais elevados de oxigénio. Ocampo *et al.*, 2003 observaram o mesmo efeito ao variar a razão ar/carvão na gasificação de um carvão colombiano em leito fluidizado.

Os resultados apresentados nas Figura 3.34 e 3.35 são também concordantes com os referidos por Li X. *et al.*, 2001, que estudaram a gasificação de carvão em leito fluidizado circulante e verificaram que o aumento de RE, embora para uma gama diferente da estudada no presente trabalho, conduzia a uma redução nas concentrações de H<sub>2</sub> e de CH<sub>4</sub> e a um aumento do teor de CO<sub>2</sub>, enquanto que a libertação de CO não sofria grandes alterações.

Também Gutierrez L. A. *et al.*, 1982, ao gasificarem carvões canadianos em leito fluidizado observaram que o aumento do caudal de ar diminuía os teores de H<sub>2</sub> e de CO e aumentava a concentração de CO<sub>2</sub>.

### ***Misturas de carvão com resíduos de bagaço de azeitona***

O efeito da razão de equivalência (RE) foi também analisado para o sistema constituído por carvão de Puertollano misturado com 40 % (m/m) de resíduos de bagaço de azeitona, tendo-se utilizado e uma temperatura de ensaio de 845°C, Figura 3.36. Tal como nos casos anteriores, os caudais de vapor e de mistura alimentada ao sistema foram mantidos constantes, enquanto se variou o caudal de ar introduzido no gasificador.

O aumento da RE originou um gás mais rico em CO<sub>2</sub> e em CO e com menores teores de hidrogénio e de hidrocarbonetos, provavelmente devido à oxidação parcial destes compostos, a qual é favorecida por maiores valores de RE.

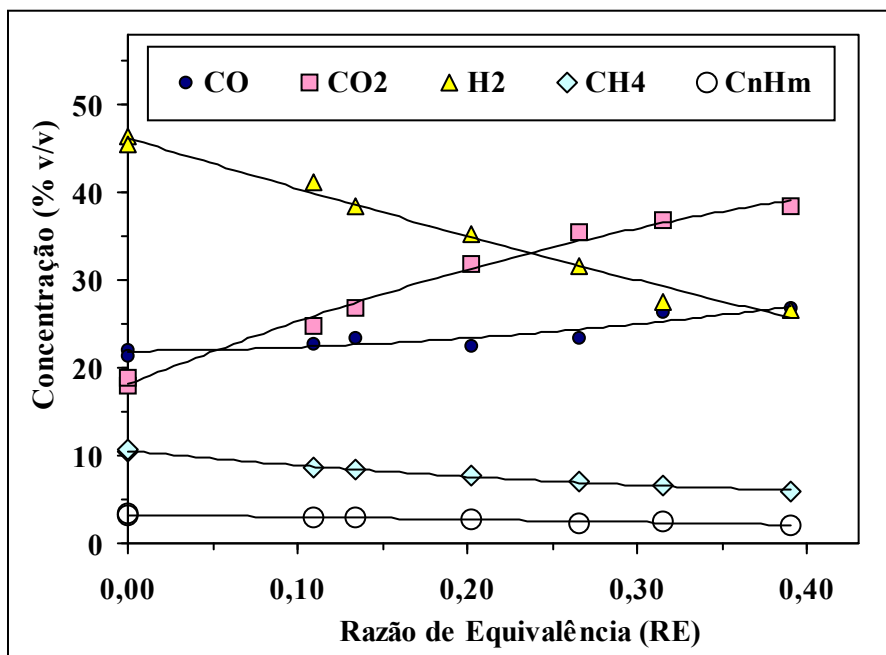


Figura 3.36 – Efeito da razão de equivalência (RE) na composição do gás obtido na co-gasificação de 60 % (m/m) de carvão de Puertollano com 40 % (m/m) de bagaço a 845°C.

Para valores de RE superiores a 0,25 ocorreu uma inversão na razão entre CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, passando a ser o CO<sub>2</sub> o componente gasoso existente em maior quantidade. De facto o aumento da razão de equivalência entre 0 e 0,39 provocou um aumento de cerca de 95 % na concentração de CO<sub>2</sub> e de cerca de 24 % no teor de CO, e a diminuição de cerca de 37 % e 24 % nos teores de CH<sub>4</sub> e de C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>, respectivamente.

Embora o aumento de RE diminua eficazmente a formação de hidrocarbonetos, os valores obtidos para o valor de RE mais elevado são ainda de cerca de 7 e 2 % (v/v) respectivamente para o CH<sub>4</sub> e de C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>. Dependendo das aplicações desejadas para o gás produzido, estes valores poderão ser muito elevados, o que poderá justificar alterações noutras variáveis de ensaio como o uso de temperaturas mais elevadas ou a presença de catalisadores.

Os resultados obtidos concordam com os existentes na literatura, nomeadamente com os trabalhos desenvolvidos por Kim Y.J. *et al.*, 2001, Ocampo *et al.*, 2003 e Li X. *et al.*, 2001, já mencionados e referentes à gasificação de carvão. Os resultados obtidos são também concordantes com os obtidos por diversos autores que estudaram gasificação de biomassa, nomeadamente Gil J., 1997 e Aznar M.P., 1997

Os resultados apresentados na Figura 3.36 são também concordantes com os referidos por Gómez-Barea *et al.*, 2005 que ao estudarem a gasificação de resíduos de bagaço de azeitona em leito fluidizado borbulhante, verificaram que com o aumento de RE entre 0,17 e 0,31, as concentrações de H<sub>2</sub> e de hidrocarbonetos diminuíram. As variações dos teores de CO e de CO<sub>2</sub> obtidos por estes autores foram contrárias às apresentadas na Figura 3.36 e às obtidas pelos autores mencionados anteriormente, segundo Gómez-Barea *et al.*, 2005, devido a problemas técnicos, nomeadamente baixas temperaturas na região superior do gasificador borbulhante.

Os estudos desenvolvidos por Wang Y. *et al.*, 1992, relativos à gasificação de biomassa em leito fluidizado a 800°C, revelaram que, o aumento de RE provocava uma diminuição nas concentrações de H<sub>2</sub> e de CO e um acréscimo nos teores de CO<sub>2</sub>, o que é concordante com os resultados experimentais apresentados no presente trabalho. Para os autores, os melhores resultados eram obtidos quando se utilizava um RE entre 0,2 e 0,4, quando os teores de CO<sub>2</sub> passavam a ser a espécie de maior concentração no sistema. Contudo, nas condições usadas, a libertação de CH<sub>4</sub> hidrocarbonetos não era afectada de forma apreciável, o que não era concordante com as previsões feitas por um modelo teórico utilizado pelos autores, este facto foi explicado como sendo devido a não terem sido atingidas condições de equilíbrio.

Os resultados experimentais apresentados na Figura 3.36 são também concordantes com os obtidos por Narvaéz I. *et al.*, 1996 ao estudarem gasificação de biomassa com ar numa instalação de leito fluidizado borbulhante. O aumento de RE provocou uma diminuição nas concentrações de H<sub>2</sub>, de CO e de hidrocarbonetos e um aumento na libertação de CO<sub>2</sub>. O trabalho desenvolvido por estes autores comprovou que para gasificação de biomassa deveria ser usados valores de RE entre 0,2 e 0,4, pois para valores inferiores a 0,18 a libertação de alcatrões poderia ser problemática e para valores superiores a 0,45 o gás produzido apresentava um valor de PCS demasiado baixo, o que comprometia a sua utilização.

Lv Pengmei *et al.*, 2003 e 2004b também estudaram o efeito de RE, por variação do caudal de ar, durante gasificação de biomassa em leito fluidizado a 800° C e em presença de misturas de ar e de vapor, tendo verificado que o aumento de RE entre 0,19 e 0,27, afectava pouco a libertação de H<sub>2</sub>, a concentração de CO aumentava e a de CO<sub>2</sub> decrescia, o que foi explicado como sendo devido à predominância das reacções de gasificação com vapor. Quando RE aumentava entre 0,23 e 0,29, as reacções de oxidação passavam a prevalecer sobre as reacções de gasificação com vapor e consequentemente observou-se um decréscimo nas concentrações de CO, H<sub>2</sub> e de hidrocarbonetos e um aumento no teor de CO<sub>2</sub>. Estes autores também observaram que não era vantajoso utilizar valores de RE muito baixos, porque tal iria provocar uma diminuição da temperatura de gasificação, o que não seria favorável para as reacções de gasificação com vapor. Valores de RE elevados também seriam prejudiciais, pois as reacções de oxidação iriam consumir o H<sub>2</sub> formado e também os outros gases combustíveis.

### ***Misturas de resíduos de pinho e de PE***

Os resultados obtidos relativamente à co-gasificação de carvão com resíduos de pinho e de PE e à co-gasificação de carvão com resíduos de bagaço de azeitona confirmaram que também para estes sistemas um aumento do caudal de oxigénio iria certamente provocar um aumento dos teores de CO<sub>2</sub> e de CO e uma diminuição das concentrações de H<sub>2</sub> e de hidrocarbonetos, devido à oxidação parcial do gás produzido.

Não se considerou justificável o estudo do efeito do caudal de ar na co-gasificação de pinho com resíduos de PE, pois seriam de esperar resultados equivalentes aos descritos.

### 3.3.2.2 Efeito da razão de equivalência no desempenho da gasificação

#### *Misturas de carvão com resíduos de PE e de pinho*

O aumento da razão de equivalência originou variações apreciáveis nos valores que caracterizam o desempenho da gasificação, como se pode observar nas Figuras 3.37 e 3.38. O aumento do foi provavelmente devido às reacções de oxidação parcial de alcatrões e de hidrocarbonetos, favorecidas por maiores caudais de ar. Verificou-se que o rendimento do gás aumentava para os dois sistemas estudados. Na co-gasificação de carvão com 20 % (m/m) de PE o rendimento do gás ( $\eta_G$ ) aumentou cerca de 135 % até RE=0,33. Na co-gasificação de carvão misturado com 20 % (m/m) de PE e 20 % (m/m) de pinho o rendimento do gás ( $\eta_G$ ) aumentou cerca de 94% até RE=0,33 e 127 % na gama total de RE testada.

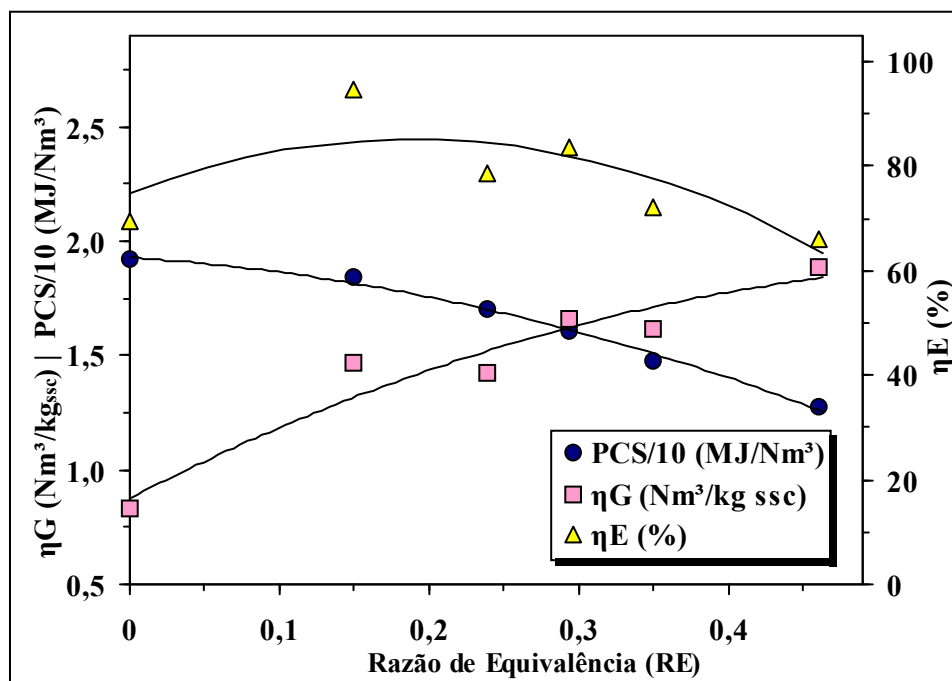


Figura 3.37 – Efeito da razão de equivalência (RE) no desempenho da co-gasificação de carvão de Puertollano misturado com 20 % (m/m) de pinho e com 20 % (m/m) de PE a 845°C.

O decréscimo verificado no PCS do gás, cerca de 30 % para os dois sistemas co-gasificados, foi motivado pela redução dos teores de hidrogénio e de hidrocarbonetos, ocorrida com o aumento dos valores de RE. É também devido ao facto de o gás produzido pela co-gasificação de carvão com 20 % (m/m) de PE apresentar valores mais elevados de hidrocarbonetos que se obtiveram valores de PCS também maiores para este sistema.

A conversão energética ( $\eta_E$ ), sendo função das variações relativas do rendimento do gás e do seu PCS, apresentou uma curva cujo máximo se deve situar entre valores de RE compreendidos entre 0,2 e 0,3, para a co-gasificação de carvão misturado com 20 % (m/m) de PE e 20 % (m/m) de pinho. Para a mistura de carvão com 20 % (m/m) de PE este máximo não é visível na Figura 3.38, provavelmente porque não foram testados valores de RE superiores a 0,33.

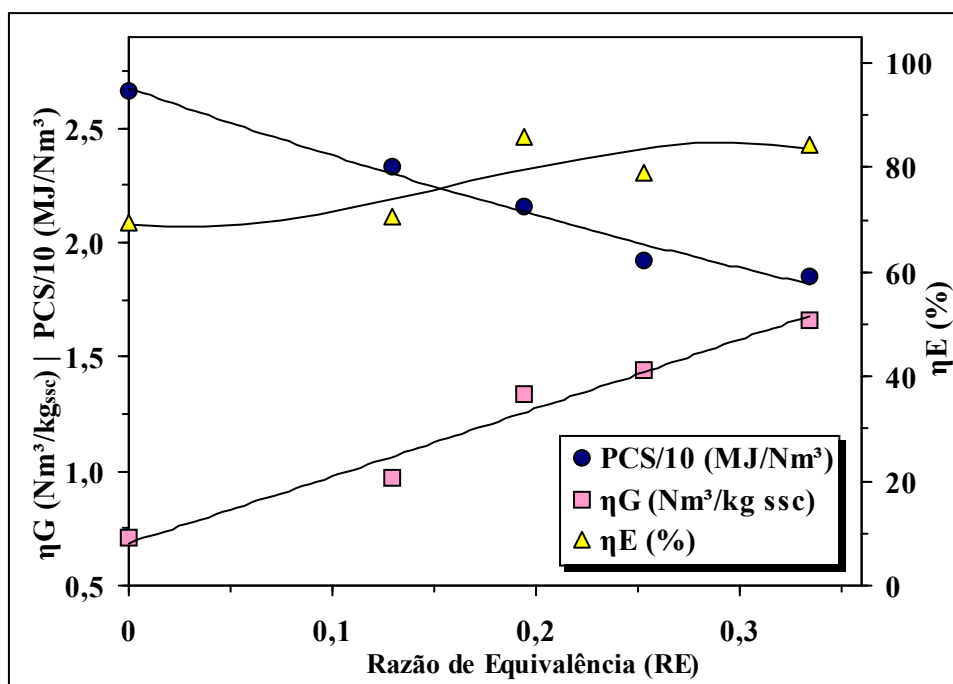


Figura 3.38 – Efeito da razão de equivalência (RE) no desempenho da co-gasificação de carvão de Puertollano misturado com 20 % (m/m) de PE a 800°C.

O aumento dos valores de RE revelou-se favorável na diminuição do teor de alcatrões e de hidrocarbonetos gasosos, sendo portanto uma variável experimental onde se pode actuar quando se pretender co-gasificar teores mais elevados de resíduos de PE, tendo ainda a vantagem de aumentar a produção de gás e de reduzir as necessidades energéticas do sistema, uma vez que a energia libertada pelas reacções de oxidação parcial diminuem a quantidade de energia que é necessário fornecer ao sistema. Contudo, o aumento de RE tem de ser controlado devido ao efeito negativo na diluição do gás causada pelo azoto do ar, que reduz o PCS do gás produzido. Alternativamente poderia utilizar-se oxigénio em vez de ar, mas tal iria aumentar os custos de operação, devido ao elevado custo da produção de oxigénio.

Os resultados obtidos concordam com os apresentados por Kim Y.J. *et al.*, 2001, pois o aumento da razão oxigénio/vapor produziu também um aumento do rendimento do gás e uma diminuição do seu PCS, devido à oxidação parcial dos hidrocarbonetos, a conversão em carbono do processo também aumentou, mas a eficiência energética diminuiu, devido à redução observada no PCS.

Ocampo A. *et al.*, 2003 estudaram a gasificação de um carvão colombiano em leito fluidizado e verificaram que a conversão do processo aumentava quase linearmente com o aumento da razão ar/carvão, para valores entre 2,0 e 3,0 (kg/kg), devido à predominância das reacções de oxidação.

### *Misturas de carvão com resíduos de bagaço de azeitona*

O aumento de RE na co-gasificação de carvão com resíduos de bagaço de azeitona, apresentado na Figura 3.39, originou um acréscimo no rendimento do gás ( $\eta_G$ ) de cerca de 82 %, provavelmente devido à oxidação parcial de alcatrões e de carbonizado, uma diminuição no PCS do gás de cerca de 25 %, originada pela redução na libertação de hidrocarbonetos apresentada na Figura 3.36. A conversão energética ( $\eta_E$ ) permaneceu aproximadamente constante para toda a gama de valores de RE estudados, pois o decréscimo observado nos valores de PCS foi suficiente para compensar o aumento verificado no rendimento do gás.

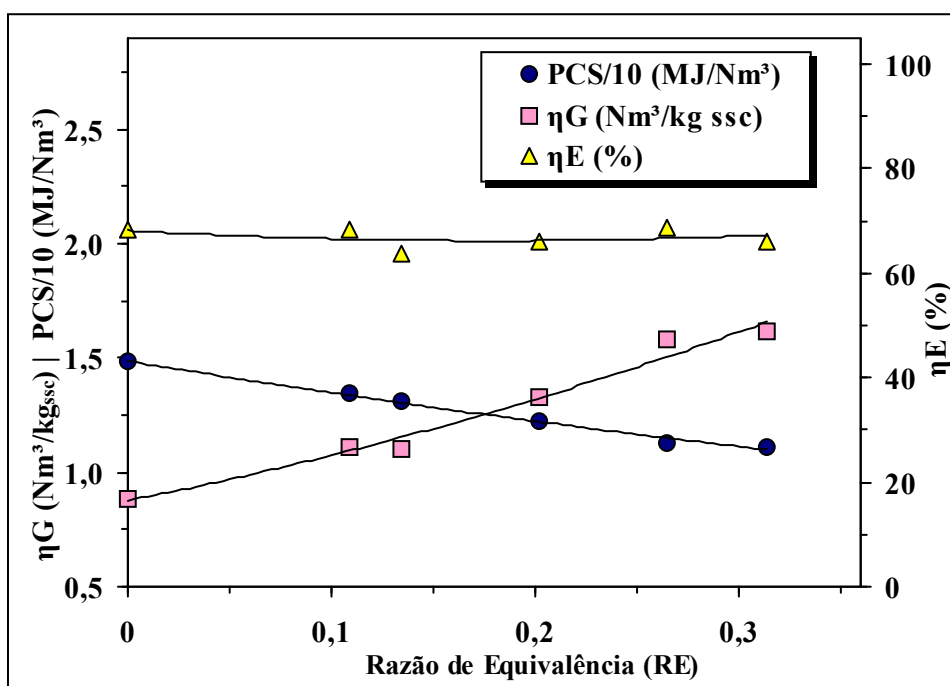


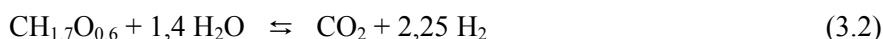
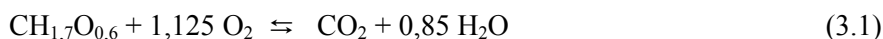
Figura 3.39 – Efeito da razão de equivalência no desempenho da co-gasificação de 60 % (m/m) de carvão de Puertollano com 40 % (m/m) de bagaço a 845°C.

Tal como referido anteriormente, embora o aumento do caudal de ar ou de RE possa ser parcialmente vantajoso, pois diminui as necessidades energéticas do sistema de gasificação e permite reduzir os teores em hidrocarbonetos existentes no gás, tem também a desvantagem de reduzir drasticamente o seu PCS, devido ao aumento do teor de CO<sub>2</sub> e ao efeito de diluição do azoto do ar, como tal, todos estes aspectos têm de ser analisados na selecção do melhor valor de RE a utilizar.

Os resultados experimentais obtidos são concordantes com os referidos por outros autores, nomeadamente os trabalhos de gasificação de carvão de Kim Y.J. *et al.*, 2001 e Ocampo A. *et al.*, 2003, já referidos. Houve também concordância com os resultados de gasificação de biomassa obtidos por vários autores, nomeadamente, os resultados apresentados por Narvaéz I. *et al.*, 1996, Lv Pengmei *et al.*, 2003, Wang Y. *et al.*, 1992 e Gómez-Barea *et al.*, 2005

Narvaéz I. *et al.*, 1996 estudaram gasificação de biomassa numa instalação de leito fluidizado borbulhante e verificaram que o aumento de RE provocou uma diminuição na formação de alcatrões e um aumento no rendimento do gás, embora este apresentasse um menor valor de PCS, devido ao menor teor em hidrocarbonetos.

Lv Pengmei *et al.*, 2003 e 2004b ao estudaram o efeito de RE na gasificação de biomassa em leito fluidizado verificaram que o rendimento do gás aumentava quando RE variava entre 0,19 e 0,27, porque a temperatura também aumentava com RE o que favorecia as reacções de gasificação e aumentava a quantidade de gás formado e também o seu PCI. Quando os valores de RE variavam entre 0,23 e 0,29, o rendimento do gás diminuía e o seu PCI também, devido à predominância das reacções de oxidação, equação (3.1), as quais produziavam menos moles de gás do que a gasificação com vapor, equação (3.2).



Lv Pengmei *et al.*, 2004b verificaram que o valor óptimo de RE dependia das outras condições experimentais consideradas e da utilização prevista do gás produzido. No caso de ser usada uma fonte de energia externa, não seria vantajoso utilizar valores de RE muito baixos, devido à diminuição da temperatura de gasificação e valores de RE elevados iriam consumir os componentes combustíveis do gás formado e diminuir o seu PCS.

Wang Y. *et al.*, 1992, estudaram a gasificação de biomassa em leito fluidizado e constataram que o aumento de RE provocava um aumento na conversão em carbono, devido à redução no carbonizado formado e uma redução no PCS do gás obtido, enquanto que o rendimento do gás não era afectado.

### 3.3.2.3 Efeito da razão de equivalência na formação de carbonizado

#### ***Misturas de carvão com resíduos de PE e de pinho***

O efeito do aumento de RE no rendimento de carbonizado obtido foi uma redução dos seus valores, tal como se apresenta na Figura 3.40. Este efeito é provavelmente motivado pela oxidação parcial do carbonizado inicialmente formado, sendo também concordante com o aumento observado no rendimento do gás apresentado nas Figuras 3.37 e 3.38 ( $\eta_G$ ). A redução no rendimento de carbonizado é ainda mais notória quando foi co-gasificado carvão misturado com

20% (m/m) de PE porque a maior quantidade relativa de carvão existente neste sistema, relativamente à mistura com pinho e PE em quantidades iguais conduziu a maiores teores de carbonizado, tal como já foi observado nas Figuras 3.31 e 3.32. Apenas para teores de RE iguais ou superiores a 0,3 se verificou que as quantidades de carbonizado eram semelhantes, provavelmente porque a quantidade de oxigénio disponível já era suficiente para a sua conversão em maior extensão.

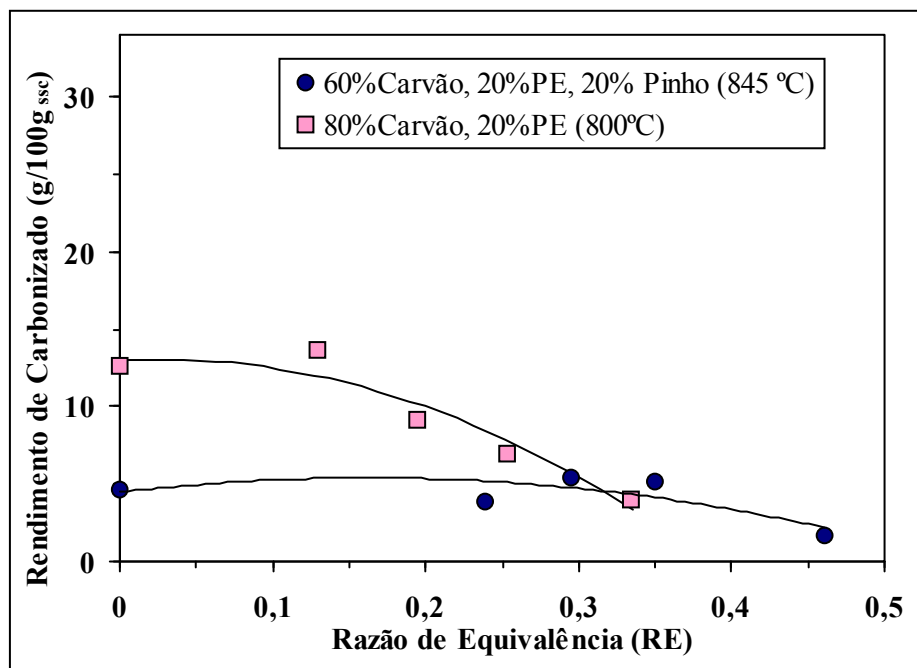


Figura 3.40 – Efeito da razão de equivalência no rendimento de carbonizado obtido na co-gasificação de carvão de Puertollano misturado com pinho e com PE.

#### *Misturas de carvão com resíduos de bagaço de azeitona*

Na co-gasificação de carvão de Puertollano com bagaço de azeitona a 845°C pode observar-se na Figura 3.41 que o aumento de RE provocou uma diminuição acentuada na formação de carbonizado, cerca de 68 %, o que é concordante com o aumento do rendimento do gás observado na Figura 3.39 e também com as menores quantidades de alcatrões libertados quando foram utilizados maiores valores de RE.

Os resultados experimentais apresentados na Figura 3.41 são concordantes com os realizados por Wang Y., 1992 sobre gasificação de biomassa em presença de oxigénio e vapor, os quais mostraram que o aumento de RE provocava uma redução na quantidade de carbonizado formada.

Aznar M.P. *et al.*, 1997 também verificaram que o aumento do caudal de oxigénio provocava uma redução na quantidade de carbonizado formado durante a gasificação de biomassa com oxigénio e vapor. Idêntica conclusão foi obtida por Gil J., 1997 ao estudar gasificação de biomassa num leito fluidizado em presença de misturas de vapor com oxigénio, tendo afirmado que

para garantir teores de carbonizado inferiores a 10 %, a razão (vapor+O<sub>2</sub>)/biomassa deveria ser superior a 1.0.

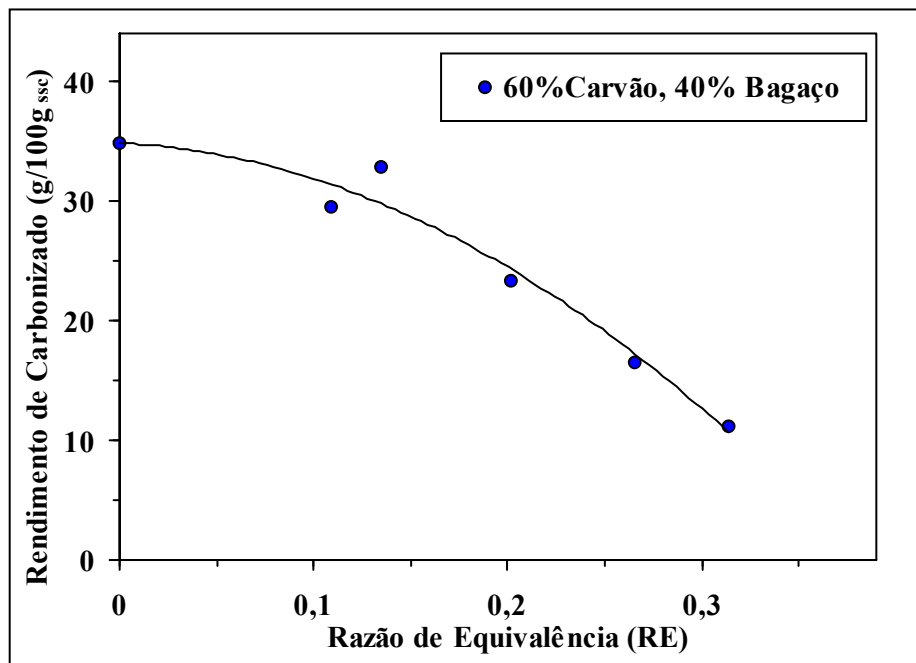


Figura 3.41 – Efeito da razão de equivalência no rendimento de carbonizado obtido na co-gasificação de carvão de Puertollano com bagaço de azeitona a 845°C.

### 3.3.3 Efeito do caudal de mistura inicial

Para estudar o efeito da variação do caudal de mistura co-gasificada, foi fixado o caudal de agente de gasificação (vapor e ar), enquanto era variado o caudal de alimentação de mistura sólida, para que o efeito o tempo de residência dentro do reactor fosse afectado o menos possível. Foi escolhido um caudal de agente de gasificação que garantisse uma boa fluidização do leito, mesmo para o caudal de alimentação mais elevado.

Para reduzir os efeitos de pequenas variações nos caudais de ar e de vapor, os resultados referentes ao estudo do efeito do caudal de alimentação são apresentados em função da razão agente de gasificação/alimentação, sendo o agente de gasificação a mistura de vapor e de oxigénio.

Não foi possível ensaiar maiores variações no caudal de alimentação pois estas estavam limitadas por alterações demasiado drásticas nas condições experimentais, que iriam impedir a comparação de valores obtidos em condições experimentais diferentes, por exemplo era necessário garantir que a velocidade de fluidização e que o tempo de permanência fossem semelhantes em todos os ensaios, sem o que a comparação de valores não teria sentido. De facto, um aumento maior do caudal de alimentação teria provocado alterações apreciáveis no tempo de residência do material dentro do leito e valores mais elevados teriam mesmo alterado as condições de fluidização do leito.

O estudo do efeito do caudal de alimentação foi testado à temperatura de 845°C em misturas contendo carvão de Puertollano com 20% (m/m) de pinho e 20% (m/m) de PE e em misturas de carvão de Puertollano com 40% (m/m) bagaço de azeitona. Também foi testado em gasificação de pinho e em co-gasificação de pinho com 10%, 20% e 40% (m/m) de PE à temperatura de 845°C. Outras condições experimentais seleccionadas estão apresentadas na Tabela 2.11, nomeadamente: caudal de ar 4,4 g·min<sup>-1</sup> e caudal de vapor 7,0 g·min<sup>-1</sup>. O caudal de combustível variou entre 5,0 g<sub>SSC</sub>·min<sup>-1</sup> e 8,8 g<sub>SSC</sub>·min<sup>-1</sup>.

Tal como nos ensaios anteriores foi estudado o efeito do caudal de alimentação em termos da composição do gás, assim como a sua influência nos valores que caracterizam o desempenho da gasificação e no rendimento de carbonizado obtido.

### 3.3.3.1 Efeito do caudal de mistura na composição do gás

#### *Misturas de carvão com resíduos de PE e de pinho*

Na Figura 3.42 pode observar-se a influência da variação de caudal de alimentação na composição do gás produzido pela co-gasificação de carvão de Puertollano misturado com 20 % (m/m) de PE e com 20 % (m/m) de pinho. O caudal total do agente de fluidização (ar e vapor) foi cerca de 11,4 g·min<sup>-1</sup>, enquanto após os ensaios se verificou que o caudal de mistura a co-gasificar variou entre 4,9 g<sub>SSC</sub>·min<sup>-1</sup> e 7,8 g<sub>SSC</sub>·min<sup>-1</sup>, pelo que a Razão de Equivalência variou entre 0,08 e 0,12, enquanto que a razão mássica vapor/alimentação variou entre 1,4 e 1,0 g·g<sub>SSC</sub><sup>-1</sup>.

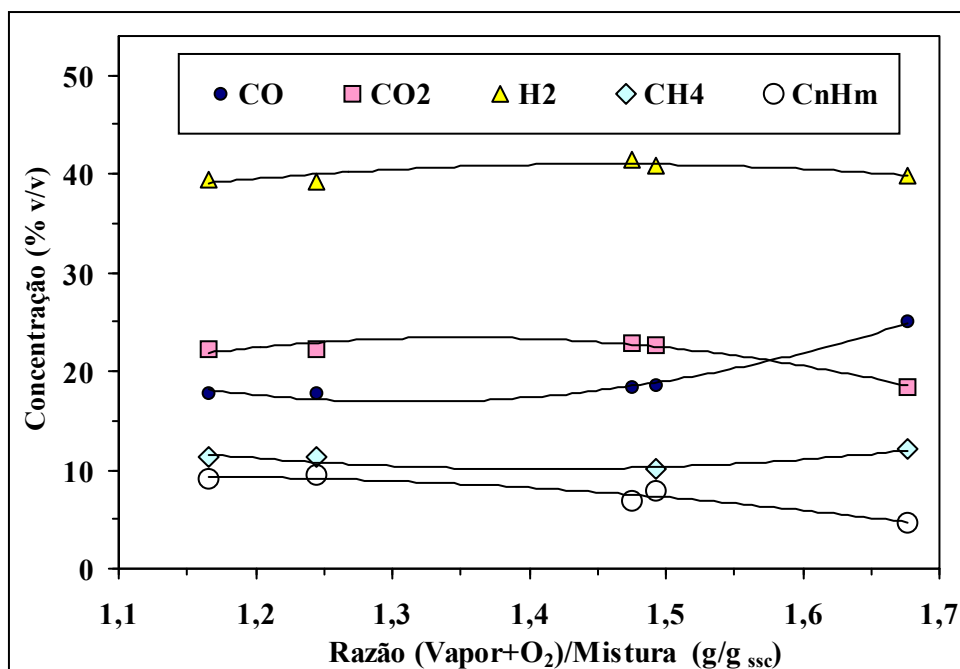


Figura 3.42 – Efeito do caudal de mistura inicial na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão de Puertollano misturado com 20 % (m/m) de pinho e com 20 % (m/m) de PE a 850°C.

Não foram detectadas variações apreciáveis na composição do gás, provavelmente porque a gama de variação do caudal de alimentação não foi suficientemente vasta para se detectarem efeitos significativos. É possível que o caudal de vapor esteja em excesso, relativamente ao seu consumo nas condições do reactor pelo que o seu efeito não seja muito sensível.

Por outro lado na Figura 3.42 verifica-se que apenas para o menor caudal de alimentação houve um decréscimo mais acentuado nas concentrações de  $\text{CO}_2$  e de  $\text{C}_n\text{H}_m$ , a qual foi acompanhada por um aumento da concentração de  $\text{CO}$ , os teores de  $\text{H}_2$  e de  $\text{CH}_4$  não apresentaram variações apreciáveis. A concentração de  $\text{C}_n\text{H}_m$  apresentou uma tendência decrescente, a qual foi mais pronunciada para o menor caudal testado, indicando que a razão agente de gasificação/alimentação promoveu a gasificação em maior extensão. Quanto às concentrações de  $\text{CO}$  e de  $\text{CO}_2$  parecem ter sido criadas condições que facilitaram a conversão de  $\text{CO}_2$  em  $\text{CO}$ , talvez pela equação de Boudouard (1.3).

Gutierrez L. A. *et al.*, 1982, ao gasificaram carvões canadianos em leito fluidizado observaram que a variação do caudal de carvão alimentado ao reactor entre 1,0 e 2,0 g/s provocava um aumento nas concentrações de  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  e de  $\text{CH}_4$ .

O estudo do efeito do caudal de carvão alimentado ao gasificador de leito fluidizado com circulação interna utilizado por Kim Y.J. *et al.*, 2000, mostrou que as concentrações de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CH}_4$  aumentavam com o aumento desta variável experimental, enquanto que o teor de  $\text{CO}_2$  diminuía, porque a razão oxigénio/carvão também diminuía com o aumento do caudal de carvão utilizado. Tendências semelhantes foram obtidas pelos mesmos autores, Kim Y.J. *et al.*, 2001, quando estudaram o efeito desta variável na gasificação de carvão num gasificador de fluxo descendente. O aumento do caudal de carvão alimentado entre 5,0 e 9,3 kg/h provocava um acréscimo nas concentrações de  $\text{H}_2$  e de hidrocarbonetos mais pesados, devido ao aumento da libertação de compostos voláteis por pirólise, enquanto que os teores de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  diminuía, devido à redução das reacções de gasificação do carbonizado, motivado pela redução da razão oxigénio/carvão.

### ***Misturas de carvão com resíduos de bagaço de azeitona***

Para estudar o efeito do caudal de alimentação na co-gasificação de carvão de Puertollano com 40 % (m/m) de resíduos de bagaço de azeitona, esta variável experimental apresentou valores entre 5,2 e 7,5  $\text{g}_{\text{SSC}} \cdot \text{min}^{-1}$ , pelo que a Razão de Equivalência variou entre 0,07 e 0,11, enquanto que a razão mássica vapor/alimentação variou entre 1,6 e 1,1  $\text{g} \cdot \text{g}_{\text{SSC}}^{-1}$ .

Os valores apresentados na Figura 3.43 mostram que para a gama de caudais utilizados não foi detectada qualquer variação acentuada na composição do gás e como tal poderia ter sido testada uma gama de variação mais larga para os caudais de mistura alimentada ao gasificador. Contudo, tal não foi possível, devido às limitações experimentais já referidas, relacionadas com as dimensões do gasificador e com os caudais de fluidização.

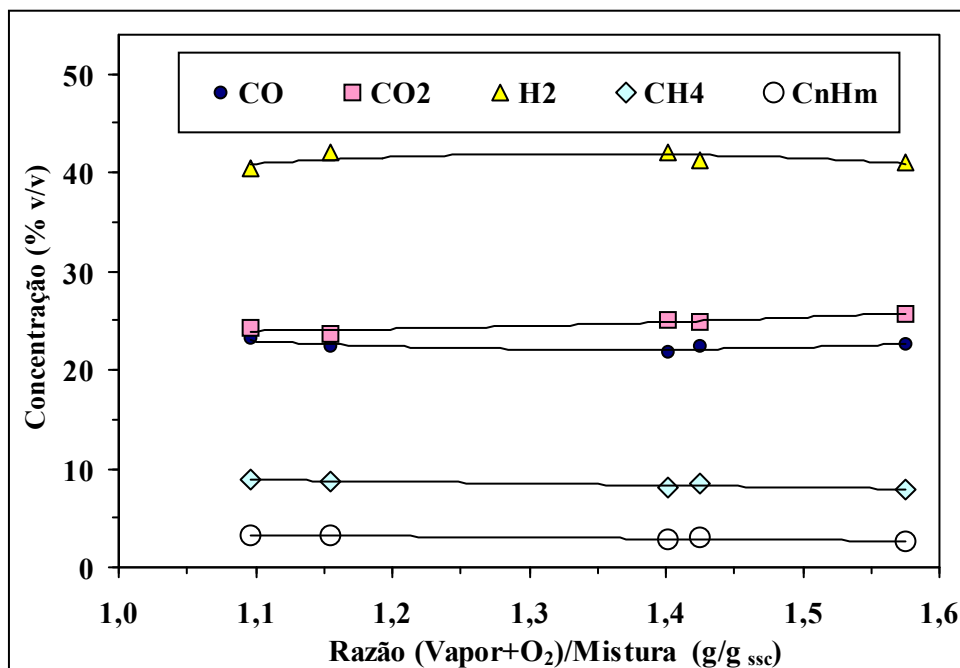


Figura 3.43 – Efeito do caudal de mistura inicial na composição do gás obtido na co-gasificação de 60 % (m/m) de carvão de Puertollano com 40 % (m/m) de bagaço a 845°C.

Os resultados obtidos demonstraram também que o sistema conseguiu absorver bastante bem as variações efectuadas no caudal de mistura alimentada ao gasificador, não havendo efeitos adversos na composição do gás. Deste modo, pequenas oscilações que se verifiquem quer nos caudais de alimentação quer na sua composição poderão ser bem aceites pela instalação de gasificação, mantendo a eficiência do processo e a composição da mistura gasosa obtida.

Os resultados obtidos são concordantes com os obtidos por vários autores e referentes à gasificação de carvão, nomeadamente Kim Y.J. *et al.*, 2000 e 2001.

#### **Misturas de resíduos de pinho e de PE**

O efeito da variação do caudal de alimentação foi estudado, quer para a gasificação de resíduos de pinho, quer para a co-gasificação destes resíduos misturados com PE, tendo-se testado misturas com teores de PE que variaram entre 10 e 40 % (m/m). Na Figura 3.44 pode analisar-se a influência do caudal de alimentação na composição do gás, para a gasificação de pinho e para a co-gasificação de pinho com 10 % (m/m) de PE. Na Figura 3.45 é apresentado o efeito da razão agente de gasificação/alimentação na composição do gás, para a co-gasificação de pinho com 20 % (m/m) de PE e para a co-gasificação de pinho com 40 % (m/m) de PE.

Na Figura 3.44 pode observar-se que na gasificação de pinho, o aumento da razão agente de gasificação /alimentação até cerca de  $0,6 \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{SSC}}^{-1}$  provocou uma redução de cerca de 16 % no teor de CO, a qual se manteve aproximadamente constante para valores mais elevados desta razão. Na concentração de CO<sub>2</sub> foi também observado um aumento de cerca de 16 % para toda a gama de

valores do caudal de alimentação. As concentrações de  $H_2$  obtidas com o aumento desta variável experimental apresentaram uma curva, com um valor máximo obtido para valores da razão agente de gasificação/alimentação próximos de  $0,75 \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{SSC}}^{-1}$ . Foi também para este valor que foram obtidos os valores mínimos para concentrações de  $CH_4$  e de  $C_nH_m$ , cujas curvas apresentaram tendências opostas à do  $H_2$ .

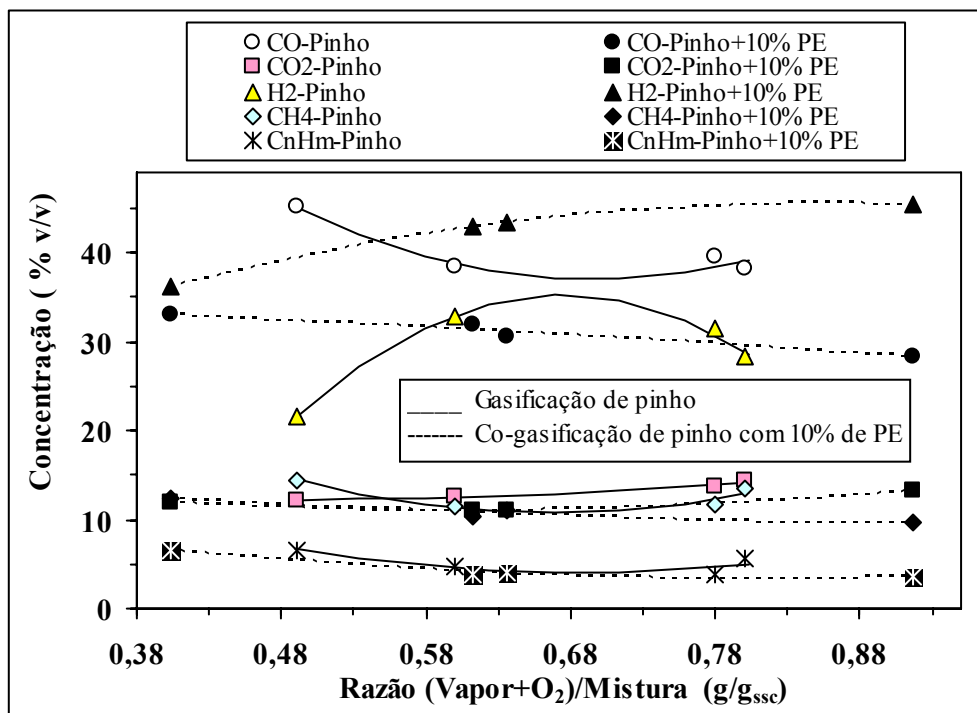


Figura 3.44 – Efeito do caudal alimentado de mistura inicial na composição do gás obtido na gasificação de pinho e na co-gasificação de pinho com 10 % (m/m) de PE a  $845^{\circ}\text{C}$ .

Quando se procedeu à co-gasificação de pinho misturado com PE verificou-se que o aumento da razão agente de gasificação/alimentação na composição do gás durante conduziu a variações diferentes das obtidas na gasificação de pinho. Estes resultados de composição de gás obtidos por co-gasificação de pinho com PE aproximam-se mais dos perfis obtidos na co-gasificação de carvão com pinho, PE e bagaço de azeitona, apresentados nas Figuras 3.42 e 3.43 dos que dos resultados da gasificação de pinho.

Foi apenas no caso da gasificação de pinho que se obtiveram teores de CO mais elevados que os de  $H_2$ , uma vez que a adição de PE inverteu essa proporção. Independentemente do teor de PE co-gasificado com pinho pode observar-se quer na Figura 3.44, quer na Figura 3.45 que o aumento da razão agente de gasificação /alimentação conduziu a uma redução nas concentrações de CO e de hidrocarbonetos e a um aumento no teor de  $H_2$ . A redução de CO foi acompanhada por aumento na concentração de  $CO_2$ , durante a co-gasificação de pinho misturado com PE. Este efeito foi provavelmente devido à formação de  $CO_2$  pela reacção de gás de água, equação (1.5) e à conversão de CO em  $CO_2$  pela reacção de “water-gas shift”, equação (1.7) uma vez que maiores quantidades de agente de gasificação estavam disponíveis quando foram utilizados menores caudais de alimentação, o que poderia ter favorecido as reacções mencionadas.

A variação do caudal de alimentação durante a co-gasificação de pinho misturado com PE conduziu para todas as situações estudadas, a valores baixos nas concentrações de  $\text{CH}_4$  e de  $\text{C}_n\text{H}_m$  quando a razão agente de gasificação/alimentação foi cerca de  $0,75 \text{ g}\cdot\text{g}_{\text{SSC}}^{-1}$ , tal como se verificou durante a gasificação de pinho. Provavelmente foi para este valor que as reacções de “cracking” e de “reforming” dos hidrocarbonetos foram favorecidas. As maiores concentrações de hidrocarbonetos foram obtidas para os valores mais baixos da razão vapor/alimentação, provavelmente porque a quantidade de vapor disponível não seria suficiente para garantir as reacções de “reforming” com vapor, equações (1.8) e (1.10).

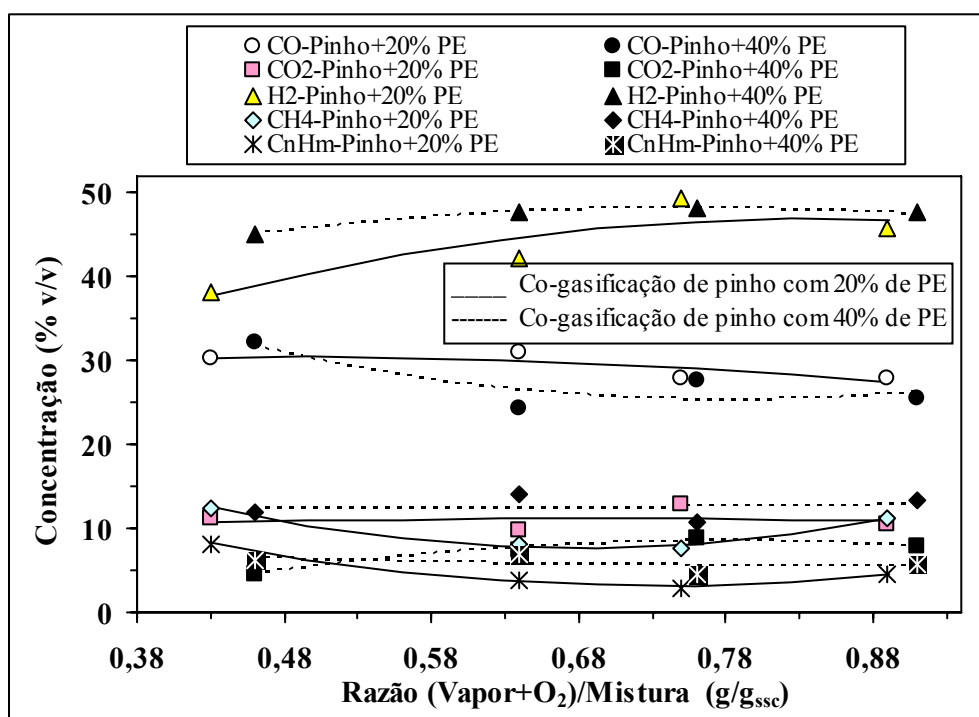


Figura 3.45 – Efeito do caudal alimentado de mistura inicial na composição do gás obtido na co-gasificação de pinho com 20 % e 40 % (m/m) de PE a 845°C.

Para todos os sistemas estudados a variação da concentração de  $\text{H}_2$  com a razão vapor/alimentação apresentou valores máximos para valores da razão vapor/alimentação próximos de  $0,75 \text{ g}\cdot\text{g}_{\text{SSC}}^{-1}$ , embora estas curvas tenham apresentado formas diferentes. A variação da concentração de  $\text{H}_2$  é concordante com a variação do teor de hidrocarbonetos, correspondendo as concentrações máximas de  $\text{H}_2$  a concentrações mais baixas de hidrocarbonetos, provavelmente porque a maior concentração de  $\text{H}_2$  foi obtida pela conversão dos hidrocarbonetos por reacções de “cracking” e de “reforming”. Os teores mais elevados de  $\text{H}_2$  foram obtidos durante a co-gasificação de 40 % (m/m) de PE e foi também para esta situação que a menor variação da concentração deste composto com o caudal de alimentação foi obtida, provavelmente devido aos altos valores obtidos para a concentração de  $\text{H}_2$ , cerca de 50 % (v/v). Foi também para este sistema que a composição do gás apresentou os maiores valores para a razão  $\text{CO}/\text{CO}_2$ , a qual variou entre 7,0 e 3,1, apresentando a concentração de CO valores entre 32 e 25 % (v/v).

Os resultados obtidos demonstraram que a composição do gás obtido por co-gasificação de pinho com 40 % (m/m) de PE foi a menos afectada pela variação do caudal de alimentação. Para a co-gasificação de pinho com de PE até teores de cerca de 20 % (m/m) deve ser utilizada uma razão vapor/alimentação entre cerca de 0,6 a 0,7  $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{SSC}}^{-1}$ , pois para valores mais baixos, foram obtidos menores teores de  $\text{H}_2$  e maiores concentrações de hidrocarbonetos e para valores de razão vapor/alimentação superiores a estes apenas se obtiveram pequenas variações nas concentrações do gás, o que poderá não justificar a utilização de menores caudais de alimentação.

Os resultados obtidos são comparáveis aos existentes na literatura, embora referentes à gasificação de biomassa, foram obtidas tendências idênticas, embora diferentes valores para a composição do gás devido às diferenças nos sistemas estudados e nas instalações experimentais (Gil J. *et al.*, 1997, Herguido J. *et al.*, 1997, Wang Y. *et al.*, 1992 e Lv Pengmei *et al.*, 2003).

### 3.3.3.2 Efeito do caudal de mistura no desempenho da gasificação

#### ***Misturas de carvão com resíduos de PE e de pinho***

Na co-gasificação de carvão de Puertollano misturado com 20 % (m/m) de pinho e 20 % (m/m) de PE a 845°C verificou-se um efeito moderado da variação do caudal de alimentação nos valores que caracterizam o desempenho da gasificação. Pode observar-se na Figura 3.46 que o rendimento do gás ( $\eta_G$ ) apresentou um valor máximo para caudais de alimentação intermédios, razão (vapor+ $\text{O}_2$ )/alimentação de cerca de 1,5  $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{SSC}}^{-1}$ . Este máximo corresponde aos extremos verificados nas concentrações de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$  (máximo) e CO (mínimo) apresentados na Figura 3.42.

O aumento na razão (vapor+ $\text{O}_2$ )/alimentação permite promover as reacções de oxidação e de gasificação e aumentando a conversão em gás. Contudo, para razões (vapor+ $\text{O}_2$ )/alimentação superiores a 1,5  $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{SSC}}^{-1}$ , parece ter havido uma inversão nestas tendências, indicando que existirão outras limitações à ocorrência dessas reacções em maior extensão.

O PCS do gás decresceu para toda a gama de caudais de alimentação estudados, essencialmente devido à diminuição da concentração de  $\text{C}_n\text{H}_m$ , já observada na Figura 3.42, uma vez que não foram detectados variações tão acentuadas, quer nos teores de  $\text{CH}_4$ , quer nos de  $\text{H}_2$ . Como consequência das variações relativas do rendimento do gás e do seu PCS, foi também observado que a conversão energética ( $\eta_E$ ) apresentou um valor máximo para a razão (vapor+ $\text{O}_2$ )/alimentação de cerca de 1,5  $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{SSC}}^{-1}$ , indicando que, para estas variáveis do processo esta zona poderá ser a mais indicada para gasificar estas misturas..

Os resultados obtidos não são concordantes com os referidos por Kim Y.J. *et al.*, 2000 e 2001, provavelmente devido às diferenças no sistema estudado, no tipo de reactor e nas condições experimentais testadas. Os estudos realizados por Kim Y.J. *et al.*, 2000 revelaram que o aumento do caudal de carvão alimentado ao gasificador de leito fluidizado aumentava as concentrações de  $\text{H}_2$ , CO e  $\text{CH}_4$ , o PCS do gás produzido também aumentava, mas o rendimento do gás e a

conversão em carbono diminuía, enquanto que a conversão energética não apresentava uma dependência apreciável relativamente a esta variável experimental.

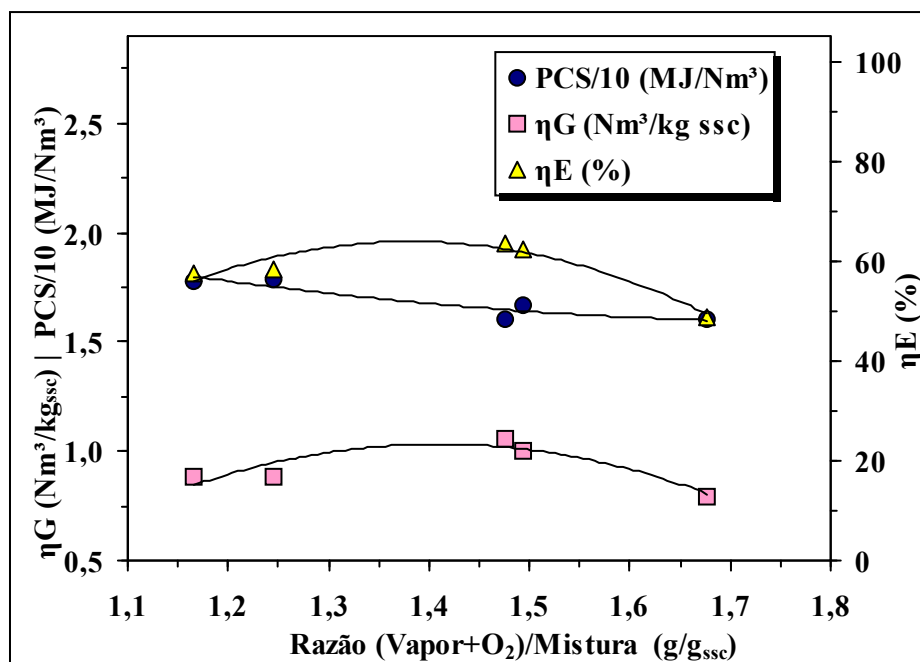


Figura 3.46 – Efeito do caudal de mistura inicial no desempenho da co-gasificação de carvão de Puertollano misturado com 20 % (m/m) de pinho e 20 % (m/m) de PE a 845°C.

Os mesmos autores, Kim Y.J. *et al.*, 2001, também estudaram o efeito desta variável na gasificação de carvão num gasificador de fluxo descendente e observaram que quando a razão oxigénio/carvão diminuía, motivada pelo aumento do caudal de carvão alimentado, a conversão em carbono também diminuía, mas a eficiência energética do processo não apresentava variações apreciáveis, porque embora o rendimento do gás sofresse uma redução, esta era compensada pelo aumento do seu PCS. De facto, com o aumento do caudal de carvão aumentava a quantidade de compostos voláteis libertados por pirólise, mas diminuía as reacções do carbonizado e dos compostos voláteis devido à menor quantidade relativa de oxigénio e de vapor, o que gerava maiores concentrações de hidrocarbonetos e a formação de gás com maior PCS. Embora a quantidade de gases libertados por pirólise tenha aumentado, o rendimento do gás diminuiu devido às reacções de gasificação terem ocorrido em menor escala, por deficiência de agente de gasificação.

Ocampo *et al.*, 2003 ao estudarem a gasificação de carvão em leito fluidizado verificaram que a conversão de carbono e a produção de gás aumentava com a razão ar/carvão, porque o aumento desta razão favorecia as reacções de oxidação e de gasificação. A variação do PCS do gás com o aumento da razão ar/carvão apresentava um valor máximo para uma razão ar/carvão de 2,6 g/g, sendo a razão vapor /carvão de 0,71 g/g.

*Misturas de carvão com resíduos de bagaço de azeitona*

Na co-gasificação de misturas de carvão de Puertollano com 40% (m/m) de bagaço de azeitona verificou-se que a variação do caudal de mistura alimentada ao gasificador não produziu alterações apreciáveis na composição do gás obtido e portanto seria de esperar que situação idêntica se verificasse em relação aos valores que caracterizam o desempenho da gasificação.

Na Figura 3.47 pode observar-se que o PCS do gás apresentou uma tendência decrescente com o aumento da razão (vapor+O<sub>2</sub>)/alimentação, a qual foi provavelmente provocada pela ligeira diminuição no teor de hidrocarbonetos observada na Figura 3.43. Na Figura 3.47 podem também observar-se máximos aparentes para o rendimento do gás ( $\eta_G$ ) e para a conversão energética ( $\eta_E$ ), os quais aumentaram cerca de 20 % até valores de razão (vapor+O<sub>2</sub>)/alimentação de cerca de 1,4 g·g<sub>ssc</sub><sup>-1</sup>. Os valores máximos atingidos para o rendimento do gás e para conversão energética, foram 1,34 Nm<sup>3</sup>·kg<sub>ssc</sub><sup>-1</sup> e 83 %, respectivamente, estes não apresentaram grande redução para valores mais elevados de razão (vapor+O<sub>2</sub>)/alimentação, provavelmente porque para valores mais elevados de caudal de alimentação, a quantidade de vapor disponível era insuficiente para manter as reacções e para valores mais baixos do caudal de alimentação a menor quantidade de reagentes disponíveis reduzia a eficiência da gasificação.

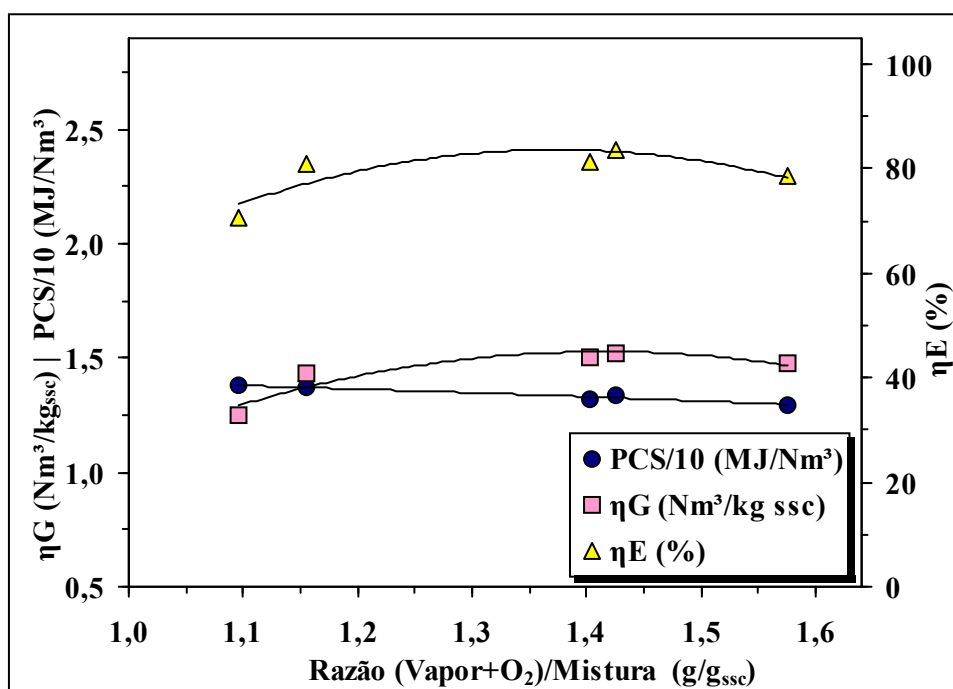


Figura 3.47 – Efeito do caudal de mistura inicial no desempenho da co-gasificação de 60 % (m/m) de carvão com 40 % (m/m) de bagaço de azeitona a 845°C.

Alguns autores, como já foi referido anteriormente, obtiveram maiores variações na composição do gás e conseqüentemente no desempenho da gasificação ao variarem o caudal alimentado ao gasificador, Kim Y.J. *et al.*, 2001.

Também Wang Y., 1992 ao estudar a gasificação de biomassa em presença de vapor e de oxigénio verificou que o aumento da razão vapor/biomassa provocava um aumento na concentração de  $H_2$  e uma diminuição nos teores de hidrocarbonetos e de CO. Consequentemente o PCS do gás também diminuía pois o aumento de  $H_2$  não era suficiente para compensar a redução do teor de hidrocarbonetos e de CO presentes no gás.

A variação da razão vapor /biomassa entre 0,45 e 1,0, foi conseguida à custa da variação do caudal de biomassa alimentada, enquanto o caudal de vapor era mantido constante.

As diferenças observadas entre os resultados obtidos no presente trabalho e os existentes na literatura, são provavelmente devidas à utilização de instalações com diferentes características e ao estudo de diferentes sistemas.

### Misturas de resíduos de pinho e de PE

Como se pode observar nas Figuras 3.48 e 3.49, a gasificação de pinho conduziu aos menores valores para o rendimento de gás ( $\eta_G$ ) enquanto que os valores mais elevados desta grandeza foram obtidos na co-gasificação com 40 % (m/m) de PE.

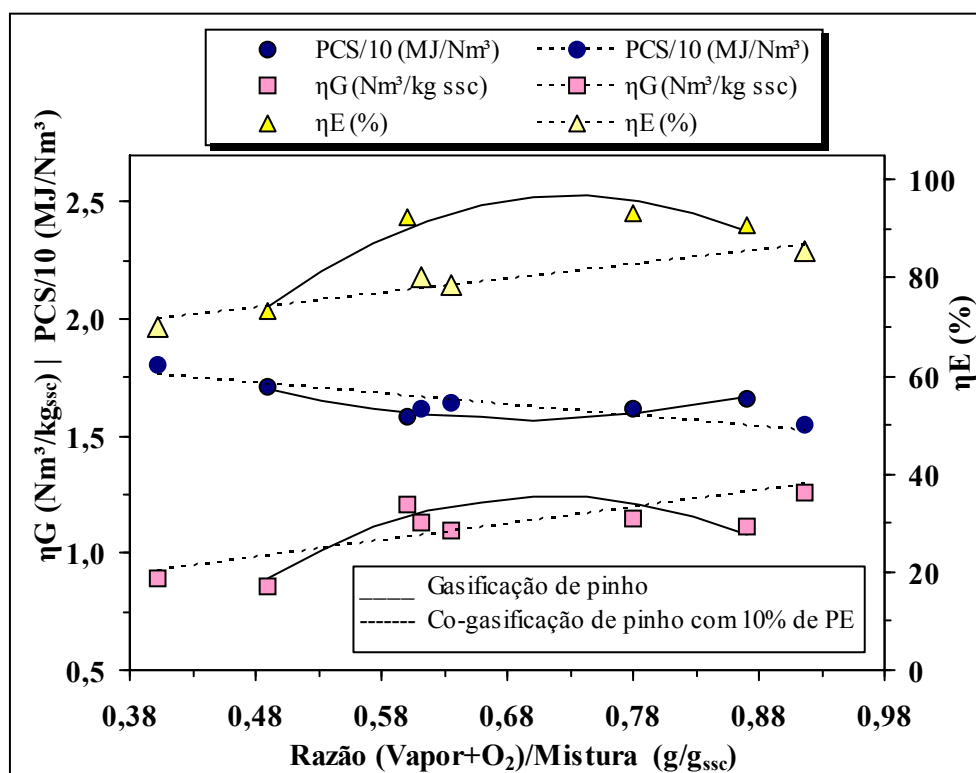


Figura 3.48 – Efeito do caudal alimentado de mistura inicial no desempenho da gasificação de pinho e da co-gasificação de pinho com 10 % (m/m) de PE.

Para a co-gasificação de pinho com PE a evolução dos valores que caracterizam o desempenho da gasificação com o aumento da razão vapor/alimentação foi diferente da obtida

durante a gasificação de pinho. Neste último caso a conversão energética e o rendimento de gás apresentaram valores máximos para a razão vapor/alimentação entre 0,6 e 0,7  $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{SSC}}^{-1}$ , enquanto que o PCS do gás foi mínimo para esta razão.

Na Figura 3.48 pode observar-se que durante a co-gasificação de pinho com 10 % (m/m) de PE, o aumento da razão agente de gasificação/alimentação conduziu a um aumento no rendimento do gás ( $\eta_G$ ) de cerca de 47 % para toda a gama de valores ensaiada, enquanto que a conversão energética aumentou ( $\eta_E$ ) cerca de 22 %, devido à diminuição de cerca de 14 % observada no PCS do gás.

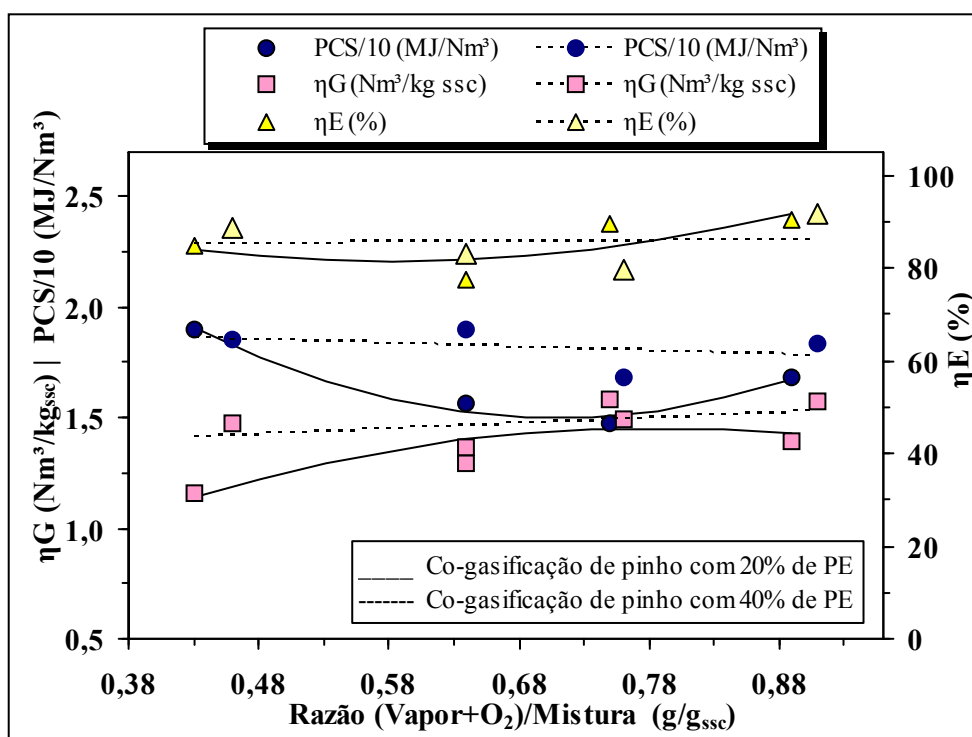


Figura 3.49 – Efeito do caudal alimentado de mistura inicial no desempenho da co-gasificação de pinho com 20 % (m/m) de PE e com 40 % (m/m) de PE.

Tendências ligeiramente diferentes foram observadas na co-gasificação de pinho com 20 % (m/m) de PE. Neste caso e tal como aconteceu na gasificação de pinho foram obtidos valores máximos para o rendimento do gás ( $\eta_G$ ) e para a conversão energética ( $\eta_E$ ) para a razão agente de gasificação/alimentação de cerca de 0,75  $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{SSC}}^{-1}$ . Foi também para esta razão que se obteve um valor mínimo para o PCS. Durante a co-gasificação de pinho com 40 % (m/m) de PE foram obtidos valores mínimos para PCS e para a conversão energética quando a razão vapor/alimentação foi cerca de 0,75  $\text{g}\cdot\text{g}_{\text{SSC}}^{-1}$ .

O efeito da razão agente de gasificação/alimentação nos valores que caracterizam o desempenho da gasificação nem sempre conduziu às mesmas tendências, tendo parecido depender da quantidade de resíduos de PE co-gasificados com pinho, provavelmente devido às pequenas variações observadas na composição do gás e à propagação de eventuais erros experimentais. Os

resultados obtidos sugerem que diversas variáveis devem estar a actuar com efeitos opostos, o que dificulta uma compreensão clara do efeito da alteração do caudal de alimentação.

A principal conclusão foi de que o aumento da quantidade de resíduos de PE co-gasificados com pinho conduziu a aumentos nos valores que caracterizam o desempenho da gasificação, sendo os valores mais elevados para todas estas grandezas obtidos quando se utilizou uma mistura de pinho com 40 % (m/m) de PE. Neste caso atingiram-se valores para o rendimento do gás ( $\eta_G$ ) de cerca de  $1,57 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{SSC}}^{-1}$  e uma conversão energética ( $\eta_E$ ) de 92 %.

### 3.3.3.3 Efeito do caudal de mistura na formação de carbonizado

#### *Misturas de carvão com resíduos de PE e de pinho*

Na co-gasificação de co-gasificação de carvão de Puertollano misturado com 20 % (m/m) de pinho e com 20 % (m/m) de PE a  $845^\circ\text{C}$ , verificou-se como se apresenta na Figura 3.46, que a formação de carbonizado parece apresentar um valor mínimo para valores de razão (vapor+ $\text{O}_2$ )/alimentação próximo de  $1,5 \text{ g} \cdot \text{g}_{\text{SSC}}^{-1}$ , o que é concordante com a evolução do rendimento de gás formado, a qual apresentou um valor máximo para esta razão (vapor+ $\text{O}_2$ )/alimentação.

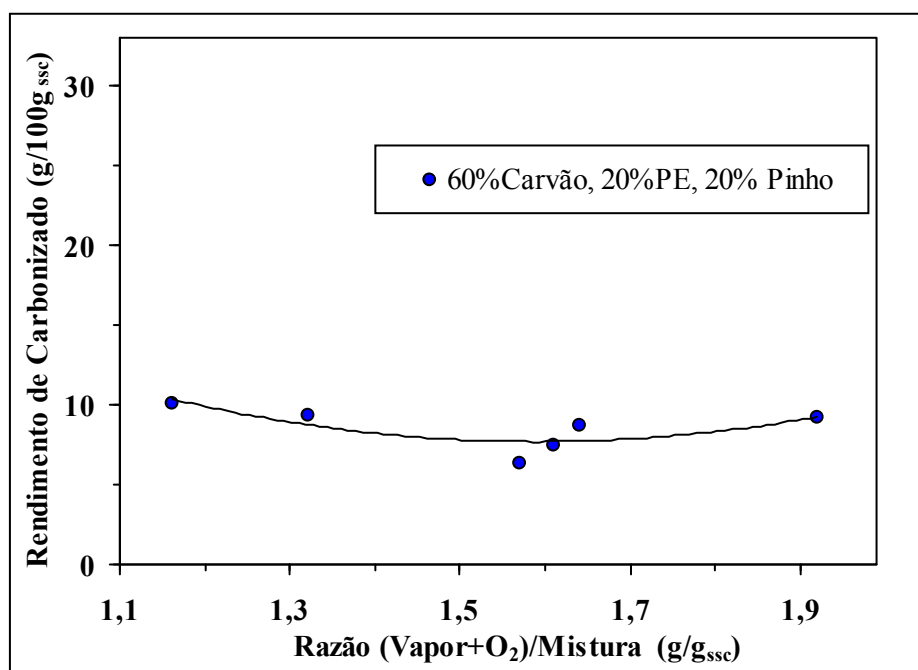


Figura 3.50 – Efeito do caudal de mistura inicial no rendimento de carbonizado obtido na co-gasificação de carvão misturado com 20 % (m/m) de pinho e com 20 %m/m de PE a  $845^\circ\text{C}$ .

### *Misturas de carvão com resíduos de bagaço de azeitona*

Na co-gasificação de misturas de carvão de Puertollano com 40 % (m/m) de bagaço a 845°C, a variação da razão (vapor+O<sub>2</sub>)/alimentação entre 1,09 e 1,58 g·g<sub>SSC</sub><sup>-1</sup> conduziu também a um valor mínimo para a produção de carbonizado para valores de razão (vapor+O<sub>2</sub>)/alimentação próximo de 1,4 g·g<sub>SSC</sub><sup>-1</sup>, o que é concordante com o valor máximo obtido para o rendimento do gás para esta de razão (vapor+O<sub>2</sub>)/alimentação, tal como se pode observar na Figura 3.47. Estes resultados são também concordantes com a hipótese de a quantidade de vapor disponível para valores mais baixos da razão (vapor+O<sub>2</sub>)/alimentação, ser insuficiente para promover a gasificação do carbonizado inicialmente formado por desvolatilização.

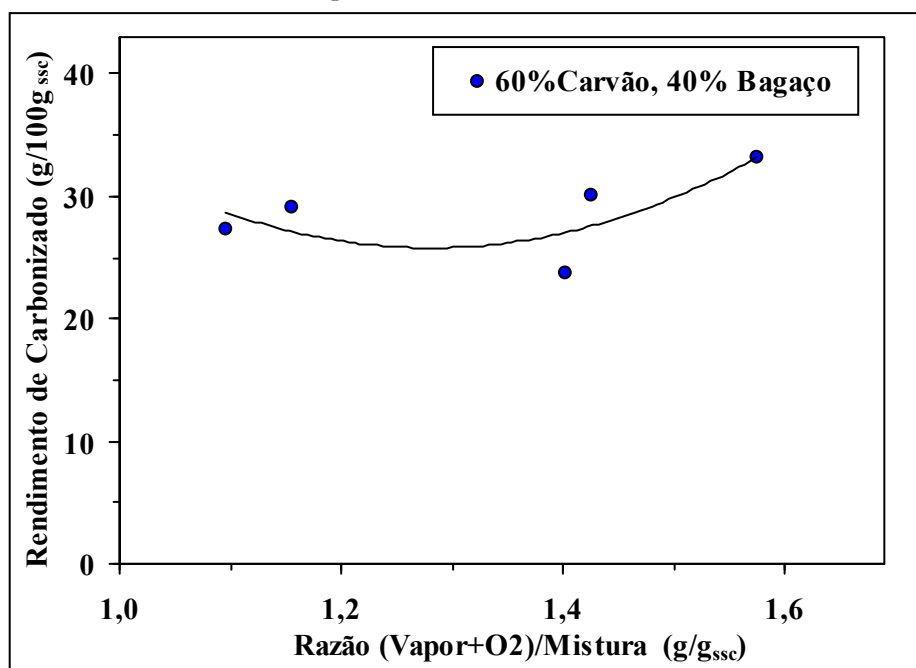


Figura 3.51 – Efeito do caudal de mistura inicial no rendimento de carbonizado obtido na co-gasificação de carvão de Puertollano com 40 % (m/m) de bagaço a 845°C.

#### 3.3.4 Efeito do agente de gasificação

Foi também estudado o efeito da composição do agente de gasificação, variando em sentidos opostos os caudais de ar e de vapor, de modo a manter constante o caudal total do agente de gasificação (vapor e ar), por forma a garantir uma boa fluidização do leito e não provocar alterações apreciáveis no tempo de residência. Foram realizados ensaios sem alimentação de ar para estudar o efeito da gasificação só com vapor e foram efectuados ensaios com reduzido caudal de vapor para simular o efeito de gasificação só com ar. A gasificação com vapor iria promover as reacções de “reforming”, enquanto que a gasificação com ar iria favorecer as reacções de oxidação parcial.

O estudo do efeito da composição do agente de gasificação foi efectuado a 845°C em misturas contendo carvão de Puertollano com 20% (m/m) de pinho e 20% (m/m) de PE e em misturas de carvão de Puertollano com 40% (m/m) bagaço de azeitona. Outras condições experimentais seleccionadas estão apresentadas na Tabela 2.11, nomeadamente: o caudal de combustível foi de 5,0 g<sub>SSC</sub>·min<sup>-1</sup>, caudal de vapor variou entre 4,9 e 7,8 g·min<sup>-1</sup> e o caudal de ar variou entre 0 e 13,1 g·min<sup>-1</sup>. Estes efeitos corresponderam a manter a soma de vapor+O<sub>2</sub> aproximadamente igual a 8,0 g·min<sup>-1</sup>, sendo os resultados representados em função da razão O<sub>2</sub>/(vapor+O<sub>2</sub>). Ao aumento da razão O<sub>2</sub>/(vapor+O<sub>2</sub>) correspondeu uma diminuição na razão vapor/O<sub>2</sub>.

Tal como nos ensaios anteriores foi estudado o efeito da composição do agente de gasificação em termos da composição do gás, assim como a sua influência nos valores que caracterizam o desempenho da gasificação e no rendimento de carbonizado obtido.

### 3.3.4.1 Efeito do agente de gasificação na composição do gás

#### *Misturas de carvão com resíduos de PE e de pinho*

Na co-gasificação de carvão de Puertollano misturado com 20 % (m/m) de pinho e com 20 % (m/m) de PE a 845°C, o aumento na razão O<sub>2</sub>/(vapor+O<sub>2</sub>) correspondeu a um aumento no caudal de oxigénio e como tal as reacções de oxidação parcial foram favorecidas, o que permite explicar o aumento observado na Figura 3.52, relativamente aos teores de CO<sub>2</sub>, cuja composição aumentou cerca de 140 %. Consequentemente, as concentrações de hidrogénio e de hidrocarbonetos foram reduzidas em cerca de 30 % e 40 %, respectivamente.

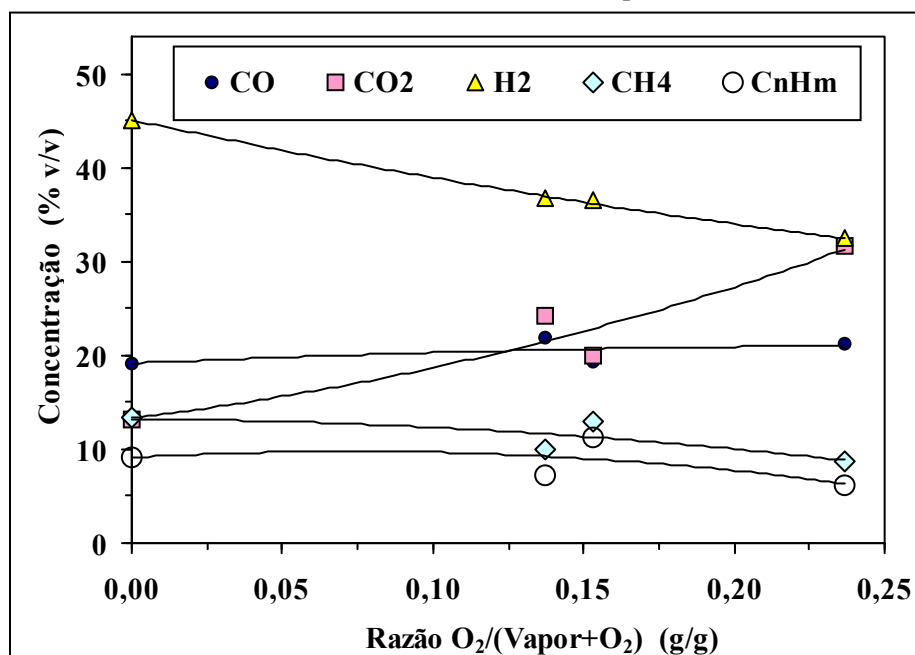


Figura 3.52 – Efeito do agente de gasificação na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão misturado com 20 % (m/m) de pinho e com 20 % (m/m) de PE a 845°C.

Durante a co-gasificação realizada exclusivamente em presença de vapor, as concentrações de  $H_2$  e de hidrocarbonetos foram mais elevadas e as de  $CO$  e  $CO_2$  foram menores, do que os teores correspondentes à co-gasificação com ar, uma vez que as reacções de oxidação do carbonizado e dos compostos voláteis ficaram reduzidas. Contudo, seria de esperar que as concentrações de hidrocarbonetos fossem menores, uma vez que as reacções de “reforming” com vapor de hidrocarbonetos e de alcatrões, equações (1.8) e (1.10) iriam promover a decomposição destes compostos e conseqüentemente a libertação de  $H_2$ . Em presença de maior quantidade de vapor também seriam favorecidas as reacções de gás de água, equações (1.4) e (1.5), o que iria promover a decomposição do carbonizado e a formação de  $H_2$ . Contudo, tal não se observou experimentalmente, como demonstram os resultados expressos na da Figura 3.52, o que poderá significar que a extensão das reacções de “reforming” com vapor não foi suficiente para consumir, em maior escala, as moléculas de hidrocarbonetos formadas em grande quantidade pela presença de PE, as quais abandonaram a zona reaccional antes de terem sido sucessivamente convertidas.

A gasificação com maior caudal de oxigénio produziu grandes quantidades de  $CO_2$ , o qual poderia inverter a reacção “water-gas shift”, equação (1.7) e também provocar a decomposição de hidrocarbonetos e de alcatrões, através das equações de gasificação com  $CO_2$ , equações (1.12) e (1.13), o que poderia também explicar as maiores reduções nos teores de hidrocarbonetos e de alcatrões obtidos para maiores razões de  $O_2/(vapor+O_2)$ .

A situação correspondente à gasificação exclusivamente com vapor, razão  $O_2/(vapor+O_2)$  igual a 0, não se mostrou benéfica para a redução dos teores de hidrocarbonetos, o que parece demonstrar que as reacções de oxidação dos hidrocarbonetos foram mais favoráveis do que as de “reforming”, sendo as primeiras mais responsáveis pela composição final do gás produzido, como demonstram as concentrações de  $CO$  e de  $CO_2$ .

É previsível que o uso de razões  $O_2/(vapor+O_2)$  mais elevadas não seja benéfico, pois apenas seriam favorecidas as reacções de oxidação, o que provocaria a obtenção de um gás ainda mais rico em  $CO_2$ .

Embora nesta fase do trabalho não tenha sido possível quantificar o teor de alcatrões formados, qualitativamente verificou-se que o aumento da razão  $O_2/(vapor+O_2)$  também provocou uma redução apreciável na quantidade de alcatrões formados.

Os resultados obtidos são concordantes com os existentes na literatura. Os estudos realizados por Kim Y.J. *et al.*, 2000 num gasificador de leito fluidizado com circulação interna mostraram que o aumento da razão mássica vapor/carvão não conduzia a alterações apreciáveis nos teores de hidrocarbonetos do gás e que reacções de vapor com o carbonizado também não pareciam ser muito afectadas pela razão vapor/carvão.

Os resultados de gasificação de carvão obtidos por Kim Y.J. *et al.*, 2001 num reactor de fluxo descendente também mostraram que as concentrações de  $H_2$  e de hidrocarbonetos diminuam ligeiramente com o aumento da razão  $O_2/vapor$ , enquanto que os teores de  $CO$  e de  $CO_2$  aumentavam, devido ao aumento das reacções de oxidação parcial com o aumento da pressão parcial de oxigénio na zona de gasificação, o que provocava também um decréscimo no PCS do

gás produzido. Por outro lado, o aumento da razão vapor/carvão provocava um aumento nas concentrações de  $H_2$  e de  $CO_2$  e uma diminuição nos teores de hidrocarbonetos e de  $CO$ , uma vez que o equilíbrio da reacção de “water-gas shift” equação (1.7), favorecia a produção de  $H_2$  e o tempo de residência do gás produzido diminuiu as reacções secundárias na zona de gasificação.

Gutierrez L. A. *et al.*, 1982, também estudaram o efeito da razão vapor/carvão na gasificação de carvões canadenses em leito fluidizado e observaram que o aumento desta razão de 0,33 até 1,10 conduzia a um aumento nos teores de  $H_2$  e de  $CO_2$  e a uma diminuição na concentração de  $CO$ , o que foi explicado como sendo devido ao facto do aumento do caudal de vapor favorecer a reacção de “water-gas shift”, (1.7), em detrimento da reacção de gás de água primária, (1.4).

Também Mondal *et al.*, 2005 ao estudarem o efeito do aumento do caudal de vapor durante a gasificação de carvão, observaram que as concentrações de  $CO$  e de  $CO_2$  aumentavam, enquanto que as de  $H_2$  e de  $CH_4$  diminuíam, porque para as condições utilizadas as reacções predominantes eram a de “reforming” com vapor do metano (1.8) e a reacção de gás de água primária (1.4), o que provocava um grande aumento na concentração de  $CO$ . À medida que o caudal de vapor continuava a aumentar, estes autores observaram que o teor de  $CO$  diminuía e que o de  $H_2$  aumentava muito, porque a reacção de “water-gas shift” (1.7) passava a ter uma maior predominância, consumindo  $CO$  e libertando  $H_2$  e  $CO_2$ , o aumento do caudal de vapor para valores superiores a 95% não provocava alterações apreciáveis na composição dos gases.

### ***Misturas de carvão com resíduos de bagaço de azeitona***

No estudo da co-gasificação de carvão de Puertollano misturado com resíduos de bagaço de azeitona foi também analisado o efeito da composição do agente de gasificação, variando em sentidos opostos os caudais de vapor e de ar. Na Figura 3.53 pode analisar-se o efeito do agente de gasificação na composição do gás obtido, podendo observar-se que maiores teores de oxigénio no agente de gasificação conduziram a uma redução na concentração de  $H_2$ , de cerca de 40 % e também uma diminuição nos teores de  $CH_4$  e de  $C_nH_m$  de cerca de 36 % e 24 %, respectivamente, uma vez que tanto as reacções de oxidação como as de “reforming” parecem ter sido favorecidas. Contudo, as reacções de oxidação parecem ter sido mais favorecidas e mais responsáveis pela composição final do gás, pois as concentrações de  $CO$  e de  $CO_2$  aumentaram, tendo esta última mais do que duplicado, relativamente ao ensaio realizado na ausência de ar. Provavelmente, um aumento ainda maior no caudal de oxigénio poderia não melhorar as reacções de gasificação, uma vez que iria apenas provocar uma maior oxidação da mistura reaccional e aumentar ainda mais a concentração de  $CO_2$ .

Por outro lado, o acréscimo no caudal de oxigénio ao aumentar a formação de  $CO_2$ , poderia inverter as reacções de “water-gas shift”, equação (1.7) e favorecer as reacções de “reforming” com  $CO_2$  dos alcatrões e dos hidrocarbonetos através das equações (1.12) e (1.13). Todas estas reacções

iriam favorecer a libertação de CO e diminuir os teores de hidrocarbonetos, o que é concordante com os resultados apresentados na Figura 3.53.

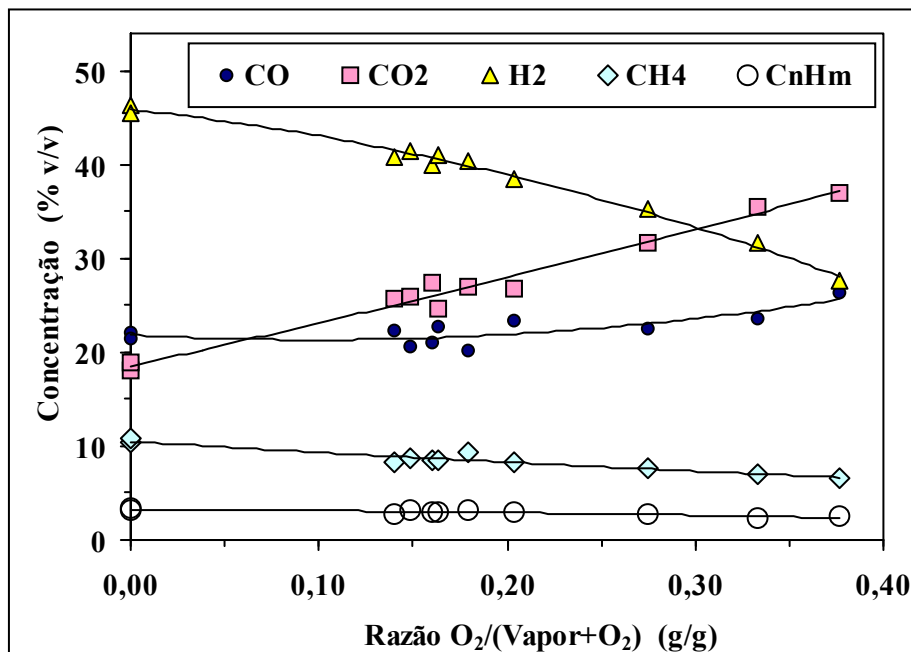


Figura 3.53 – Efeito do agente de gasificação na composição do gás obtido na co-gasificação de 60 % (m/m) de carvão de Puertollano com 40 % (m/m) de bagaço a 845°C.

Enquanto que um caudal de oxigénio mais elevado iria favorecer as reacções de oxidação, um maior caudal de vapor ou a ausência de oxigénio, deveria promover as reacções de “reforming”. Consequentemente, seria de esperar que a gasificação com vapor, razão  $O_2/(vapor+O_2)$  igual a zero, deveria ter conduzido a menores concentrações de hidrocarbonetos do que as apresentadas na Figura 3.53. As reacções de “reforming” com vapor dos alcatrões e dos hidrocarbonetos, equações (1.8) e (1.10), iriam favorecer a decomposição destes compostos e a libertação de H<sub>2</sub>. Contudo, não foi observada uma diminuição apreciável na concentração de hidrocarbonetos, nem um aumento do teor de H<sub>2</sub> na composição do gás, o que poderá significar que a extensão das reacções de “reforming” com vapor não foi suficiente para consumir grande parte dos hidrocarbonetos previamente formados. De facto, na Figura 3.53 pode observar-se que as concentrações de hidrocarbonetos obtidas em condições de gasificação com vapor foram superiores às obtidas em condições de gasificação com oxigénio, enquanto que a concentração de H<sub>2</sub> foi maior e os teores de CO e de CO<sub>2</sub> foram menores, tal como seria de esperar.

Os resultados obtidos são, de um modo geral, concordantes com os indicados por outros autores, referentes à gasificação de carvão, podendo mencionar-se os trabalhos desenvolvidos por Kim Y.J. *et al.*, 2000 e 2001. Os resultados apresentados são também concordantes os referentes à gasificação de biomassa, embora existam diferenças apreciáveis nos sistemas estudados e no tipo de instalações utilizadas.

Gil J. *et al.*, 1997 ao estudaram a gasificação de pinho florestal numa instalação à escala piloto com leito fluidizado verificaram que o aumento da razão  $(vapor+O_2)/biomassa$  ou a

diminuição da razão vapor/O<sub>2</sub> provocava uma redução na concentração de H<sub>2</sub> e de hidrocarbonetos, porque o oxigênio promovia as reacções de oxidação. A diminuição da razão vapor/O<sub>2</sub> também provocava uma redução do teor de CO e um aumento na concentração de CO<sub>2</sub>, porque maiores quantidades de oxigênio favoreciam a reacção de oxidação do CO e a sua conversão em CO<sub>2</sub>. Por outro lado, maiores valores da razão vapor/O<sub>2</sub> favoreciam as reacções de “reforming” com vapor, equações (1.8) e (1.10).

Os estudos desenvolvidos por Aznar M. P. *et al.*, 1997, sobre gasificação de biomassa em presença de ar e de vapor também mostraram que o aumento da razão (vapor+O<sub>2</sub>)/biomassa provocava um aumento no teor de CO<sub>2</sub>, enquanto que as concentrações de H<sub>2</sub>, de CO e de hidrocarbonetos diminuem. Por outro lado, o aumento da razão vapor/O<sub>2</sub> provocava um aumento nas concentrações de CO e de hidrocarbonetos, devido à importância das reacções de “reforming” com vapor, equações (1.8) e (1.10) e à reacção primária de gás de água, equação (1.4). O acréscimo desta razão também conduzia a uma redução nos teores de CO<sub>2</sub> e de H<sub>2</sub>.

Garcia L. *et al.*, 2001 estudaram o efeito do agente de gasificação na conversão de biomassa e verificaram que um aumento da razão vapor/biomassa provocava um aumento nas concentrações de H<sub>2</sub> e de CO<sub>2</sub> e uma diminuição nos teores de CO e de hidrocarbonetos, os quais foram explicados como sendo o resultado das reacções de gasificação com vapor, equações (1.8) e (1.10). O grande aumento no teor de CO<sub>2</sub> foi referido como sendo devido à formação deste composto pela reacção de “water-gas-shift”, equação (1.7).

Também Wang Y. *et al.*, 1992 analisaram a influência da razão vapor/biomassa e verificaram que um acréscimo nesta razão provocava uma diminuição nos teores de CO e de hidrocarbonetos, enquanto que a concentração de H<sub>2</sub> aumentava e a de CO<sub>2</sub> permanecia constante. Estes resultados foram concordantes com valores de equilíbrio teóricos, excepto para o CO<sub>2</sub>, o qual em condições de equilíbrio aumentava com o aumento da razão vapor/biomassa, tal pode ter sido motivado por não terem sido atingidas nos ensaios experimentais condições de equilíbrio ou por influência relativa entre várias reacções para consumir as espécies reaccionais.

Hofbauer H., 2001 estudou a gasificação de biomassa e observou que o aumento da razão vapor/biomassa entre 0,2 e 0,6 provocava uma diminuição na concentração de CO e um aumento na de CO<sub>2</sub>, enquanto que os teores de H<sub>2</sub> e de hidrocarbonetos não apresentaram variações apreciáveis.

Também Herguido J. *et al.*, 1992 estudaram a gasificação de resíduos lenhocelulósicos em leito fluidizado e observaram que o aumento da razão vapor/biomassa entre 0,1 e 2,5 provocava um aumento no teor de CO<sub>2</sub> e uma diminuição nas concentrações de CO e de CH<sub>4</sub>, enquanto que as dos restantes hidrocarbonetos não variavam apreciavelmente. Os teores de H<sub>2</sub> também aumentavam, mas apenas até valores de razão vapor/biomassa de cerca de 1, permanecendo depois aproximadamente constantes, consequentemente uma razão vapor/biomassa de cerca de 0,8 foi considerada a mais adequada.

Chaudhari *et al.*, 2001 estudaram a gasificação com vapor de amostras de 1 g de combustível carbonizado proveniente de biomassa e observaram que quando aumentava o caudal

de vapor de 2,5 para 15 g/h por grama de alimentação, os teores de CH<sub>4</sub>, CO e CO<sub>2</sub> diminuíam, enquanto que o de H<sub>2</sub> aumentava. Este último era o principal responsável pelo aumento observado no rendimento do gás. O aumento do caudal de vapor favorecia a reacção de “reforming” do metano, equação (1.8) e consequentemente aumentava a razão H<sub>2</sub>/CO, enquanto o teor de CO<sub>2</sub> sofria uma redução.

Lv Pengmei *et al.*, 2003 e 2004b também estudaram o efeito da razão vapor/biomassa na gasificação de biomassa em leito fluidizado e observaram que quando a razão vapor/biomassa variava entre 0 e 1,35 os teores de CO diminuíam, enquanto que os de CO<sub>2</sub> e de hidrocarbonetos aumentavam. Quando a razão vapor/biomassa variava entre 1,35 e 2,70, os teores de H<sub>2</sub> e de CO<sub>2</sub> aumentavam e as concentrações de hidrocarbonetos e de CO diminuíam, indicando que as reacções de gasificação com vapor eram favorecidas. Contudo, a adição de maior quantidade de vapor era prejudicial, porque provocava um decréscimo na temperatura de ensaio. Para valores da razão vapor/biomassa superiores a 2,70 a composição do gás não apresentava alterações apreciáveis.

Os resultados obtidos pelos diversos autores mencionados nem sempre foram concordantes entre si, provavelmente devido ao grande número de reacções simultâneas que podem ocorrer durante a gasificação, competindo entre si pela formação e consumo das várias espécies presentes no meio reaccional. De um modo geral, os resultados experimentais obtidos neste trabalho referentes ao efeito do agente de gasificação parecem coerentes, tendo sido validados pelos resultados mencionados por diversos autores.

#### 3.3.4.2 Efeito do agente de gasificação no desempenho da gasificação

##### ***Misturas de carvão com resíduos de PE e de pinho***

A variação do agente de gasificação na co-gasificação de carvão de Puertollano misturado com 20 % (m/m) de pinho e com 20 % (m/m) de PE a 845°C conduziu aos valores apresentados na Figura 3.54. Nesta figura pode observar-se que o aumento da razão O<sub>2</sub>/(vapor+O<sub>2</sub>) provocou uma diminuição no PCS do gás, devido à redução na concentração de hidrocarbonetos observada na Figura 3.52. O rendimento do gás ( $\eta_G$ ) aumentou ligeiramente, embora esse efeito não seja muito explícito devido à incerteza dos valores obtidos. Consequentemente também a conversão energética ( $\eta_E$ ) diminuiu, provavelmente porque o aumento no rendimento do gás não foi suficiente para compensar o decréscimo no PCS provocado pelo aumento da razão O<sub>2</sub>/(vapor+O<sub>2</sub>). A gasificação com maiores caudais de O<sub>2</sub> foi mais benéfica para o rendimento do gás, mas mais desvantajosa, quer em termos do seu PCS, quer em termos de conversão energética.

Os resultados experimentais são concordantes com os obtidos por Kim Y.J. *et al.*, 2001 num reactor de fluxo descendente, pois o aumento da razão O<sub>2</sub>/vapor na gasificação de carvão também provocou um aumento no rendimento do gás e na conversão em carbono e uma diminuição no seu PCS, devido à oxidação dos hidrocarbonetos, o que provocou uma diminuição na conversão energética do processo. Uma vez que o aumento da razão vapor/carvão fez diminuir as reacções

secundárias na zona de gasificação, o rendimento do gás, a conversão em carbono e a eficiência energética do processo também decresceram.

Por outro lado, os estudos realizados por Kim Y.J. *et al.*, 2000 num gasificador de leito fluidizado com circulação interna mostraram que a composição do gás não era afectada por variações na razão vapor/carvão, na gama de valores de 0,3 a 0,8 kg/kg, consequentemente os valores que caracterizam o desempenho da gasificação permaneceram aproximadamente constantes.

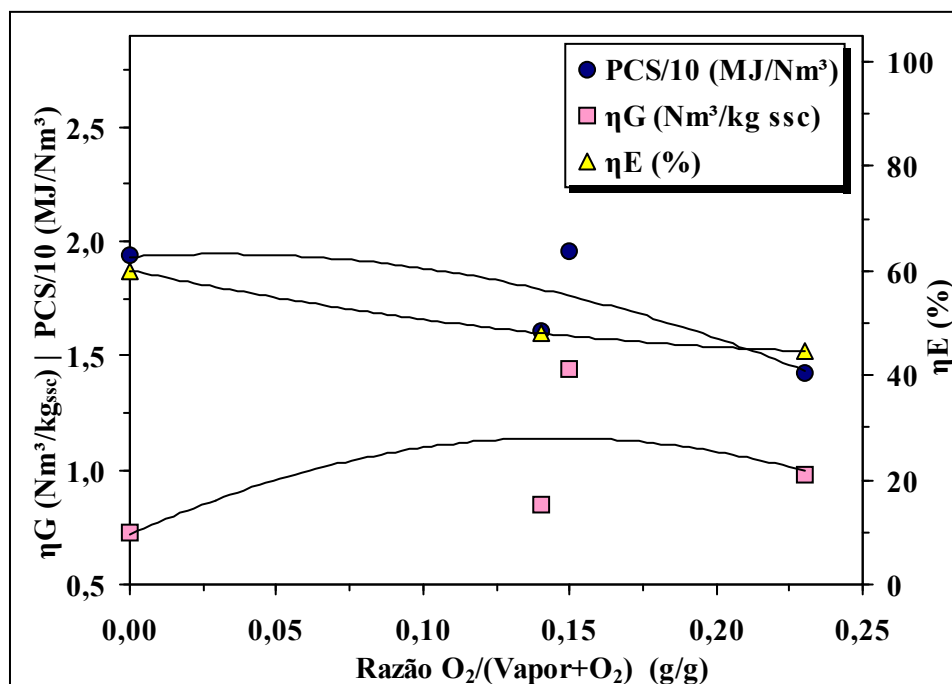


Figura 3.54 – Efeito do agente de gasificação no desempenho da co-gasificação de carvão misturado com 20 % (m/m) de pinho e com 20 % (m/m) de PE a 845°C.

Ocampo A. *et al.*, 2003 estudaram a gasificação de um carvão colombiano em leito fluidizado e concluíram que a conversão do processo era favorecida quando eram utilizados valores superiores da razão vapor/carvão, assim a utilização de uma razão vapor/carvão de 0,71 kg/kg provocava um aumento na conversão de cerca de 22 %, relativamente à utilização de uma razão vapor/carvão de 0,58 kg/kg. O aumento da razão vapor/carvão também favorecia o aumento do PCS do gás produzido.

#### ***Misturas de carvão com resíduos de bagaço de azeitona***

O efeito do agente de gasificação na co-gasificação de carvão de Puertollano com 40 % (m/m) de bagaço a 845°C apresenta-se na Figura 3.55. Verifica-se que, tal como no casos anterior, um aumento da razão  $O_2/(vapor+O_2)$  provocou um ligeiro aumento no rendimento do gás ( $\eta_G$ ) e uma redução no seu PCS, provavelmente porque o aumento da fracção relativa de oxigénio, causou uma redução mais acentuada nos teores de hidrocarbonetos, o que fez diminuir o PCS e

favoreceu a libertação do gás. Como consequência, a conversão energética apresentou valores máximos para a razão  $O_2/(\text{vapor}+O_2)$  na gama de 0,15 a 0,20 (g/g).

A gama de valores da razão  $O_2/(\text{vapor}+O_2)$  utilizada foi superior à correspondente ao estudo de misturas de carvão com resíduos de pinho e PE apresentada na Figura 3.54 e permite compreender melhor o efeito deste parâmetro na co-gasificação de carvão com resíduos.

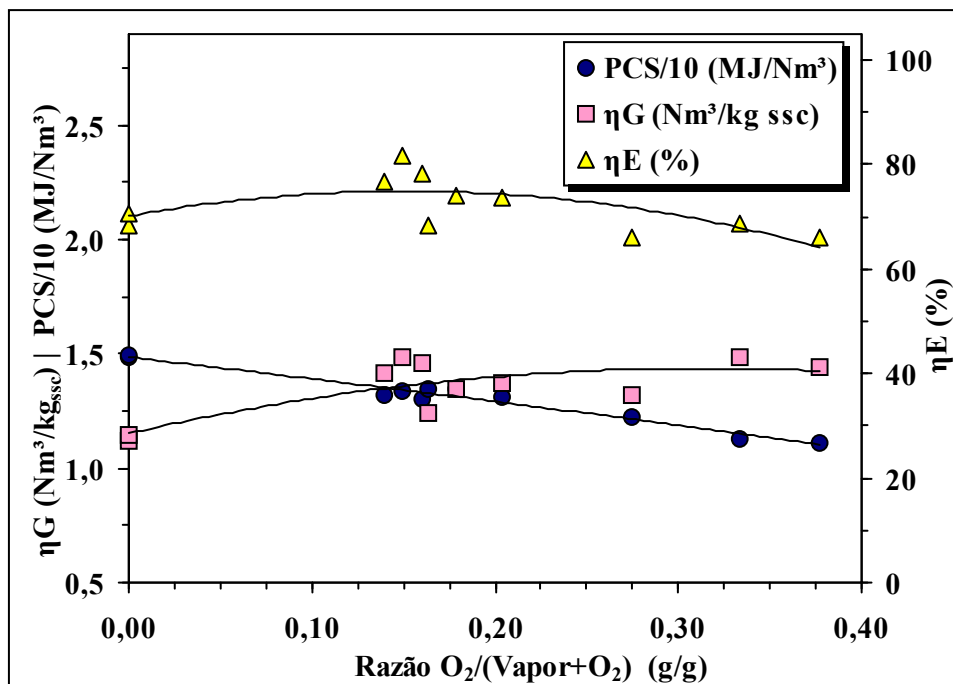


Figura 3.55 – Efeito do agente de gasificação no desempenho da co-gasificação de 60 % (m/m) de carvão de Puertollano com 40 % (m/m) de bagaço a 845°C.

Os resultados apresentados na Figura 3.55 são de um modo geral concordantes com os obtidos por Kim Y.J. *et al.*, 2000 e Ocampo A. *et al.*, 2003, referentes à gasificação de carvão. Existe também concordância com alguns resultados experimentais obtidos por vários autores durante a gasificação de biomassa, mesmo tendo sido estudados sistemas diferentes e instalações com diferentes características.

O efeito da variação da composição do agente de gasificação demonstrou a existência de algumas diferenças nas conclusões apresentadas por diversos autores, sendo claro que neste caso existiria uma influência mais acentuada das características de cada processo individual considerado, nomeadamente o tipo de combustível utilizado. Poderá ser legítimo concluir que a competição entre as diversas reacções que ocorrem no processo estaria sujeita a uma maior influência de aspectos particulares de cada instalação resultando numa menor concordância dos resultados apresentados por diversos autores.

Wang Y. *et al.*, 1992 ao analisarem a influência da razão vapor/biomassa, também verificaram que um acréscimo desta razão provocava aumentos na conversão em carbono e no rendimento do gás, mas o PCS do gás diminuía devido à redução na concentração de hidrocarbonetos.

Chaudhari *et al.*, 2001 estudaram a gasificação com vapor de amostras de 1 g de combustível carbonizado proveniente de biomassa e observaram que um aumento do caudal de vapor até 10 g/h por grama de alimentação, provocava uma diminuição no teor em metano e conseqüentemente uma redução no seu PCS, mas a quantidade de gás produzido e também a razão  $H_2/CO$  aumentavam. Para caudais de vapor superiores a este valor não detectaram variações apreciáveis, uma vez que também não foram observadas alterações na composição do gás.

Lv Pengmei *et al.*, 2003 e 2004b também estudaram o efeito da razão vapor/biomassa na gasificação de biomassa em leito fluidizado e verificaram que o rendimento do gás e o seu PCI aumentavam quando a razão vapor/biomassa variava entre 0 e 1,35, porque as reacções de gasificação com vapor eram favorecidas. Contudo, para valores mais elevados de razão vapor/biomassa, até 4,04, o rendimento do gás e o seu PCI diminuam, porque a adição de maior quantidade de vapor provocava um decréscimo na temperatura de ensaio.

Os ensaios de gasificação de pinho florestal numa instalação à escala piloto com leito fluidizado realizados por Gil J. *et al.*, 1997 revelaram que o aumento da razão (vapor+ $O_2$ )/biomassa ou a diminuição da razão vapor/ $O_2$  provocava uma redução no PCS do gás, porque a utilização de maiores quantidades de oxigénio favoreciam as reacções de oxidação dos hidrocarbonetos e do  $H_2$  inicialmente formados. O rendimento do gás aumentava com o acréscimo da razão (vapor+ $O_2$ )/biomassa. A conversão energética era também favorecida pela utilização de maiores valores da razão (vapor+ $O_2$ )/biomassa, devido à maior energia libertada pelas reacções de oxidação. Contudo, a utilização de maiores valores da razão vapor/ $O_2$ , exigia o fornecimento de maior calor à zona reaccional para manter os valores de temperatura.

Aznar M. P. *et al.*, 1997 ao estudarem a gasificação de biomassa em presença de ar e de vapor verificaram que o aumento da razão (vapor+ $O_2$ )/biomassa provocava uma diminuição no PCI do gás, devido à redução no teor de hidrocarbonetos e um aumento no rendimento do gás obtido, o qual não era suficiente para compensar a diminuição observada no PCI e conseqüentemente a conversão energética do processo também diminuía.

Herguido J. *et al.*, 1992 ao estudarem gasificação de resíduos lenhocelulósicos em leito fluidizado e verificaram que o aumento da razão vapor/biomassa entre 0,1 e 2,5 provocava um aumento no rendimento do gás obtido e uma diminuição na formação de alcatrões e de carbonizado. O PCI do gás também diminuía devido à redução observada na concentração dos hidrocarbonetos.

#### 3.3.4.3 Efeito do agente de gasificação na formação de carbonizado

##### ***Misturas de carvão com resíduos de PE e de pinho***

O efeito do agente de gasificação nas quantidades de carbonizado obtidas pela co-gasificação de carvão de Puertollano misturado com 20 % (m/m) de pinho e com 20 % (m/m) de PE é apresentado na Figura 3.56, podendo observar-se que as quantidades de carbonizado obtidas

foram inferiores a 10 %, provavelmente devido às características do sistema co-gasificado. Para o caudal de ar mais elevado observou-se uma grande redução na quantidade de carbonizado, provavelmente devido à sua oxidação. Estes resultados são concordantes com o aumento ligeiro observado no rendimento do gás quando se aumentou a razão  $O_2/(vapor+O_2)$ .

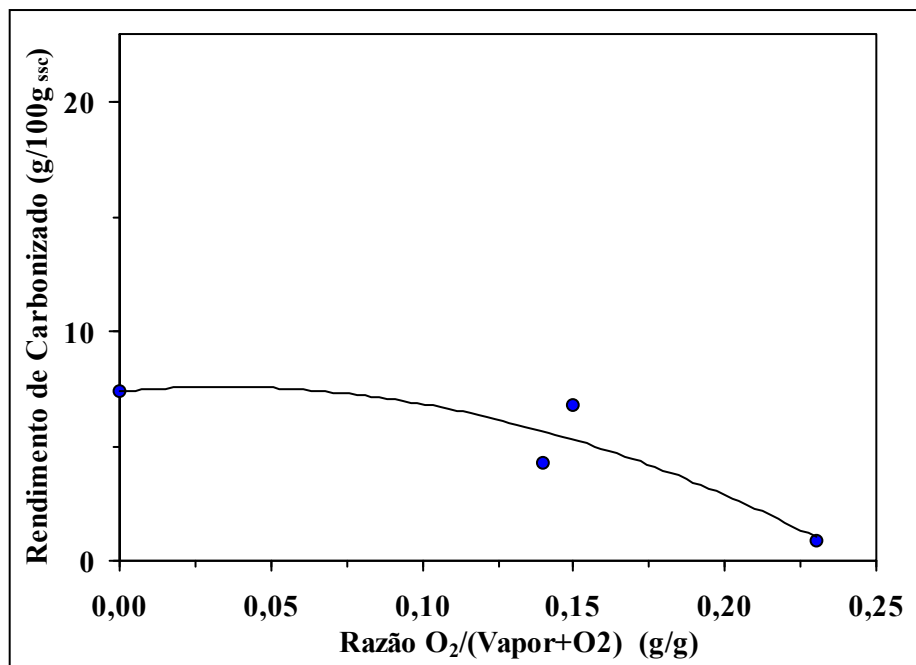


Figura 3.56 – Efeito do agente de gasificação no rendimento de carbonizado obtido na co-gasificação de carvão misturado com 20 % (m/m) de pinho e com 20 % (m/m) de PE a 845°C.

Os resultados experimentais são concordantes com os obtidos por Kim Y.J. *et al.*, 2001 ao estudarem a gasificação de carvão num reactor de fluxo descendente, constaram que o aumento da razão  $O_2/vapor$  também diminuía a quantidade de carbonizado formada, o que era concordante com o aumento do rendimento do gás. Também Ocampo A. *et al.*, 2003 que estudaram a gasificação de um carvão colombiano em leito fluidizado e concluíram que a formação de carbonizado diminuía quando eram utilizados valores superiores da razão vapor/carvão.

#### *Misturas de carvão com resíduos de bagaço de azeitona*

O efeito do agente de gasificação nas quantidades de carbonizado obtidas pela co-gasificação de carvão de Puertollano misturado com 40 % (m/m) de bagaço de azeitona é apresentado na Figura 3.57, podendo observar-se que um aumento da razão  $O_2/(vapor + O_2)$  conduziu a uma diminuição na formação de carbonizado, o que é concordante com a evolução do rendimento do gás apresentada na Figura 3.55. Estes resultados são concordantes com os obtidos por vários autores quando estudaram gasificação de biomassa, nomeadamente Gil J. *et al.*, 1997, Aznar M.P. *et al.*, 1997 e Herguido J. *et al.*, 1992.

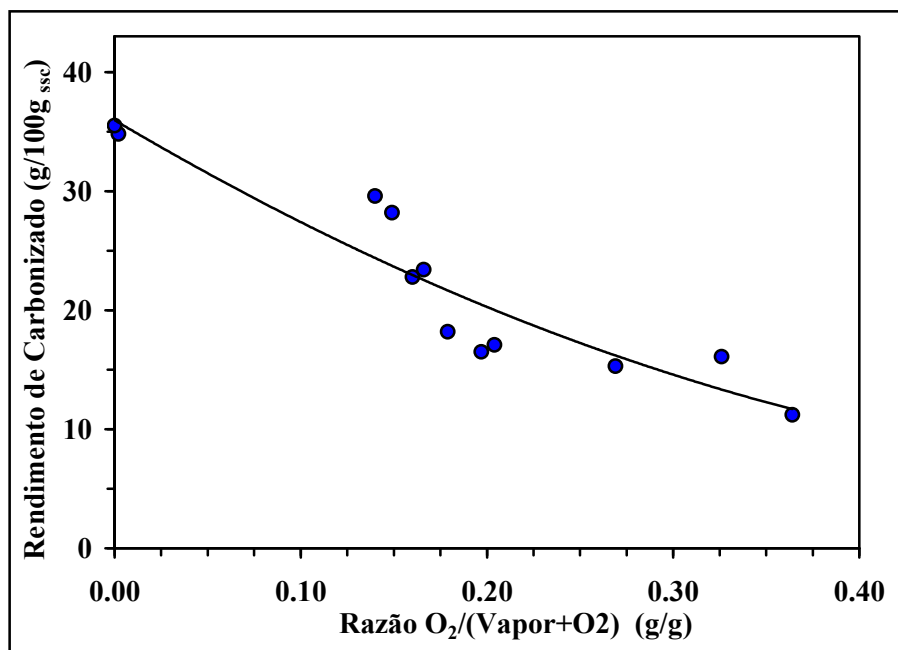


Figura 3.57 – Efeito do agente de gasificação no rendimento de carbonizado obtido na co-gasificação de carvão de Puertollano com 40 % (m/m) de bagaço a 845°C.

O trabalho desenvolvido por Gil J. *et al.*, 1997, relativo à gasificação de pinho em leito fluidizado, mostrou que para o sistema estudado a razão (vapor+O<sub>2</sub>)/biomassa teria que ser superior a 1,0 para garantir uma produção de carbonizado inferior a 10 %. O aumento da razão vapor/O<sub>2</sub> provocava um decréscimo na quantidade de carbonizado formada, devido à acção preponderante das reacções de “reforming” com vapor. Os resultados obtidos por Aznar M.P. *et al.*, 1997, referentes à gasificação de biomassa com oxigénio e vapor também mostraram que maiores quantidades de carbonizado eram obtidas em presença de menores valores da razão vapor/O<sub>2</sub>. Por outro lado, o aumento da razão (vapor+O<sub>2</sub>)/biomassa provocava uma diminuição no rendimento de carbonizado e de alcatrões, o que era concordante com o aumento observado no rendimento do gás.

Herguido J. *et al.*, 1992 ao estudarem a gasificação de resíduos lenhocelulósicos em leito fluidizado também verificaram que o aumento da razão vapor/biomassa provocava uma diminuição na formação de carbonizado.

### 3.4 Efeito da presença de catalisador

No estudo do efeito do catalisador foi analisado em primeiro lugar o efeito da presença de dolomite dentro do leito do gasificador, a qual foi misturada com a areia de fluidização. A dolomite foi considerada separadamente de outros catalisadores, por o seu baixo custo justificar um estudo mais aprofundado de diversas variáveis experimentais. É provavelmente devido ao seu baixo custo que a dolomite tem sido muito utilizada como catalisador e tem sido alvo dos estudos desenvolvidos por várias equipas de investigação, na gasificação de carvão e de biomassa. A dolomite tem sido utilizada com o objectivo de promover as reacções de destruição de alcatrões e

de hidrocarbonetos gasosos, a fim de diminuir o teor destes compostos, contudo, não existe concordância acerca da sua acção efectiva durante o processo de gasificação. Milne *et al.*, 1998 e Corella *et al.*, 1999a, referem que o efeito da dolomite depende da temperatura máxima que os alcatrões atingem, de que resultam diferentes graus de polimerização dos alcatrões. O consenso geral parece ser o de a dolomite e eventualmente outros catalisadores, actuar mais facilmente nos alcatrões primários, do que resulta que alguns autores encontram efeitos mínimos ou mesmo contraditórios quando estudam processos com maior produção de alcatrões terciários contendo maiores teores de PAH, Milne *et al.*, 1998. No presente trabalho não foi possível a caracterização dos alcatrões formados mas seria possível a existência de maiores fracções de alcatrões secundários e terciários para a gama de temperaturas de 850°C-900°C, Milne *et al.*, 1998.

O efeito da presença de dolomite foi analisado neste trabalho na gasificação de misturas de carvão de Puertollano com diferentes composições de resíduos, tendo sido também analisado o efeito conjunto da temperatura de gasificação e do teor de dolomite no leito de fluidização. Em seguida foi comparado o efeito da presença de dolomite com o de outros catalisadores.

Para cada ensaio realizado em presença de catalisador foram utilizadas as mesmas condições experimentais seleccionadas para os ensaios sem catalisador, para que os ensaios com e sem catalisador pudessem ser comparados. Assim, a temperatura de ensaio foi de 845°C e os ensaios foram realizados com um caudal de vapor de 5,0 g·min<sup>-1</sup>, o caudal de ar foi de 4,4 g·min<sup>-1</sup> e o caudal de mistura a gasificar foi de 5 g<sub>SSC</sub>·min<sup>-1</sup>. As quantidades de catalisador usadas no leito fluidizado, em substituição da areia de sílica variaram entre 25 %(m/m) e 75 %(m/m).

### 3.4.1 Efeito da presença de dolomite

Numa tentativa de facilitar a abordagem do efeito da dolomite, os resultados obtidos foram analisados separadamente para o sistema constituído por carvão misturado com resíduos de PE e de pinho e para o sistema formado por misturas de carvão e de resíduos de bagaço de azeitona. Para ambos os sistemas foi analisado o efeito da dolomite na composição do gás, no teor de alcatrões, nos valores que caracterizam o desempenho da gasificação e também no rendimento de carbonizado formado.

#### 3.4.1.1 Efeito do teor de dolomite

##### *Efeito do teor de dolomite na composição do gás*

O efeito do teor de dolomite foi analisado para a gasificação de carvão e para a co-gasificação de carvão misturado com 20 % e 40 % (m/m) de resíduos de PE por serem estes os resíduos que produziram maiores quantidades de alcatrões e de hidrocarbonetos. Estes resultados foram também comparados com os referentes à co-gasificação de carvão misturado com 20 % (m/m) de PE e 20 % (m/m) de pinho.

Na Figura 3.58 pode observar-se que o aumento do teor de dolomite adicionado ao leito alterou a composição do gás obtido por gasificação de carvão, observando-se um aumento nas concentrações de  $\text{CH}_4$  e de  $\text{C}_n\text{H}_m$  e uma diminuição nas concentrações de  $\text{H}_2$  e de  $\text{CO}_2$  de cerca de 19 % e 37 %, respectivamente. A utilização de cerca de 75 % (m/m) de dolomite mais do que duplicou a concentração de hidrocarbonetos gasosos pesados, provavelmente porque a conversão de alcatrões foi catalisada pela dolomite, a qual promoveu a conversão destes compostos em hidrocarbonetos gasosos, tal como será discutido mais adiante, Figura 3.64. Este processo necessitaria de algum hidrogénio para reagir com os radicais formados por “cracking” dos alcatrões, o que permite explicar a redução na concentração de  $\text{H}_2$ . Por outro lado e como será discutido mais adiante, Figura 3.66 e 3.72, o aumento do teor de dolomite também contribuiu para uma maior gasificação da alimentação introduzida, aumentando o rendimento do gás e reduzindo a quantidade de carbonizado obtida.

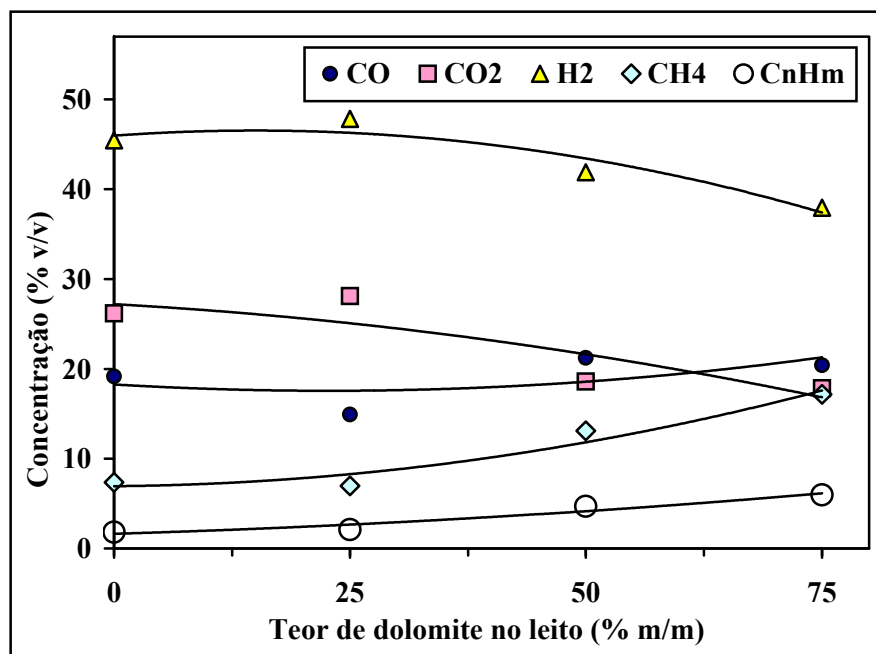


Figura 3.58 – Efeito do teor de dolomite na composição do gás obtido na gasificação de carvão de Puertollano a 845°C.

O ensaio realizado com 25 % (m/m) de dolomite foi o que produziu o maior teor de  $\text{H}_2$  e as menores concentrações de hidrocarbonetos gasosos. Relativamente à ausência de dolomite foi observado um aumento no teor de  $\text{H}_2$  de cerca de 5 % e uma diminuição nas concentrações de  $\text{CH}_4$  e de  $\text{C}_n\text{H}_m$  de cerca de 11 % e 14 %, respectivamente. Para quantidades de dolomite mais elevadas estas tendências foram invertidas, provavelmente porque a acção catalítica da dolomite sobre o combustível inicial e os alcatrões foi mais notória e a conversão destes em moléculas mais pequenas aumentou bastante a concentração de hidrocarbonetos. A dolomite poderia ter catalisado as reacções de conversão de hidrocarbonetos gasosos e por isso observou-se uma redução nas suas concentrações, quando foi adicionado 25 % (m/m) deste mineral. Mas para quantidades superiores a esta, a dolomite poderia facilitar a conversão de alcatrões em hidrocarbonetos gasosos, mas não

seria suficientemente eficaz para catalisar as reações de “reforming” destes hidrocarbonetos com vapor ou com  $\text{CO}_2$ , segundo as equações (1.10), (1.11), (1.13) e (1.14).

O efeito do teor de dolomite na co-gasificação de carvão de Puertollano misturado com 20 % ou com 40 % (m/m) de resíduos de PE na concentração do gás foi semelhante para ambos os sistemas, Figuras 3.59 e 3.60.

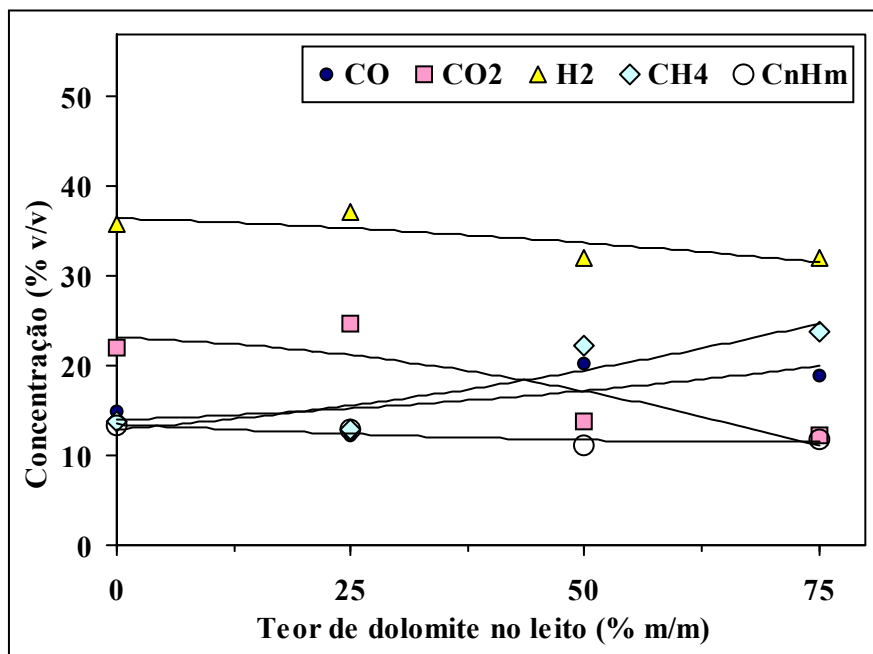


Figura 3.59 – Efeito do teor de dolomite na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão de Puertollano com 20 % (m/m) de PE a 845°C.

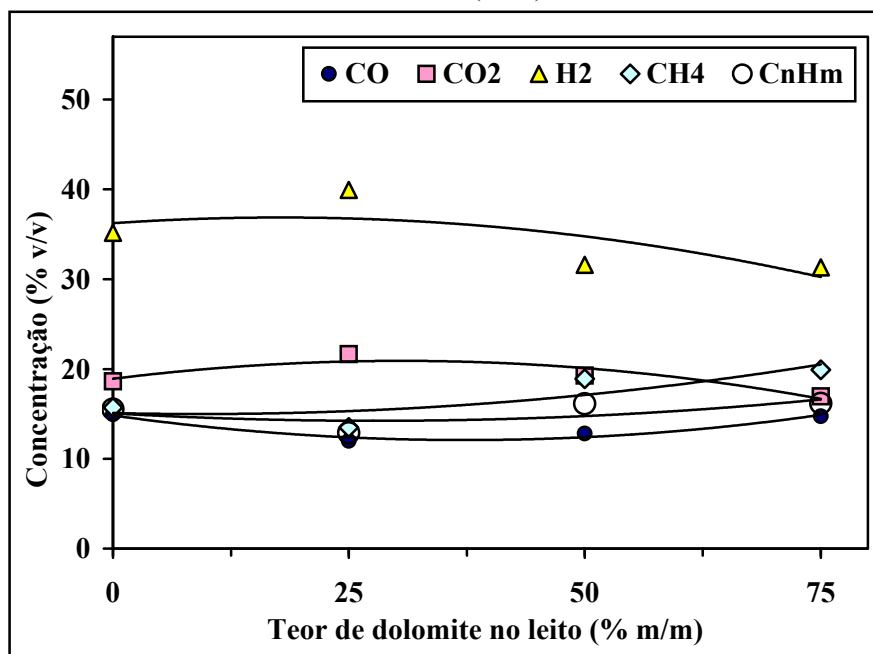


Figura 3.60 – Efeito do teor de dolomite na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão de Puertollano com 40 % (m/m) de PE a 845°C.

Tal como se observou para a gasificação de carvão, a utilização de 25 % (m/m) de dolomite conduziu às concentrações mais baixas de hidrocarbonetos e ao maior teor de H<sub>2</sub>. Também para estes sistemas a presença deste teor de dolomite parece ter promovido a conversão dos hidrocarbonetos gasosos e conseqüentemente a diminuição das suas concentrações. Contudo, este efeito não se manteve quando foram utilizadas quantidades mais elevadas de dolomite, tendo-se observado um aumento apreciável das concentrações de hidrocarbonetos, o qual foi acompanhado pela redução do teor de H<sub>2</sub>, provavelmente porque a conversão de alcatrões em hidrocarbonetos gasosos provocou um aumento apreciável nas suas concentrações. Tal como na gasificação de carvão este efeito correspondeu a um aumento do rendimento de gás e a uma redução da produção de carbonizado, como se verá mais adiante.

Nas Figuras 3.59 e 3.60 pode observar-se que o aumento da quantidade de dolomite adicionada ao leito, para valores superiores a 25 % (m/m), provocou uma redução nas concentrações de H<sub>2</sub> e de CO<sub>2</sub> e um aumento nos teores de CH<sub>4</sub> e de C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>. Os teores de CO<sub>2</sub> e de CO em presença de dolomite podem aumentar ou diminuir conforme a importância relativa de várias reacções, nomeadamente: a reacção de “water-gas shift”, equação (1.7), que reduz a concentração de CO e aumenta a de CO<sub>2</sub>, as reacções de oxidação, equações (1.1) e (1.2), que aumentam os teores de cada uma das espécies e as reacções de “reforming” com CO<sub>2</sub>, equações (1.12) e (1.13), que consomem CO<sub>2</sub> e libertam CO. Teores de dolomite superiores a 25 % parecem provocar uma tendência crescente nas concentrações de CO, o que poderia significar que as reacções de “reforming” com CO<sub>2</sub> ganhariam importância e prevaleceriam sobre a reacção de “water-gas shift”.

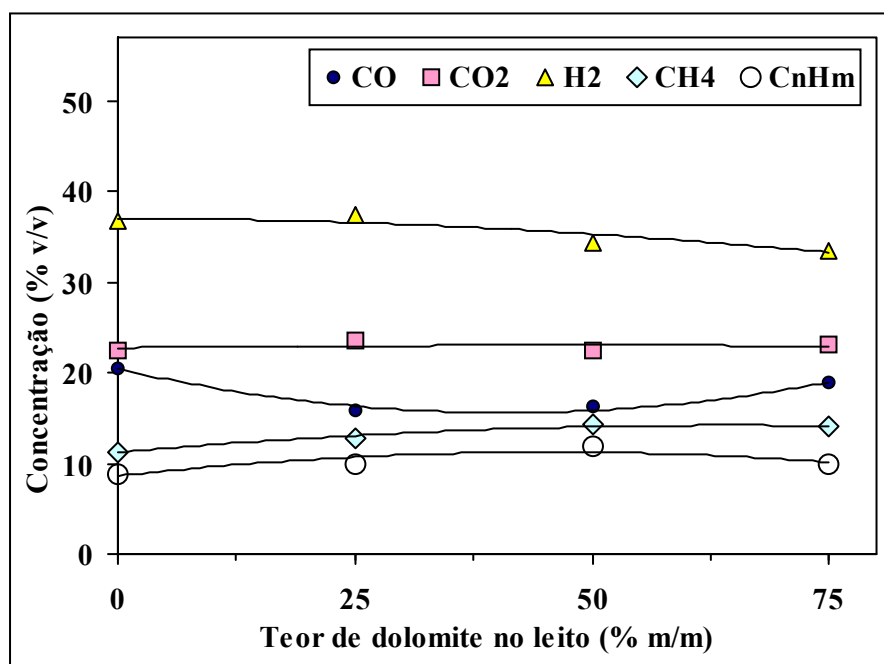


Figura 3.61 – Efeito do teor de dolomite na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão de Puertollano com 20 % (m/m) de pinho e 20 % (m/m) de PE a 845°C.

Na Figura 3.61 observa-se que na co-gasificação de carvão misturado com 20% de PE e 20% de resíduos de pinho, a utilização de 25 % (m/m) de dolomite não provocou alterações apreciáveis na composição do gás relativamente à ausência de dolomite, a diferença mais apreciável refere-se a uma pequena redução no teor de CO libertado. Contudo o aumento da quantidade de dolomite adicionada ao leito para valores superiores a 25% (m/m) provocou um aumento na concentração de CH<sub>4</sub> e uma redução na concentração de H<sub>2</sub>.

Os resultados obtidos parecem indicar que em termos da composição do gás não seria vantajosa a utilização de teores de dolomite superiores a 25 % (m/m).

Na Figura 3.62 pode analisar-se o efeito da utilização de 25 % (m/m) de dolomite em presença de diferentes composições e de diversos tipos de resíduos. Quer na presença de dolomite, quer na sua ausência observou-se que a presença de PE favoreceu a formação de hidrocarbonetos, enquanto que o uso de resíduos de pinho facilitou a libertação de CO. Contudo, as composições do gás obtidas em presença de dolomite foram diferentes das referentes à ausência deste catalisador.

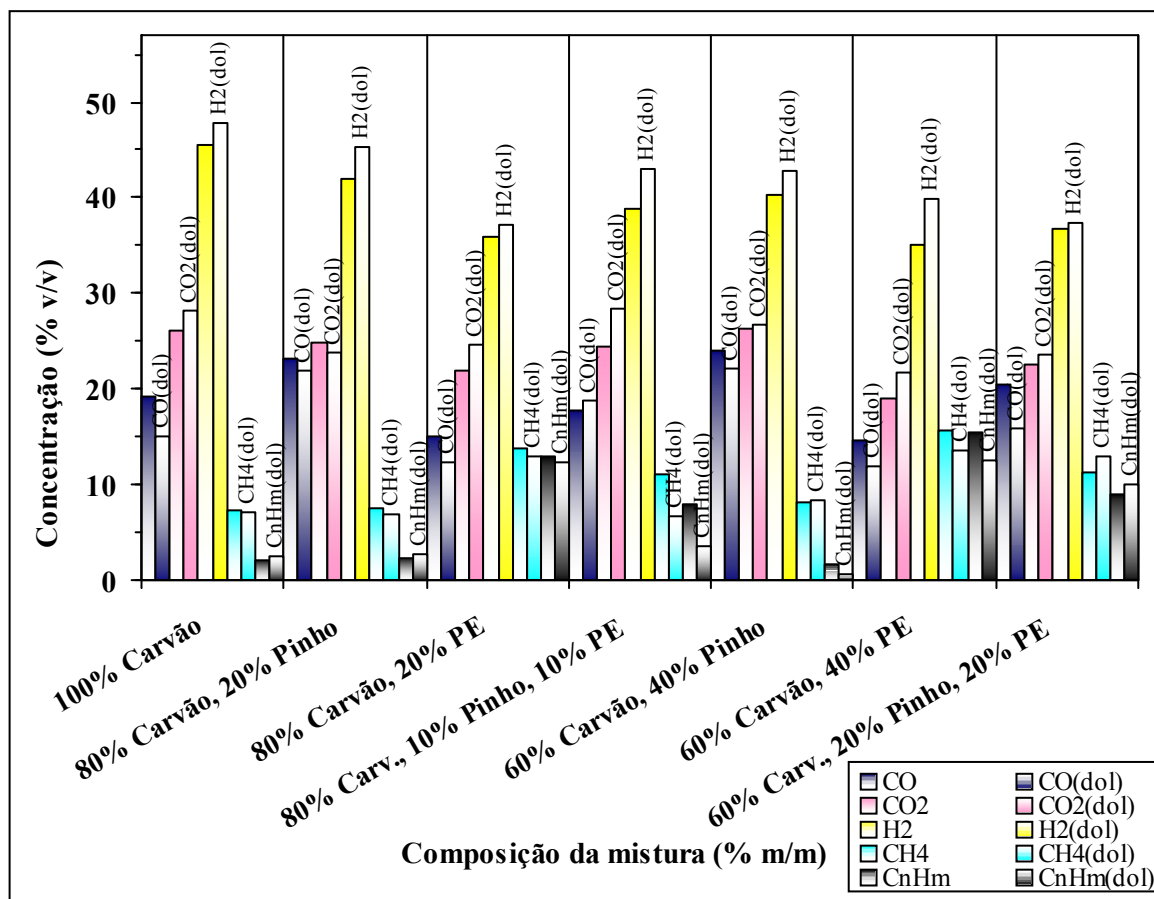


Figura 3.62 – Efeito do tipo e do teor de resíduos na composição do gás obtido na co-gasificação com carvão a 845°C, na ausência e na presença de 25 % (m/m) de dolomite no leito fluidizado.

A co-gasificação de carvão com uma mistura contendo 10 % (m/m) de PE e 10 % de pinho produziu um gás cuja composição em hidrocarbonetos e em CO é intermédia entre as obtidas com 20 % (m/m) de PE (maior teor em hidrocarbonetos) e 20 % (m/m) de pinho (maior teor de CO)

quer na ausência quer na presença de dolomite. O mesmo se verificou relativamente à co-gasificação de carvão com 20 % (m/m) de PE e com 20 % de pinho, cuja composição do gás é intermédia entre as correspondentes à co-gasificação de carvão com 40 % (m/m) de PE e à co-gasificação de carvão com 40 % de pinho, quer em presença de dolomite, quer na sua ausência, embora as composições do gás possam apresentar algumas diferenças. Contudo, nalguns casos as diferenças observadas foram relativamente pequenas e podem ter sido devidas apenas a erros experimentais.

Na Figura 3.62 pode ainda observar-se que a concentração de  $H_2$  referente à presença de 25 % (m/m) de dolomite foi de um modo geral superior à correspondente à ausência deste catalisador, independentemente do tipo de resíduo adicionado ao carvão e do seu teor. A utilização de dolomite também conduziu a concentrações de  $CO_2$  de um modo geral superiores às obtidas na ausência deste catalisador. Pelo contrário, a tendência geral é para as concentrações de CO correspondentes à ausência de dolomite serem superiores aos valores obtidos quando este catalisador foi utilizado. As concentrações de hidrocarbonetos obtidas na presença e na ausência de dolomite, de um modo geral, não apresentaram variações muito significativas, nem tendências muito nítidas provavelmente por a dolomite não ser suficientemente activa para as reacções de “reforming” dos hidrocarbonetos gasosos, podendo a concentração destes até mesmo aumentar em presença de dolomite, devido à acção desta na decomposição dos alcatrões tal como será melhor discutido na Figura 3.64.

Foi também estudado o efeito de se utilizar 25 % (m/m) de dolomite durante a co-gasificação de carvão misturado com biomassa resíduos florestais de pinho e resíduos de bagaço de azeitona, cuja concentração variou entre 0 e 40 % (m/m). Na Figura 3.63 são apresentados os resultados obtidos, podendo analisar-se o efeito conjunto na composição do gás de gasificação do tipo de biomassa, do seu teor na mistura a co-gasificar e da presença de dolomite.

A presença de dolomite não conduziu a alterações apreciáveis na composição de hidrocarbonetos gasosos, provavelmente porque também para estes sistemas, a dolomite ao promover a conversão de alcatrões e a sua transformação em moléculas de menores dimensões, iria compensar o desaparecimento das moléculas de hidrocarbonetos gasosos inicialmente formadas, devido à eventual acção catalítica da dolomite. Esta hipótese é concordante com o aumento da concentração de  $H_2$  obtida quando foi usada dolomite com um teor de 25 % (m/m). Bridgwater A.V., 1994 afirmou que o teor de  $CH_4$  não era afectado significativamente pela utilização de dolomite, o que é concordante com os resultados da Figura 3.63.

Na Figura 3.63 pode também observar-se que as concentrações de CO apresentaram uma tendência decrescente com a utilização de dolomite enquanto que o efeito nas concentrações de  $CO_2$  não foi evidente, verificando-se variações mínimas para as diferentes misturas estudadas.

A comparação dos resultados obtidos na co-gasificação com resíduos de pinho com os referentes à utilização de resíduos de bagaço de azeitona não revelou grandes alterações na composição do gás, na ausência de catalisador mas em presença de 25 % (m/m) de dolomite, o efeito catalítico foi sensível, especialmente nas concentrações de  $H_2$  e CO. No caso dos

hidrocarbonetos, como o seu teor é mais baixo, o efeito da dolomite não é tão evidente, mas parece ter afectado mais o teor de CH<sub>4</sub>, que foi reduzido no caso da co-gasificação de misturas contendo bagaço de azeitona.

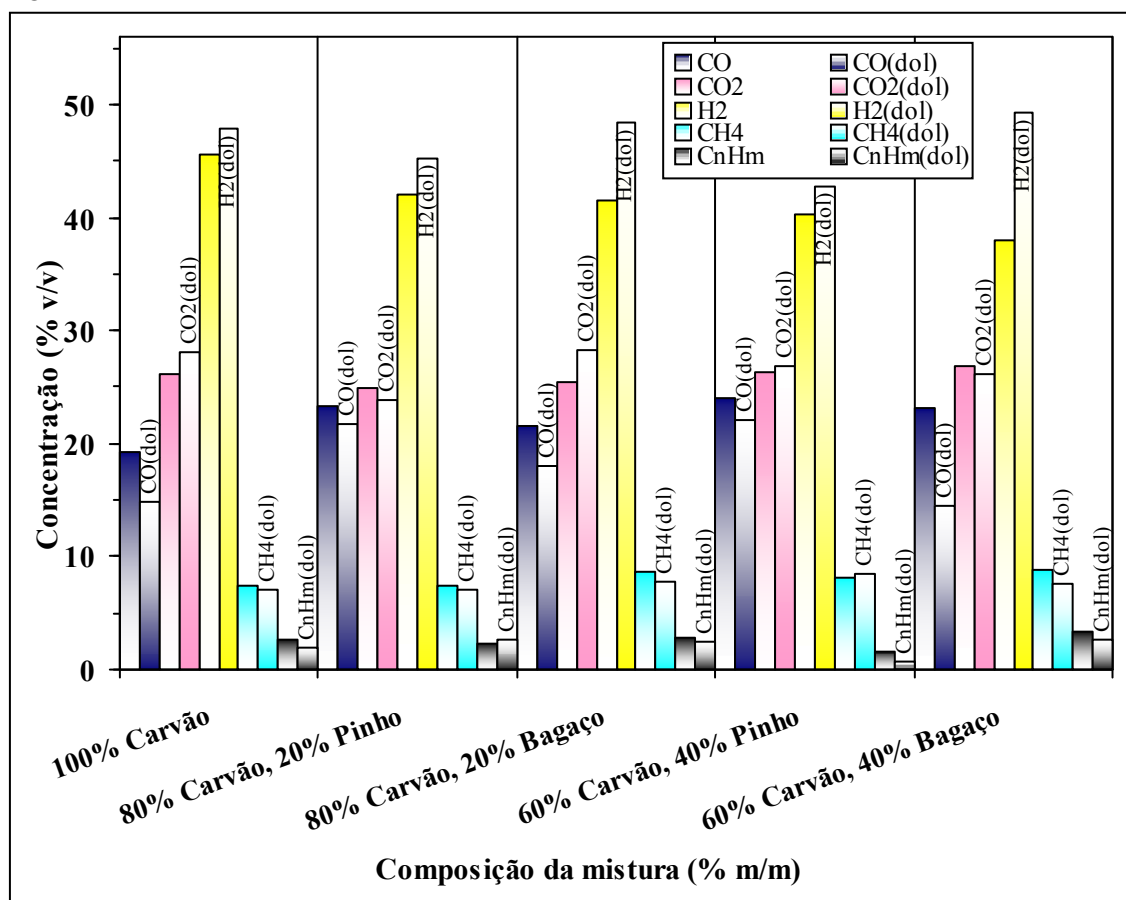


Figura 3.63 – Comparação entre o efeito do tipo de biomassa (pinho ou bagaço) na composição do gás obtido na ausência de dolomite e na presença de 25 % (m/m) de dolomite.

A dolomite tem sido utilizada quer no leito do gasificador, quer num segundo reaktor para tratamento posterior dos gases de gasificação, tal como foi referido por exemplo por Bridgwater A.V., 1994 e por Corella J., 1991. Alguns autores afirmaram que a dolomite era efectiva na redução do teor em alcatrões na gasificação de biomassa florestal, o que provocava por esse facto um aumento na concentração de metano, mas outros autores verificaram que a acção da dolomite era menos efectiva do que se poderia esperar. Bridgwater A.V., 1994, explicou este facto como sendo devido à natureza dos alcatrões refractários formados por vezes em algumas condições experimentais. Esta resistência será uma propriedade dos alcatrões terciários que foram referidos no Capítulo 1.5.3 e na Figura 1.17.

Por outro lado, há outros aspectos que devem ser considerados para compreender a divergência de resultados obtidos por diferentes autores, nomeadamente diferentes definições de alcatrões, variações nas condições experimentais utilizadas no processo de gasificação e provavelmente o mais importante, a origem da dolomite e o seu teor em metais e outros elementos,

mesmo que em quantidades muito pequenas, o que poderia explicar diferentes actividades catalíticas.

Corella J., 1991 e Herguido J., 1992 defenderam que a acção do catalisador é mais efectiva nas reacções de “cracking” de alcatrões e de “reforming” com vapor, quando este catalisador é utilizado num segundo reactor, uma vez que deste modo é possível utilizar temperaturas diferentes das da gasificação, diferentes velocidades superficiais do gás, diferentes condições hidrodinâmicas e conseqüentemente menor erosão e elutriação das partículas de catalisador e menor desactivação deste.

Orío A. *et al.*, 1997 utilizaram um leito fixo a 500–600°C contendo dolomite calcinada para tratar os gases de gasificação e verificaram que a presença de dolomite aumentava bastante a libertação de H<sub>2</sub>, tendo obtido acréscimos de cerca de 100 %. Este aumento foi explicado como sendo devido às reacções de “reforming” e de “cracking” com vapor dos alcatrões e dos hidrocarbonetos gasosos e também à reacção de “water-gas shift”, equação (1.7), todas elas produzindo H<sub>2</sub>. Uma vez que o vapor de água é um reagente de todas estas reacções, a formação de H<sub>2</sub> era favorecida quando o teor de vapor de água aumentava. Estes autores também observaram um pequeno decréscimo na concentração de CH<sub>4</sub> com a presença de dolomite. Os resultados obtidos foram explicados como sendo devidos a dois tipos de reacções: “cracking” térmico e “cracking” com vapor dos alcatrões, que libertam CH<sub>4</sub> e reacções de “reforming” com vapor e com CO<sub>2</sub>, que consomem CH<sub>4</sub>. Consoante a importância relativa de cada um destes tipos de reacções assim os teores de CH<sub>4</sub> podem aumentar ou diminuir e por este motivo alguns autores observaram o aumento da concentração de CH<sub>4</sub> em presença de dolomite e outros verificaram o contrário. Gil J. *et al.*, 1999 utilizaram dolomite no reactor de gasificação, numa concentração que variava entre 20 e 30 % (m/m) e também verificaram que a presença de dolomite aumentava as concentrações de H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> e outros hidrocarbonetos, relativamente à ausência deste catalisador, apenas o teor de CO<sub>2</sub> diminuía ligeiramente.

Orío A. *et al.*, 1997 observaram que o teor de CO aumentava um pouco quando era utilizado um leito de dolomite enquanto a concentração de CO<sub>2</sub> diminuía. As concentrações de CO e de CO<sub>2</sub> eram dependentes uma da outra e da importância relativa das reacções de “reforming” com CO<sub>2</sub>, que consomem este composto e libertam CO, e da reacção de “water-gas shift”, equação (1.7), em que se consome CO e é libertado CO<sub>2</sub>. Alterações nas condições experimentais podem alterar as condições reaccionais e favorecer a libertação de um destes compostos em detrimento do outro.

Este facto foi observado por Olivares A. *et al.*, 1997 que estudaram o efeito da presença de dolomite, a qual foi adicionada ao reactor de gasificação misturada com a biomassa alimentada em teores que variaram entre 2 e 3 % da massa total alimentada, uma vez que estes autores verificaram que a presença de cerca de 10 % de dolomite dentro do leito era suficiente para se observar o seu efeito catalítico. A presença de dolomite provocava uma diminuição apreciável no teor de CO, a qual foi atribuída à importância da reacção de “water-gas shift” e também permitia explicar o grande aumento observado na concentração de H<sub>2</sub> quando era usada dolomite. A presença de

dolomite favorecia também as reacções de “cracking” e de “reforming” de alcatrões, que libertavam  $H_2$  e consumiam  $CO_2$ , o que poderia anular a libertação deste composto pela reacção de “water-gas shift”. As hipóteses formuladas por estes autores eram concordantes com o facto de a concentração de  $CO_2$  não apresentar variações apreciáveis em presença de dolomite. De facto, o  $CO_2$  teria participado em várias reacções com efeitos opostos, umas libertando e outras consumindo este gás, sendo a sua concentração final o resultado do balanço das várias reacções e da importância relativa de cada uma delas. Estes autores observaram que a presença de dolomite provocava uma diminuição nas concentrações de  $CH_4$  e de outros hidrocarbonetos, o que foi explicado como sendo devido às reacções de “reforming” com vapor e com  $CO_2$  dos hidrocarbonetos gasosos, as quais eram catalisadas pela dolomite e que eram suficientes para consumir os hidrocarbonetos gasosos provenientes das reacções de decomposição dos alcatrões.

### *Efeito do teor de dolomite na concentração de alcatrões*

Na Figura 3.64 pode observar-se que a utilização de dolomite contribuiu para uma redução efectiva na concentração de alcatrões existentes no gás, sendo essa redução tanto mais acentuada quanto maior foi a quantidade de dolomite adicionada ao leito de fluidização. A diminuição no teor de alcatrões foi ainda mais significativa para uma maior quantidade de resíduos gasificados, sobretudo quando estes apresentavam PE, provavelmente porque era a presença destes resíduos que mais contribuía para a formação de alcatrões. Assim, a maior redução nos teores de alcatrões foi cerca de 70 % e foi obtida para o sistema contendo 40 % (m/m) de PE. A menor redução no teor de alcatrões foi obtida para o sistema constituído exclusivamente por carvão e foi também para este caso que menor quantidade de alcatrões foi produzida na ausência de dolomite.

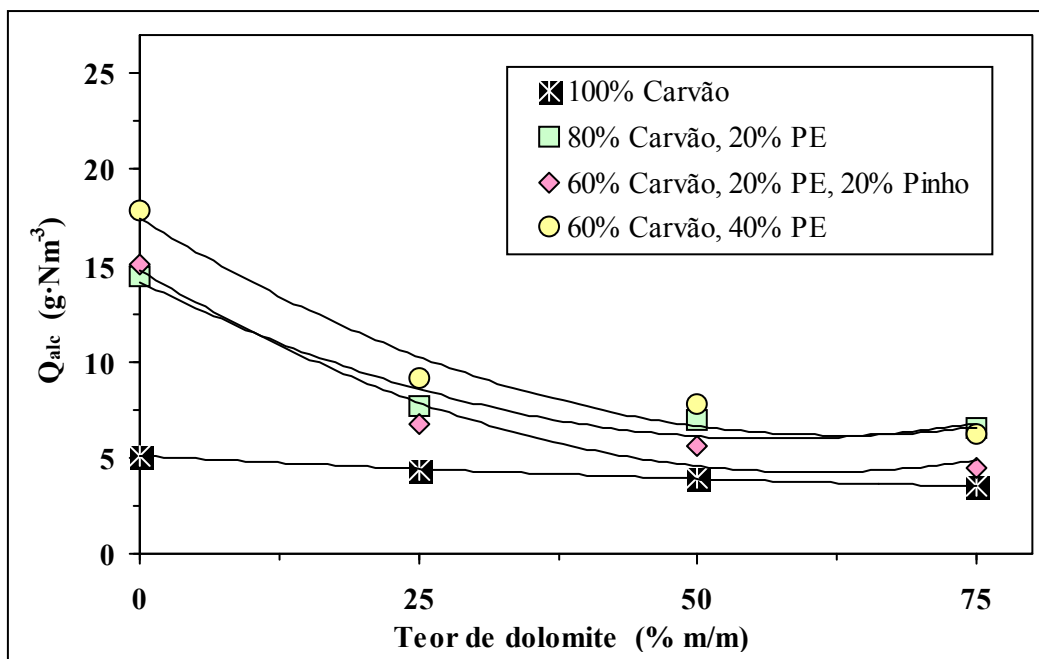


Figura 3.64 – Efeito do teor de dolomite no leito no teor de alcatrões obtido na gasificação de carvão de Puertollano e co-gasificação de carvão com resíduos de PE e/ou de pinho a 845°C.

Mesmo a utilização de apenas 25 % (m/m) de dolomite contribuiu para uma diminuição no teor de alcatrões de cerca de 49 % para o sistema constituído por carvão misturado com 20 % (m/m) de PE e 20 % (m/m) de pinho. Esta redução foi de apenas 16 % quando apenas foi gasificado carvão, mas nesse caso a concentração de alcatrões já era mais baixa.

Os resultados apresentados na Figura 3.64 mostraram que as diferenças entre os teores de alcatrões obtidos para a gasificação de carvão e para a sua co-gasificação com resíduos é tanto maior quanto menor é a quantidade de dolomite utilizada no leito e que com o aumento do teor de dolomite esta diferença vai diminuindo, sendo mínima quando foi utilizado 75 % (m/m) de dolomite. Neste caso os teores de alcatrões no gás de gasificação foram mais próximos uns dos outros, independentemente do sistema estudado. Os resultados obtidos parecem indicar que a maior capacidade catalítica da dolomite foi atingida para a maior quantidade utilizada, uma vez que as concentrações de alcatrões convergiram para um valor que oscilou entre 3 e 6 g·Nm<sup>-3</sup>.

Na Figura 3.65 pode observar-se que os maiores teores de alcatrões foram produzidos quando foram utilizadas maiores quantidades de resíduos de PE, quer na ausência de dolomite, quer em presença de 25 % (m/m) de dolomite. A co-gasificação com resíduos de biomassa conduziu de um modo geral a menores teores de alcatrões, quer na ausência, quer na presença de dolomite, sendo as concentrações correspondentes a esta situação inferiores às correspondentes à ausência de dolomite. A Figura 3.65 mostra claramente que a presença de dolomite foi sempre vantajosa, pois permitiu reduzir o teor de alcatrões para todas as grupos de misturas estudados. Contudo, as maiores reduções do teor de alcatrões, foram obtidas para as misturas contendo PE. Por outro lado, foi para a gasificação de carvão, que a utilização de 25 % (m/m) de dolomite, conduziu à menor redução do teor de alcatrões, apenas 14 %. Para os restantes sistemas estudadas as reduções dos teores de alcatrões oscilou entre 30% e 60 %. A utilização de resíduos de biomassa conduziu às menores diferenças entre os teores de alcatrões obtidos na presença de dolomite e na sua ausência, independentemente da proveniência dos resíduos de biomassa.

Corella J. *et al.*, 1991 e Caballero *et al.*, 1997 obtiveram reduções nos teores de alcatrões superiores a 80 %. A divergência entre estes valores e os obtidos neste trabalho pode ser devida a vários motivos, nomeadamente a dolomite utilizada pelo vários autores apresentava origens e composições químicas diferentes. Por outro lado, o teor de alcatrões é também dependente dos sistema estudado e das condições operatórias usadas, tais como: temperatura, agente de gasificação e sua concentração, do tipo e da geometria do reactor. Provavelmente um factor essencial, é o uso pelos autores de um segundo reactor catalítico para reduzir o teor de alcatrões, o qual se mostrou bastante efectivo, para além de diminuir a erosão da dolomite e a sua desactivação. Uma outra variável experimental que pode também afectar a acção da dolomite é o diâmetro das suas partículas. Delgado J. *et al.*, 1997 verificaram que quando o diâmetro da dolomite diminuía, a conversão dos alcatrões e a reacção de “water-gas shift”, equação (1.7) eram favorecidas, o que provocava um aumento na concentração de H<sub>2</sub>.

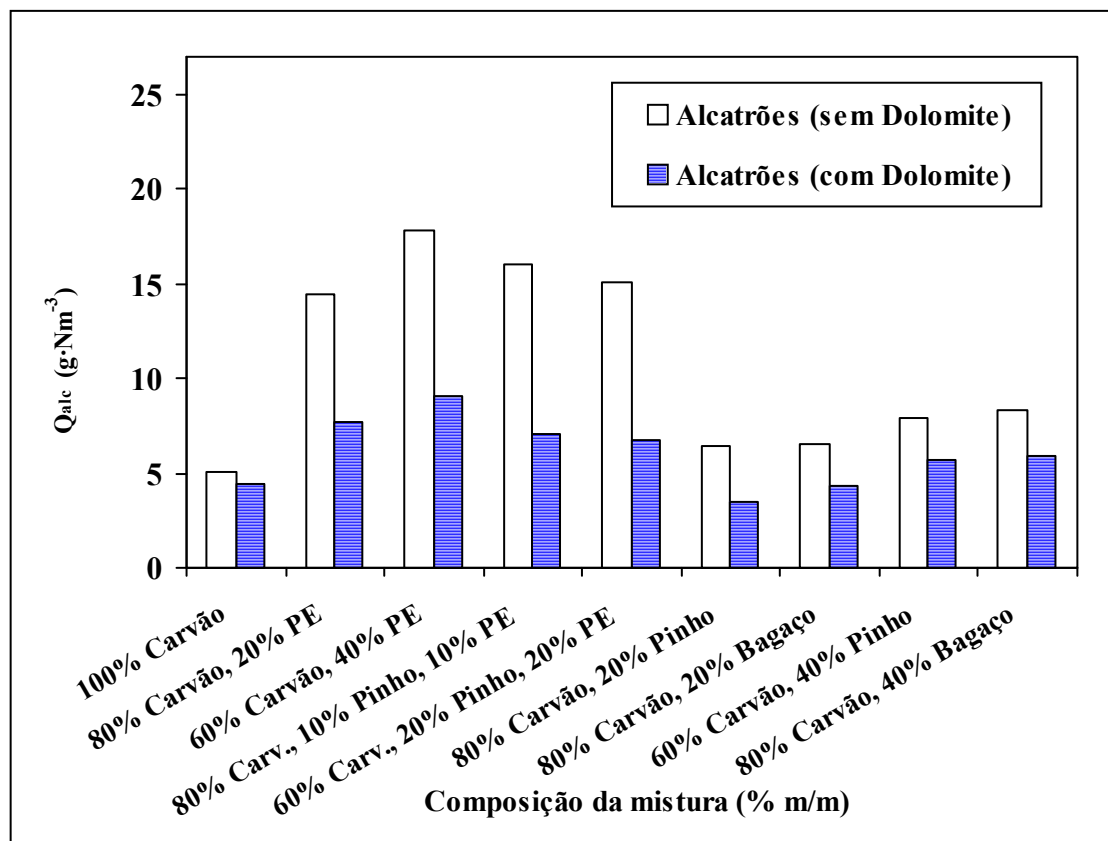


Figura 3.65 – Efeito do tipo de do teor de resíduos no teor de alcatrões obtidos na co-gasificação de carvão a 845°C. contendo o leito fluidizado 25 % (m/m) de dolomite.

Nos estudos realizados por Delgado J. *et al.*, 1997 foram utilizados dois reactores, em que no primeiro ocorria a gasificação de biomassa e no segundo era utilizada dolomite calcinada para efectuar a limpeza dos gases de gasificação. O trabalho desenvolvido por estes autores demonstrou que a utilização de temperaturas mais baixas no reactor de gasificação produzia maior teor de alcatrões, mas estes eram menos estáveis e mais fáceis de destruir no segundo reactor. Por outro lado, a utilização de temperaturas de gasificação mais elevadas permitia reduzir a concentração de alcatrões, mas estes eram mais estáveis, eram refractários e apresentavam maior teor em compostos aromáticos. Esta observação, tal como a já referida no trabalho de Bridgwater A.V., 1994, refere-se aos denominados alcatrões terciários referidos na Figura 1.17-

Estes autores compararam também o efeito de utilizar dolomite calcinada (contendo óxidos de cálcio e magnésio) com o uso cada um destes óxidos isoladamente, isto é calcite (contendo óxido de cálcio) e magnesite (contendo óxido de magnésio). Os resultados obtidos demonstraram que a eliminação de alcatrões era mais elevada em presença de dolomite, seguindo-se a magnesite e por fim a calcite, provavelmente porque a mistura de óxidos criou centros catalíticos mais activos. A menor actividade apresentada pela calcite, deve também ser devida à sua menor área superficial. Estes catalisadores apresentaram a mesma ordem relativamente ao rendimento do gás. Pelo contrário, não foi observada qualquer alteração na composição dos gases quando a dolomite foi substituída, quer por calcite, quer por magnesite.

Os estudos realizados por Pérez P. *et al.*, 1997 que estudaram gasificação de biomassa em leito fluidizado mostraram que a conversão de alcatrões era também dependente das condições em que os alcatrões eram produzidos. Assim, os alcatrões produzidos a temperaturas de gasificação mais baixas e em presença de apenas vapor, como o realizado por Delgado J., 1997, apresentavam maiores teores em fenóis e conseqüentemente eram mais fáceis de destruir por tratamento posterior do gás de gasificação em presença de dolomite, do que os alcatrões produzidos por gasificação com misturas de ar e vapor, como acontecia no trabalho desenvolvido por Pérez P. *et al.*, 1997.

Gil J. *et al.*, 1999 utilizaram dolomite no reactor de gasificação, numa concentração que variava entre 20 e 30 % (m/m) e também verificaram que a presença de dolomite, sendo um catalisador básico, provocava uma redução apreciável no teor de alcatrões, devido às suas reacções de “reforming” com vapor e com CO<sub>2</sub>.

Nos primeiros estudos realizados por Narvaéz I. *et al.*, 1996 acerca da redução do teor de alcatrões, foi utilizada dolomite calcinada, a qual era introduzida no reactor misturada com a biomassa alimentada ao sistema, desta forma foram conseguidas reduções de alcatrões de cerca de 40 %, mas esta forma de utilização de dolomite provocava problemas no sistema de alimentação.

Orío A. *et al.*, 1997 para estudaram o efeito da presença de dolomite na gasificação de biomassa utilizaram um leito fixo a 500–600°C contendo dolomite calcinada para tratar os gases de gasificação. Foram utilizados 4 tipos diferentes de dolomite, com diferentes proveniências, teores em óxido de ferro, porosidades e áreas superficiais, tendo estes autores verificado que a actividade da dolomite na eliminação de alcatrões poderia ser melhorada, quando esta apresentava teores em Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mais elevados ou quando a dolomite apresentava maiores diâmetros de poros. Os estudos realizados por estes autores também revelaram que a eliminação de alcatrões era dependente do valor de RE utilizado e do teor em humidade presente nos gases.

Olivares A. *et al.*, 1997 estudaram o efeito do teor de dolomite na decomposição dos alcatrões. A dolomite foi adicionada ao reactor de gasificação em teores que variaram entre 0 e 40 %, tendo-se observado que a variação do teor de dolomite entre 0 e 10 % provocava a maior redução na concentração de alcatrões, uma vez que aumentos subsequentes na quantidade de dolomite adicionada provocava diminuições menores nos teores de alcatrões. Os resultados obtidos por estes autores levaram à selecção do teor de 20 % de dolomite como sendo o mais adequado para as condições utilizadas. As reduções nos teores de alcatrões eram também função de outras condições experimentais, nomeadamente temperatura e caudais de vapor e de oxigénio, pelo que uma boa selecção de condições experimentais permitiu reduções nas concentrações de alcatrões de cerca de 80 %.

### ***Efeito do teor de dolomite no desempenho da gasificação***

O efeito do aumento da quantidade de dolomite adicionada ao leito de fluidização na gasificação de carvão e na co-gasificação de carvão com diferentes teores de resíduos de pinho e de PE pode ser analisado nas Figuras 3.66 a 3.69.

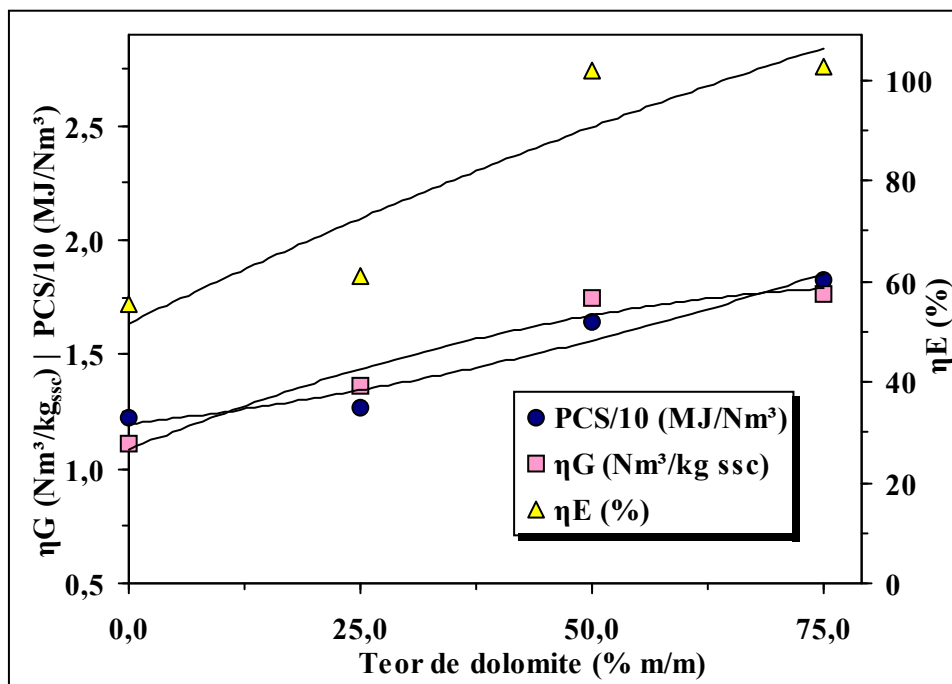


Figura 3.66 – Efeito do teor de dolomite no desempenho da gasificação de carvão a 845°C.

Para todas as situações de adição deste catalisador se observa que o aumento do teor de dolomite conduziu a um aumento do rendimento do gás ( $\eta_G$ ) e do seu PCS e consequentemente a conversão energética ( $\eta_E$ ) também aumentou. Estes resultados são concordantes com a hipótese de que a dolomite no leito promove a conversão de alcatrões e a sua transformação em hidrocarbonetos gasosos, consequentemente a redução do teor de alcatrões foi provavelmente responsável pelo aumento da formação de compostos gasosos e do rendimento do gás formado. A presença de dolomite também contribuiu para a redução de carbonizado, tal como será discutido nas Figuras 3.72 e 3.73, o que poderá ter contribuído para o aumento da produção de gás.

O facto da presença de dolomite provocar um aumento do rendimento do gás foi comprovado por vários autores, nomeadamente Pérez P. *et al.*, 1997, Gil J. *et al.*, 1999 e Orío A. *et al.*, 1997 que estudaram gasificação de biomassa em leito fluidizado.

Nas Figuras 3.67 e 3.68 pode também observar-se que foi para a co-gasificação de carvão com resíduos que se observaram os maiores acréscimos de rendimento do gás, provavelmente, porque foi para as situações em que foram usadas maiores quantidades de resíduos, especialmente resíduos de PE, que se formaram maiores quantidades de alcatrões, os quais foram posteriormente convertidos em hidrocarbonetos gasosos. De facto, o rendimento do gás ( $\eta_G$ ) correspondente à co-gasificação de carvão misturado com 40 % (m/m) de PE apresentou os valores mais elevados deste grandeza, o qual variou entre 1,4 e 2,8  $\text{Nm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{ssc}}^{-1}$ . Para este sistema a utilização de 25 % (m/m) de dolomite provocou um aumento do rendimento do gás de cerca de 43 %, enquanto que a utilização da mesma quantidade de dolomite durante a gasificação de carvão conduziu a um aumento no rendimento do gás de cerca de 22 %. A utilização de 75 % de dolomite durante a co-gasificação de carvão com 40 % (m/m) de PE foi responsável por um acréscimo de 106 % no rendimento do gás,

enquanto que a adição de igual teor de dolomite durante a gasificação de carvão provocou um aumento do rendimento do gás de cerca de 59 %.

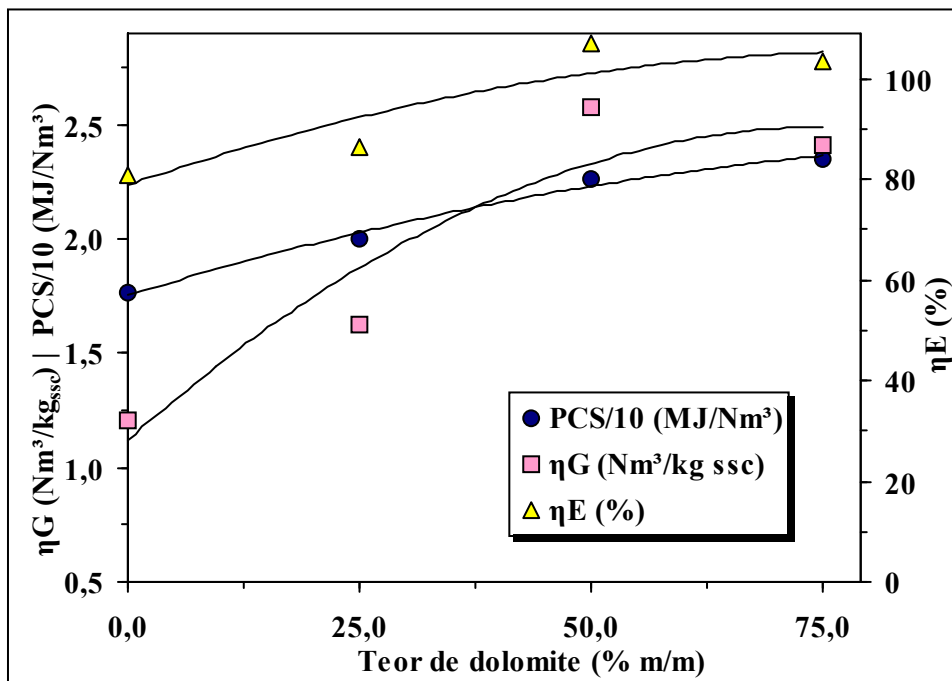


Figura 3.67 – Efeito do teor de dolomite no desempenho da co-gasificação de carvão com 20 % (m/m) de PE a 845°C.

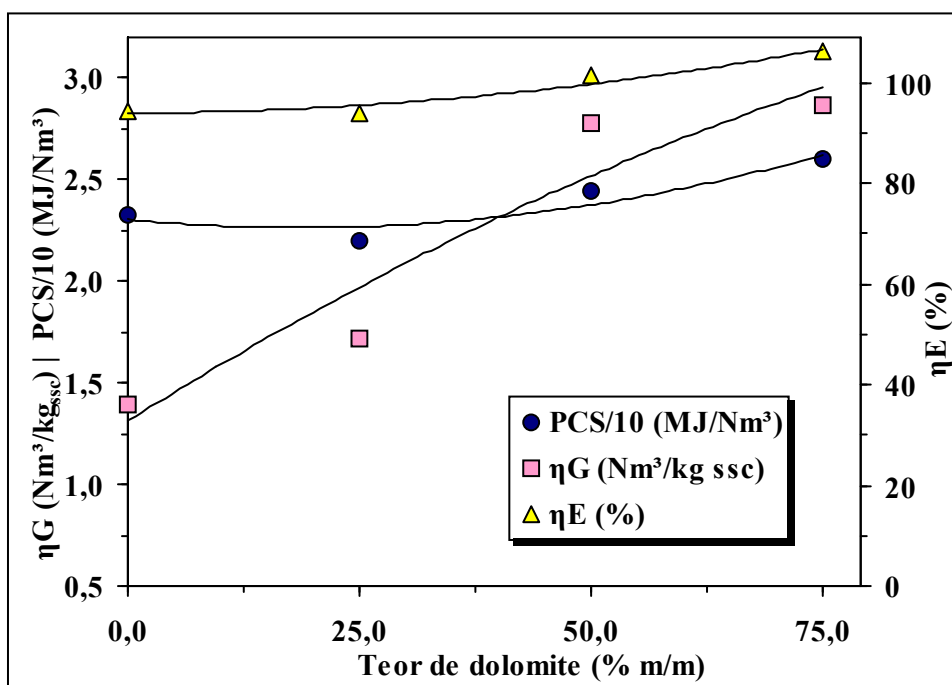


Figura 3.68 – Efeito do teor de dolomite no desempenho da co-gasificação de carvão com 40 % (m/m) de PE a 845°C.

Orío A. *et al.*, 1997 estudaram o efeito da presença de dolomite na gasificação de biomassa e verificaram que quando os gases de gasificação atravessavam um leito fixo à temperatura de 500–

600°C contendo dolomite calcinada, o rendimento do gás apresentava um aumento de cerca de 20 %. O aumento desta grandeza não pareceu ser afectado pelo tipo de dolomite usado. Estes autores utilizaram 4 tipos diferentes de dolomite, com diferentes proveniências, teores em óxido de ferro, porosidades e áreas superficiais. O tipo de dolomite utilizada também não afectou o PCS do gás, uma vez que as pequenas diferenças observadas estavam contidas dentro da repetibilidade. Contudo a presença de dolomite permitiu aumentar o PCS do gás de gasificação em cerca de 14 %, devido à conversão das moléculas de alcatrões em moléculas de H<sub>2</sub> e de CH<sub>4</sub>, o que faz aumentar o PCS do gás.

Pelo contrário, Olivares A. *et al.*, 1997 ao estudaram o efeito da presença de dolomite, a qual foi adicionada ao reactor de gasificação misturada com a biomassa alimentada, verificaram que esta provocava uma diminuição no PCS do gás, em virtude das concentrações de hidrocarbonetos gasosos também diminuírem quando era utilizada dolomite. Estes autores também verificaram que a presença de dolomite provocava um aumento no rendimento do gás, devido à decomposição dos alcatrões e à sua conversão em moléculas de compostos gasosos em condições normais de pressão e temperatura.

Nas Figuras 3.66 a 3.69 pode observar-se que o aumento dos valores de PCS do gás obtido em presença de dolomite é concordante com os resultados de Orío A. *et al.*, 1997 e de Gil J. *et al.*, 1999. O aumento do PCS do gás com a presença de dolomite e com o acréscimo do seu teor é concordante com o aumento observado nas concentrações de hidrocarbonetos, tal como é apresentado nas Figuras 3.58 a 3.61. A co-gasificação de carvão misturado com maiores quantidades relativas de PE conduziu aos valores mais elevados de PCS do gás e também aos maiores acréscimos de PCS com o aumento do teor de dolomite no leito.

Os resultados apresentados na Figura 3.69 referentes à co-gasificação de carvão misturado com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho mostram que o aumento do teor de dolomite também provocou um aumento do rendimento do gás ( $\eta_G$ ) e do seu PCS e conseqüentemente a conversão energética ( $\eta_E$ ) também aumentou. Contudo, o aumento do rendimento do gás em presença de dolomite foi inferior ao observado quando se utilizaram maiores teores de resíduos de PE, provavelmente, porque como se formou uma menor quantidade de alcatrões, devido à menor quantidade de PE, estes também foram convertidos em hidrocarbonetos gasosos em menor escala. Para este sistema o rendimento do gás variou entre 1,4 e 1,6 Nm<sup>3</sup>·kg<sub>ssc</sub><sup>-1</sup>, conforme se usou 25 % ou 75 % (m/m) de dolomite, enquanto que na co-gasificação de carvão misturado com 40 % (m/m) de PE o rendimento do gás variou entre 1,7 e 2,8 Nm<sup>3</sup>·kg<sub>ssc</sub><sup>-1</sup>. Situação idêntica se verificou em relação ao PCS do gás, quando o teor de dolomite variou entre 25 % e 75 % (m/m), o PCS do gás produzido por co-gasificação de carvão misturado com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho oscilou entre 18 e 20 MJ·Nm<sup>-3</sup>, enquanto que para a co-gasificação de carvão misturado com 40 % (m/m) de PE, o PCS do gás variou entre 23 e 26 MJ·Nm<sup>-3</sup>.

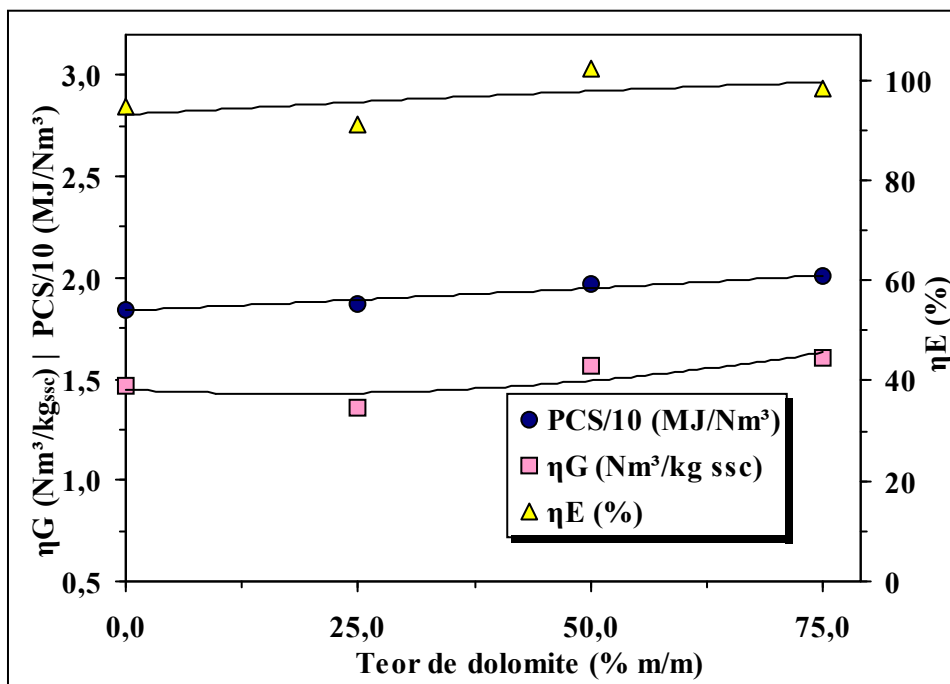


Figura 3.69 – Efeito do teor de dolomite no desempenho da co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho a 845°C.

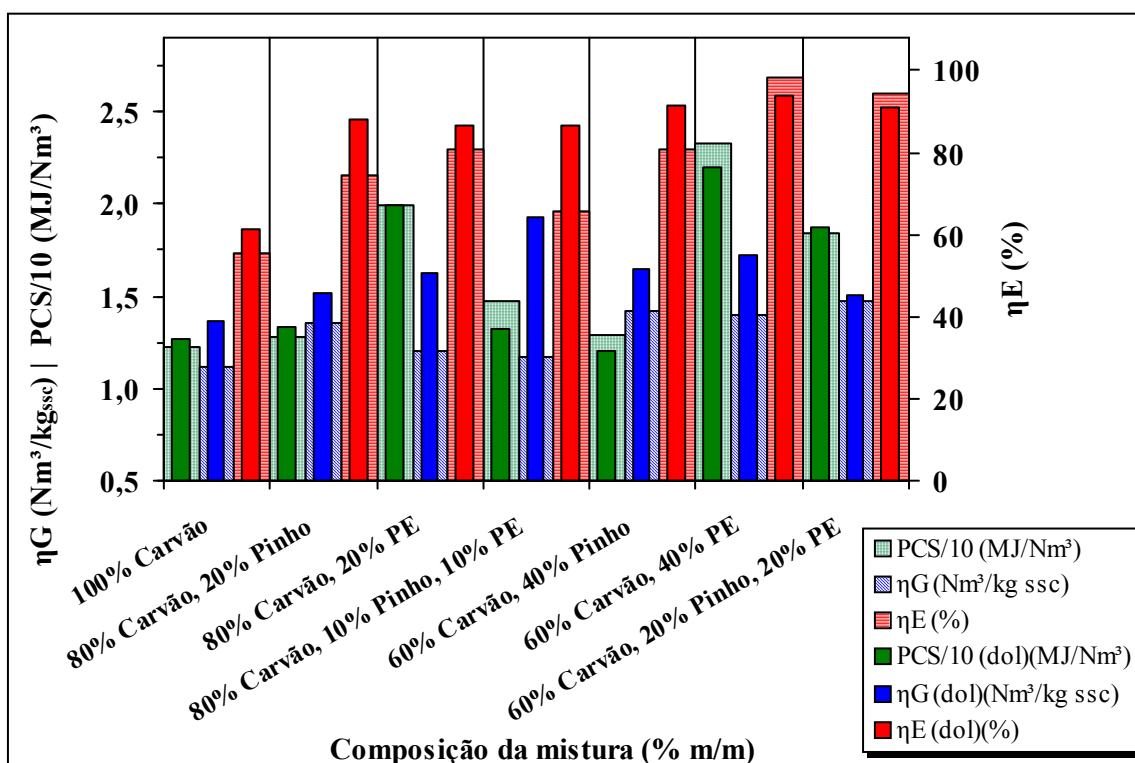


Figura 3.70 – Efeito do teor e do tipo de resíduos no desempenho da co-gasificação de carvão a 845°C, na presença de 25 % de dolomite no leito fluidizado.

A comparação dos valores de PCS dos gases obtidos na ausência de dolomite com os referentes à utilização de 25 % (m/m) deste mineral, Figura 3.70, revela que apenas se observaram pequenas variações de valores, as quais estão de um modo geral dentro da incerteza, houve mesmo

situações em que os valores que caracterizam o desempenho da gasificação pareceram diminuir um pouco em presença de dolomite, o que é concordante com as composições do gás obtidas nas duas situações. Por outro lado, pode observar-se na Figura 3.70 que o rendimento do gás ( $\eta_G$ ) correspondente à utilização de 25 % (m/m) de dolomite foi sempre superior ao obtido na ausência de dolomite, em virtude da presença do catalisador promover a conversão das moléculas de alcatrões em moléculas de hidrocarbonetos gasosos e provavelmente também por ter promovido em maior escala a decomposição do carbonizado, apresentada mais à frente na Figura 3.73.

Tal situação é concordante com as hipóteses formuladas anteriormente em que a dolomite parece ter sido eficiente para transformar os alcatrões em hidrocarbonetos gasosos, mas não teve uma acção catalítica suficientemente forte para promover a conversão desses hidrocarbonetos gasosos formados em compostos de menor massa molecular ( $H_2$ , CO e  $CO_2$ ).

O aumento do rendimento do gás ( $\eta_G$ ) motivado pela presença de dolomite variou normalmente entre 20 e 35 %. De um modo geral a conversão energética ( $\eta_E$ ) correspondente à utilização de 25 % (m/m) de dolomite foi também mais elevada do que a obtida na ausência deste catalisador, excepto para os sistemas em que a conversão energética na ausência de dolomite já era elevada e superior a 80 %.

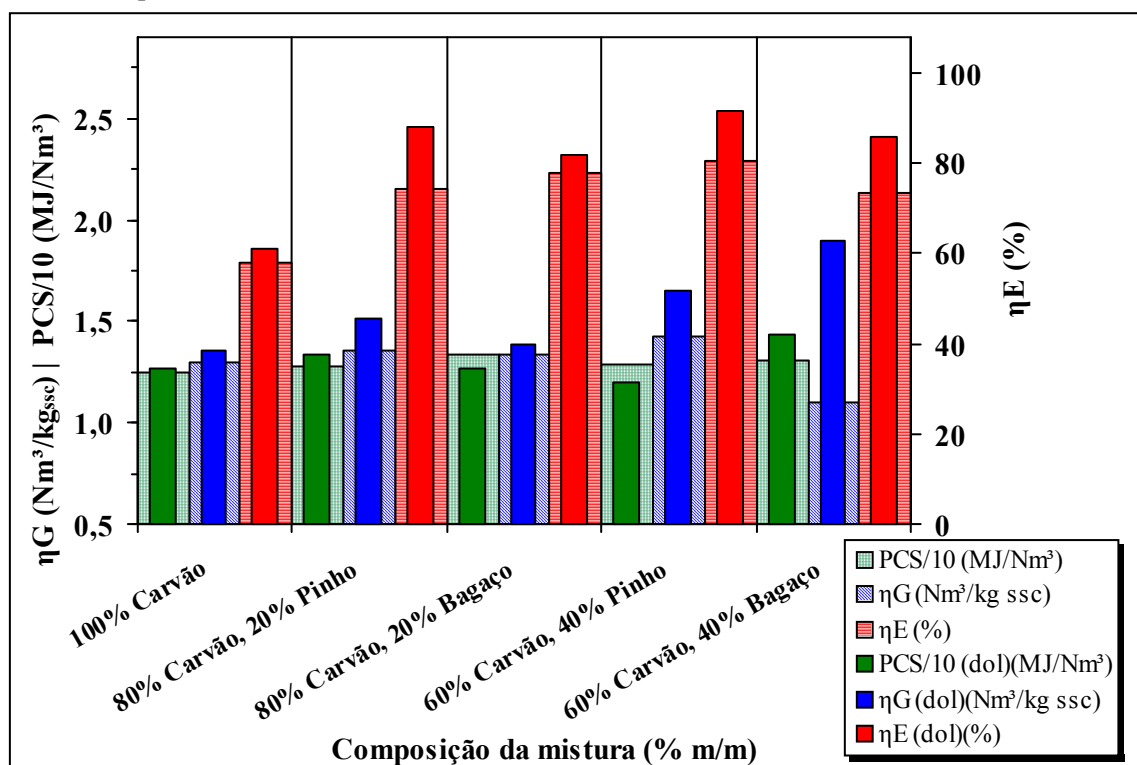


Figura 3.71 – Efeito do teor de biomassa no desempenho da co-gasificação de carvão de Puertollano a 845°C e em presença de 25 % de dolomite no leito fluidizado.

Na Figura 3.71 pode comparar-se o efeito de usar dois tipos diferentes de resíduos de biomassa no desempenho da co-gasificação com carvão, na ausência e na presença de 25 % de dolomite. A presença de dolomite conduziu a um maior rendimento do gás ( $\eta_G$ ), quer para os resíduos de pinho, quer para os resíduos de bagaço de azeitona, o que é concordante com as

hipóteses já formuladas de que a dolomite promove a conversão das moléculas de alcatrões em moléculas de hidrocarbonetos gasosos. De um modo geral os valores de PCS do gás obtidos na ausência de dolomite foram semelhantes aos referentes à utilização 25 % (m/m) deste catalisador, o que é concordante com as pequenas variações observadas nas composições dos gases. Embora os valores de PCS tenham apresentado pequenas variações relativamente à utilização e à ausência de dolomite, o aumento observado no rendimento do gás quando foi utilizada dolomite foi suficiente para provocar também um aumento na conversão energética ( $\eta_E$ ).

Na Figura 3.71 pode também observar-se que a utilização de 25 % (m/m) de dolomite pareceu ter um efeito mais pronunciado co-gasificação de carvão com bagaço de azeitona do que com resíduos de pinho sendo mais notável esse efeito no rendimento de gás ( $\eta_G$ ) obtido para a co-gasificação do 40 % de biomassa.

### *Efeito do teor de dolomite na produção de carbonizado*

Na Figura 3.72 pode observar-se que a presença de dolomite foi também benéfica na diminuição do rendimento de carbonizado na gasificação de carvão e na co-gasificação de carvão com resíduos de PE e/ou de pinho a 845°C, sendo que este efeito foi tanto mais notório, quanto maior foi a quantidade de dolomite adicionada ao leito.

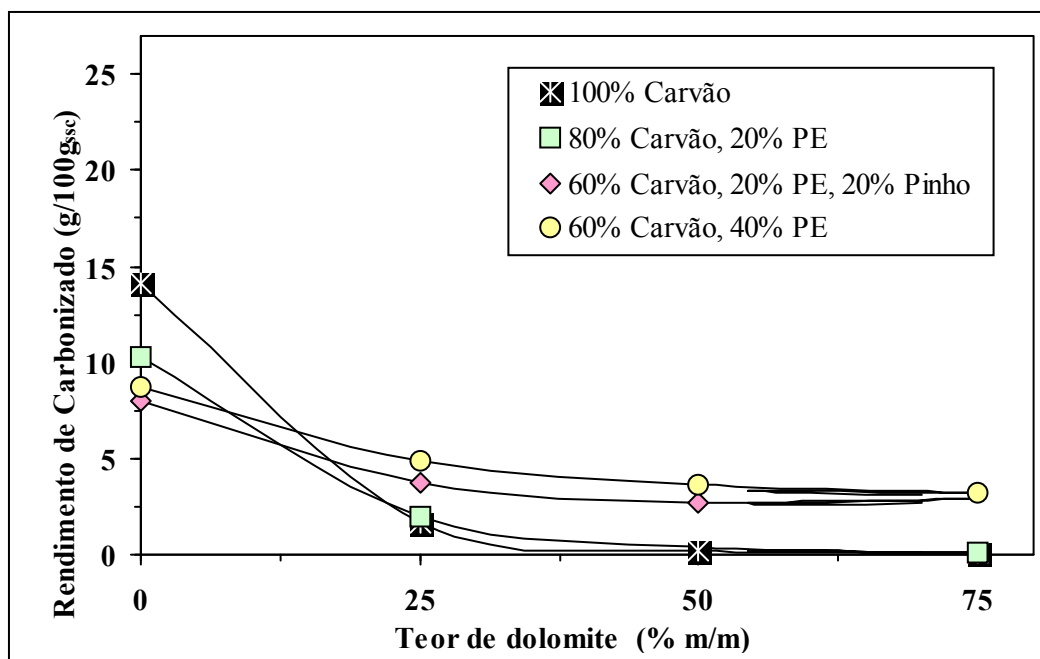


Figura 3.72 – Efeito do teor de dolomite no rendimento de carbonizado obtido na co-gasificação de carvão com resíduos de PE e/ou de pinho a 845°C.

Relativamente à ausência de dolomite, a utilização de 75 % (m/m) de dolomite permitiu obter reduções de carbonizado de cerca de 100 % durante a gasificação de carvão e durante a sua co-gasificação misturado com 20 % (m/m) de resíduos de PE. As reduções de carbonizado foram também elevadas e cerca de 60 % para os outros sistemas gasificados. A utilização de 25 % (m/m) de dolomite permitiu também reduzir os teores de carbonizado, embora tenham sido obtidas

menores reduções, as quais foram cerca de 80 % para a gasificação de carvão e para a sua co-gasificação com 20 % (m/m) de PE, nas restantes situações estas reduções foram cerca de 50 %.

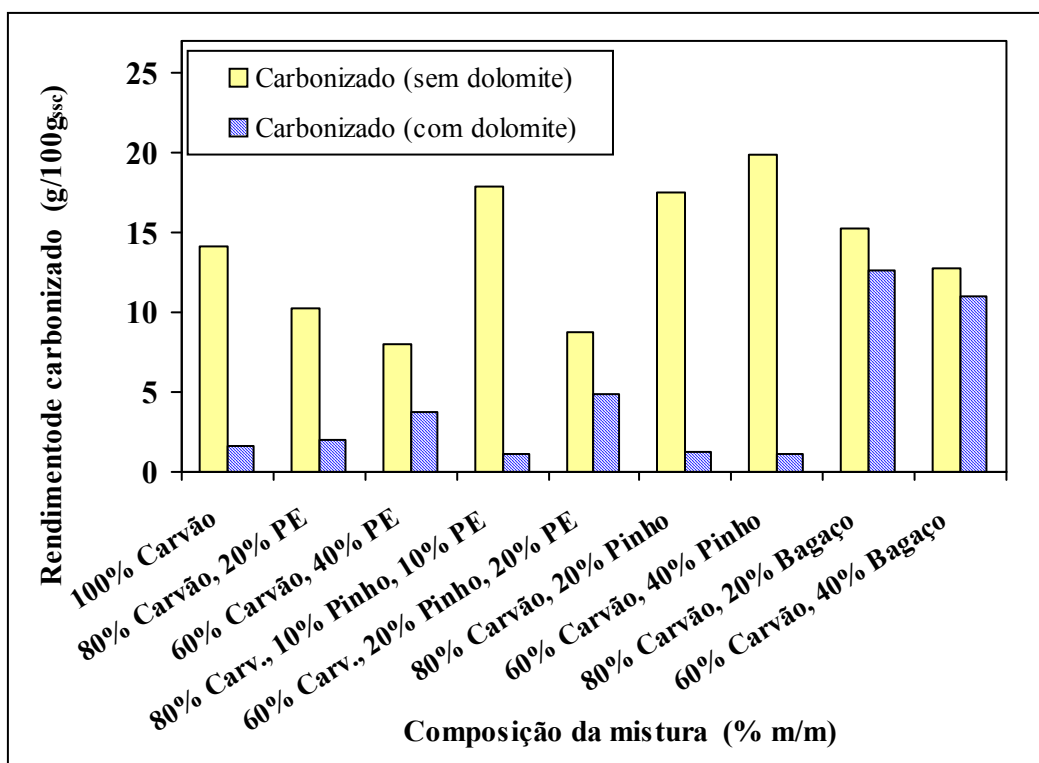


Figura 3.73 – Efeito do teor e do tipo de resíduos no rendimento de carbonizado obtido na co-gasificação de carvão a 845°C, usando 25 % de dolomite no leito fluidizado.

Na Figura 3.73 pode analisar-se o efeito de utilizar 25 % (m/m) de dolomite no leito de fluidização no rendimento de carbonizado formado quando sistemas com diferentes tipos e teores de resíduos foram co-gasificados com carvão. A presença de dolomite permitiu, de um modo geral, diminuir bastante o rendimento de carbonizado, exceptuando-se os sistemas em que foram utilizados resíduos de bagaço de azeitona, em que as reduções nos teores de carbonizado foram apenas de cerca de 20 %.

A análise conjunta dos resultados obtidos referentes ao efeito do teor de dolomite conduziram à selecção do teor de 25 % (m/m) para os estudos subsequentes, pois embora esta quantidade não tenham provocado variações muito apreciáveis na composição do gás, as reduções nos teores de alcatrões e de carbonizado foram mais significativas.

#### 3.4.1.2 Efeito conjunto da dolomite e da temperatura

Para analisar o efeito conjunto da temperatura e da presença de dolomite foi seleccionada a mistura contendo carvão de Puertollano misturado com 40 % (m/m) de resíduos de PE, por este conduzir a teores mais elevados de hidrocarbonetos e de alcatrões. Os resultados obtidos com este

sistema foram ainda comparados com os referentes ao sistema constituído por carvão de Puertollano misturado com 20 % (m/m) de PE e com 20 % (m/m) de pinho. O teor de dolomite utilizado no leito foi sempre de 25 % (m/m) pelos motivos apresentados anteriormente.

### *Efeito na composição do gás*

Na Figura 3.74 pode observar-se que na co-gasificação de 40% de PE e na ausência de dolomite o aumento da temperatura conduziu a uma redução nas concentrações de  $\text{CH}_4$  e de  $\text{C}_n\text{H}_m$  de cerca de 13 % e 55 %, respectivamente, a qual foi acompanhada por um aumento no teor de  $\text{H}_2$ , provavelmente devido à conversão de hidrocarbonetos por reacções de “cracking” e de “reforming”. A concentração de  $\text{CO}_2$  apresentou um decréscimo de cerca de 27 %, enquanto que na concentração de  $\text{CO}$  não foram observadas variações apreciáveis. Estes resultados são concordantes com os apresentados em 3.3.1.1, embora anteriormente, tenham sido utilizados menores teores de resíduos de PE.

Na Figura 3.74 pode também observar-se, que de um modo geral, o efeito da temperatura de gasificação em presença de dolomite conduziu ao mesmo tipo de tendências nas variações das composições do gás, isto é a concentração de  $\text{H}_2$  aumentou e as concentrações de  $\text{CO}_2$  e de hidrocarbonetos diminuíram com o acréscimo da temperatura de ensaio. A maior diminuição na concentração de  $\text{CO}_2$  com o aumento da temperatura em presença de dolomite pode ser devida ao consumo de  $\text{CO}_2$  de pelas equações (1.12) e (1.13) que promovem o “reforming” de  $\text{CH}_4$ , de hidrocarbonetos leves e de alcatrões.

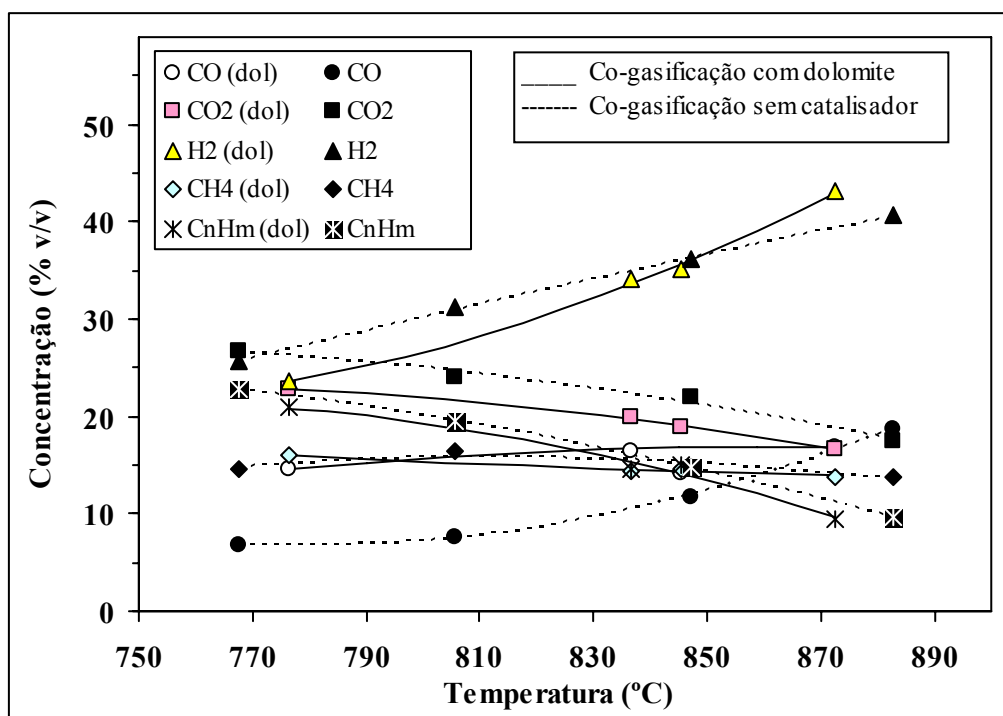


Figura 3.74– Efeito da temperatura do leito na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão com 40 % de PE, na ausência de dolomite e na presença de 25 % (m/m) de dolomite.

Na Figura 3.74 pode também observar-se, que de um modo geral, o efeito da temperatura de gasificação em presença de dolomite conduziu ao mesmo tipo de tendências nas variações das composições do gás, isto é a concentração de  $H_2$  aumentou e as concentrações de  $CO_2$  e de hidrocarbonetos diminuíram com o acréscimo da temperatura de ensaio. A maior diminuição na concentração de  $CO_2$  com o aumento da temperatura em presença de dolomite pode ser devida ao consumo de  $CO_2$  de pelas equações (1.12) e (1.13) que promovem o “reforming” de  $CH_4$ , de hidrocarbonetos leves e de alcatrões.

Contudo, verificou-se que o aumento do teor de  $H_2$  foi menor em presença de dolomite e que para temperaturas mais elevadas foram atingidas concentrações menores deste gás, o que poderá ter sido devido a que parte do  $H_2$  inicialmente formado poderá ter sido utilizado na reacção com os radicais formados por “cracking” de alcatrões e na sua conversão em hidrocarbonetos de menor massa molecular. Este efeito foi mais acentuado para temperaturas mais elevadas, provavelmente, porque foi para estas condições que a conversão de alcatrões foi mais importante.

A evolução das concentrações de  $CH_4$  e  $C_nH_m$  em presença e na ausência de dolomite foi muito semelhante, o que leva a supor que mesmo que a dolomite tenha catalisado a conversão de hidrocarbonetos gasosos o seu desaparecimento parece ter sido compensado pela formação de novas moléculas provenientes da decomposição de alcatrões. Deste modo poder-se-á explicar o facto de em presença de dolomite se terem obtido concentrações mais elevadas de hidrocarbonetos para toda a gama de temperaturas estudadas. Esta hipótese permite também explicar o grande aumento observado na concentração de  $CO$ , a qual aumentou cerca de 175 % em presença de dolomite, enquanto que na sua ausência tinha permanecido aproximadamente constante para toda a gama de temperaturas. A dolomite pode também ter catalisado a conversão de hidrocarbonetos gasosos em  $CO$  e  $H_2$ , pelas reacções de “reforming”, o que faria aumentar bastante as concentrações de ambos, contudo, como o  $H_2$  pode ter sido consumido na conversão de alcatrões em moléculas de menor massa molecular, o aumento da sua concentração foi bastante menor do que o observado para o  $CO$ .

Na Figura 3.75 pode verificar-se que durante a co-gasificação de carvão misturado com 20 % (m/m) de resíduos de PE e com 20 % (m/m) de pinho se observou que o aumento da temperatura, quer na presença de dolomite, quer na sua ausência provocou um aumento no teor de  $H_2$  e uma redução nas concentrações de hidrocarbonetos, provavelmente porque as reacções de “cracking” e “reforming” dos hidrocarbonetos foram favorecidas. Na ausência de dolomite a concentração de  $CH_4$  diminuiu cerca de 30 % e a concentração de  $C_nH_m$  foi reduzida em cerca de 67 %, enquanto que a concentração de  $H_2$  aumentou cerca de 70 %.

Os resultados da Figura 3.75 referentes à presença de dolomite na co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho são de um modo geral concordantes com os apresentados na Figura 3.74 relativos à utilização de dolomite na co-gasificação de carvão com 40 % de PE. Durante a co-gasificação de carvão misturado com PE e com pinho também se observou um menor aumento na concentração de  $H_2$ , tendo sido obtidas concentrações semelhantes às referentes à ausência de dolomite. As concentrações de hidrocarbonetos gasosos obtidas em presença de

dolomite também foram superiores às referentes à ausência deste catalisador, provavelmente porque este foi mais efectivo na conversão de alcatrões em hidrocarbonetos gasosos, do que na conversão destes em moléculas mais pequenas, tendo sido consumido parte do  $H_2$  inicialmente libertado nas reacções de conversão de alcatrões. Neste caso não foi observado um aumento apreciável na concentração de CO, tal pode ter acontecido porque para os valores mais baixos de temperatura os teores de CO já eram mais elevados do que os apresentados na Figura 3.74, devido à presença de pinho, o qual, como já foi mencionado anteriormente, favoreceu bastante a libertação de CO. Neste caso as concentrações de  $CO_2$ , mantiveram-se aproximadamente constantes, quer na ausência quer na presença de dolomite, enquanto que na co-gasificação de carvão com 40 % (m/m) de PE a concentração de  $CO_2$  diminui, tendo atingido o valor de 17 % (v/v), provavelmente porque o consumo de  $CO_2$  nas reacções de “reforming” não chegou a ser compensado, como parece ter acontecido quando foram usados resíduos de biomassa.

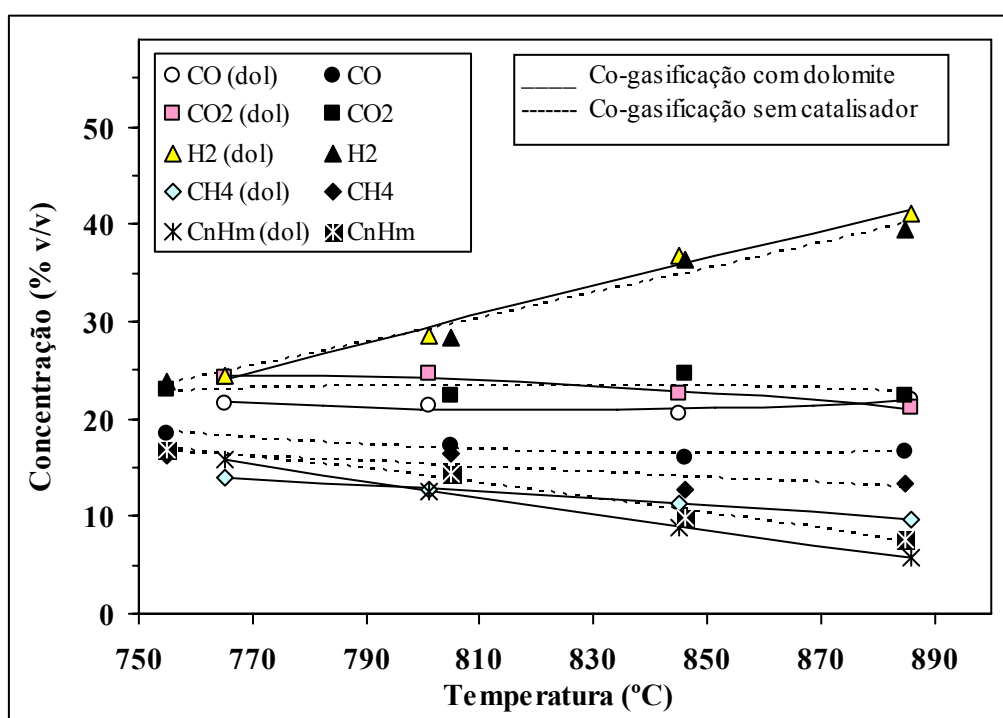


Figura 3.75 – Efeito da temperatura do leito na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho, na ausência de dolomite e na presença de 25 % (m/m) de dolomite.

Gil J. *et al.*, 1999 também estudaram o efeito da temperatura de gasificação quando utilizaram dolomite no reactor de gasificação, numa concentração que variou entre 20 e 30 % (m/m) e verificaram que o aumento da temperatura provocava um aumento nas concentrações de  $H_2$  e de  $CO_2$  e uma redução nos teores de hidrocarbonetos. Os elevados teores de  $CH_4$  eram provavelmente devidos à decomposição dos alcatrões e à sua conversão em hidrocarbonetos gasosos, a qual era favorecida pelo aumento da temperatura.

***Efeito na concentração de alcatrões***

Os resultados obtidos na co-gasificação de carvão com 40 % de PE e com 20 % de PE e 20 % de pinho a 845°C, apresentados na Figura 3.76 demonstram que a utilização de 25 % (m/m) de dolomite promoveu a redução do teor de alcatrões existentes no gás e que o efeito conjunto da temperatura e da utilização de dolomite foi ainda mais eficaz. Para o sistema composto por carvão misturado com 40 % (m/m) de resíduos de PE o aumento da temperatura na ausência e na presença de dolomite reduziu o teor de alcatrões em cerca de 52 % e 60 % respectivamente. A utilização de dolomite conduziu a uma redução no teor de alcatrões de cerca de 24 % e de 36 %, respectivamente para a temperatura de gasificação mais baixa e mais alta.

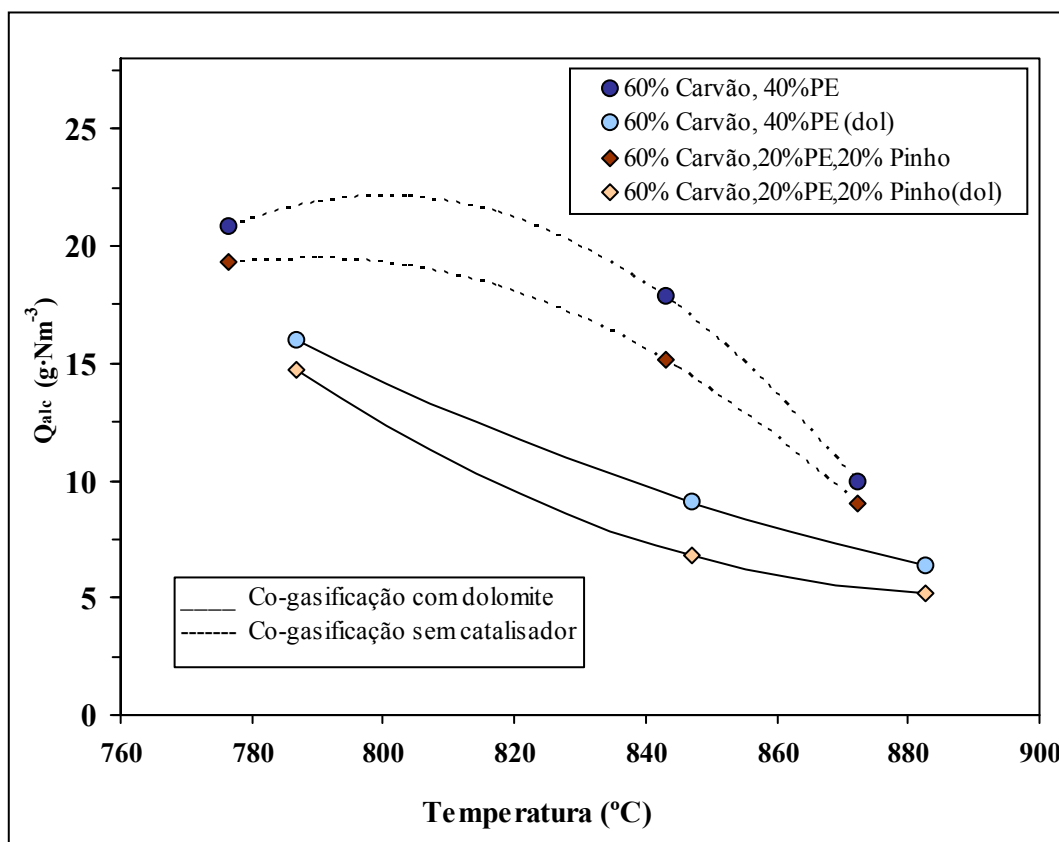


Figura 3.76 – Efeito da temperatura do leito no teor de alcatrões obtidos na co-gasificação de carvão com 40 % de PE a 845°C e com 20 % de PE e 20 % de pinho na ausência de dolomite e na presença de 25 % (m/m) de dolomite

Para o sistema constituído por carvão misturado com 20 % (m/m) de pinho e com 20 % (m/m) de resíduos de PE os efeitos da temperatura e da dolomite conduziram a reduções no teor de alcatrões semelhantes às obtidas para o sistema contendo carvão misturado com 40 % (m/m) de resíduos de PE, embora os valores de concentração de alcatrões no primeiro caso tenham sido inferiores aos referentes à presença de maior quantidade de PE. A máxima redução de alcatrões conseguida pelos efeitos combinados da temperatura e da presença de dolomite foi cerca de 69 %, para o sistema constituído por misturas de resíduos de pinho e de PE, e foi cerca de 73 % para o sistema em que foram utilizados apenas resíduos de PE.

Os resultados obtidos são concordantes com os obtidos por Gil J. *et al.*, 1999 que estudaram o efeito da temperatura de gasificação quando utilizaram dolomite no reactor de gasificação, numa concentração que variou entre 20 e 30 % (m/m) e verificaram que o aumento da temperatura provocava uma redução no teor de alcatrões. Também Olivares *et al.*, 1997 verificaram que o aumento da temperatura era benéfico para a redução do teor de alcatrões.

Os estudos realizados por Narvaéz I. *et al.*, 1996 com dolomite calcinada alimentada ao reactor misturada com a biomassa, mostraram que para temperaturas de gasificação inferiores a 850°C, a libertação de alcatrões durante a gasificação de biomassa era elevada e como tal a sua redução exigia um valor de RE entre 0,3 e 0,4. Por outro lado, para temperaturas de gasificação de cerca de 900°C, o teor de alcatrões já era menor e como tal já era possível utilizar valores de RE de cerca de 0,25.

Contudo, as reduções nos teores de alcatrões obtidas no presente trabalho, mesmo com os efeitos combinados da temperatura e da presença de dolomite, foram inferiores às reportadas por Corella *et al.*, 1991 e por Caballero *et al.*, 1997, que mencionaram reduções superiores a 80 %, provavelmente porque a dolomite utilizada por estes autores foi mais efectiva na remoção de alcatrões, quer por essa dolomite apresentar uma composição elementar mais adequada, com teores elevados de óxidos de ferro, quer pela utilização de condições experimentais mais favoráveis. De facto, em alguns ensaios estes autores usaram um segundo reactor para tratar os gases de gasificação, o que provou ser mais eficaz na redução de alcatrões e na prevenção da desactivação e da erosão da dolomite.

### ***Efeito no desempenho da gasificação***

Na Figura 3.77 pode observar-se que a presença de 25 % (m/m) dolomite no leito durante a co-gasificação de carvão com 40 % de PE e com 20 % de PE e 20 % de pinho a 845°C contribuiu para um maior rendimento de gás, o qual foi ainda mais notório quando se utilizaram temperaturas de gasificação mais elevadas, o que é concordante com as hipóteses formuladas anteriormente de que a dolomite promovia a conversão das moléculas de alcatrões em moléculas de hidrocarbonetos gasosos. O efeito conjunto da temperatura e da presença de dolomite permitiu aumentar o rendimento do gás em cerca de 110 %, enquanto que o aumento da temperatura na ausência de dolomite apenas provocava um aumento de 29 % nesta grandeza.

Pelo contrário a evolução do PCS do gás com a temperatura, na presença de dolomite foi semelhante à evolução obtida na ausência deste catalisador, o que é concordante com as ligeiras variações das concentrações de hidrocarbonetos obtidos nas duas situações. Neste caso foi mais importante o efeito da temperatura do que o da presença de dolomite. Embora para a temperatura mais elevada, as conversões energéticas obtidas na presença e na ausência de dolomite tenham sido semelhantes, para temperaturas mais baixas, observou-se que a presença de dolomite conduziu a valores mais elevados de conversão energética, o que mostrou que também em termos desta grandeza a utilização de dolomite foi vantajosa.

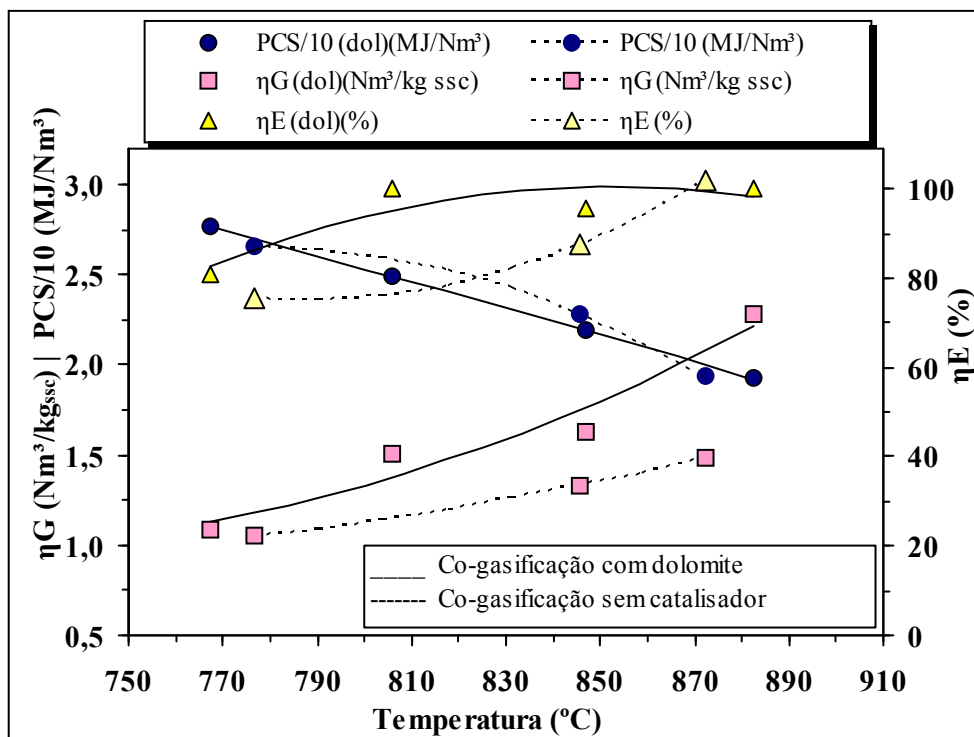


Figura 3.77 – Efeito da temperatura do leito no desempenho da co-gasificação de carvão com 40 % de PE, na ausência de dolomite e na presença de 25 % (m/m) de dolomite.

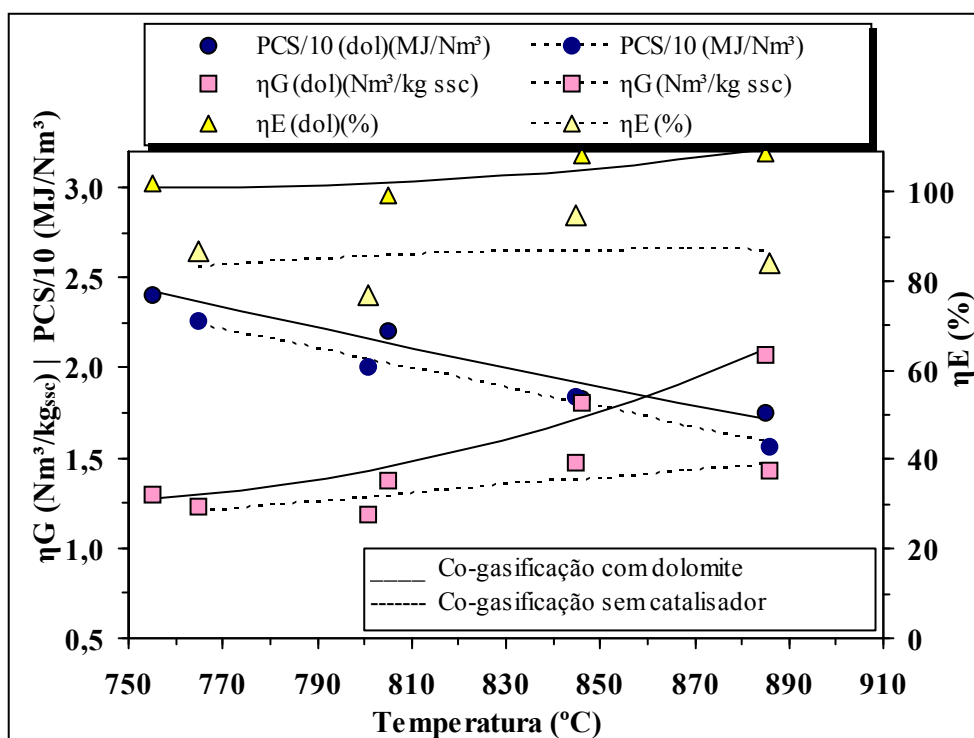


Figura 3.78 – Efeito da temperatura do leito no desempenho da co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % de pinho, na ausência de dolomite e na presença de 25 % (m/m) de dolomite.

Na Figura 3.78 pode observar-se que a presença de dolomite na co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho provocou a formação de maior quantidade de gás, cujo rendimento aumentou cerca de 60 % com o aumento da temperatura, enquanto que na ausência de dolomite o aumento desta grandeza com a temperatura foi de cerca de 17 %. A diferença entre os valores de rendimento do gás obtidos na presença e na ausência de dolomite aumentou com o acréscimo da temperatura, sendo o rendimento do gás obtido em presença de dolomite a 890°C cerca de 45 % superior ao correspondente à ausência de dolomite para um valor idêntico de temperatura.

Tal como aconteceu para o sistema apresentado na Figura 3.77, também para a co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho se observou que os valores de PCS do gás apresentaram evoluções semelhantes na presença e na ausência de dolomite, embora em presença de dolomite os valores de PCS tivessem sido cerca de 10 % mais elevados, devido ao maior teor em hidrocarbonetos, tal como foi apresentado na Figura 3.69. O efeito da temperatura na evolução dos valores de PCS parece ter sido mais importante do que o da utilização de dolomite, já que para ambas as situações foram obtidos decréscimos de cerca de 30 % nos valores de PCS com o aumento da temperatura.

Em presença de dolomite a conversão energética foi próxima de 100 %, enquanto que na ausência deste catalisador os valores oscilaram à volta de 85 %, uma vez que em presença de dolomite e na sua ausência os valores de PCS foram semelhantes, foi sobretudo devido à contribuição do rendimento do gás que foram obtido as maiores conversões energéticas quando se utilizou dolomite.

Os resultados apresentados nas Figuras 3.77 e 3.78 são concordantes com os obtidos por Gil J. *et al.*, 1999 que ao estudarem o efeito da temperatura de gasificação, em presença de 20 e 30 % (m/m) de dolomite no leito do gasificador, verificaram que o acréscimo da temperatura aumentava o rendimento do gás e diminuía o PCI do gás, devido ao ligeiro decréscimo nas concentrações de hidrocarbonetos com o aumento da temperatura. Contudo, os valores de PCI eram elevados e superiores aos obtidos por outros autores, provavelmente, devido à grande libertação de hidrocarbonetos motivada pela decomposição das moléculas de alcatrões.

### ***Efeito na formação de carbonizado***

A presença de dolomite, mesmo com uma concentração de 25 % (m/m), foi benéfica pois permitiu reduzir a quantidade de carbonizado formado, quer para o sistema constituído por carvão misturado com 40 % de PE, quer para o formado por misturas de carvão com 20 % de PE e com 20 % de pinho. Para o primeiro sistema obtiveram-se reduções na produção de carbonizado de cerca de 87 % e para o outro sistema essa redução foi de cerca de 60 %.

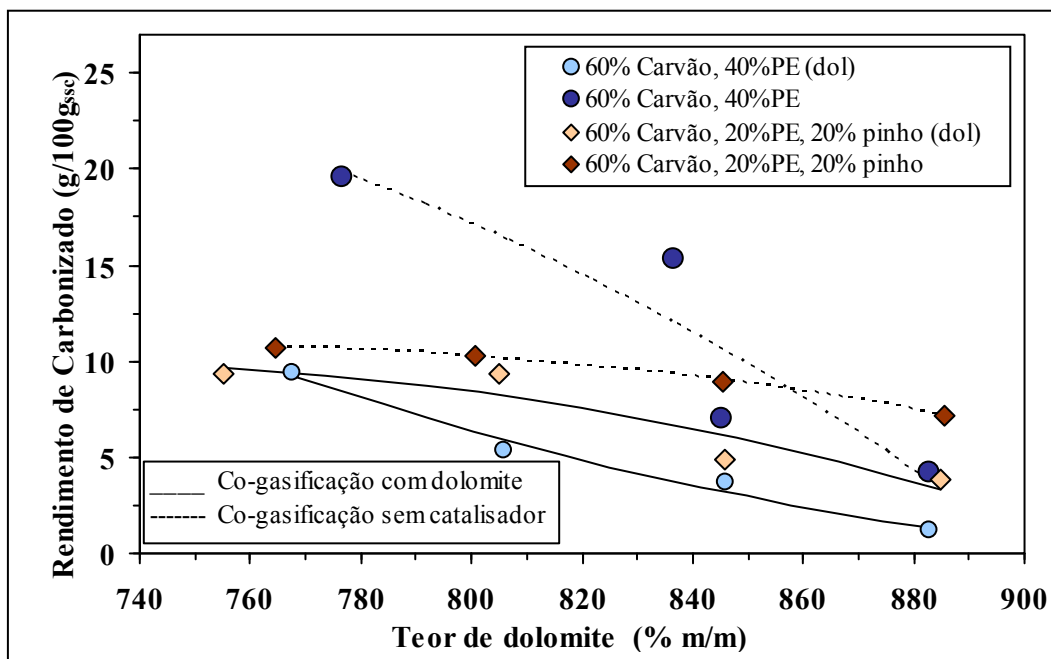


Figura 3.79 – Efeito temperatura do leito no rendimento de carbonizado obtido na co-gasificação de carvão com 40 % (m/m) de PE e com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho, na ausência de dolomite e na presença de 25 % (m/m) de dolomite.

Na Figura 3.79 pode observar-se que para além do efeito da presença de dolomite, a temperatura de gasificação é também uma variável experimental que afecta a formação de carbonizado, pois mesmo na ausência deste catalisador, o aumento da temperatura permitiu reduções de cerca de 63 % e de 32 % nas produções de carbonizado obtidas respectivamente, na co-gasificação de carvão misturado com 40 % (m/m) de PE e na co-gasificação de carvão misturado com 20 % de PE e com 20 % (m/m) de pinho.

Gil J. *et al.*, 1999 ao estudarem o efeito da temperatura de gasificação, em presença de 20 e 30 % (m/m) de dolomite no leito do gasificador, também observaram uma redução na quantidade de carbonizado obtida quando a temperatura de gasificação aumentava.

### 3.4.2 Comparação entre vários tipos de catalisadores

Foi efectuada uma avaliação do efeito de outros catalisadores, para além da dolomite, através da co-gasificação de misturas contendo carvão de Puertollano com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho a 845°C. Foram estudados três catalisadores tal como foi referido no Capítulo 2, dois comerciais, gentilmente cedidos pela ICI: ICI 41-6 (contendo Co-Mo) e ICI 61-1 (contendo Ni-Mo) e um catalisador de Ni-Al sintetizado no laboratório. Os teores de catalisador utilizados no leito foram geralmente de 25 % (m/m), tendo sido efectuados alguns ensaios com 50 % (m/m) de dolomite e do catalisador de Ni-Al sintetizado, por ser o que apresentou maior actividade na gasificação.

O efeito da acção dos catalisadores foi determinado avaliando a composição do gás, os valores que caracterizam o desempenho da gasificação e a redução dos teores de alcatrões e de carbonizado.

### 3.4.2.1 Efeito do tipo de catalisador

#### *Efeito na composição do gás*

Na Figura 3.80 pode comparar-se o efeito da presença de catalisadores e do tipo de catalisador utilizado na composição do gás de gasificação. Em presença de catalisadores contendo níquel observa-se uma certa redução do teor de CO<sub>2</sub>, esta foi mais elevada em presença do catalisador de Ni-Al sintetizado, provavelmente porque a presença deste catalisador pode ter favorecido as reacções de “reforming” com vapor e com CO<sub>2</sub> de alcatrões e de hidrocarbonetos, nas quais o CO<sub>2</sub> é consumido. Embora este composto seja também libertado pela reacção de “water-gas shift”, equação (1.7), o que poderia repor parte do CO<sub>2</sub> é consumido.

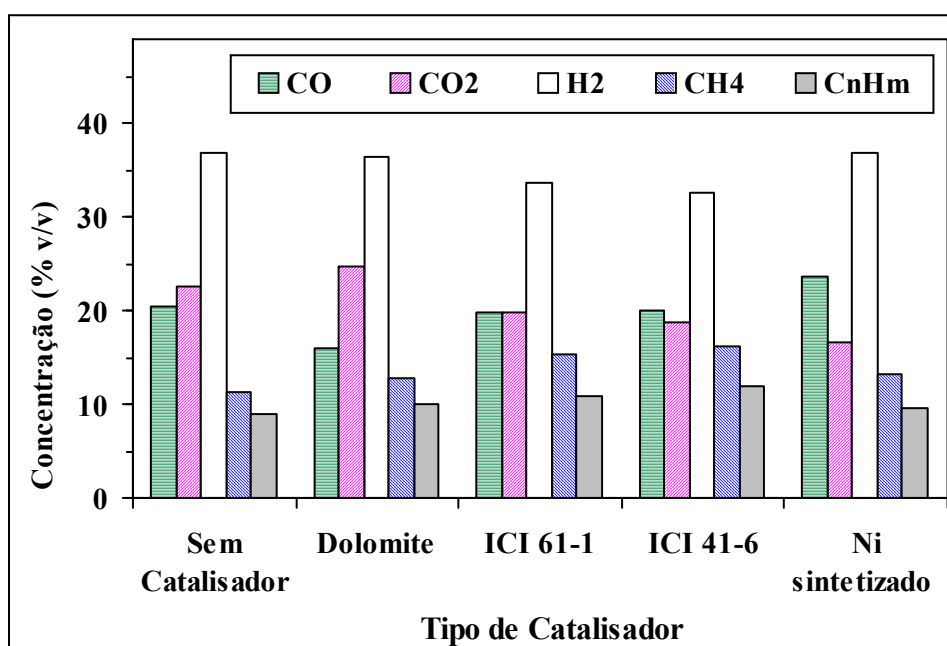


Figura 3.80 – Efeito do tipo de catalisador na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho a 845°C, na ausência de catalisador e na presença de 25 % (m/m).

O teor de CO do gás deveria aumentar em presença de catalisadores, que promovessem as reacções de “reforming” com vapor e com CO<sub>2</sub> dos alcatrões e dos hidrocarbonetos, porque libertariam este composto. Contudo, este aumento não se observou em algumas situações, porque o CO podia também ter sido consumido pela reacção de “water-gas shift”, equação (1.7) que também libertaria H<sub>2</sub>. A concentração de CO é função da acção do catalisador sobre os vários tipos de

reações e da importância relativa de cada um deles. Na Figura 3.80 pode observar-se que a utilização de dolomite conduziu a uma diminuição no teor de CO, enquanto que os catalisadores ICI 41-6 e ICI 61-1 não provocaram qualquer alteração apreciável na concentração deste composto. Foi apenas em presença do catalisador de Ni-Al sintetizado que se observou um aumento de cerca de 15 % na concentração do CO.

Devido às reações de “reforming” com vapor e com CO<sub>2</sub> dos alcatrões e dos hidrocarbonetos, todas elas libertando H<sub>2</sub>, seria de esperar que a concentração de H<sub>2</sub> aumentasse quando se utilizaram catalisadores. Nos resultados apresentados na Figura 3.80 tal não se observou, provavelmente, porque parte do H<sub>2</sub> libertado pode ter sido consumido por reação com os radicais formados pelas reações de “cracking” e que são deficitários em átomos de hidrogénio. Em presença de dolomite e do catalisador de Ni-Al sintetizado a concentração de H<sub>2</sub> não apresentou variações apreciáveis, enquanto que quando foram utilizados os catalisadores ICI 41-6 e ICI 61-1 observou-se mesmo um decréscimo nas concentrações de H<sub>2</sub>.

Na Figura 3.80 pode observar-se que as concentrações de CH<sub>4</sub> e de outros hidrocarbonetos aumentaram em presença de todos os catalisadores estudados e que estes acréscimos foram mais elevados quando se utilizaram os catalisadores ICI 41-6 e ICI 61-1. Também o CH<sub>4</sub> é reagente de algumas reações e produto de outras e portanto a sua concentração depende da importância relativa de cada um destes dois tipos de reações e da acção catalítica de cada catalisador sobre cada tipo de reações. De facto, o CH<sub>4</sub> é libertado pelas reações de “reforming” com vapor e com CO<sub>2</sub> dos alcatrões, equação (1.11) e (1.14) e também pode ter sido consumido pelas reações de “reforming” com vapor e com CO<sub>2</sub> do próprio CH<sub>4</sub>, equação (1.8) e (1.12) e portanto a concentração de CH<sub>4</sub> pode aumentar ou diminuir em presença de catalisador, conforme a actuação deste sobre as reações que poderiam ter ocorrido.

O estudo da acção dos catalisadores não pode ser limitado ao seu efeito na composição do gás, mas deve ainda alargar-se ao efeito sobre os teores de alcatrões e de carbonizado, o que será feito mais adiante, face aos resultados apresentados nas Figuras 3.82 e 3.84, respectivamente. Estes resultados confirmaram que o catalisador de Ni-Al sintetizado foi o que revelou maior actividade catalítica.

Na Figura 3.81 pode analisar-se o efeito do teor de catalisador na gasificação de um sistema constituído por carvão misturado com 20 % de resíduos de PE e com 20 % (m/m) de pinho. Foram utilizados dois teores de catalisador, 25 e 50 % (m/m) e foi seleccionado, pelos motivos já referidos, o catalisador de Ni-Al sintetizado. A actividade catalítica deste catalisador foi comparada com a da dolomite.

A presença de 25 % (m/m) de Ni-Al sintetizado provocou um aumento na concentração de CO e uma redução no teor de CO<sub>2</sub>, a libertação de H<sub>2</sub> não sofreu alterações apreciáveis, mas as concentrações de CH<sub>4</sub> e de outros hidrocarbonetos sofreram um aumento de cerca de 17 e 7 % respectivamente. O aumento do teor deste catalisador para 50 % (m/m) fez aumentar ainda mais as concentrações de hidrocarbonetos, provavelmente porque maior quantidade de alcatrões foi

convertida em hidrocarbonetos pesados, os quais não foram posteriormente convertidos em moléculas mais pequenas.

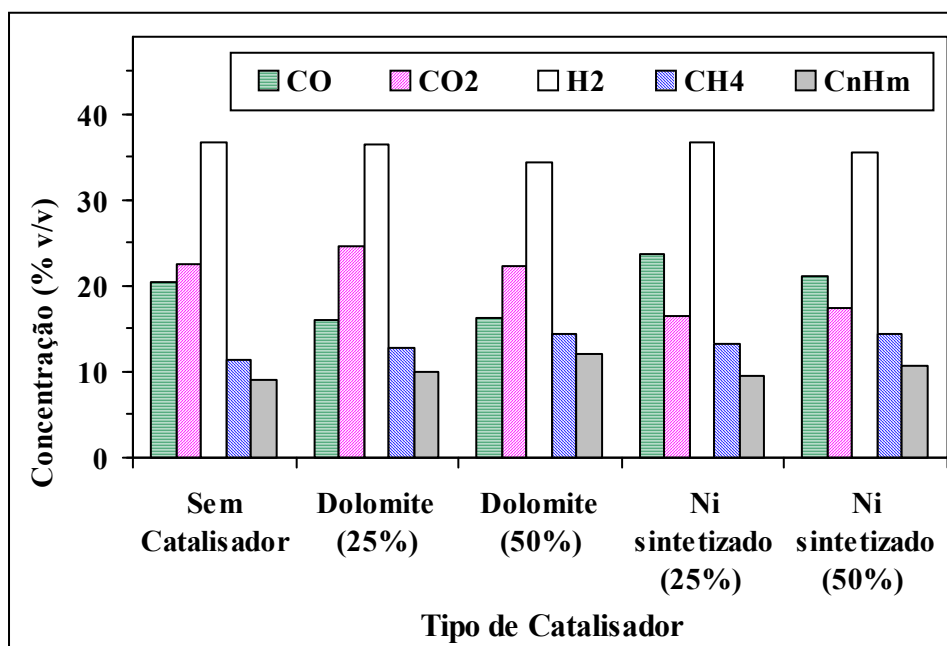


Figura 3.81 – Efeito do tipo de catalisador e da sua quantidade na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho, a 845°C, na ausência de catalisador e na presença de 25 % ou 50 % (m/m) de catalisador.

A utilização de 25 % (m/m) de dolomite não provocou alterações apreciáveis na composição do gás relativamente à ausência de catalisador, tal como já foi discutido anteriormente. O aumento da quantidade de dolomite adicionada ao leito para 50% (m/m) reduziu ainda mais as diferenças encontradas na composição do gás relativamente às concentrações de CO e de CO<sub>2</sub> e provocou uma redução na concentração de H<sub>2</sub> e um aumento na concentração de CH<sub>4</sub> e de outros hidrocarbonetos mais pesados, as quais aumentaram 27 e 34 % relativamente à ausência de dolomite, provavelmente porque a utilização de uma maior quantidade de dolomite permitiu aumentar a sua acção catalítica sobre os alcatrões e convertê-los em maior escala em hidrocarbonetos gasosos.

Os resultados obtidos parecem indicar que em termos da composição do gás, não seria vantajosa a utilização de teores de dolomite ou Ni-Al sintetizado superiores a 25 % (m/m), quando misturado com o material do leito.

Estes resultados são de um modo geral concordantes com os obtidos por outros autores, embora os sistemas estudados tenham sido diferentes. Delgado J. *et al.*, 1996 também verificaram que um catalisador de Ni utilizado era mais efectivo do que a dolomite. Estes autores estudaram o tratamento catalítico do gás produzido por gasificação de biomassa em leito fluidizado, tendo utilizado vários catalisadores: dolomite, calcite, magnesite e um catalisador comercial de Ni (R-67 de Topsøe) Delgado J. *et al.*, 1996 verificaram que o teor em alcatrões e em CH<sub>4</sub> dependia muito do catalisador usado, apenas em presença de catalisadores de Ni era possível reduzir as concentrações

de CH<sub>4</sub>. O catalisador de Ni foi o que conduziu aos valores mais baixos para os teores de alcatrões e de CH<sub>4</sub> e à maior razão de H<sub>2</sub>/CO.

Também Narvaéz I. *et al.*, 1997 ao estudarem a acção de um catalisador de Ni comercial da BASF, não detectaram qualquer variação apreciável na concentração de hidrocarbonetos, o que poderia significar que este catalisador era mais efectivo na decomposição dos alcatrões do que nas reacções dos hidrocarbonetos. Contudo, Narvaéz I. *et al.*, 1997 utilizaram um sistema com três reactores, após serem produzidos no gasificador, os gases de gasificação passavam por um leito de dolomite calcinada aquecido a 500–600°C, antes de serem introduzidos num terceiro reactor com o catalisador de Ni.

Garcia L. *et al.*, 1998 estudaram a acção de um catalisador de Ni-Al por eles sintetizado e colocado dentro do reactor de gasificação de biomassa. A presença do catalisador provocava um aumento nas concentrações de H<sub>2</sub> e de CO e uma redução no teor de CH<sub>4</sub>. Contudo, os resultados obtidos eram também função das condições experimentais utilizadas. Provavelmente, a diferença entre as tendências descritas por estes autores e as apresentadas na Figura 3.80 são devidas às diferentes condições experimentais utilizadas, nomeadamente o sistema gasificado. Garcia L. *et al.*, 1998 também estudaram o efeito de reduzir previamente o catalisador antes de o adicionar ao leito do reactor, mas os resultados obtidos com este procedimento não eram suficientemente bons para o justificarem, para além de que o catalisador seria também reduzido dentro do reactor pelo H<sub>2</sub> e CO formados durante a pirólise. Estes autores também observaram que este catalisador era desactivado pela deposição de carbonizado na sua superfície. Os autores verificaram ainda que o aumento da razão massa de catalisador/caudal de biomassa provocava um aumento nos rendimentos em H<sub>2</sub> e em CO e uma diminuição nos rendimentos de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e de compostos com C<sub>2</sub>, devido às reacções de “water gas shift”, equação (1.7) e de “reforming” com vapor de alcatrões e de CH<sub>4</sub>, equações (1.8) e (1.10).

Posteriormente, Garcia L. *et al.*, 2001, utilizaram também o catalisador de Ni-Al sintetizado para compararem a pirólise catalítica, com a gasificação catalítica com vapor e com CO<sub>2</sub> e verificaram que os rendimentos em H<sub>2</sub> obtidos em condições de pirólise eram semelhantes aos referentes à gasificação com CO<sub>2</sub>, os valores mais elevados eram obtidos em condições de gasificação com vapor. Na pirólise catalítica as reacções principais que determinavam a composição final do gás eram as de “cracking” catalítico de alcatrões e de hidrocarbonetos e na gasificação com vapor predominavam as reacções de “reforming” com vapor de alcatrões e de hidrocarbonetos e a reacção de “water gas shift”, enquanto que na gasificação com CO<sub>2</sub> eram predominantes as reacções de “reforming” com CO<sub>2</sub> de alcatrões e de hidrocarbonetos e a reacção de “water gas shift” inversa.

Num outro trabalho, Garcia L. *et al.*, 2002, compararam a acção catalítica do catalisador de Ni-Al sintetizado (NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) com a de outros catalisadores também sintetizados e que continham também Mg. Estes autores verificaram que dos vários catalisadores estudados o catalisador NiMgAl<sub>2</sub>O<sub>5</sub> era o que conduzia a melhores resultados, apresentando uma elevada actividade na catálise das reacções de “reforming” com vapor de alcatrões e de hidrocarbonetos e na reacção de

“water gas shift”. Contudo, embora o catalisador  $\text{NiMgAl}_2\text{O}_5$  conduzisse a maiores rendimentos iniciais de  $\text{H}_2$ , de  $\text{CO}_2$  e de gás total, do que o catalisador  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , a actividade inicial deste último catalisador tendia a aproximar-se à do catalisador  $\text{NiMgAl}_2\text{O}_5$  e quando a razão catalisador/biomassa aumentava e para valores desta razão superiores a 0,3, os dois catalisadores apresentavam actividades idênticas. Contudo, os rendimentos de CO obtidos em presença de  $\text{NiMgAl}_2\text{O}_5$  eram sempre superiores aos referentes à utilização de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ . Por outro lado, os rendimentos iniciais de  $\text{CH}_4$  e de compostos com  $\text{C}_2$ , obtidos em presença deste último catalisador eram inferiores aos referentes à presença de outro catalisador estudado,  $\text{NiMgAl}_4\text{O}_8$ .

Lv Pengmei *et al.*, 2004a, estudaram a acção conjunta de dois catalisadores, num reactor de gasificação de biomassa utilizaram dolomite calcinada sendo os gases formados depois introduzidos num segundo reactor contendo um catalisador de Ni comercial, Z409R. Estes autores verificaram que após o segundo reactor era possível aumentar consideravelmente os teores de  $\text{H}_2$  e ligeiramente os de  $\text{CO}_2$ , enquanto que as concentrações de CO, de  $\text{CH}_4$  e de  $\text{C}_2$  diminuam. Estes autores verificaram que a composição do gás obtido era sobretudo determinada por duas reacções, a reacção de “water gas shift”, equação (1.7) que produzia  $\text{CO}_2$ , o qual era depois consumida pelas reacções de “reforming” com este composto, equações (1.12) e (1.13). Estes resultados não eram concordantes com os obtidos por Caballero *et al.*, 1997, relativamente às concentrações de CO e de  $\text{CO}_2$ , aumentando o teor do primeiro composto e diminuindo o do segundo. Estas diferenças foram explicadas como sendo devidas à maior importância da reacção de “water gas shift” no caso dos ensaios de Lv Pengmei, devido aos maiores teores de vapor utilizados.

Corella J. *et al.*, 1998 estudaram o efeito de vários catalisadores comerciais na destruição de alcatrões, tendo utilizado após o gasificador de biomassa, um reactor com dolomite calcinada e por último um reactor com o catalisador comercial. Os resultados obtidos mostraram que após o último reactor o gás ficava bastante enriquecido em  $\text{H}_2$ , foi também detectado um aumento na concentração de CO, uma diminuição no teor de  $\text{CH}_4$  e um ligeiro decréscimo na libertação de  $\text{CO}_2$ . Provavelmente, os melhores resultados obtidos foram devidos à utilização do sistema com três reactores e a um sistema apenas constituído por biomassa. Segundo Corella J. *et al.*, 2004, os catalisadores de Ni catalisam as reacções de “reforming” com vapor, dissociando as moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  e originando radicais  $\text{OH}\cdot$ , que fazem abrir os anéis dos hidrocarbonetos poliaromáticos constituintes dos alcatrões.

### ***Efeito na concentração de alcatrões***

Na Figura 3.82 pode comparar-se o efeito dos vários catalisadores na redução do teor de alcatrões produzidos na co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho a  $845^\circ\text{C}$ . Quando foi utilizado um teor de catalisador de 25 % (m/m), a dolomite foi o catalisador menos efectivo na remoção de alcatrões, pois conduziu à menor redução na concentração destes, cerca de 50 %, seguiu-se o ICI 61-1 e o ICI 41-6 e por último o Ni-Al sintetizado que permitiu obter uma redução no teor de alcatrões de cerca de 79 %.

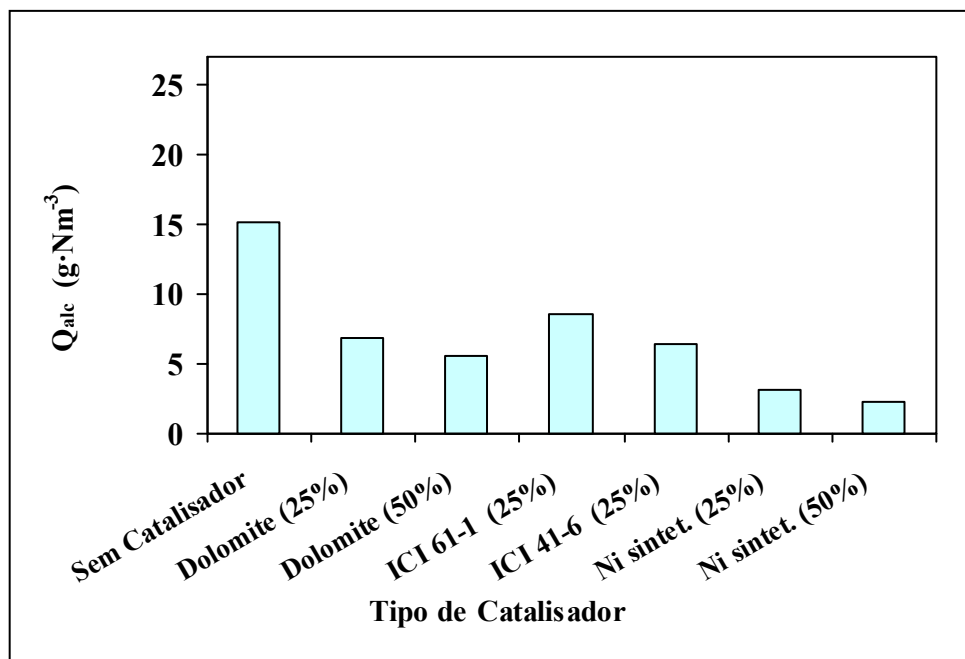


Figura 3.82 – Efeito do tipo de catalisador no teor de alcatrões obtidos na co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho a 845°C, na ausência de catalisador e na presença de 25 % ou 50 % (m/m) de catalisador.

A comparação dos resultados apresentados na Figura 3.82 com os das Figura 3.80 e 3.81, referentes à composição do gás, mostra que o Ni-Al sintetizado, para além de ter conduzido a menores teores de alcatrões, também permitiu obter concentrações em hidrocarbonetos inferiores às obtidas com os catalisadores da ICI, o que parece significar que parte dos hidrocarbonetos inicialmente formados por decomposição das moléculas de alcatrões foram também convertidos em moléculas ainda mais pequenas, o que explicaria o aumento observado na concentração de CO. O facto de a concentração de H<sub>2</sub> não ter aumentado, mas ter permanecido igual à obtida na ausência de catalisador e superior à referente à utilização de outros catalisadores, poderia ser explicado como sendo devido ao consumo deste gás nas reacções de “cracking”.

O aumento da quantidade de catalisador adicionado ao leito reaccional foi também vantajoso em termos da decomposição dos alcatrões para qualquer dos dois catalisadores estudados. O aumento do teor de dolomite de 25 % para 50 % (m/m) conduziu a uma diminuição do teor de alcatrões de cerca de 17 %, enquanto que o aumento do teor de Ni-Al sintetizado de 25 % para 50 % (m/m) permitiu uma diminuição do teor de alcatrões de cerca de 28 %. Contudo, e devido às pequenas alterações observadas nas composições dos gases referentes aos dois teores de catalisador ensaiados, o aumento dos custos de operação associados ao uso de uma maior quantidade de catalisador, poderão não justificar os benefícios obtidos, especialmente se for feita uma adição deste ao leito.

A análise conjunta dos resultados apresentados nas Figura 3.80 e 3.82 revela que de todos os catalisadores ensaiados o Ni-Al sintetizado foi o que mais efectivo se apresentou na decomposição da alcatrões e de hidrocarbonetos gasosos.

Em estudos realizados por Narvaéz I. *et al.*, 1997, o catalisador não foi utilizado no reactor de gasificação de biomassa, mas o gás obtido passava por um leito de dolomite calcinada aquecido a 500–600°C, antes de ser introduzido num terceiro reactor com catalisador de Ni. No leito de dolomite era conseguida uma destruição dos alcatrões de cerca de 90 %, alterando-se também a sua composição, os alcatrões que permaneciam no gás eram sobretudo constituídos por naftalenos e por hidrocarbonetos poliaromáticos. O teor de alcatrões era ainda mais reduzido no terceiro reactor contendo catalisador de Ni.

### *Efeito no desempenho da gasificação*

Na Figura 3.83 pode analisar-se o efeito dos vários catalisadores estudados nos valores que caracterizam o desempenho da gasificação. A presença de catalisador favoreceu o rendimento em gases. Tal como aconteceu relativamente à decomposição dos alcatrões, a dolomite foi o catalisador que conduziu ao menor aumento no rendimento do gás, cerca de 15 % relativamente à ausência de catalisador, seguiu-se-lhe o ICI 61-1 e o ICI 41-6. O catalisador Ni-Al sintetizado foi o que conduziu ao maior rendimento do gás, cerca de 2,57 NL/g<sub>SSC</sub>, o que correspondeu a um acréscimo de cerca de 75 % relativamente à ausência de catalisador.

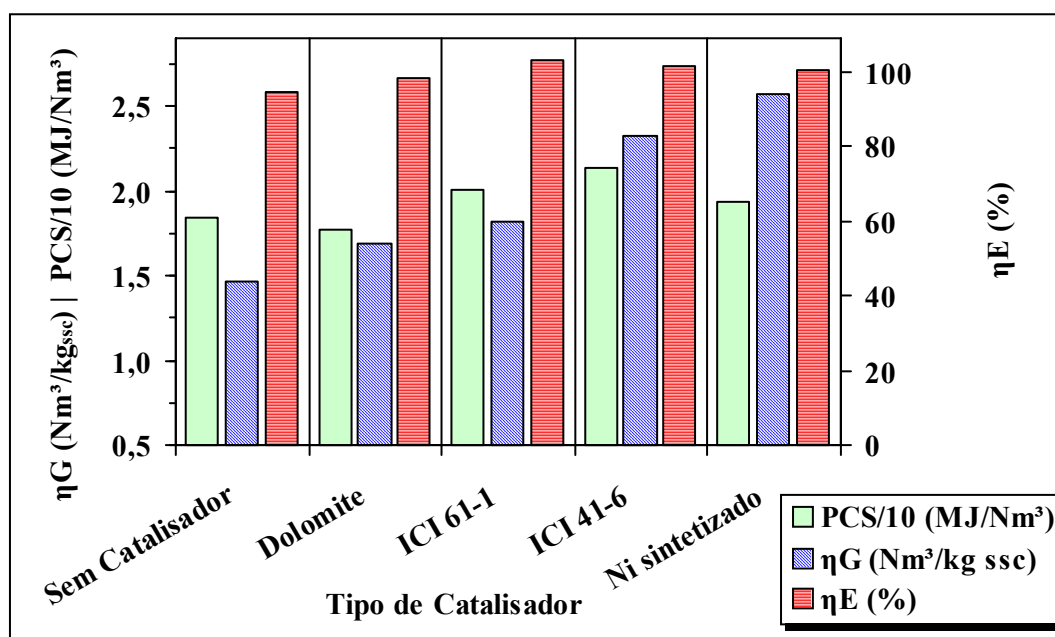


Figura 3.83 – Efeito do tipo de catalisador no desempenho da co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho a 845°C, usando 25 % (m/m) de catalisador.

Relativamente ao PCS do gás verificou-se que o valor mais elevado foi obtido em presença de ICI 41-6, porque foi também para esta situação que as maiores concentrações de hidrocarbonetos foram produzidas, provavelmente porque este catalisador promoveu as reacções de conversão dos alcatrões em hidrocarbonetos gasosos, mas não foi suficientemente forte para

favorecer em maior escala a conversão destes em moléculas mais pequenas. Um efeito mais acentuado parece ter acontecido em presença de Ni-Al sintetizado, uma vez que este catalisador conduziu ao menor teor em alcatrões e ao maior rendimento em gás, mas as concentrações de hidrocarbonetos foram inferiores às referentes à utilização de ICI 41-6.

De todos os catalisadores ensaiados a dolomite parece ter sido o menos efectivo, pois foi para este catalisador que foram obtidos os menores valores de redução no teor de alcatrões e de aumento do rendimento do gás. A redução observada na Figura 3.83 relativamente ao PCS do gás, associada às pequenas variações nas concentrações de hidrocarbonetos conduz à hipótese de que este catalisador, embora pareça ser o menos efectivo na conversão de hidrocarbonetos gasosos, deve também ter catalisado em certa medida a conversão destes em moléculas mais pequenas de CO e de H<sub>2</sub>.

Uma vez que a conversão energética é função do rendimento do gás e do seu PCS e que a presença dos catalisadores ensaiados conduziu a evoluções em sentido oposto nestas duas grandezas, não foram detectadas variações muito significativas na conversão energética, embora a presença dos catalisadores da ICI tenha conduzido a valores mais elevados.

Os resultados experimentais apresentados na Figura 3.83 são globalmente concordantes com os referidos por outros autores, mesmo tendo sido estudados condições experimentais e sistemas diferentes, nomeadamente Corella J. *et al.*, 1998 e Delgado J. *et al.*, 1996.

Corella J. *et al.*, 1998 ao utilizarem vários catalisadores comerciais para diminuir o teor de alcatrões, verificaram que a presença destes aumentava o rendimento do gás, porque a destruição dos alcatrões libertava moléculas de CO e de H<sub>2</sub> e de hidrocarbonetos gasosos. Era também por este motivo que o poder calorífico do gás também aumentava quando eram utilizados catalisadores.

Garcia L. *et al.*, 1998 e 1999 verificaram que a presença do catalisador de Ni-Al sintetizado aumentava consideravelmente o rendimento do gás formado, quer por pirólise, quer por gasificação de biomassa.

Também Delgado J. *et al.*, 1996 ao estudarem a gasificação de biomassa verificaram que apenas em presença de catalisadores de Ni era possível reduzir as concentrações de CH<sub>4</sub> e que a maior razão H<sub>2</sub>/CO era obtida em presença destes catalisadores, sendo também com estes catalisadores que se obtinham maiores rendimentos de gás. A principal desvantagem destes catalisadores era o seu preço.

### ***Efeito na formação de carbonizado***

O efeito de vários catalisadores na redução do rendimento de carbonizado pode ser analisado na Figura 3.84. Para um teor de catalisador de 25 % (m/m), ICI 61-1 foi o catalisador que conduziu ao valor mais elevado de carbonizado, o qual foi apenas 40 % inferior ao referente à ausência de catalisador, seguiu-se-lhe a dolomite que permitiu reduzir a quantidade de carbonizado em 45 % e depois o ICI 41-6 que conduziu a um decréscimo no rendimento de carbonizado de

cerca de 50 %. A maior redução no rendimento de carbonizado foi obtida quando se utilizou o Ni-Al sintetizado, a qual correspondeu a 66 %, relativamente à ausência de catalisador.

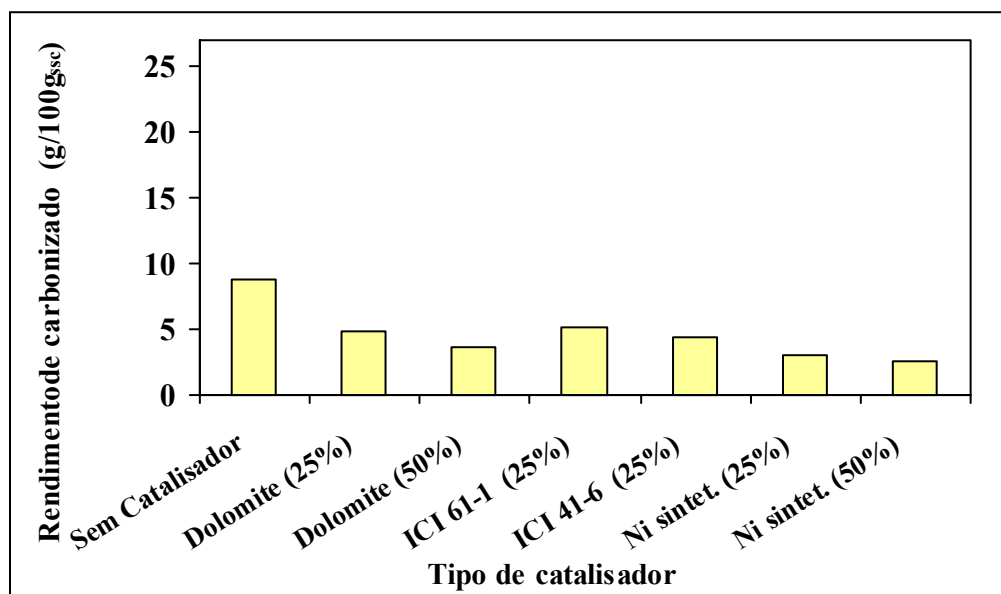


Figura 3.84 – Efeito do tipo de catalisador no rendimento de carbonizado obtido na co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho a 845°C, usando 25 % ou 50 % (m/m) de catalisador.

O aumento da quantidade de catalisador adicionado ao leito reaccional de 25 % para 50 % (m/m) foi também vantajoso em termos da redução do rendimento de carbonizado, pois foram obtidos teores ainda menores de carbonizado. Contudo, o aumento do teor de Ni-Al sintetizado de 25 % para 50 % (m/m) apenas permitiu uma redução adicional do rendimento de carbonizado de apenas 13 %, enquanto que o aumento do teor de dolomite conduziu a um acréscimo na redução do rendimento de carbonizado de cerca de 25 %. Contudo, por si só estas reduções nos teores de carbonizado não parecem justificar o aumento dos custos de operação associados à utilização de uma maior quantidade de catalisador.

Na Tabela 3.1 pode comparar-se o efeito catalítico dos vários catalisadores na libertação dos compostos gasosos, nos teores de alcatrões e de carbonizado. O catalisador de Ni-Al sintetizado foi o que se revelou mais efectivo na redução do rendimento de carbonizado e na conversão das moléculas de alcatrões em compostos gasosos, consequentemente foi na presença deste catalisador que maior quantidade de gás foi produzida. Pelo contrário, a dolomite foi o catalisador menos efectivo, quer na redução do teor de alcatrões, quer na conversão do carbonizado. O comportamento dos catalisadores da ICI situou-se entre estes dois, não se tendo observado diferenças muito apreciáveis entre o ICI 41-6 e o ICI 61-1, embora o primeiro tenha revelado uma actividade catalítica um pouco superior ao segundo.

Tabela 3.1 – Comparação da acção dos vários catalisadores no rendimento do gás formado e nas concentrações de alcatrões e de carbonizado.

<b>Rendimento do gás:</b>	
Ni-Al > ICI 41-6 > ICI 61-1 > Dolomite > Sem Catalisador	
<b>Concentração de alcatrões:</b>	
Sem Catalisador > Dolomite > ICI 61-1 > ICI 41-6 > Ni-Al	
<b>Produção de carbonizado:</b>	
Sem Catalisador > Dolomite > ICI 61-1 > ICI 41-6 > Ni-Al	
Valores maiores	Valores menores

#### 3.4.2.2 Acção conjunta do catalisador e da temperatura

Uma vez que a temperatura da gasificação é uma das variáveis experimentais que mais afecta a composição do gás e a destruição das moléculas de alcatrões foi também estudado o efeito conjunto da temperatura e da presença de catalisador quando se utilizaram catalisadores contendo Ni. O teor de catalisador utilizado foi sempre de 25 % (m/m) pelos motivos já apresentados. Para este estudo foi seleccionado o sistema constituído por carvão misturado com 20 % de PE e com 20 % (m/m) de pinho.

##### *Efeito na composição do gás*

O efeito conjunto da temperatura e da acção dos diversos catalisadores na composição do gás obtida na co-gasificação de carvão Puertolano com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho, encontra-se representado nas Figuras 3.85 a 3.88, correspondendo à ausência e à presença de 25 % (m/m) de catalisador no leito. Optou-se pela representação separada de cada uma das espécies gasosas para permitir uma melhor visualização do efeito catalítico, existindo uma repetição dos dados do H<sub>2</sub> (espécie de concentração mais elevada) para facilitar a comparação dos dados representados nas várias figuras.

Na Figura 3.85 pode observar-se que a concentração de H<sub>2</sub> obtida com dolomite foi muito semelhante à correspondente à ausência de catalisador para toda a gama de temperaturas estudadas. Os valores mais elevados de concentração de H<sub>2</sub> foram obtidos em presença de Ni-Al sintetizado para toda a gama de temperaturas estudada. Para temperaturas inferiores a 800°C, a presença de catalisadores provocou um aumento na concentração de H<sub>2</sub>, excepto para a situação em que se utilizou dolomite.

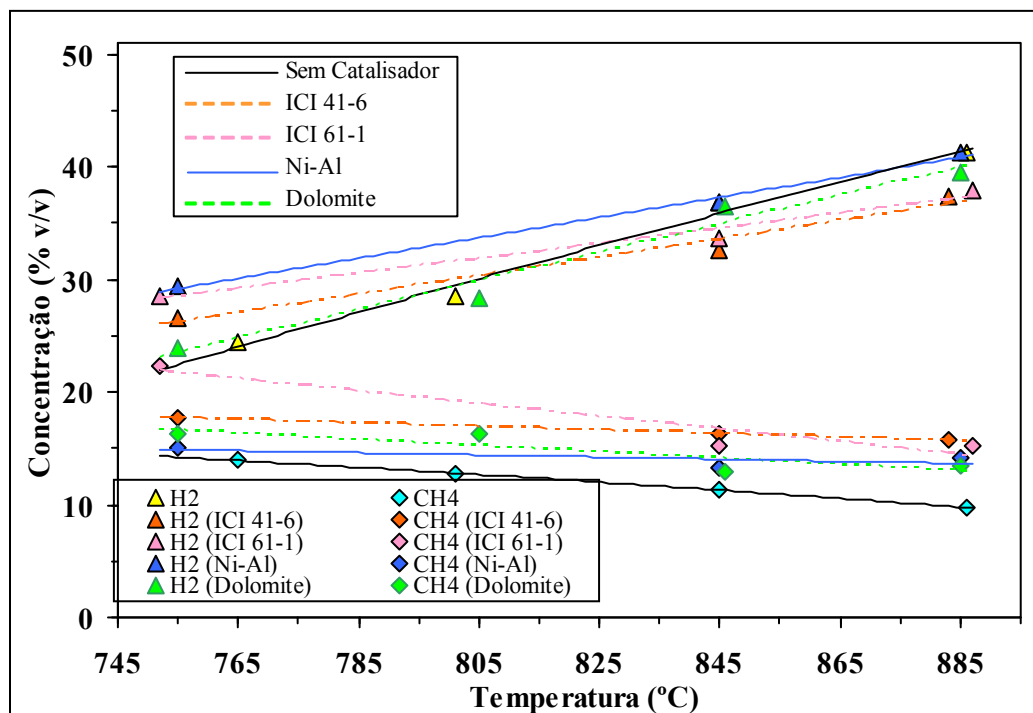


Figura 3.85 – Efeito da temperatura do leito e do tipo de catalisador na composição de H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> obtido na co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho, com 25 % (m/m) de catalisador.

Pelo contrário, para temperaturas de gasificação superiores a 850°C, observou-se o oposto, isto é a concentração de H<sub>2</sub> obtida sem catalisador foi superior à obtida em presença de catalisador, apenas quando foi utilizado o catalisador de Ni-Al sintetizado se obteve uma concentração de H<sub>2</sub> idêntica à obtida na ausência de catalisador. Provavelmente esta situação verificou-se, porque com o aumento da temperatura as reacções de destruição de alcatrões foram favorecidas em presença de catalisadores, incluindo as reacções de “cracking”, existindo eventualmente um consumo suplementar de hidrogénio por reacção com os radicais formados, o que pode ter consumido grande parte do hidrogénio inicialmente libertado pela acção dos catalisadores.

A análise dos resultados apresentados na Figura 3.85 mostra que a presença de catalisador provocou sempre um aumento na concentração de metano, relativamente à ausência de catalisador, o que pode ser explicado pela acção do catalisador na conversão de alcatrões em moléculas de hidrocarbonetos mais leves, nomeadamente metano.

Estes resultados também evidenciam que nenhum dos catalisadores parece ter sido efectivo na decomposição em larga escala do metano, pois a sua concentração foi maior quando foram usados catalisadores. A temperaturas de ensaio mais elevadas os catalisadores provocaram mesmo um maior aumento relativo dos teores de CH<sub>4</sub>, o qual poderá ser atribuído ao efeito catalítico na conversão de alcatrões, o qual faria aumentar esta espécie. De todos os catalisadores estudados o Ni-Al sintetizado foi o que conduziu a menores concentrações de metano, (este efeito é mais notório até 830°C), o que parece evidenciar que este catalisador, para além de ter sido o mais efectivo na conversão de alcatrões em moléculas de hidrocarbonetos gasosos, deve ter também

actuado na decomposição de algumas delas. Contudo, devido ao grande aumento da formação de metano, sobretudo para temperaturas superiores a 850°C, a acção do catalisador não foi suficiente para promover eficazmente a conversão de metano, de modo a conseguir reduzir a sua concentração para valores inferiores aos obtidos sem catalisador.

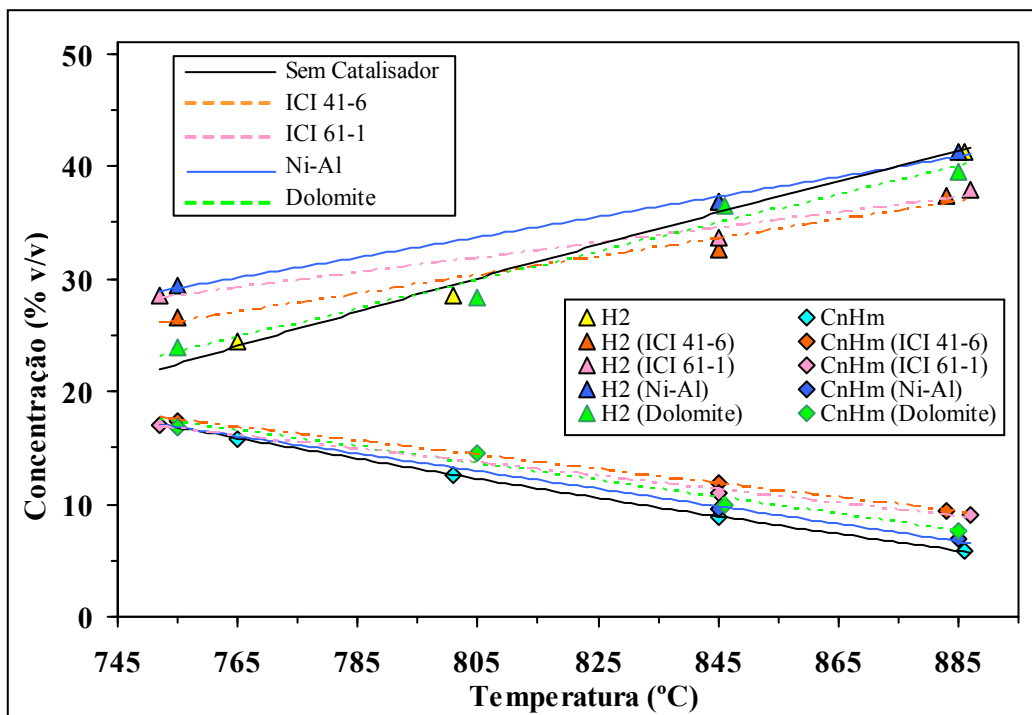


Figura 3.86 – Efeito da temperatura do leito e do tipo de catalisador na composição de hidrocarbonetos gasosos ( $C_nH_m$ ) obtidos na co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho, usando 25 % (m/m) de catalisador.

Com os dados de concentração de hidrocarbonetos ( $C_nH_m$ ) apresentados na Figura 3.86 pode observar-se que a concentração de  $C_nH_m$  diminuiu sempre com o aumento da temperatura e as concentrações obtidas até cerca de 810°C, quer na ausência, quer na presença de catalisador foram muito semelhantes, o que pode significar que, ao contrário do que acontecia com o metano, os catalisadores foram mais efectivos na conversão de  $C_nH_m$  em moléculas de menores dimensões, admitindo que a decomposição de alcatrões por acção catalítica conduziu à formação de  $C_nH_m$ .

Apenas para temperaturas superiores a 850°C se observou que as concentrações de  $C_nH_m$  obtidas com catalisadores foram superiores às obtidas na sua ausência, sobretudo as referentes ao uso dos catalisadores ICI 41-6 e ICI 61-1, os quais mais uma vez revelam ser os menos efectivos na conversão do  $C_nH_m$  do que o catalisador de Ni-Al sintetizado.

O efeito conjunto da temperatura e do catalisador introduzido no leito de gasificação na libertação de CO pode ser analisado na Figura 3.87. Este composto é libertado pelas reacções de “reforming” com vapor e com  $CO_2$  dos alcatrões e dos hidrocarbonetos, mas pode também ser consumido pela reacção de “water-gas shift”, equação (1.7). Até valores de temperatura de cerca de 800°C observou-se que a libertação de CO em presença do catalisador de Ni-Al sintetizado é muito semelhante à referente à ausência de catalisador e que os restantes catalisadores contribuíram para a

diminuição do teor deste gás, tendo os valores mais baixos sido obtidos em presença de dolomite, estes foram cerca de 20 % inferiores aos referentes à ausência de catalisador. Os resultados obtidos parecem demonstrar que em presença de dolomite e dos catalisadores da ICI, o balanço entre as reacções de formação e de consumo de CO resultou numa redução da concentração desta espécie.

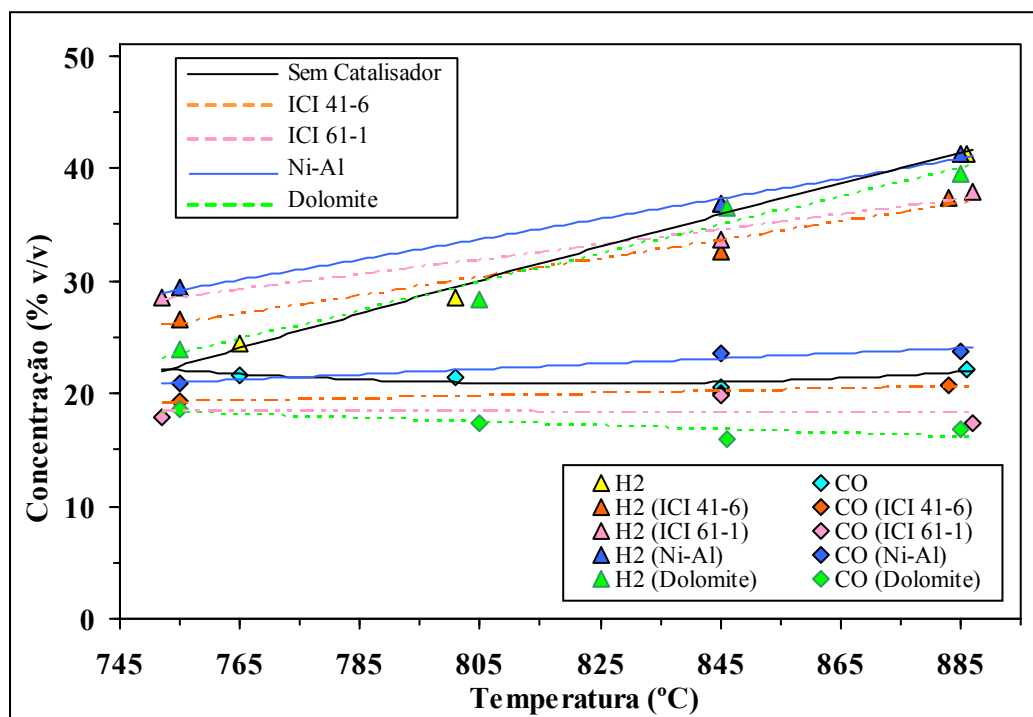


Figura 3.87 – Efeito da temperatura do leito e do tipo de catalisador na composição de CO obtido na co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho, contendo o leito fluidizado 25 % (m/m) de catalisador.

Para valores de temperatura superiores a 800°C esta diminuição do teor de CO foi-se acentuando até que para a temperatura de 885°C se verificou que o teor de CO obtido em presença de dolomite era cerca de 25 % inferior ao observado na ausência de catalisador. Situação análoga se verificou relativamente ao catalisador ICI 61-1. Pelo contrário, em presença de ICI 41-6 e com o aumento da temperatura, a concentração de CO foi-se aproximando da obtida na ausência de catalisador. A utilização do catalisador de Ni-Al sintetizado provocou um aumento da concentração de CO superior ao obtido na ausência de catalisador e este aumento foi-se acentuando com o aumento da temperatura, provavelmente porque este catalisador foi o mais efectivo na catálise das reacções de “reforming”, tendo estas também sido favorecidas por temperaturas mais elevadas.

Esta hipótese é também concordante com os resultados apresentados na Figura 3.88 referentes ao CO<sub>2</sub>, pois a utilização do catalisador de Ni-Al sintetizado conduziu aos valores mais baixos para a concentração de CO<sub>2</sub>, tendo-se acentuado a sua redução relativamente à ausência de catalisador com o aumento da temperatura. De facto, para a temperatura de 885°C o teor de CO<sub>2</sub> obtido em presença de Ni-Al sintetizado apresentou uma redução de cerca de 35 %, em relação à ausência de catalisador, este decréscimo foi provavelmente devido ao consumo de CO<sub>2</sub> pelas reacções de “reforming” com este gás.

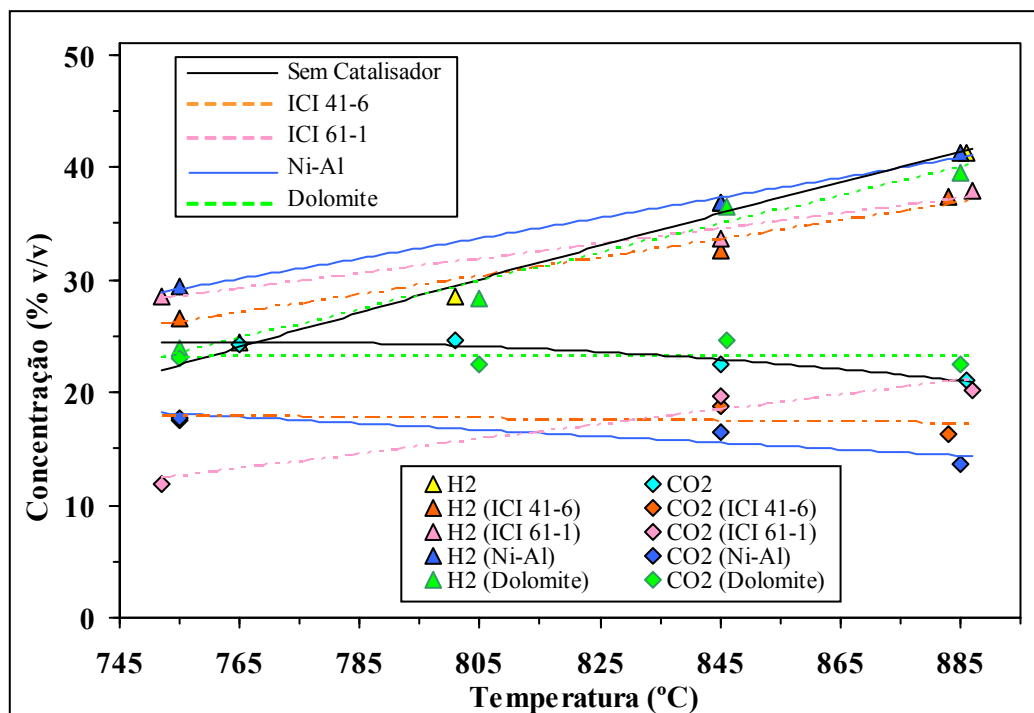


Figura 3.88 – Efeito da temperatura do leito e do tipo de catalisador na composição de CO<sub>2</sub> obtido na co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho, contendo o leito fluidizado 25 % (m/m) de catalisador.

Os teores de CO<sub>2</sub> obtidos em presença do catalisador ICI 41-6 foram semelhantes aos referentes ao catalisador de Ni-Al sintetizado para valores de temperatura inferiores a 800°C, mas para temperaturas superiores a este valor, o catalisador ICI 41-6 revelou ser menos efectivo na catálise das reacções de “reforming” com CO<sub>2</sub>, pois o consumo deste gás foi cerca de 20 % superior ao obtido em presença de Ni-Al sintetizado.

O efeito dos catalisadores ICI nos óxidos de carbono foi relativamente distinto, ao contrário do seu efeito no caso do H<sub>2</sub> e hidrocarbonetos. Para uma razão molar CO/CO<sub>2</sub> próxima de 1,05 obtida à temperatura de 885°C na ausência de catalisador, o catalisador ICI 41-6 (contendo Co-Mo) fez aumentar esta razão para 1,27 e o catalisador Ni-Al sintetizado conduziu a uma razão de 1,73. No sentido oposto o ICI 61-1 (contendo Ni-Mo) fez diminuir a razão molar CO/CO<sub>2</sub> para valores próximos de 0,85 enquanto que a dolomite conduziu a uma razão de 0,65. Para toda a gama de temperaturas estudada as concentrações de CO<sub>2</sub> obtidas na presença de dolomite foram muito semelhantes às referentes à ausência de catalisador.

O efeito global dos catalisadores nas razões molares H<sub>2</sub>/CO foi distinto, indicando que existe o aumento da selectividade para a formação de H<sub>2</sub>, no caso de ser usado ICI 61-1 ou dolomite. Na realidade, para uma razão molar H<sub>2</sub>/CO próxima de 1,86 obtida à temperatura de 885°C na ausência de catalisador, o catalisador ICI 61-1 (contendo Ni-Mo) fez aumentar essa razão para 2,19 e a dolomite conduziu a uma razão de 2,36, indicando a selectividade referida. Com o

efeito oposto o catalisador ICI 41-6 (contendo Co-Mo) fez reduzir ligeiramente a razão molar  $H_2/CO$  para 1,80 e o catalisador Ni-Al sintetizado conduziu a uma razão de 1,74.

O catalisador Ni-Al sintetizado conduziu a um maior aumento da razão molar  $H_2/CO_2$ , a qual passou do valor 1,95 à temperatura de 885°C na ausência de catalisador para um valor de 3,01 quando aquele catalisador foi usado.

Os resultados obtidos são de um modo geral concordantes com os mencionados por Narvaéz I. *et al.*, 1997, embora os sistemas estudados tenham sido diferentes. Estes autores estudaram a acção de um catalisador de Ni comercial da BASF na redução do teor de alcatrões de gases gerados pela gasificação de biomassa. Estes gases passavam por um leito de dolomite calcinada aquecido a 500–600°C, antes de serem introduzidos num terceiro reactor com o catalisador de Ni. Estes autores observaram que a temperatura utilizada no reactor catalítico afectava a composição do gás à saída deste reactor. Assim a concentração de  $CO_2$  diminuía com o aumento da temperatura, provavelmente porque este composto era consumido nas reacções de decomposição dos alcatrões, por outro lado não foi detectada qualquer variação apreciável na concentração de hidrocarbonetos, o que significava que este catalisador era mais efectivo na decomposição dos alcatrões do que nas reacções dos hidrocarbonetos.

Os resultados obtidos são também concordante com os mencionados por Lv Pengmei *et al.*, 2004a que utilizaram dolomite calcinada no reactor de gasificação de biomassa, introduzindo depois os gases produzidos num segundo reactor contendo um catalisador de Ni comercial, Z409R. Estes autores verificaram que o aumento da temperatura conduzia a um aumento das concentrações de  $H_2$ , de  $CO$  e a um ligeiro acréscimo nos teores de  $CO_2$ , enquanto que as concentrações de  $CH_4$  e de compostos com  $C_2$  diminuía, o que foi atribuído pelos autores à promoção das reacções endotérmicas de “reforming” dos hidrocarbonetos gasosos com vapor.

### ***Efeito na concentração de alcatrões***

Na Figura 3.89 pode analisar-se a acção conjunta da temperatura e da presença dos vários catalisadores estudados na concentração de alcatrões. O catalisador de Ni-Al sintetizado foi o que permitiu obter os menores teores de alcatrões, os quais diminuíram também com o aumento da temperatura de gasificação. A acção combinada deste catalisador com a temperatura permitiu atingir decréscimos nos teores de alcatrões de cerca de 86 %, sendo a menor concentração de alcatrões de cerca de  $g \cdot Nm^{-3}$ . Contudo, foi em presença de dolomite que o efeito da temperatura pareceu ser mais acentuado, talvez por ser este o catalisador que para temperaturas mais baixas se revelou menos efectivo na decomposição das moléculas de alcatrões.

Tal como já foi referido no Capítulo 1.5.3, o tipo de alcatrões depende essencialmente da temperatura de gasificação, responsável pelo seu grau de polimerização. Por outro lado os catalisadores terão diferentes efeitos na destruição das diferentes fracções dos catalisadores. Dos resultados obtidos parece ser possível concluir que embora o efeito da temperatura seja a obtenção de teores mais baixos de alcatrões, na ausência de catalisador, o tipo de alcatrões será

suficientemente distinto para que a acção catalítica não seja tão eficiente a temperaturas mais elevadas. A 845°C o teor de alcatrões é reduzido em cerca de 55% e 80% por acção da dolomite e do catalisador de Ni-Al sintetizado, respectivamente. A temperaturas superiores a 880 °C o efeito dos mesmos dois catalisadores é de 40% e 70%. É possível que o montante de alcatrões que permanece mesmo com os catalisadores mais eficientes à temperatura mais elevada seja essencialmente constituído por catalisadores terciários, mais refractários e mais difíceis de destruir, Milne *et al.*, 1998, e Corella *et al.*, 1999a.

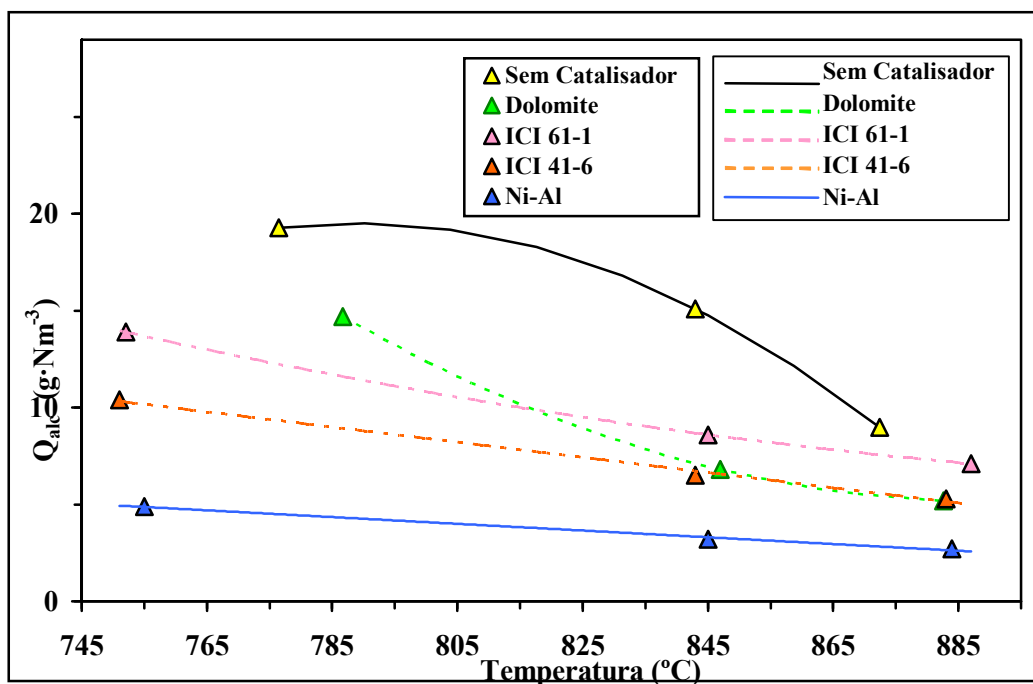


Figura 3.89 – Efeito da temperatura do leito no teor de alcatrões obtidos na co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho a 845°C, usando 25 % (m/m) de catalisador.

### *Efeito no desempenho da gasificação*

Os resultados de efeito catalítico apresentados na Figura 3.89 são concordantes com os referentes ao rendimento do gás ( $\eta_G$ ), apresentados na Figura 3.90. Os rendimentos de gás mais elevados foram obtidos em presença do catalisador de Ni-Al sintetizado, tendo-se também observado que o aumento da temperatura favoreceu a libertação de moléculas gasosas, porque as várias reacções que participam no processo de gasificação e na destruição das moléculas de alcatrões são favorecidas pelo aumento da temperatura. O efeito combinado deste catalisador com a temperatura permitiu aumentar o rendimento do gás em mais de 150 %, o que correspondeu a um valor máximo de  $3 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kg}_{\text{SSC}}^{-1}$ .

O catalisador de ICI 41-6 também permitiu obter rendimentos de gás elevados. Para a temperatura mais elevada o acréscimo do rendimento de gás foi cerca de 60 %, relativamente à ausência de catalisador, embora este valor tenha sido cerca de 13 % inferior ao correspondente à utilização de Ni-Al sintetizado.

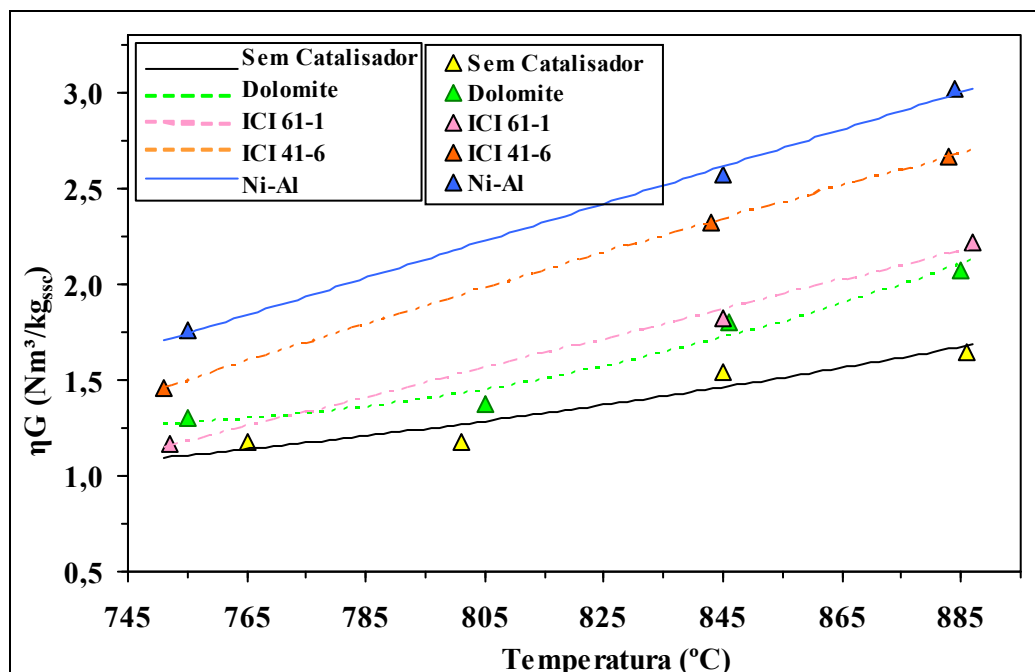


Figura 3.90 – Efeito da temperatura do leito e do tipo de catalisador no rendimento do gás obtido na co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % de pinho, usando 25 % (m/m) de catalisador.

A dolomite e o catalisador ICI 61-1 conduziram a rendimentos de gás semelhantes para toda a gama de temperaturas estudadas, estes foram em média 20 % superiores aos observados quando não foi adicionado qualquer catalisador ao leito reaccional. Foi também para estes catalisadores que o efeito da temperatura no rendimento do gás libertado foi menos acentuado.

Na Figura 3.91 pode analisar-se o efeito da temperatura e da presença de catalisador no PCS do gás produzido por co-gasificação de uma mistura de carvão contendo 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho. Para todos os catalisadores estudados verificou-se a produção de um gás com valores de PCS mais elevados do que os correspondentes à ausência de catalisador, sendo o acréscimo proveniente da maior proporção de hidrocarbonetos gasosos,  $H_2$  e  $CO$  que se formou por acção catalítica. Tal como noutros casos anteriores o principal efeito da temperatura foi a redução do PCS, devido à redução do teor de hidrocarbonetos.

Os valores de PCS obtidos são concordantes com os valores da composição do gás apresentados nas Figuras 3.85 a 3.88. Provavelmente, foi devido à maior actividade do catalisador de Ni-Al sintetizado na decomposição das moléculas de hidrocarbonetos gasosos, que o PCS do gás obtido em presença deste catalisador apresentou um menor valor do que o referente à utilização dos catalisadores da ICI.

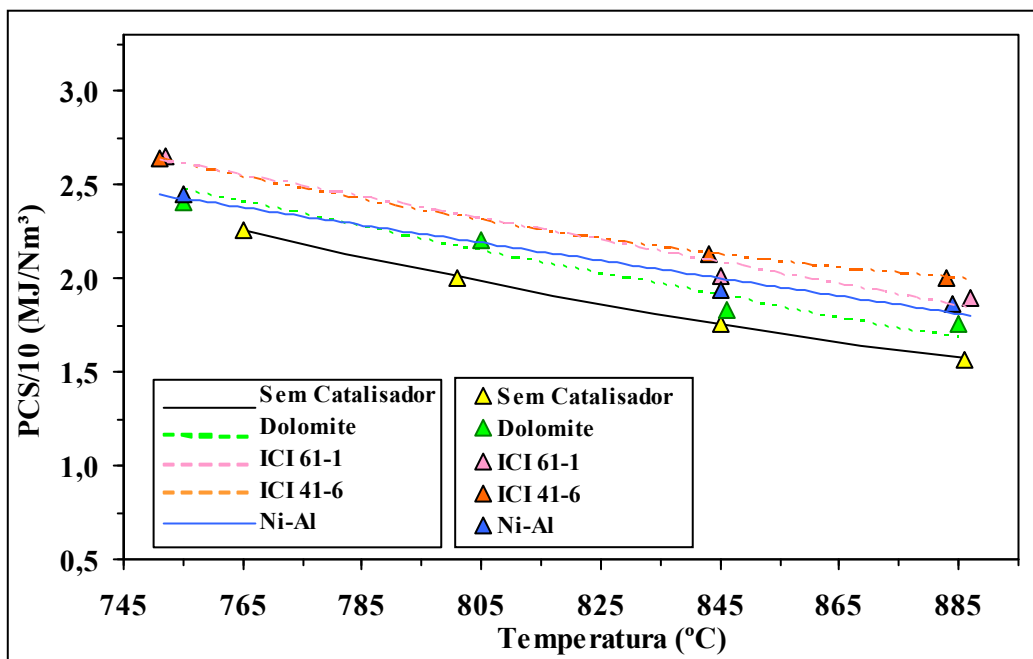


Figura 3.91 – Efeito da temperatura do leito e do tipo de catalisador no PCS do gás obtido na co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho, usando 25 % (m/m) de catalisador.

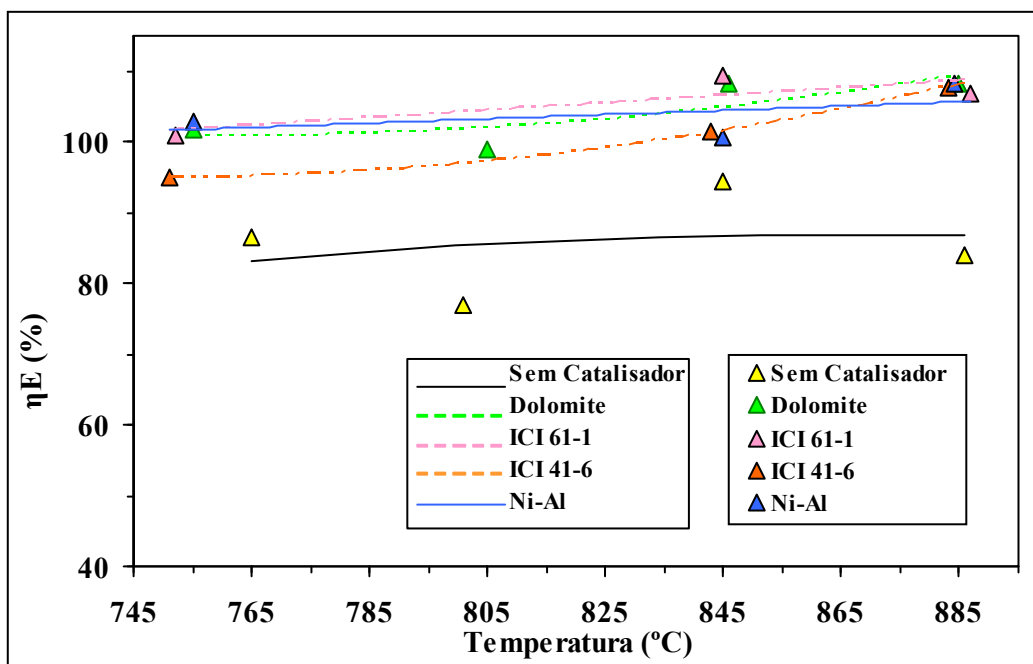


Figura 3.92 – Efeito da temperatura do leito e do tipo de catalisador na conversão energética da co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho, usando 25 % (m/m) de catalisador.

Na Figura 3.92 pode observar-se que a ação conjunta da temperatura e da presença de catalisador foi benéfica para a eficiência energética do processo de co-gasificação, pois permitiu obter conversões energéticas da ordem de 100 %, enquanto que na ausência de catalisador e mesmo para a temperatura mais elevada esse valor não ultrapassou 90 %.

Os valores indicaram que do ponto de vista técnico a presença de catalisador permitiu aumentar consideravelmente o rendimento do gás, o seu PCS e também a conversão energética. Este facto quando agregado ao efeito dos catalisadores na redução do teor de alcatrões e na formação do carbonizado justificaria plenamente a utilização de catalisadores. A selecção efectiva do melhor tipo de catalisador dependerá contudo não só dos dados aqui apresentados mas também de outros factores como a utilização de reactores catalíticos secundários, que permitam reduzir a degradação dos catalisadores. Deste modo será possível admitir o uso de catalisadores que à partida resultam mais dispendiosos como o caso do catalisador de Ni-Al sintetizado neste trabalho ou outros disponíveis comercialmente (Corella *et al.*, 2004 e 1999a).

### *Efeito na formação de carbonizado*

Na Figura 3.93 pode observar-se que a presença de qualquer dos catalisadores estudados foi benéfica, pois permitiu reduzir os teores de carbonizado. As maiores reduções nesta grandeza foram obtidas quando foi utilizado o catalisador de Ni-Al sintetizado. A acção conjunta deste catalisador com a temperatura permitiu atingir teores de carbonizado de 3g/100g<sub>SSC</sub>, o que correspondeu a decréscimo de cerca de 76 %, relativamente à ausência de catalisador.

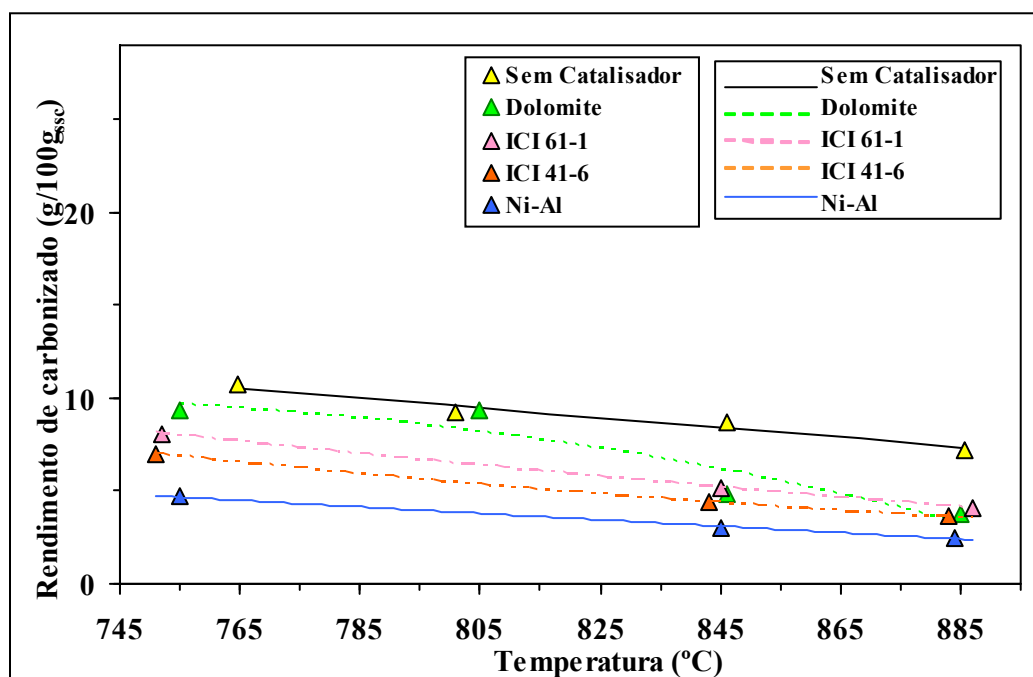



Figura 3.93 – Efeito da temperatura do leito e do tipo de catalisador no rendimento de carbonizado na co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho, usando 25 % (m/m) de catalisador.

Foi também em presença de dolomite que o efeito da temperatura pareceu ser mais acentuado, talvez por ser este o catalisador que para temperaturas mais baixas conduziu a teores mais elevados de carbonizado. Para temperaturas até cerca de 800°C, o rendimento de carbonizado obtido quando foi utilizada dolomite foi apenas ligeiramente inferior ao referente à ausência de catalisador, enquanto que para valores de temperaturas superiores a 850°C, a acção da dolomite na redução do rendimento de carbonizado foi mais acentuada, tendo conduzido a teores de carbonizado foram aproximando dos obtidos em presença do catalisador de Ni-Al sintetizado à medida que a temperatura foi aumentando.


Na Tabela 3.2 pode comparar-se o efeito catalítico dos vários catalisadores na libertação dos compostos gasosos, nos teores de alcatrões e de carbonizado, combinado com o efeito da temperatura. Do conjunto de dados obtido verificou-se que o catalisador de Ni-Al sintetizado foi sempre o mais efectivo na redução do rendimento de carbonizado e na conversão das moléculas de alcatrões em compostos gasosos, aumentando quantidade de gás foi produzida e a eficiência energética do processo de co-gasificação.

Tabela 3.2 – Comparação da acção dos vários catalisadores estudados no rendimento do gás formado e nas concentrações de alcatrões e de carbonizado.

<b>Rendimento do gás:</b>		
Ni-Al > ICI 41-6 > ICI 61-1 > Dolomite > Sem Catalisador		
<b>Concentração de alcatrões, <math>T \leq 800^\circ\text{C}</math>:</b>		
Sem Catalisador > Dolomite > ICI 61-1 > ICI 41-6 > Ni-Al		
<b>Concentração de alcatrões, <math>T \geq 840^\circ\text{C}</math>:</b>		
Sem Catalisador > ICI 61-1 > ICI 41-6 $\approx$ Dolomite > Ni-Al		
<b>Produção de carbonizado, <math>T \leq 800^\circ\text{C}</math>:</b>		
Sem Catalisador > Dolomite > ICI 61-1 > ICI 41-6 > Ni-Al		
<b>Produção de carbonizado, <math>T \geq 840^\circ\text{C}</math>:</b>		
Sem Catalisador > ICI 61-1 $\approx$ Dolomite $\approx$ ICI 41-6 > Ni-Al		
Valores maiores		Valores menores

Na Tabela 3.3 pode comparar-se o efeito catalítico dos vários catalisadores na variação da composição das diferentes espécies gasosas, combinado com o efeito da temperatura. Dependendo das características desejadas para o gás e do seu destino previsto, será possível escolher o catalisador e a temperatura que melhor permita obter esses objectivos. Uma melhor selectividade para algumas espécies gasosas poderá ser obtida ajustando ainda a razão de equivalência (RE) e a razão vapor/combustível, as quais se mantiveram constantes nestes estudos com catalisadores.

Tabela 3.3 – Comparação da acção dos vários catalisadores estudados na selectividade das diversas espécies gasosas, para a mistura de co-gasificação de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho, usando 25 % (m/m) de catalisador.

<b>Concentração de H<sub>2</sub>, T&lt;825°C:</b>		
Ni-Al > ICI 61-1 > ICI 41-6 > Dolomite > Sem Catalisador		
<b>Concentração de H<sub>2</sub>, T&gt;825°C:</b>		
Ni-Al > Dolomite > ICI 61-1 ≈ ICI 41-6 > Sem Catalisador		
<b>Concentração de CO, T&lt;825°C:</b>		
Ni-Al ≈ Sem Catalisador > ICI 41-6 > ICI 61-1 ≈ Dolomite		
<b>Concentração de CO, T&gt;825°C:</b>		
Ni-Al > Sem Catalisador > ICI 41-6 > ICI 61-1 > Dolomite		
<b>Concentração de CO<sub>2</sub>, T&lt;845°C:</b>		
Sem Catalisador ≈ Dolomite > Ni-Al ≈ ICI 41-6 > ICI 61-1		
<b>Concentração de CO<sub>2</sub>, T&gt;845°C:</b>		
Dolomite > Sem Catalisador > ICI 61-1 > ICI 41-6 > Ni-Al		
<b>Concentração de CH<sub>4</sub>, T&lt; 845°C:</b>		
ICI 61-1 > ICI 41-6 > Dolomite > Ni-Al > Sem Catalisador		
<b>Concentração de CH<sub>4</sub>, T≥845°C:</b>		
ICI 61-1 ≈ ICI 41-6 > Ni-Al ≈ Dolomite > Sem Catalisador		
<b>Concentração de C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>:</b>		
ICI 61-1 ≈ ICI 41-6 > Ni-Al ≈ Dolomite > Sem Catalisador		
<b>Concentração de C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>, T≤ 850°C:</b>		
ICI 61-1 > ICI 41-6 > Dolomite > Ni-Al > Sem Catalisador		
<b>Produção de carbonizado, T≥ 840°C:</b>		
Sem Catalisador > ICI 61-1 ≈ Dolomite ≈ ICI 41-6 > Ni-Al		
Valores maiores		Valores menores

### 3.5 Comparação entre pirólise e gasificação de carvão

Numa tentativa de compreender os fenómenos que ocorriam durante a gasificação de carvão com foram efectuados uma série de testes em que se procurou separar os efeitos dos processos de pirólise dos da gasificação. Com este objectivo foram efectuados ensaios de pirólise em leito fluidizado a diferentes temperaturas, em se que utilizou exclusivamente azoto como agente de fluidização. O carbonizado obtido na pirólise a cerca de 750 °C foi também submetido a uma gasificação em presença de ar e vapor, tendo também sido usadas várias temperaturas.

Foi feita uma comparação dos resultados obtidos nos processos de pirólise do carvão, e pirólise seguida de gasificação do carbonizado com a gasificação com ar e vapor ou só com vapor do carvão inicial. Em todos estes ensaios foram mantidas condições experimentais semelhantes, salvaguardando as especificidades do processo em estudo. Estes estudos foram efectuados para o carvão de Puertollano, por ser este o componente maioritário na maior parte dos ensaios. As restantes condições experimentais foram semelhantes às já referidas anteriormente e apresentadas na Tabela 2.11.

Os resultados obtidos dos diferentes processos experimentais foram avaliados tanto em termos do rendimento de carbonizado como das características da mistura gasosa obtida, nomeadamente a sua composição, o rendimento de gás e o seu PCS.

#### 3.5.1 Formação de carbonizado na pirólise e gasificação de carvão

O efeito da temperatura de pirólise do carvão de Puertollano na formação de carbonizado está apresentado na Figura 3.94, podendo ser comparado o efeito da temperatura nos rendimentos de carbonizado obtidos na pirólise, na gasificação com misturas de ar e vapor e na gasificação só com vapor.

Pode verificar-se que o aumento da temperatura conduziu a uma redução no teor de carbonizado, para todos os processos considerados. No entanto, a quantidade de carbonizado obtida na pirólise de carvão a temperaturas superiores a 800°C não apresentou alterações significativas, indicando que o processo de desvolatilização já deveria estar terminado para estas condições experimentais, correspondendo à situação em que se obtiveram os teores mais elevados de carbonizado. O valor de carbonizado obtido em condições de pirólise é da mesma ordem de grandeza do teor de carbono fixo, o qual é de 60,0 g/100 g<sub>ssc</sub>, segundo os dados da análise imediata apresentados na Tabela 2.2.

Os rendimentos de carbonizado obtidos em condições de gasificação usando misturas de vapor e ar, ou apenas vapor, foram de um modo geral semelhantes para toda a gama de valores de temperatura, mais baixos que os obtidos por pirólise sendo as maiores diferenças obtidas à

temperatura de 885°C. O efeito da variação da temperatura na evolução do carbonizado obtido na gasificação com ar e vapor do carbonizado obtido por pirólise é intermédio dos casos anteriores, podendo realçar-se que a temperaturas inferiores a 800°C se aproxima dos valores obtidos por pirólise, enquanto que a temperaturas superiores a 800°C aproxima-se dos valores obtidos por gasificação.

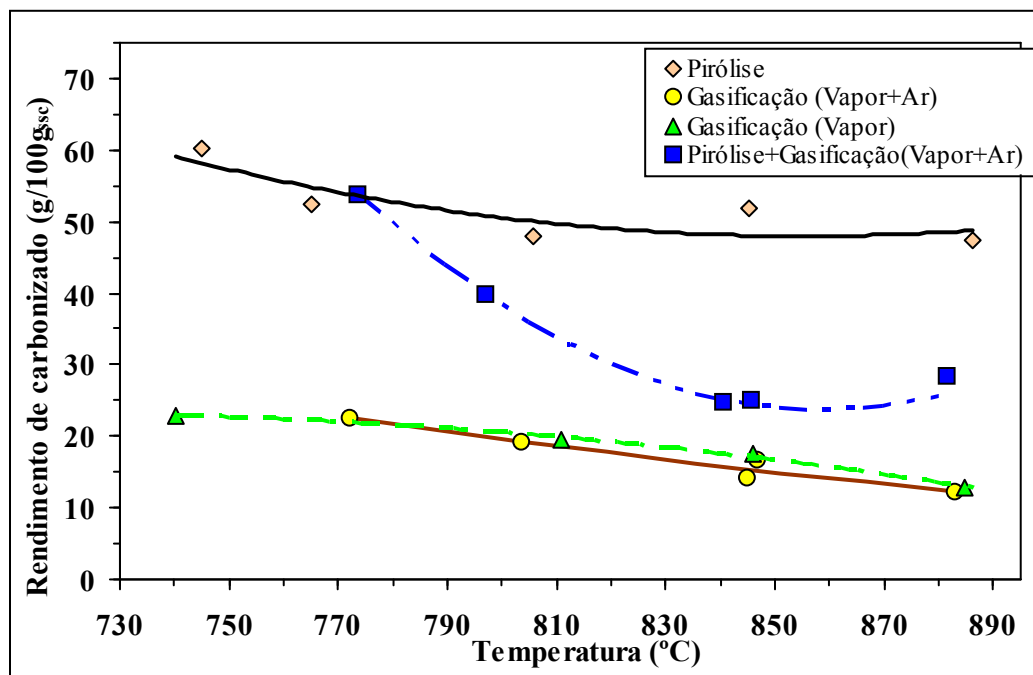


Figura 3.94 – Rendimento de carbonizado obtido por pirólise e gasificação de carvão.

Nesta fase optou-se por prosseguir os ensaios procedendo à pirólise de maiores quantidades de carvão de Puertollano à temperatura de 750 °C, de modo a obter a quantidade de carbonizado suficiente para permitir efectuar ensaios de gasificação. Um processo alternativo poderia envolver a pirólise de carvão a diversas temperaturas, usando o carbonizado em seguida para gasificação à temperatura de pirólise. A complexidade desse processo, exigindo a obtenção e o tratamento de um grande conjunto de amostras de carbonizado não se julgou necessária, considerando-se que a composição do carbonizado, tal como o seu rendimento não varia muito com a temperatura.

### 3.5.2 Composição do gás obtido por pirólise e gasificação

O efeito da temperatura de pirólise na composição da mistura gasosa obtida está representado nas Figuras 3.95 e 3.96.

Dos resultados obtidos observa-se que a pirólise efectuada à temperatura de 750 °C conduziu a misturas gasosas em que o principal componente era CH<sub>4</sub> (34% v/v), sendo as composições dos restantes componentes: H<sub>2</sub> 22 % (v/v), CO 19 % (v/v), CO<sub>2</sub> 8 % (v/v), e C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>

17 % (v/v). Com temperaturas de pirólise mais elevadas obteve-se um maior teor de  $H_2$  (que se tornou na espécie maioritária), um ligeiro aumento do CO e a redução da concentração das outras espécies.

A comparação entre os fenómenos de pirólise, pirólise seguida de gasificação e gasificação apresentada na Figura 3.107 revelou que relativamente às concentrações de hidrocarbonetos, os teores destes compostos foram maiores durante a pirólise e a gasificação com vapor, indicando que não houve condições para eles reagirem em grande extensão após a sua libertação inicial. Pelo contrário os teores de hidrocarbonetos foram menores na gasificação de carvão com ar e vapor, indicando que após a sua libertação, os compostos inicialmente formados terão reagido preferencialmente com o oxigénio, por combustão e não com o vapor de água segundo as reacções de “reforming” (1.8) a (1.11).

No caso da gasificação do carbonizado, representado nos gráficos como “Pirólise e gasificação”, os teores de hidrocarbonetos libertados são mínimos, indicando que a libertação de hidrocarbonetos voláteis no passo de pirólise foi máxima, não existindo posterior formação destes compostos a partir do carbonizado na presença da mistura de ar e vapor usada.

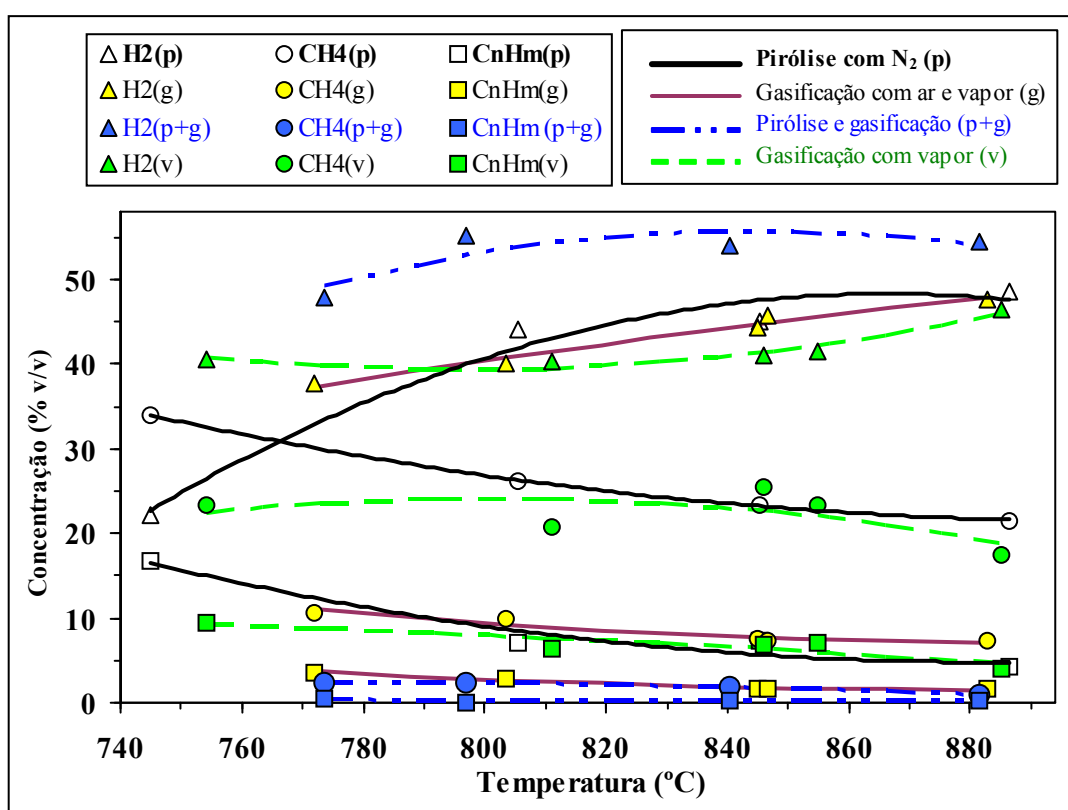


Figura 3.95 – Comparação entre pirólise e gasificação de carbonizado e carvão com ar e vapor na formação de hidrogénio e hidrocarbonetos.

Em todos os processos, para temperaturas superiores a 770°C, o H<sub>2</sub> foi sempre a espécie maioritária. Durante a gasificação com vapor e com ar e vapor os valores de H<sub>2</sub> obtidos foram da mesma ordem de grandeza. Na gasificação do carbonizado obtiveram-se valores máximos de H<sub>2</sub>, superiores a 55 % (v/v).

O efeito da temperatura na formação de CO e CO<sub>2</sub> para todos os sistemas referidos está apresentado na Figura 3.96. Pode verificar-se que em condições de pirólise o efeito da temperatura não é muito pronunciado, com uma ligeira redução do CO<sub>2</sub> e um ligeiro aumento do CO, devendo referir-se que todo o oxigénio libertado será proveniente do carvão inicial. A evolução de todas as espécies em condições de pirólise pode ser explicada pela promoção em pequena extensão, na ausência de vapor de água ou óxigénio, de reacções de “reforming” do CH<sub>4</sub> e outros hidrocarbonetos com CO<sub>2</sub>, reacções (1.12) a (1.14) ou pela reacção de Boudouard entre o carbonizado e o CO<sub>2</sub> (1.3).

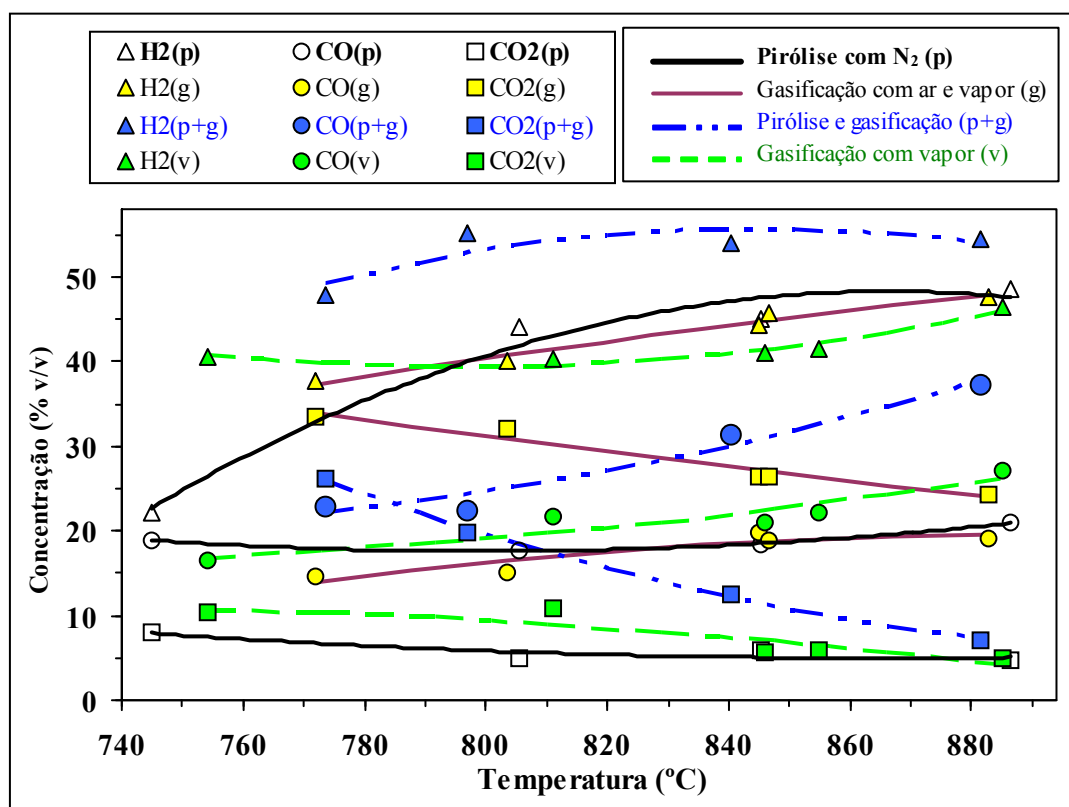


Figura 3.96 – Comparação entre pirólise e gasificação de carbonizado e carvão com ar e vapor na formação de hidrogénio e óxidos de carbono.

A gasificação do carbonizado com ar e vapor representada na Figura 3.96 como “Pirólise e gasificação”, conduziu a teores significativos de CO e CO<sub>2</sub>, cuja evolução com a temperatura ocorre em sentidos opostos correspondendo a aumentar a razão CO/CO<sub>2</sub> de 0,88 para 5,4. Esta evolução é facilmente explicada pela promoção da reacção de Boudouard entre o carbonizado e o CO<sub>2</sub> (1.3), podendo ocorrer em alguma extensão a reacção de gás de água primária entre o carbonizado e o vapor de água (1.4).

Por outro lado, durante a gasificação de carvão com vapor ou com ar e vapor os óxidos de carbono foram libertados com concentrações muito diferentes devido à existência de maior oxigénio total nos agentes de gasificação. Em ambos estes processos o aumento da temperatura provocou um aumento da razão  $\text{CO}/\text{CO}_2$ , mas durante a gasificação com vapor esta razão foi superior a 1,0 enquanto que com ar e vapor se obtiveram razões inferiores a 1,0, correspondendo a uma maior fracção de  $\text{CO}_2$ .

Por comparação dos resultados referentes à gasificação do carvão e do carbonizado poderá concluir-se que para condições de gasificação semelhantes as reacções heterogéneas envolvendo carbono sólido parecem ser favorecidas relativamente a algumas reacções homogéneas que podem ocorrer em fase gasosa. Os resultados anteriores parecem indicar que, para baixos teores de matéria volátil como os existentes no carbonizado, o uso de misturas de ar e vapor como agente de gasificação conduz a misturas gasosas com baixos teores de hidrocarbonetos e elevados teores de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ . Por outro lado a existência de matéria volátil no carvão utilizado conduz à sua libertação inicial na forma de  $\text{CH}_4$  e outros hidrocarbonetos em condições de pirólise. Neste caso as reacções homogéneas entre os hidrocarbonetos e o oxigénio e o vapor de água não parecem ser muito favorecidas, recordando-se que no caso de gasificação com vapor os teores de hidrocarbonetos são muito semelhantes aos obtidos em condições de pirólise. É apenas na presença de oxigénio que se consegue uma maior redução dos hidrocarbonetos, ao promover a sua oxidação parcial.

Os resultados obtidos nesta fase são concordantes com os obtidos na co-gasificação de carvão com resíduos apresentados no Capítulo 3.2. Neste caso verificou-se que a substituição de parte do carvão por resíduos de pinho ou de PE por exemplo resultou em misturas gasosas com teores mais elevados de hidrocarbonetos, embora com maiores rendimentos de gás e menores produções de carbonizado. Por outro lado os estudos dos efeitos da temperatura e da presença de catalisadores indicam que é possível reduzir o teor de hidrocarbonetos nos gases (e os teores de alcatrões que lhes estão associados), com um aumento do rendimento do gás, melhorando as condições do processo de gasificação, tal como foi referido no Capítulo 3.4.

### 3.5.3 Outras características dos processos de pirólise e gasificação

Os resultados dos processos de pirólise, pirólise seguida de gasificação e gasificação de carvão de Puertollano conduziram aos valores de rendimento de gás e PCS apresentados na Figura 3.97.

Em todos os processos testados o aumento da temperatura favoreceu a decomposição dos hidrocarbonetos e por este motivo os valores de PCS decresceram. Exceptuaram-se os valores correspondentes à pirólise seguida de gasificação, em que o PCS subiu ligeiramente, devido ao aumento apreciável da concentração de  $\text{CO}$  com a temperatura. Os valores relativos de PCS obtidos são concordantes com a distribuição relativa de hidrocarbonetos, apresentando os gases obtidos por

pirólise e gasificação com vapor valores de PCS relativamente mais elevados que os obtidos por gasificação com misturas de ar e vapor do carvão e do carbonizado.

O uso de temperaturas mais elevadas conduziu a um aumento no rendimento do gás para todos os processos considerados. Esta variação é concordante com os rendimentos de carbonizado apresentados na Figura 3.94, nomeadamente no facto de a pirólise de carvão, ao conduzir a uma menor conversão para gás originou maior fracção de carbonizado.

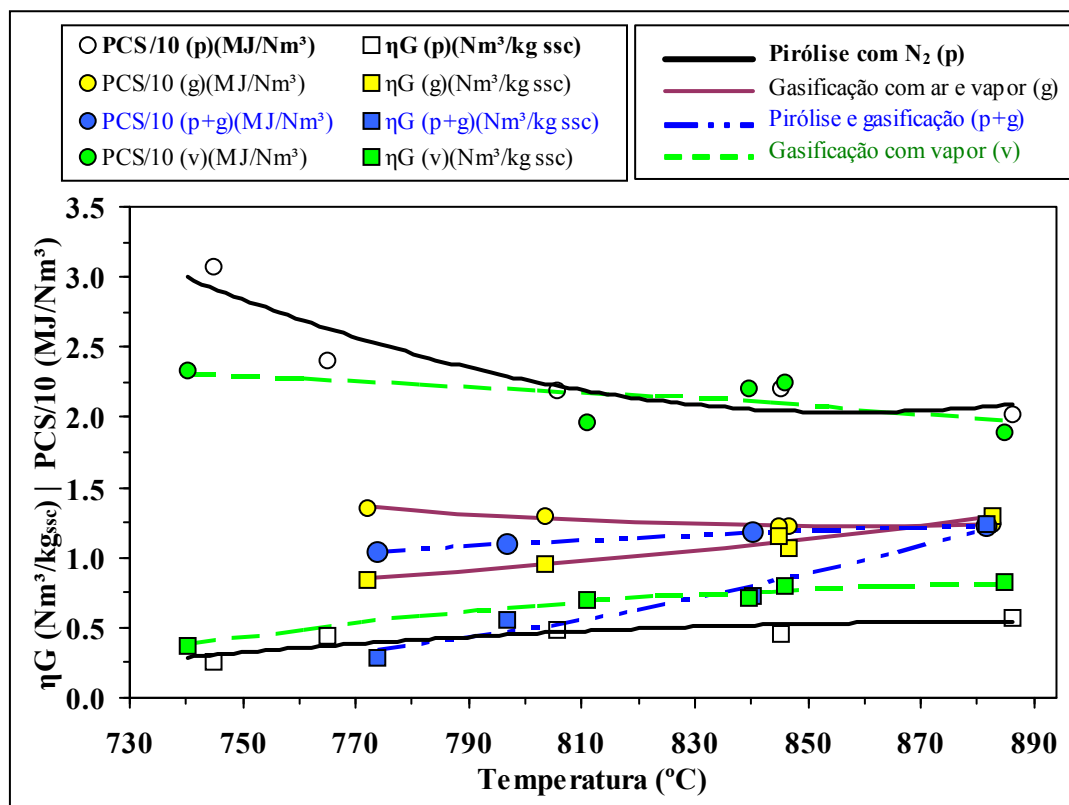


Figura 3.97 – PCS e rendimentos de gás obtido por pirólise e gasificação de carvão.

A proporção relativa dos rendimentos de gás obtidos seguiu a tendência de valores mais elevados terem sido obtidos com gasificação de carvão com ar e vapor, sendo os valores baixos referentes à pirólise. No caso da gasificação do carbonizado, os rendimentos a baixa temperatura são relativamente reduzidos, mas existe um efeito acentuado do aumento da temperatura o qual promove a formação de maiores quantidades de gás. Esta evolução é semelhante à verificada na Figura 3.106 para a formação de carbonizado, em que a baixas temperaturas os valores se aproximam das condições de pirólise e a temperaturas mais elevadas se obtêm valores próximos dos obtidos por gasificação.

### 3.6 Estudo do efeito do aumento de escala

#### *Comparação de resultados obtidos à escala laboratorial com os obtidos em escala piloto*

Para analisar o efeito do aumento de escala nos resultados experimentais provenientes de ensaios de gasificação, foram também realizados alguns ensaios numa instalação designada como instalação piloto. Esta instalação está descrita no Capítulo 2 e os resultados obtidos nos ensaios experimentais foram comparados com os valores obtidos na instalação laboratorial, apresentados anteriormente.

Em ambas as instalações foram utilizadas condições experimentais iguais ou equivalentes, de acordo com o apresentado nas Tabelas 2.11 a 2.15, os valores de temperatura, tipo e composições de resíduos, agente de gasificação e razões entre os caudais alimentados foram mantidos semelhantes nas duas instalações, apenas a grandeza dos caudais alimentados foi diferente, na instalação laboratorial os caudais, quando expressos em  $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$  eram numericamente equivalentes aos caudais expressos em  $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$  referentes à instalação piloto. Os aumentos de escala correspondentes às condições de escoamento e alimentação nas duas instalações estão apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Comparação entre as características das instalações piloto e laboratorial.

	Parâmetro	Instalação piloto	Instalação laboratorial	Razão piloto/laboratorial
Dimensões	Altura	320 cm	50 cm	6,4
	Secção livre	400 $\text{cm}^2$	38,5 $\text{cm}^2$	10,4
Caudais	Combustível	5 $\text{kg}_{\text{ssc}}\cdot\text{h}^{-1}$ (83,3 $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ )	5 $\text{g}_{\text{ssc}}\cdot\text{min}^{-1}$	16,7
	Vapor de água	5 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ (83,3 $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ )	5 $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$	16,7
	Ar	4,4 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ (73,3 $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ )	4,4 $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$	16,7

#### 3.6.1 Efeito de escala na co-gasificação de diferentes misturas de carvão com resíduos

Os resultados obtidos nas instalações piloto e laboratorial referentes à gasificação de carvão misturado com diferentes tipos de composições de resíduos são apresentados na Figura 3.98 e mostraram que em ambas as instalações foram obtidas as mesmas tendências, isto é o aumento do teor de resíduos favoreceu a formação de hidrocarbonetos e reduziu a libertação de  $\text{H}_2$ , sendo este efeito ainda mais notório na presença de maiores quantidades de PE. A presença de quantidades mais elevadas de pinho favoreceu a libertação de CO nas duas instalações.

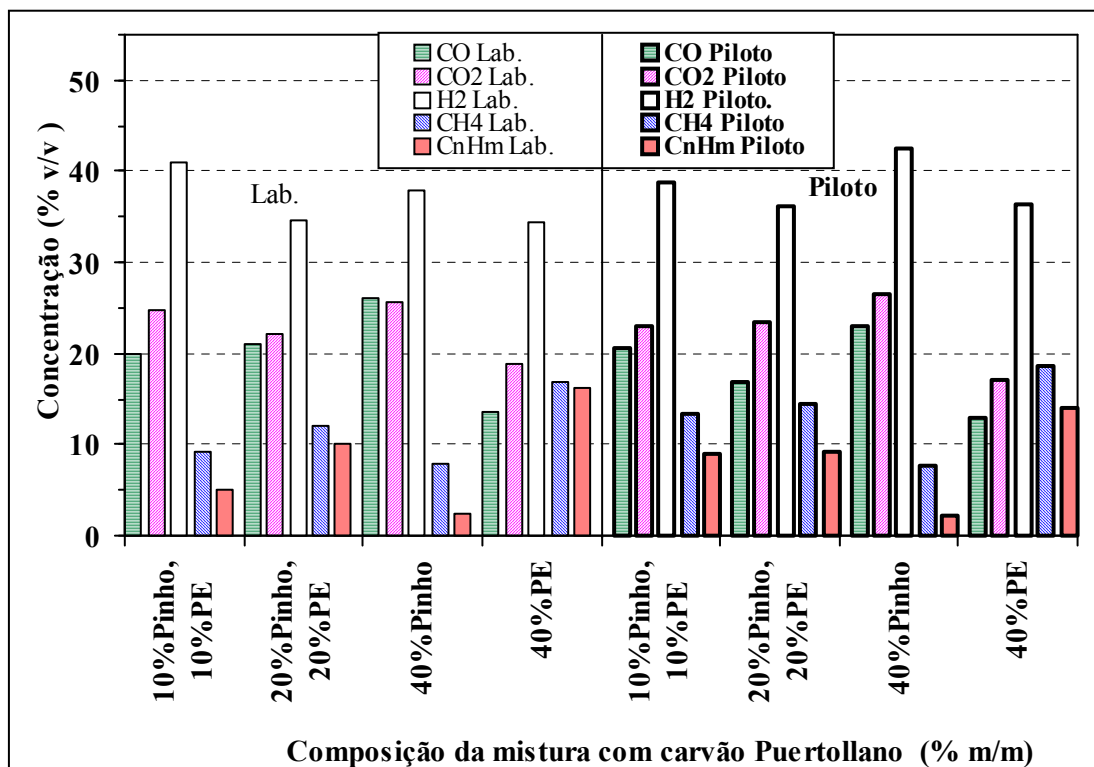


Figura 3.98 – Efeito do aumento de escala na composição do gás obtido por co-gasificação de carvão misturado com diferentes tipos e teores de resíduos.

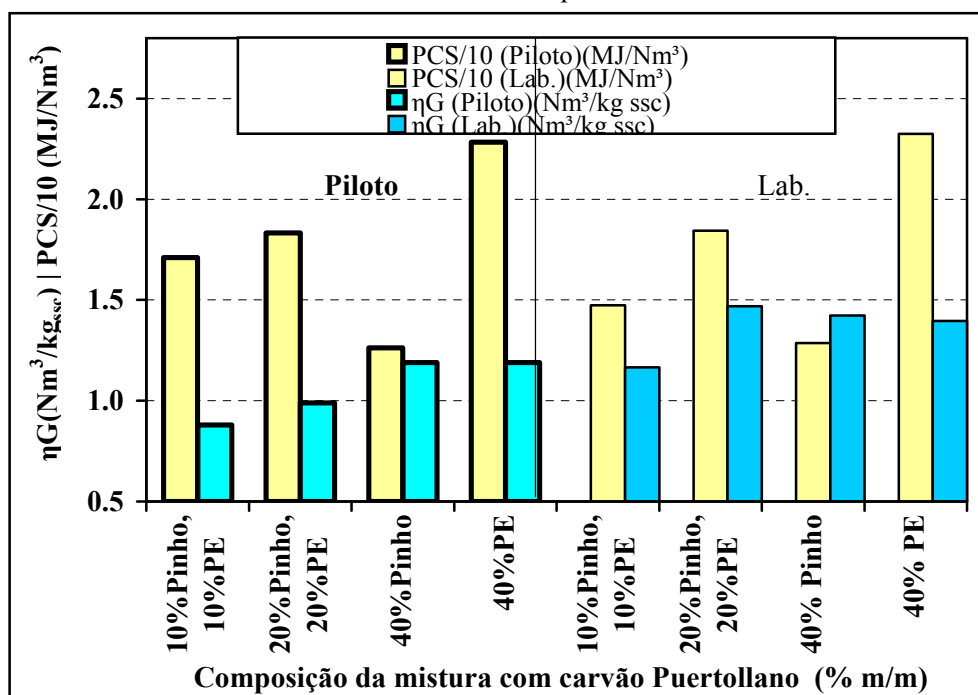


Figura 3.99 – Efeito do aumento de escala no desempenho da co-gasificação de carvão misturado com diferentes tipos e teores de resíduos.

De um modo geral, as composições do gás obtidas nas duas instalações para as mesmas condições experimentais foram bastante semelhantes, não se tendo detectado qualquer efeito significativo na composição do gás motivado pelo aumento de escala.

Na Figura 3.99 pode observar-se que o efeito do tipo de resíduos e da sua quantidade nos valores que caracterizam o desempenho da gasificação foi semelhante nas duas instalações, isto é maiores quantidades de PE favoreceram a obtenção de maiores rendimentos de gás ( $\eta_G$ ) e também aumentaram o seu PCS. Os valores de PCS dos gases obtidos nas duas instalações foram de um modo geral semelhantes, uma vez que a composição dos respectivos gases também foi idêntica, tal como se observou na Figura 3.98. Contudo, os rendimentos dos gases obtidos na instalação piloto foram sempre inferiores aos correspondentes à instalação laboratorial, independentemente do tipo de mistura co-gasificada. Estes resultados parecem indicar que as condições existentes na instalação piloto não serão totalmente equivalentes às obtidas na instalação laboratorial.

Foi também analisado o efeito do aumento de escala para a co-gasificação de carvão de Puertollano misturado com resíduos de bagaço de azeitona e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 3.100, podendo observar-se uma grande concordância nos valores de composição do gás obtidos nas duas instalações experimentais. Apenas para teores de bagaço de azeitona superiores a 70% (m/m) se observaram alguns desvios nas concentrações do gás, em que o gás produzido na instalação piloto apresentou maiores concentrações de  $\text{CH}_4$  e menores concentrações de  $\text{H}_2$ , do que as do gás produzido na instalação laboratorial, indicando uma ligeira diferença nas condições experimentais de co-gasificação nas duas escalas usadas.

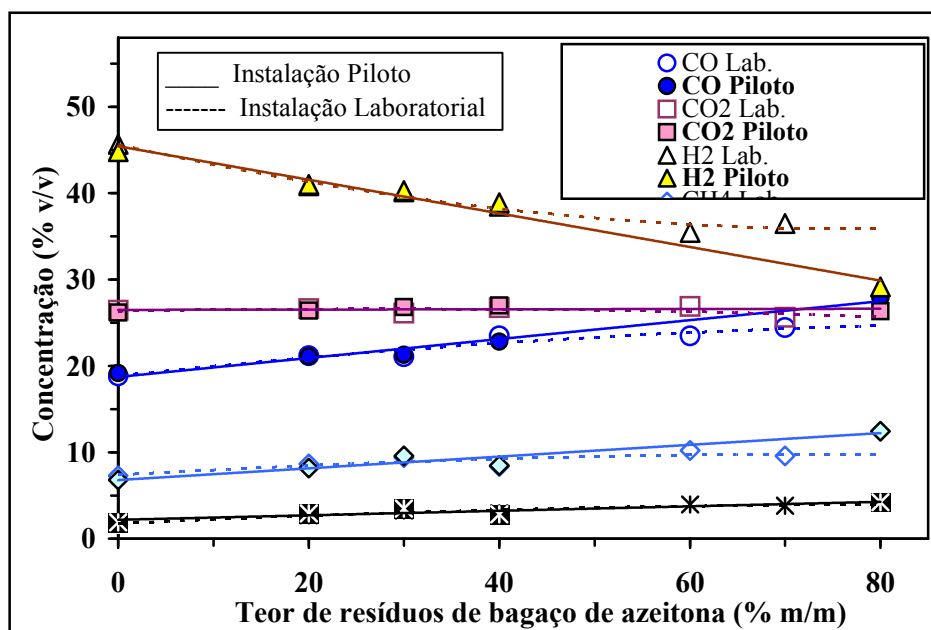


Figura 3.100 – Efeito do aumento de escala na composição do gás obtido durante a co-gasificação de carvão com diferentes teores de bagaço de azeitona.

Na Figura 3.101 pode observar-se que os gases obtidos nas duas instalações apresentaram valores semelhantes de PCS para toda a gama de teores de bagaço de azeitona misturados com carvão. Estes valores são concordantes com as semelhanças obtidas para as composições dos gases produzidos pelas duas instalações. Relativamente ao rendimento do gás, os valores referentes à

instalação piloto foram sempre inferiores aos correspondentes à instalação laboratorial, sendo este afastamento ainda mais notório para teores mais elevados de bagaço de azeitona. Esta tendência foi também observada para a co-gasificação de carvão como outro tipo de resíduos, tal como referido anteriormente, Figura 3.99, o que parece confirmar os resultados anteriores.

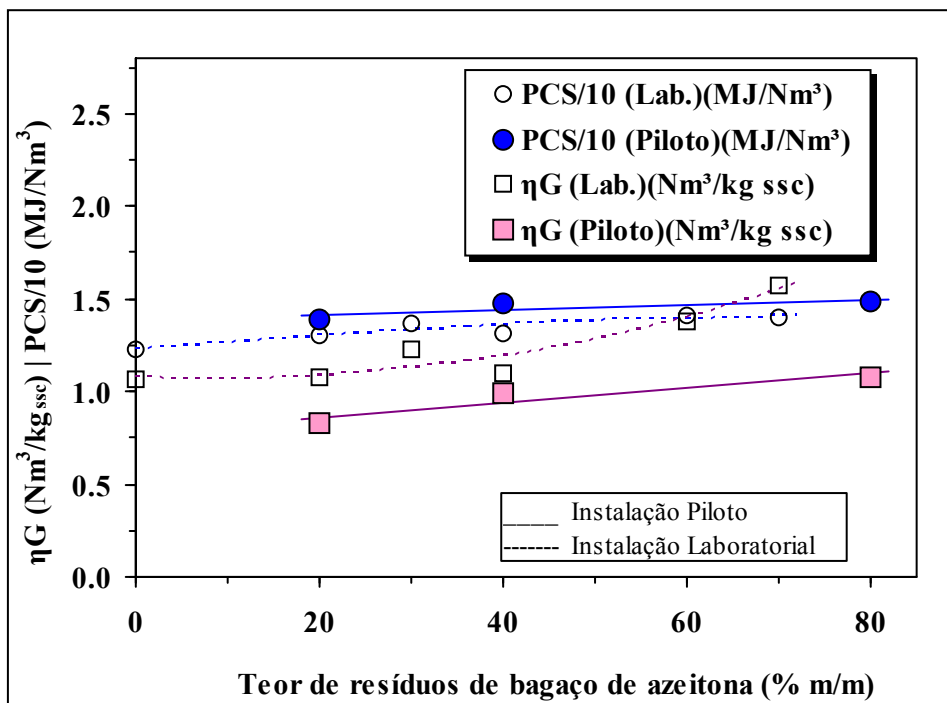


Figura 3.101 – Efeito do aumento de escala no desempenho da co-gasificação de carvão com diferentes teores de bagaço de azeitona.

### 3.6.2 Efeito das variáveis experimentais

#### 3.6.2.1 Efeito da temperatura na co-gasificação em ambas as instalações

Na continuação do estudo do efeito do aumento de escala na co-gasificação de carvão com resíduos foram analisadas as influências de diversas variáveis experimentais como a temperatura, os caudais do agente de gasificação e o caudal de alimentação.

Tal como se pode observar na Figura 3.102, em ambas as instalações o aumento da temperatura favoreceu a libertação de  $H_2$  e a decomposição de hidrocarbonetos durante a co-gasificação de carvão misturado com 20% (m/m) de pinho e com 20% (m/m) de PE. As mesmas tendências foram observadas na Figura 3.103 referente à co-gasificação de carvão misturado com 40% (m/m) de bagaço de azeitona.

Na Figura 3.102 pode verificar-se que, sobretudo para a gama de valores de temperatura mais elevados as composição do gás obtido na instalação piloto apresentaram teores mais baixos de CO e mais elevados de  $CH_4$ , o que poderia indicar que nesta instalação as reacções de “reforming” de metano não teriam sido tão favorecidas como o que parece ter-se verificado na instalação

laboratorial. Contudo, esta hipótese não pôde ser confirmada pelos resultados apresentados na Figura 3.103, uma vez que neste caso as composições dos gases obtidos pelas duas instalações foram semelhantes para toda a gama de temperaturas consideradas, existindo neste caso uma grande reprodutibilidade de resultados, com desvios muito inferiores aos correspondentes aos erros experimentais.

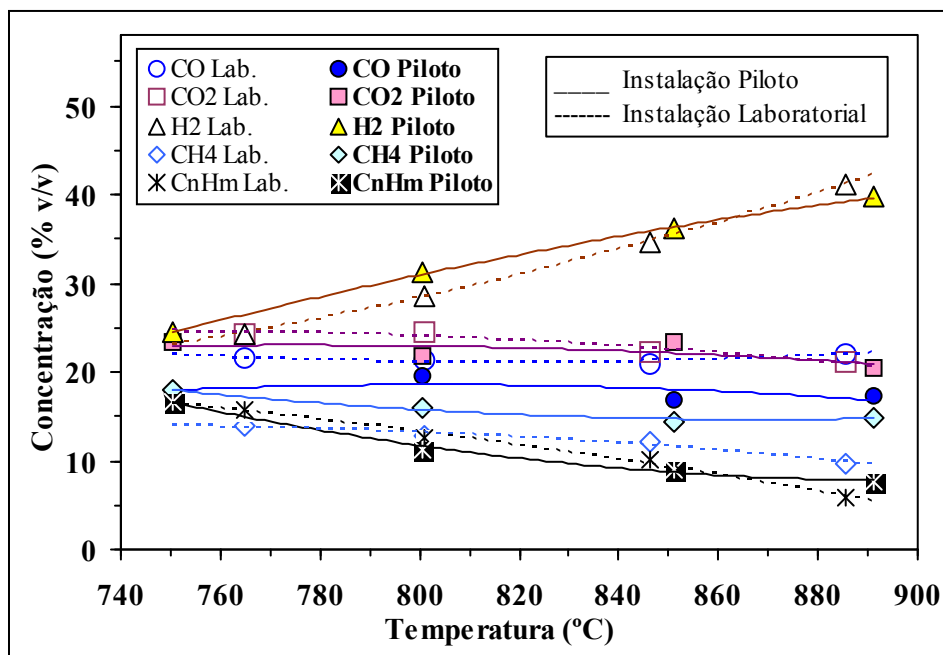


Figura 3.102 – Efeito do aumento de escala na composição do gás obtido a diferentes temperaturas de co-gasificação de carvão misturado com 20% (m/m) de pinho e com 20% (m/m) de PE.

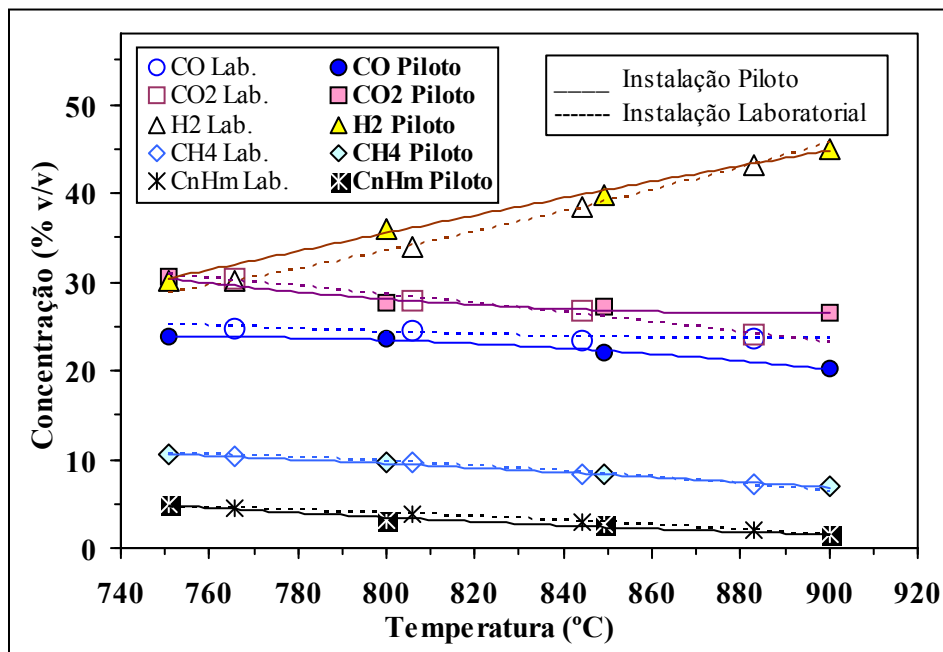


Figura 3.103 – Efeito do aumento de escala na composição do gás obtido a diferentes temperaturas de co-gasificação de carvão misturado com 40% (m/m) de bagaço de azeitona.

Uma vez que as composições dos gases obtidos nas instalações piloto e laboratorial foram semelhantes, seria de esperar que o mesmo acontecesse relativamente aos valores de PCS dos gases obtidos na co-gasificação de carvão misturado com 20% (m/m) de pinho e com 20% (m/m) de PE e de carvão misturado com 40% (m/m) de bagaço de azeitona o que é concordante com os valores apresentados nas Figuras 3.104 e 3.105.

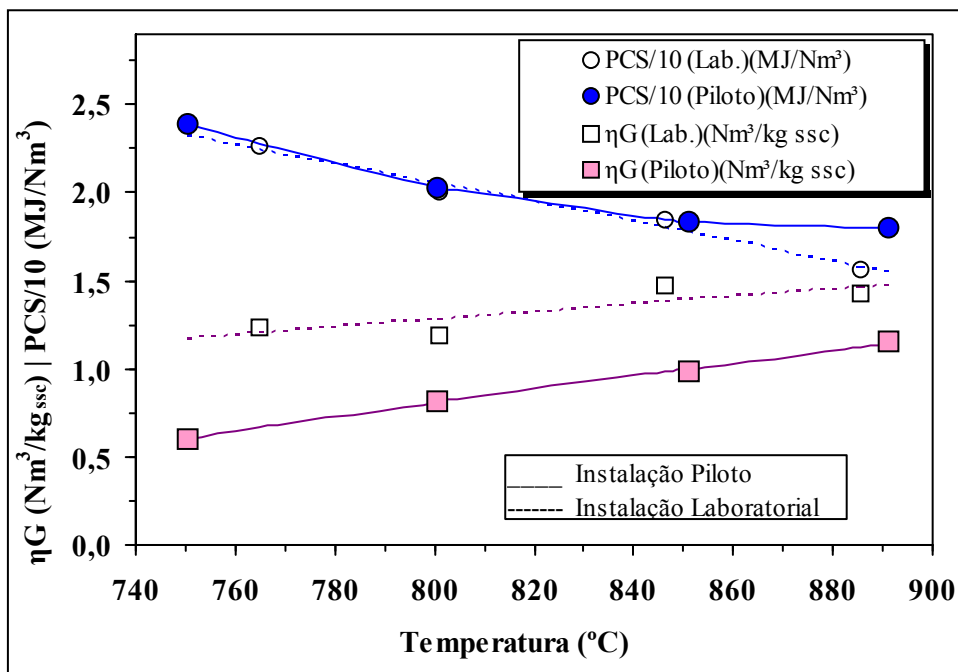


Figura 3.104 – Efeito da temperatura no desempenho da co-gasificação de carvão misturado com 20% (m/m) de pinho e com 20% (m/m) de PE em instalação laboratorial e piloto.

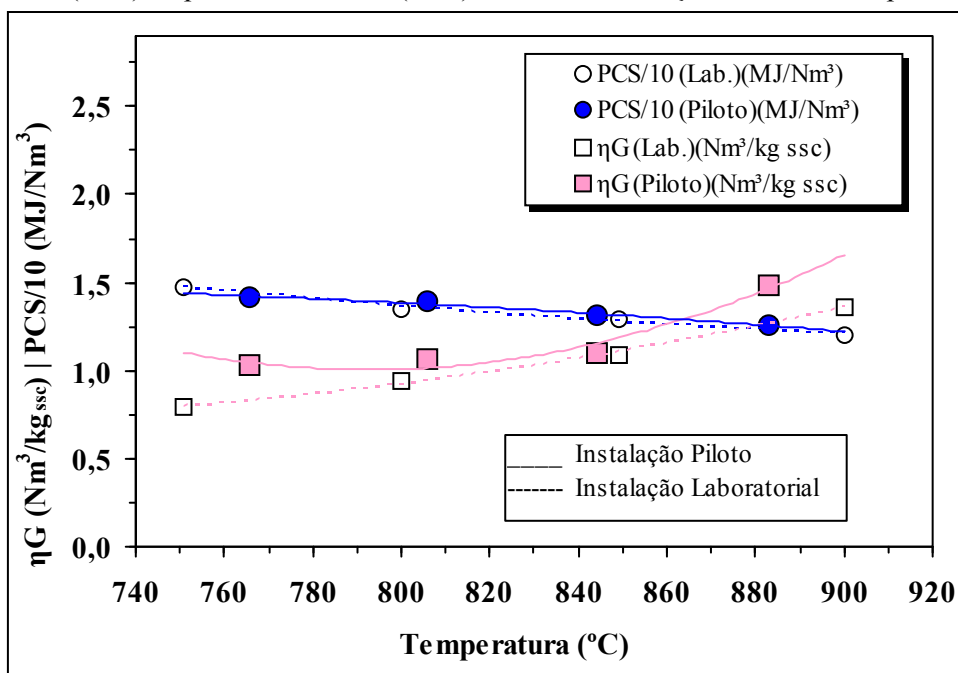


Figura 3.105 – Efeito da temperatura no desempenho da co-gasificação de carvão misturado com 40% (m/m) de bagaço de azeitona em instalação laboratorial e piloto.

De facto, apenas para valores de temperatura superiores a 850°C se observa que o PCS dos gases obtido na instalação laboratorial foi inferior ao correspondente à instalação piloto, porque também para as primeiras condições, as concentrações de CH<sub>4</sub> foram menores. Mais uma vez se observou que para toda a gama de temperaturas testadas, o rendimento do gás obtido na instalação piloto foi inferior ao correspondente à instalação laboratorial.

Também na Figura 3.105 se pode observar que a instalação piloto conduziu a menores rendimentos de gás do que a instalação laboratorial, durante a co-gasificação de carvão misturado com 40% (m/m) de bagaço de azeitona, o que confirma os resultados obtidos anteriormente e permite afirmar que na instalação piloto a libertação de gás não foi tão favorecida.

Relativamente aos valores de PCS também na co-gasificação, se observou concordância nos valores referentes às duas instalações, em consequência das semelhanças observadas na Figura 3.99 relativas às composições dos gases.

#### 3.6.2.1 Efeito do agente de gasificação em ambas as instalações

O aumento do teor de oxigénio no agente de gasificação conduziu a uma redução na libertação de hidrogénio e de hidrocarbonetos e a um aumento nas concentrações de CO e de CO<sub>2</sub>, uma vez que as reacções de combustão foram favorecidas. Estas tendências foram observadas para as duas instalações, tal como se pode observar na Figura 3.106. Contudo, foram observadas algumas diferenças nas composições dos gases, consoante a instalação utilizada. Assim, a instalação piloto conduziu a menores teores de CO e de CO<sub>2</sub>, e a maiores concentrações de hidrocarbonetos, estas últimas foram ainda mais notórias para concentrações de oxigénio mais baixas, provavelmente porque foi para estas condições que a libertação de H<sub>2</sub> foi também menor. Contudo, as diferenças observadas nas composições dos gases obtidos pelas duas instalações foram de um modo geral pequenas, sobretudo para valores da razão O<sub>2</sub>/(vapor+O<sub>2</sub>) superiores a 0,1.

Na Figura 3.107 pode observar-se o estudo do efeito do agente de gasificação na co-gasificação de carvão misturado com 20% (m/m) de pinho e com 20% (m/m) de PE nas instalações laboratorial e piloto. Neste caso, o aumento do caudal de oxigénio conduziu a um aumento do rendimento do gás e a uma diminuição dos valores do seu PCS. Estas tendências foram idênticas para ambas as instalações. Ao contrário do observado em situações anteriores, não foi tão notório o efeito do aumento de escala no rendimento do gás.

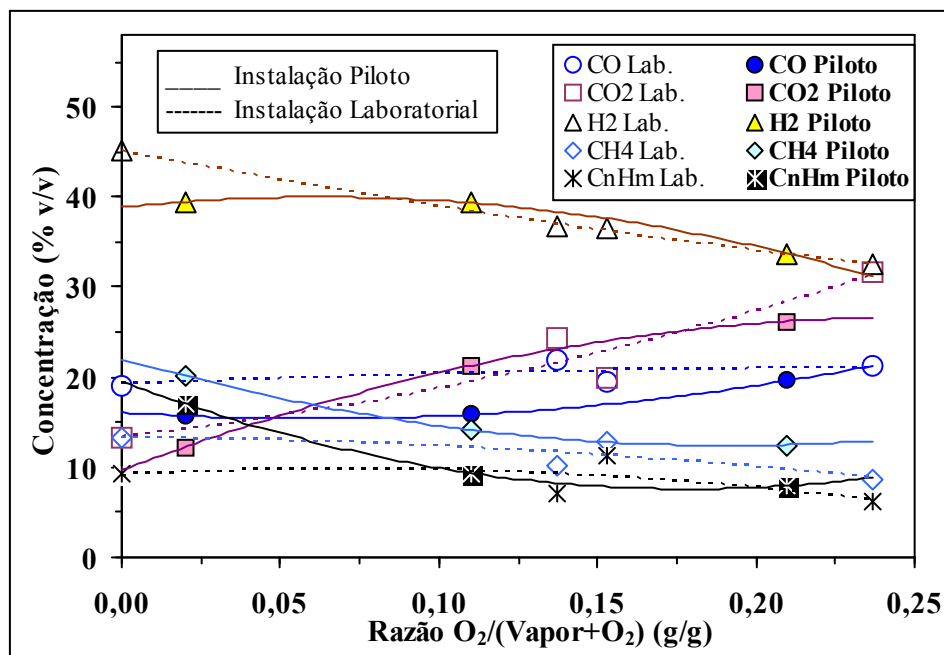


Figura 3.106 – Efeito do aumento de escala e do agente de gasificação no composição dos gases obtidos na co-gasificação de carvão misturado com 20% de pinho e com 20% de PE.

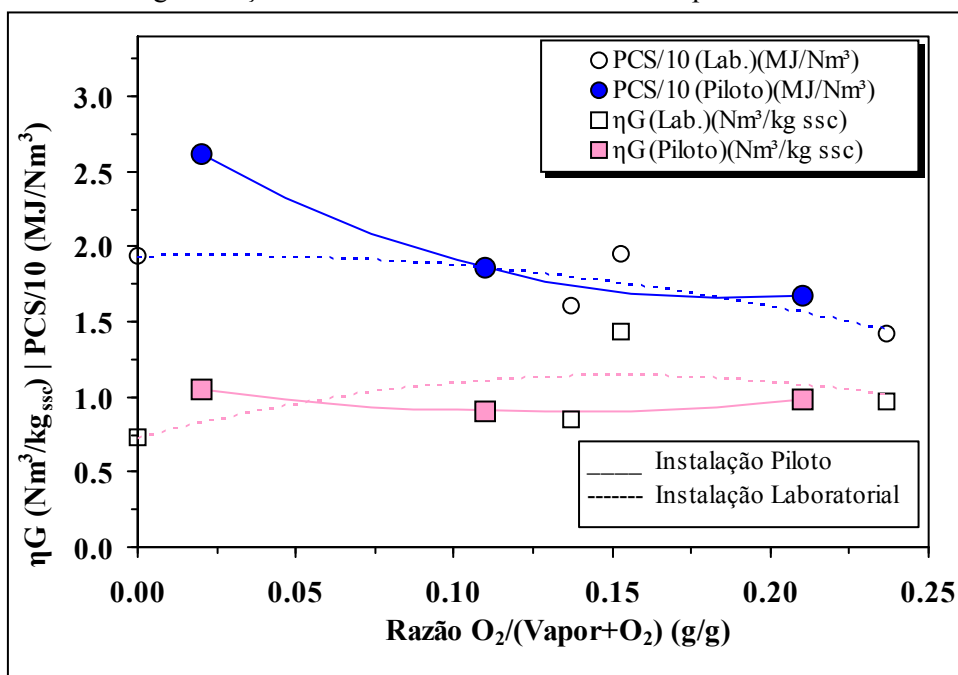


Figura 3.107 – Efeito do aumento de escala e do agente de gasificação no desempenho da co-gasificação de carvão misturado com 20% (m/m) de pinho e com 20% (m/m) de PE.

### 3.6.2.1 Efeito do caudal de mistura inicial em ambas as instalações

No estudo do efeito do aumento de escala foi também analisada a influência da variação do caudal de mistura a co-gasificar, tendo-se para o efeito seleccionado o sistema constituído pela mistura de carvão com 20% (m/m) de pinho e com 20% (m/m) de PE. Tal como se observa na

Figura 3.108, a variação desta variável experimental, para a gama de valores utilizada, não provocou variações muito apreciáveis na composição dos gases obtidos, quer para a instalação piloto, quer para a instalação laboratorial. Os valores obtidos para as duas instalações foram também de um modo geral concordantes entre si, com algumas excepções. Assim, as concentrações de  $H_2$  na instalação laboratorial foram sempre superiores às correspondentes à instalação piloto, o que foi concordante com as menores concentrações de  $CH_4$  obtidas na instalação laboratorial, provavelmente porque nestas condições as reacções de “cracking” do  $CH_4$  foram favorecidas, o que poderia contribuir para uma maior libertação de  $H_2$ .

Para valores mais baixos de caudal de alimentação, isto é, maiores razões de (vapor+ $O_2$ )/mistura, também se observou um certo desvio nas concentrações dos restantes componentes gasosos, as concentrações de hidrocarbonetos mais pesados ( $C_nH_m$ ) e de  $CO_2$  apresentaram menores valores na instalação laboratorial, enquanto que os teores de  $CO$  foram mais elevados, o que poderia significar, que neste caso, as reacções de “reforming” dos hidrocarbonetos teriam sido favorecidas.

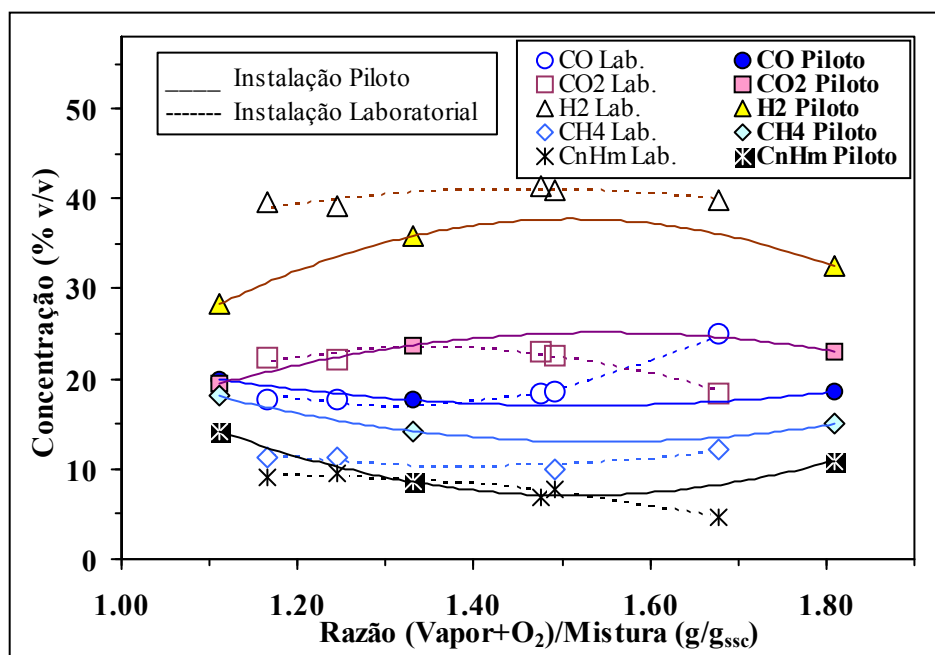


Figura 3.108 – Efeito do aumento de escala e do caudal de alimentação na composição dos gases de co-gasificação de carvão misturado com 20% (m/m) de pinho e com 20% (m/m) de PE.

As diferenças referidas relativamente à composição dos gases obtidos nas duas instalações, foram responsáveis pelas alterações observadas nos valores de PCS dos gases produzidos pelas duas instalações, tal como se pode observar na Figura 3.109. Foi sobretudo para os valores extremos de caudais de alimentação que se observou que os valores de PCS referentes à utilização da instalação laboratorial foram inferiores aos correspondentes à utilização da instalação piloto, para valores intermédios da razão (vapor+ $O_2$ )/mistura os valores de PCS dos gases produzidas pelas duas instalações foram idênticos. A mesma tendência se observou nos valores de rendimento

do gás, apenas a utilização de caudais de alimentação extremos conduziu a uma certa discrepância entre os valores obtidos pelas duas instalações.

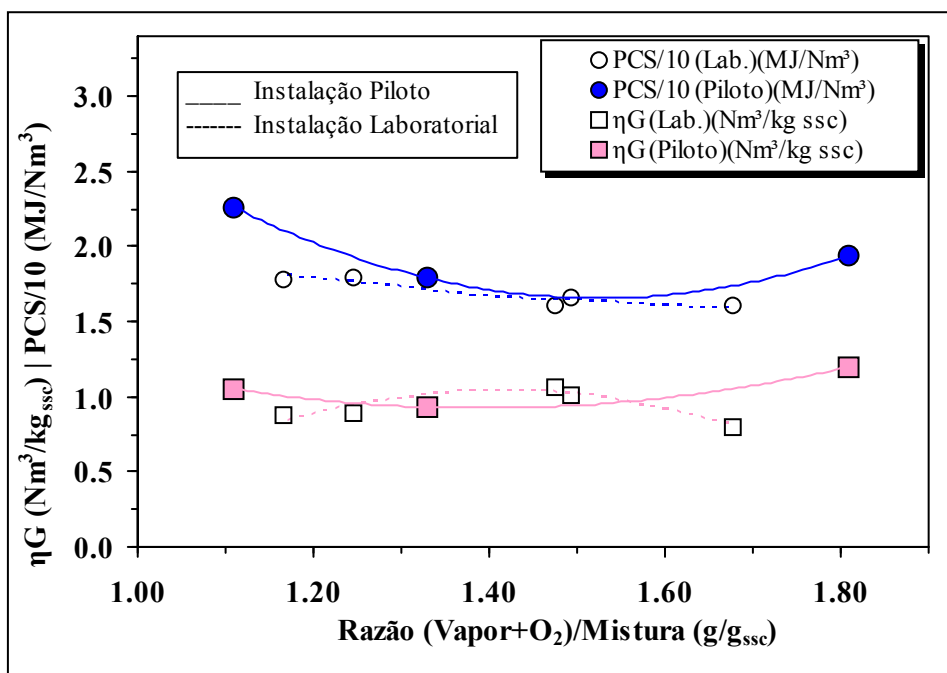


Figura 3.109 – Efeito do aumento de escala e do caudal de alimentação no desempenho da co-gasificação de carvão misturado com 20% (m/m) de pinho e com 20% (m/m) de PE.

De um modo geral os resultados obtidos nas duas instalações foram semelhantes, quer para a composição do gás, quer para os valores que caracterizam o desempenho da gasificação, não tendo sido detectados efeitos apreciáveis pelo aumento de escala estudado, excepto no rendimento de gás ( $\eta_G$ ). Para valores médios das condições experimentais observou-se mesmo uma grande concordância entre os valores obtidos para as duas instalações, permitindo a validação do maior conjunto de resultados obtidos na instalação à escala laboratorial. Estudos posteriores poderão aconselhar a continuação dos estudos necessários para desenvolver instalações de maior escala usando o processo de co-gasificação para o processamento de carvões ou outros resíduos. Quanto às diferenças verificadas nalguns parâmetros, nomeadamente na composição de hidrocarbonetos e  $H_2$  e no rendimento do gás estas serão consequência de algumas diferenças nas dimensões das duas instalações usadas, que resultaram num processo desfavorável para a instalação piloto. As diferenças verificadas nalgumas condições experimentais podem estar relacionadas com um menor tempo de residência no interior do reactor piloto quer para a mistura de combustível sólidos alimentada ao leito quer para os gases que circulam na zona superior.

## 4 Modelação matemática do sistema de gasificação

### 4.1 Introdução

O trabalho experimental de gasificação realizado permitiu estudar o efeito de uma gama alargada de variáveis no processo de co-gasificação de carvão e resíduos. A experiência obtida em ensaios de co-gasificação de misturas contendo carvão (André, R.N. *et al.*, 2005, Pinto F. *et al.*, 2002 e 2003) e a acumulação de conhecimentos permitiu alargar a aplicação da gasificação a novos tipos de combustíveis, tais como resíduos (Pinto F. *et al.*, 2005). Para estudar a possibilidade de gasificar um novo combustível é por vezes possível escolher as condições experimentais que se julgam mais adequadas, com base na experiência anterior com combustíveis de características similares. Dependendo dos objectivos do estudo, nomeadamente em termos dos produtos a obter e das misturas a gasificar necessário procurar otimizar as variáveis de operação.

O trabalho experimental efectuado poderá ser usado para calibrar e validar um processo de simulação e modelação do sistema de gasificação que permita indicar com alguma confiança a relação entre o efeito das condições experimentais e as características dos produtos obtidos no processo de co-gasificação de cada mistura de combustíveis.

Tal como já foi apresentado no Capítulo 1, o processo de gasificação de um combustível sólido envolve um conjunto alargado de espécies químicas que reagem entre si, sendo a sua abundância final dependente da temperatura, da composição e dos caudais do agente de gasificação pelo que não será possível determinar de um modo simples a composição das espécies gasosas formadas. O processo de gasificação envolve pois um mecanismo reaccional complexo, com diversas condicionantes cinéticas e termodinâmicas sendo necessário encontrar um modelo que obedeça às seguintes condições:

- Permita modelar o processo de pirólise e de desvolatilização dos combustíveis sólidos considerados;
- Permita simular adequadamente as composições obtidas no processo de gasificação, tendo em conta a composição do combustível usado e composição do agente de gasificação (vapor, O<sub>2</sub>, ar ou outros);
- Permita simular a dependência do processo relativamente a diversas variáveis experimentais como a temperatura e a pressão;
- Possa ser aplicado a diferentes combustíveis de modo a reduzir a necessidade de realização de ensaios experimentais.

Para este trabalho foi usado o programa CHEMKIN (Kee R.J. *et al.*, 2004) que permite simular o comportamento de processos termoquímicos reaccionais em fase gasosa, embora normalmente encontre uma aplicação mais alargada para simulação de processos envolvendo combustão. Este programa iniciou o seu desenvolvimento no Laboratório Sandia nos EUA “Sandia National Laboratories, USA”, mas recentemente tem sido desenvolvido e comercializado por uma empresa criada para o efeito, a Reaction Design que tem disponibilizado diversas versões com actualização anual e inclusão de diversos módulos de cálculo. No decorrer deste trabalho foram utilizadas as versões 3.0 e 4.0 deste programa que diferem, no que respeita aos módulos de cálculos usados, quanto à maior facilidade de utilização e na disponibilização de documentação de apoio e de exemplos de teste.

Para a simulação e o estudo de um alargado número de sistemas ou equipamentos com base em pressupostos de origem química e de engenharia o programa CHEMKIN permite a definição de modelos considerando os denominados “fluxos reactivos”. De um modo simplificado pode indicar-se que o programa aceita como dados definidos pelo utilizador valores de composição química, caudais molares ou mássicos, temperatura, pressão e mesmo dimensões de equipamentos, assim como um conjunto de parâmetros definindo as reacções químicas, procedendo à resolução dos diversos balanços de massa e energia que permitem determinar a evolução do sistema ao longo do tempo.

Os mecanismos a considerar para simular um sistema tomam como ponto de partida conjuntos de reacções disponíveis na literatura, sendo em seguida ajustados consoante os eventuais dados experimentais disponíveis.

As espécies químicas são definidas inicialmente no programa CHEMKIN pela sua composição química, através do número de átomos dos elementos C, H, O, N que possuem. É ainda possível referir um grande número de outros elementos químicos já reconhecidos internamente pelo programa ou definir novos elementos/isótopos indicando o seu símbolo, massa atómica e outras propriedades.

De modo a simular o seu comportamento no sistema, cada espécie deve ainda ser caracterizada pelas suas diversas propriedades termodinâmicas.

O cálculo dos valores de capacidade calorífica a pressão constante ( $C_p$ ), entalpia molar de formação ( $\mathcal{H}^{\circ}$ ) e entropia molar ( $S^{\circ}$ ) de cada espécie é calculado por interpolação polinomial em função da temperatura (T) segundo as expressões (4.1) a (4.3).

$$\frac{C_p^{\circ}}{R} = a_1 + a_2 \cdot T + a_3 \cdot T^2 + a_4 \cdot T^3 + a_5 \cdot T^4 \quad (4.1)$$

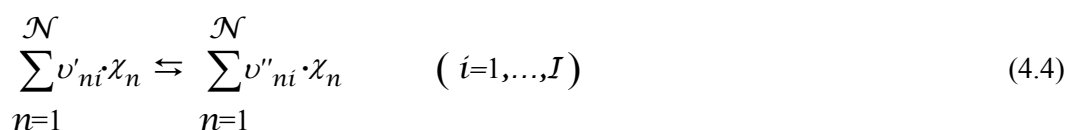
$$\frac{\mathcal{H}^{\circ}}{RT} = a_1 + \frac{a_2}{2} \cdot T + \frac{a_3}{3} \cdot T^2 + \frac{a_4}{4} \cdot T^3 + \frac{a_5}{5} \cdot T^4 + \frac{a_6}{T} \quad (4.2)$$

$$\frac{S^{\circ}}{R} = a_1 \cdot \ln T + a_2 \cdot T + \frac{a_3}{2} \cdot T^2 + \frac{a_4}{3} \cdot T^3 + \frac{a_5}{4} \cdot T^4 + a_7 \quad (4.3)$$

Em que os parâmetros  $a_1, a_2, a_3, \dots, a_7$  são definidos para cada espécie de um modo padronizado, partilhado por muitos programas de simulação química, sendo normalmente utilizados dados compilados nas denominadas tabelas Janaf (Chase, 2001) ou provenientes de determinação experimental, sendo incluída com o programa uma tabela detalhada correspondente a mais de 750 espécies químicas. De modo a permitir um ajuste adequado numa gama alargada de temperaturas, estas tabelas definem normalmente dois conjuntos de 7 parâmetros referentes a duas gamas de temperaturas, correspondentes em muitos casos a 300 K–1000 K e 1000 K–5000 K, embora para inúmeras espécies a temperatura máxima de aplicação seja inferior, ou a temperatura de transição seja diferente.

A partir das propriedades calculadas com as equações (4.1) a (4.3) é possível determinar outras propriedades de cada espécie química, segundo as expressões termodinâmicas habituais, tal como a capacidade calorífica a volume constante ( $C_v$ ), energia interna ( $U^\circ$ ), energia livre padrão de Gibbs ( $G^\circ$ ) e energia livre padrão de Helmholtz ( $A^\circ$ ).

Para descrever um mecanismo reaccional podemos considerar uma mistura de diversas espécies químicas ( $\mathcal{N}$ ) as quais podem interagir entre si segundo um conjunto ( $\mathcal{I}$ ) de reacções químicas, podendo ser definida uma equação genérica para o mecanismo de cada reacção reversível (ou irreversível), como se apresenta em (4.4):



Onde, para cada reacção química  $i$  os coeficientes estequiométricos  $\nu_{ni}$  são números inteiros e  $\chi_n$  representa a fórmula química de cada espécie  $n$  envolvida na reacção. Os índices  $\nu'$  e  $\nu''$  representam respectivamente os coeficientes dos reagentes e produtos. Como normalmente se consideram reacções elementares de primeira ou segunda ordem o número total de espécies envolvido varia entre 3 e 5.

A expressão que permite determinar a constante de velocidade de cada reacção directa ( $k_i^\rightarrow$ ) em função da temperatura é normalmente definida por uma expressão do tipo de Arrhenius:

$$k_i^\rightarrow = A_i \times T^\beta \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right) \quad (4.5)$$

Em que o factor pré-exponencial é o produto entre uma constante ( $A_i$ ) e a temperatura ( $T$ ) elevada a um expoente adimensional  $\beta$ . O factor exponencial envolve a razão entre a energia de activação da reacção ( $E_{ai}$ ), a temperatura e a constante universal dos gases perfeitos ( $R$ ). As unidades do factor pré-exponencial  $A_i$  e das velocidades de reacção  $k_i^\rightarrow$  dependem da ordem global da reacção considerada ( $m$ ), podendo deduzir-se que as suas unidades são:  $(s^{-1}) \times (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})^{1-m}$ .

A velocidade total de formação ou consumo de cada espécie química será obtida pela soma das velocidades de formação e destruição em todas as reacções em que esta participa, sendo apresentada na expressão 4.6:

$$r_n = \sum_{i=1}^I \nu_{ni} \cdot k_i^{\rightarrow} \cdot [\mathcal{X}_n]^m \quad (4.6)$$

Em que  $r_n$  é a velocidade total de formação ou consumo da espécie,  $n$  e  $\nu_{ni}$  são os coeficientes estequiométricos da espécie em cada reacção química  $i$ , sendo negativos no caso de a espécie ser reagente e positivos se for produto de reacção. O termo  $[\mathcal{X}_n]^m$  é a concentração da espécie química  $n$  elevada a um expoente  $m$  relacionado com a sua estequiometria na reacção.

Em sistemas termoquímicos deste tipo, as velocidades das reacções inversas ( $k_i^{\leftarrow}$ ) podem calcular-se a partir das velocidades directas de reacção, através da constante de equilíbrio expressa em concentrações ( $\mathcal{K}_{ei}$ ) segundo a expressão (4.7):

$$k_i^{\leftarrow} = \frac{k_i^{\rightarrow}}{\mathcal{K}_{ei}} \quad (4.7)$$

A constante de equilíbrio expressa em concentrações ( $\mathcal{K}_{ei}$ ) relaciona-se com a constante expressa em pressões parciais ( $\mathcal{K}_{pi}$ ) a qual pode ser calculada a partir das propriedades termodinâmicas segundo as expressões (4.8) e (4.9):

$$\mathcal{K}_{ei} = \mathcal{K}_{pi} \times \left( \frac{P}{RT} \right)^{\sum_{n=1}^{\mathcal{N}} \nu_{ni}} \quad (4.8)$$

$$\mathcal{K}_{pi} = \exp \left( \frac{\Delta S_i^{\circ}}{R} - \frac{\Delta \mathcal{H}_i^{\circ}}{RT} \right) \quad (4.9)$$

Na equação (4.8) surgem os coeficientes estequiométricos ( $\nu_{ni}$ ) apresentados na equação (4.4). Os símbolos  $\Delta S_i^{\circ}$  e  $\Delta \mathcal{H}_i^{\circ}$  representam a variação de entropia e entalpia que se verificam quando ocorre uma conversão completa dos reagentes em produtos de reacção.

O programa CHEMKIN permite ainda definições mais complexas de reacções químicas, algumas das quais são utilizadas nos mecanismos a referir no capítulo 4.3 e apresentados no Anexo I. Algumas das reacções apresentam ainda uma dependência com a pressão sendo definidos parâmetros que traduzem esta dependência a pressão baixa, elevada e numa zona de transição. É ainda possível apresentar reacções químicas em duplicado, com diferentes parâmetros de Arrhenius, representando dois processos que ocorram simultaneamente mas com diferentes velocidades à mesma temperatura. Nesta situação pode considerar-se que existe uma velocidade

global para a conversão de cada reagente correspondente à soma das diferentes velocidades em que reage.

Para uma utilização adequada do programa CHEMKIN é necessário definir um modelo, fornecendo um conjunto completo e coerente de dados que permita uma descrição detalhada de todas as espécies químicas e das reacções químicas em que eventualmente participem. Estes dados são fornecidos ao programa sob a forma de dois ficheiros:

chem.inp ficheiro contendo uma descrição da cinética incluindo os elementos químicos, as espécies químicas consideradas e as reacções químicas possíveis.

therm.dat ficheiro contendo as propriedades termodinâmicas de todas as espécies indicadas no ficheiro anterior.

As unidades normalmente usadas no programa CHEMKIN para estas grandezas são derivadas do Sistema Internacional tal como habitualmente se encontram tabelados. A principal excepção é a energia de activação da reacção  $E_{ai}$ , que por motivos históricos, é habitualmente expressa em  $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$  e não em  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$  tal como está definido para o SI. O valor de  $R$  usado pelo programa pode ser expresso em dois sistemas de unidades diferentes ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  ou  $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) consoante o contexto em que é utilizado. Algumas publicações mais recentes já apresentam as energias de activação em  $K$ , correspondentes à expressão  $E_{ai}/R$ .

O funcionamento do programa permite a sua utilização no modo de equilíbrio químico em que apenas são consideradas as propriedades termodinâmicas das espécies químicas envolvidas. O programa calcula neste caso as composições de equilíbrio, com base na composição elementar inicial da mistura, para a temperatura e pressão seleccionadas, sem considerar qualquer reacção.

O modo mais completo de utilização do programa CHEMKIN inclui a utilização de um modelo cinético, sendo ainda necessário definir para além de um conjunto de reacções químicas as propriedades de um reactor a considerar, permitindo avaliar a evolução da composição e temperatura do sistema ao longo do tempo para as condições definidas.

Para permitir a simulação dos resultados experimentais obtidos no Capítulo 3, procedeu-se à simulação do processo de gasificação usando o programa CHEMKIN. O modelo inicialmente considerado assume a obtenção de condições de equilíbrio, tal como se apresenta em 4.2, mas não permitiu uma representação adequada dos resultados experimentais. Os resultados obtidos foram substancialmente melhorados considerando modelos cinéticos em fase gasosa para simular o processo de gasificação, tal como se apresenta em 4.3. O modelo cinético foi em seguida modificado com inclusão de reacções heterogéneas representativas dos processos de desvolatilização e pirólise, sendo os resultados obtidos apresentados em 4.4.

## 4.2 Utilização do CHEMKIN em condições de equilíbrio

### 4.2.1 Simulação dos casos experimentais em condições de equilíbrio

O trabalho prévio de formação e aprendizagem desenvolvido com o programa CHEMKIN permitiu definir o formato mais eficiente para introdução de dados experimentais usando o modelo de equilíbrio. Numa fase inicial, para simular alguns dos ensaios experimentais realizados foram utilizados valores reais dos dados correspondentes a:

- Caudais utilizados para os elementos e espécies químicas constituintes dos diferentes fluxos materiais: mistura contendo carvão e outros resíduos, vapor de água, ar e azoto ( $C, H, O, H_2O, O_2, N_2$ ).
- Temperatura e pressão de operação.

Como combustíveis a simular foram seleccionados o carvão de Puertollano, o PE, o pinho e bagaço de azeitona em diferentes misturas usadas nos ensaios experimentais. Os dados introduzidos no programa CHEMKIN correspondem às condições experimentais apresentadas nas Tabelas 2.11 e 2.12. Em todas as referências efectuadas neste capítulo a carvão, refere -se o carvão de Puertollano

Em todos os casos foi assumida a possibilidade de formação como espécie existente no equilíbrio de carbono sólido, com as propriedades da grafite, designada no programa como carbono (sólido) – C(S). Os resultados determinados inicialmente pelo programa assumindo uma situação de equilíbrio divergem dos valores obtidos experimentalmente, pois nenhum dos resultados da simulação indicou esta espécie como existente em fracção apreciável. Deste modo foi necessário o desenvolvimento de um método de minimização dos desvios do modelo de equilíbrio.

O procedimento usado para minimizar as divergências entre os resultados experimentais e os resultados da simulação envolveu a consideração sucessiva de três métodos de simulação designados como Eq1, Eq2 e Eq3, tal como se apresentam nas Figuras 4.1 a 4.5, numa tentativa de aproximação sucessiva dos valores indicados pelo programa CHEMKIN em condições de equilíbrio aos resultados obtidos experimentalmente, já apresentados e no Capítulo 3. Devido aos valores mínimos indicado pelo programa para o carbono sólido esta espécie não foi incluída nas Figuras 4.1 a 4.5.

Mais concretamente, os resultados designados por Eq1 correspondem aos valores obtidos directamente pelo programa para a composição dos gases considerando uma correspondência directa entre os valores alimentados ao sistema experimental durante os ensaios e os dados introduzidos no programa CHEMKIN. Como se verificou que não existia uma simulação adequada dos resultados experimentais, tal como se apresenta nas Figuras 4.1 a 4.5, o processo foi alterado para melhorar a simulação usando a técnica de remover dos dados fornecidos ao programa a fracção de carbono não convertida. Os resultados designados por Eq2 correspondem a incluir na simulação do sistema apenas o carbono que aparece em fase gasosa, isto é, removendo a fracção

inicial de carbono que permanece retida no carbonizado existente no leito no final de cada ensaio. Estes resultados permitiram uma maior aproximação dos resultados do modelo aos resultados experimentais.

Finalmente foi decidido, segundo o processo designado como Eq3, remover ainda dos dados introduzidos ao programa uma fracção do excesso de água introduzido ao sistema (que é recolhida no final do ensaio), sendo optimizadas as correlações entre as concentrações obtidas experimentalmente e as produzidas pelo modelo do CHEMKIN, sendo ainda minimizados os desvios nas razões CO/CO<sub>2</sub> e CO/H<sub>2</sub>.

Uma comparação entre diversos resultados experimentais com os gerados pelos modelos de equilíbrio designados por Eq1, Eq2 e Eq3 pode encontrar-se nas Figuras 4.1 a 4.5.

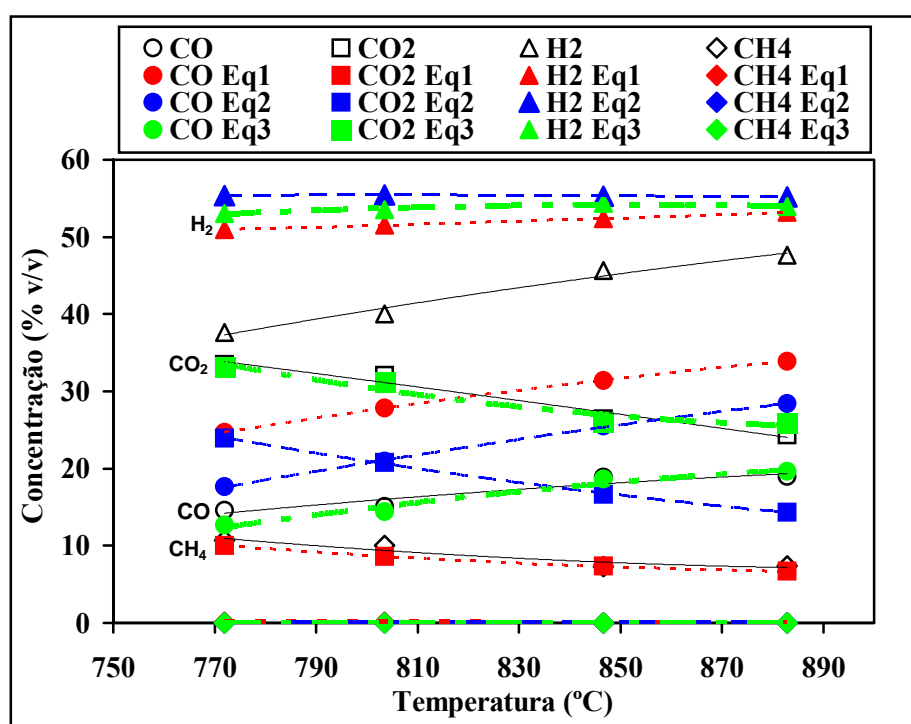


Figura 4.1 – Comparação dos modelos de equilíbrio designados por Eq1, Eq2 e Eq3 com os dados experimentais referentes ao efeito da temperatura do leito na composição do gás obtido na gasificação de carvão com ar e vapor.

Na Figura 4.1 podem comparar-se os resultados experimentais obtidos, referentes ao efeito da temperatura na composição do gás produzido por gasificação de carvão, com os gerados pelos 3 modelos de equilíbrio já apresentados. O maior afastamento entre as concentrações experimentais e as de equilíbrio para qualquer dos modelos testados observou-se para as concentrações de H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. As concentrações de equilíbrio do H<sub>2</sub> são superiores às obtidas experimentalmente para toda a gama de temperaturas de gasificação utilizada, enquanto que as concentrações de equilíbrio de CH<sub>4</sub> são bastante inferiores às concentrações experimentais. Os valores previstos pelos 3 modelos de equilíbrio para as concentrações de CH<sub>4</sub> foram muito semelhantes entre si e extremamente baixos. Os valores gerados pelos 3 modelos de equilíbrio para as concentrações de H<sub>2</sub> também foram

semelhantes, embora o modelo Eq2 tenha originado os valores mais elevados e o modelo Eq1 tenha conduzido às menores concentrações de  $H_2$ . Pode ainda verificar-se que a temperaturas mais elevadas se consegue uma melhor aproximação entre os resultados experimentais e as concentrações de equilíbrio.

Embora não seja muito perceptível na representação da Figura 4.1, a evolução das concentrações experimentais de  $H_2$  e de  $CH_4$  com o aumento da temperatura é concordante com a evolução das concentrações de equilíbrio, pois em ambas as situações se observa que o aumento da temperatura favorece a libertação de  $H_2$ , e diminui a concentração de  $CH_4$ .

Relativamente às concentrações de  $CO$  e de  $CO_2$  também se observa que, tanto nos ensaios experimentais como nos valores calculados assumindo um modelo em condições de equilíbrio, o aumento da temperatura favoreceu a libertação de  $CO$  e diminuiu a concentração de  $CO_2$ . Contudo, as concentrações geradas pelo modelo Eq1 quer para o  $CO$ , quer para o  $CO_2$  afastam-se bastante das concentrações experimentais. O modelo Eq2 permitiu obter uma melhor aproximação às concentrações experimentais do que o modelo Eq1, embora se tenha continuado a observar um afastamento apreciável. O modelo Eq3 foi o que permitiu obter um melhor ajuste entre as concentrações experimentais e as de equilíbrio.

Estes resultados indicam que não existirá uma aproximação às condições de equilíbrio durante os ensaios de gasificação de carvão. O modelo Eq3, embora apresente uma melhor simulação dos resultados experimentais, não apresenta uma fiabilidade suficiente para simular o processo da gasificação de carvão. Apesar destes resultados, o processo de cálculo considerado foi aplicado à co-gasificação de misturas contendo carvão e resíduos para verificar se seria possível obter melhores aproximações, especialmente nos casos em que a fracção de carvão e por consequência a fracção de carbono fixo seja mais baixa.

Na Figura 4.2 pode observar-se o efeito da temperatura na composição do gás obtido por co-gasificação de uma mistura contendo carvão de Puertollano, 10% (m/m) de pinho e 10% (m/m) de PE e comparar os resultados experimentais com os obtidos pelos modelos de equilíbrio utilizados.

Tal como se verificou para a gasificação de carvão, pode observar-se na Figura 4.2 que o maior desvio entre as concentrações experimentais e as de equilíbrio, para qualquer dos modelos testados, corresponde às concentrações de  $H_2$  e  $CH_4$ . O maior afastamento entre as concentrações experimentais e as de equilíbrio verificou-se para as temperaturas mais baixas. Com o aumento da temperatura ocorreu uma maior conversão de hidrocarbonetos e maior libertação de  $H_2$ , o que permitiu uma maior aproximação às condições de equilíbrio.

O aumento de temperatura conduziu a uma redução nas concentrações de  $CO_2$  tendo sido semelhante tanto nos valores medidos experimentalmente como nos calculados usando os modelos de equilíbrio. As concentrações obtidas pelo modelo Eq1 apresentaram um grande afastamento face aos valores experimentais, o modelo Eq2 permitiu obter uma melhor aproximação, mas foi só com o modelo Eq3 que se conseguiu um bom ajuste com as concentrações experimentais.

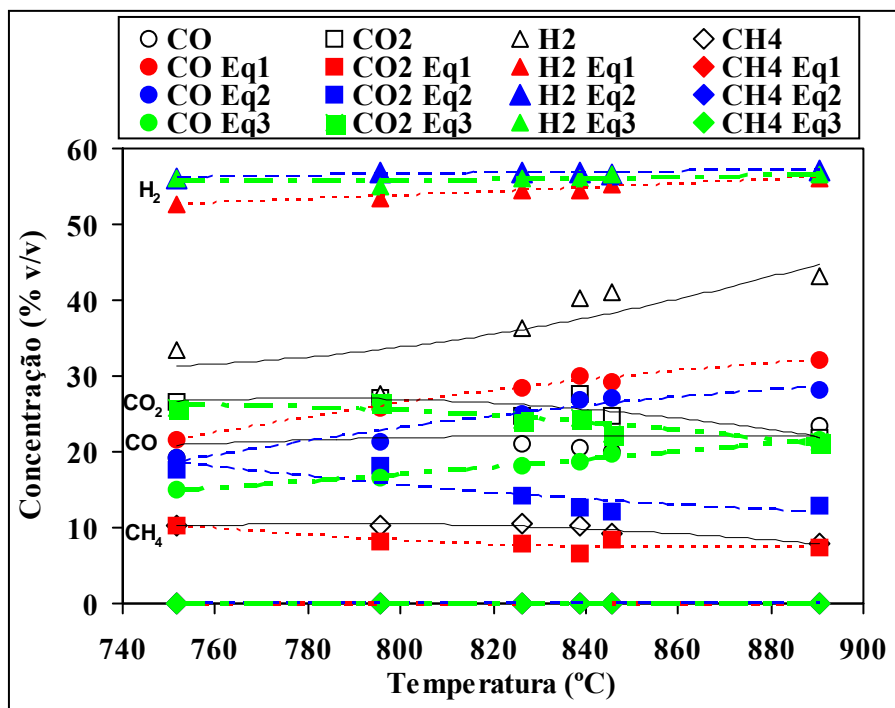


Figura 4.2 – Comparação dos modelos de equilíbrio designados por Eq1, Eq2 e Eq3 com os dados experimentais referentes ao efeito da temperatura do leito na composição do gás obtido na co-gasificação com ar e vapor de carvão com 10% (m/m) de pinho e com 10% (m/m) de PE.

As concentrações experimentais de CO ajustaram-se muito bem com as concentrações de equilíbrio obtidas pelo modelo Eq3, para temperaturas superiores a 850°C. Para temperaturas inferiores, observou-se um certo afastamento, o qual diminuiu com o aumento da temperatura. Para a temperatura de 750°C os modelos Eq1 e Eq2 são os que melhor se ajustaram aos resultados experimentais.

De um modo geral o modelo Eq3 foi o que melhor se adaptou aos resultados experimentais, embora se tenha verificado um afastamento nas concentrações de H<sub>2</sub> e de CH<sub>4</sub>, indicando que não se teriam verificado experimentalmente condições de equilíbrio equivalentes às assumidas no modelo.

Na Figura 4.3 podem comparar-se as concentrações esperadas em condições de equilíbrio com as concentrações medidas quando se variou o teor de PE na mistura a co-gasificar com carvão. Mais uma vez se verifica que o maior desvio entre as concentrações experimentais e as de equilíbrio, para qualquer dos modelos testados, se observou para as concentrações de H<sub>2</sub> e de CH<sub>4</sub>.

Na Figura 4.3 pode também observar-se que as concentrações dos diversos modelos de equilíbrio para o H<sub>2</sub> aumentam com o acréscimo de PE na mistura introduzida no gasificador, enquanto que as concentrações obtidas experimentalmente diminuem, acompanhadas por um aumentando das concentrações de hidrocarbonetos. Na realidade o facto do modelo de equilíbrio não considerar a existência quer de metano quer de outros hidrocarbonetos conduz à previsão de um teor extremamente elevado de H<sub>2</sub> na mistura gasosa. Neste caso pode pois referir-se que a

fiabilidade dos modelos de equilíbrio, diminui quando se aumenta o teor de resíduos de PE na co-gasificação com carvão.

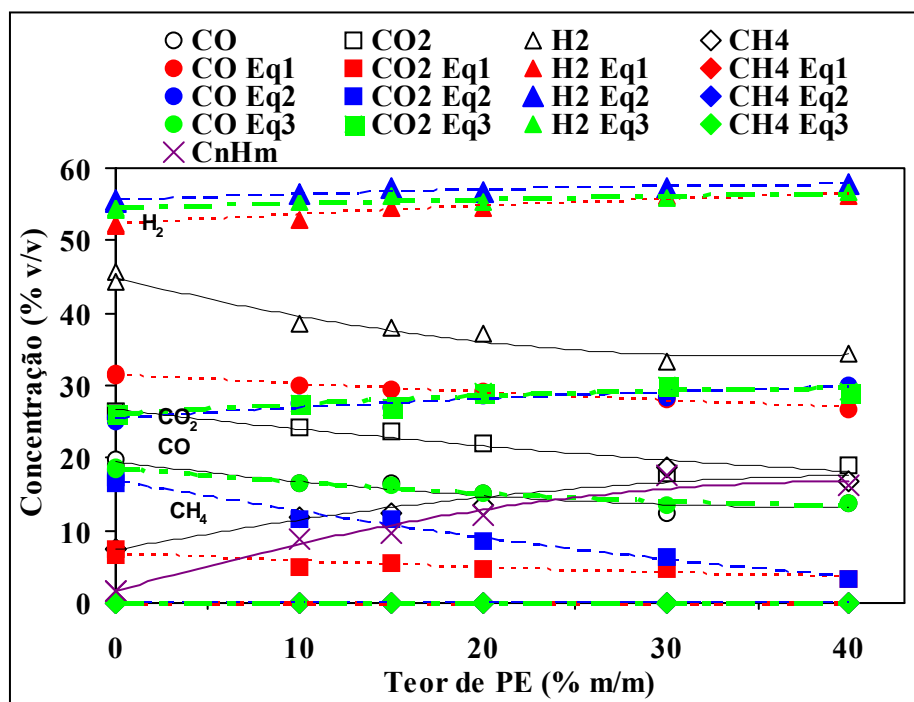


Figura 4.3 – Comparação dos modelos de equilíbrio designados por Eq1, Eq2 e Eq3 com os dados experimentais referentes ao efeito do teor de PE na composição do gás obtido na co-gasificação com carvão a 845 °C.

Contrariamente ao que se verificou para todos os sistemas anteriores a concentração do  $\text{CO}_2$  experimental não se ajusta bem com as previstas pelo modelo do Eq3, sendo inferiores a estas, o afastamento entre as duas curvas é tanto maior, quanto maior é o teor de resíduos de PE. Este desvio deverá ser também consequência do elevado teor de hidrocarbonetos libertados pela presença dos elevados teores de PE nos ensaios experimentais, ao contrário dos valores admitidos nos modelos de equilíbrio considerados.

Por outro lado, a concentração de CO experimental ajusta-se muito bem com as do Eq3 para toda a gama de teores de PE, contrariamente ao que se verificou para todos os sistemas anteriores Recordando que este modelo procura aproximar as razões  $\text{CO}/\text{CO}_2$  e  $\text{CO}/\text{H}_2$  calculadas e obtidas experimentalmente, o método usado ao minimizar estes desvios melhorou a previsão do teor de CO mas piorou outros valores, nomeadamente a concentração obtida para o  $\text{CO}_2$ .

Uma análise geral revela que o modelo Eq3 é, apesar dos desvios que apresenta, o modelo que melhor se adapta aos resultados experimentais, embora continue a verificar-se um afastamento nas concentrações de  $\text{H}_2$  e de  $\text{CH}_4$ , sendo a fiabilidade dos modelos pior no caso de se considerarem teores mais elevados de resíduos de PE na mistura a co-gasificar com carvão.

Na Figura 4.4 pode analisar-se o efeito do teor de biomassa (bagaço de azeitona) na mistura a co-gasificar, na composição do gás obtido e comparar as concentrações experimentais obtidas com as respectivas concentrações simuladas em condições de equilíbrio. Nesta figura, tal como nos

casos anteriores, mantém-se um grande afastamento entre as concentrações experimentais e as de equilíbrio no caso do  $H_2$  e  $CH_4$ .

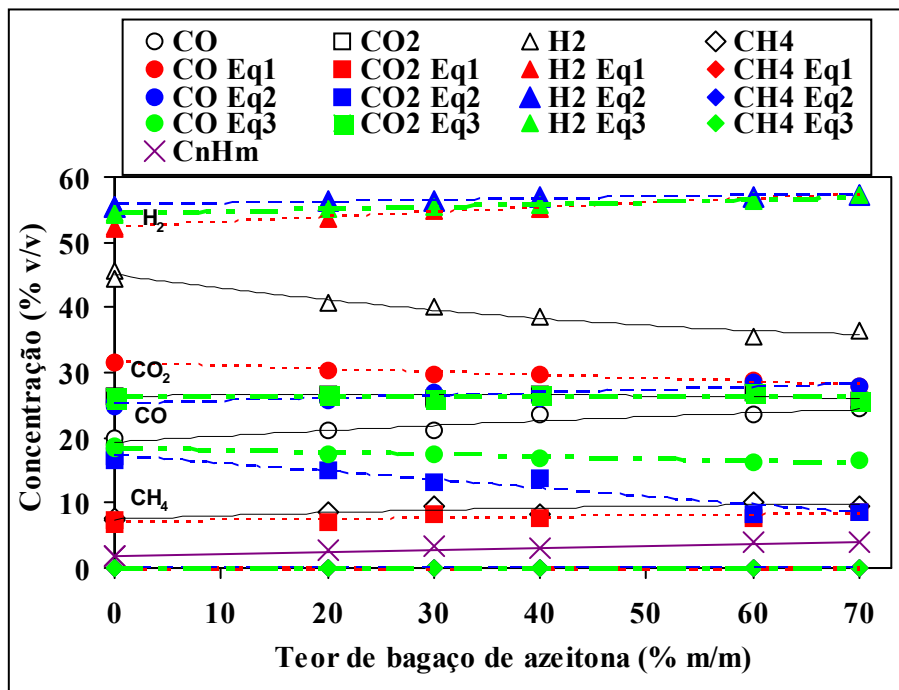


Figura 4.4 – Comparação dos modelos de equilíbrio designados por Eq1, Eq2 e Eq3 com os dados experimentais referentes ao efeito do teor de bagaço de azeitona na composição do gás obtido na co-gasificação com carvão a 845°C.

Relativamente às concentrações experimentais de  $CO_2$  existe um bom ajuste com as concentrações de equilíbrio previstas pelo modelo Eq3, observando-se o oposto relativamente aos modelos Eq2 e Eq1. Para o caso do CO também foi o modelo Eq3 que conduziu a um ajuste mais aproximado para menores fracções de biomassa, mas o aumento deste parâmetro conduziu a um afastamento cada vez maior entre as concentrações experimentais de CO e as previstas pelos modelos de equilíbrio.

Embora o modelo Eq3 tenha apresentado um melhor se ajuste aos resultados experimentais, tal como no caso da co-gasificação com resíduos de PE o afastamento entre as concentrações experimentais e os valores previstos pelos modelos de equilíbrio foi maior quando se consideraram maiores fracções de biomassa nas misturas a co-gasificar com carvão.

Na Figura 4.5 pode analisar-se o efeito do caudal de ar, isto é, da razão da equivalência usada nos ensaios experimentais, na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão misturado com 20% (m/m) de pinho e com 20% (m/m) de PE sendo os resultados experimentais comparados com os valores gerados pelos modelos de equilíbrio. Mais uma vez se observa que os maiores desvios entre as concentrações experimentais e as de equilíbrio foram obtidas para o  $H_2$  e para o  $CH_4$ , indicando um afastamento entre as condições experimentais e os pressupostos dos modelos de equilíbrio. Para qualquer destas condições a concentração de  $H_2$  diminuiu com o aumento do caudal de ar, devido às reacções de combustão do  $H_2$  e à sua conversão em  $H_2O$ .

Contudo, as concentrações de  $H_2$  previstas pelos modelos de equilíbrio foram bastante superiores às obtidas experimentalmente.

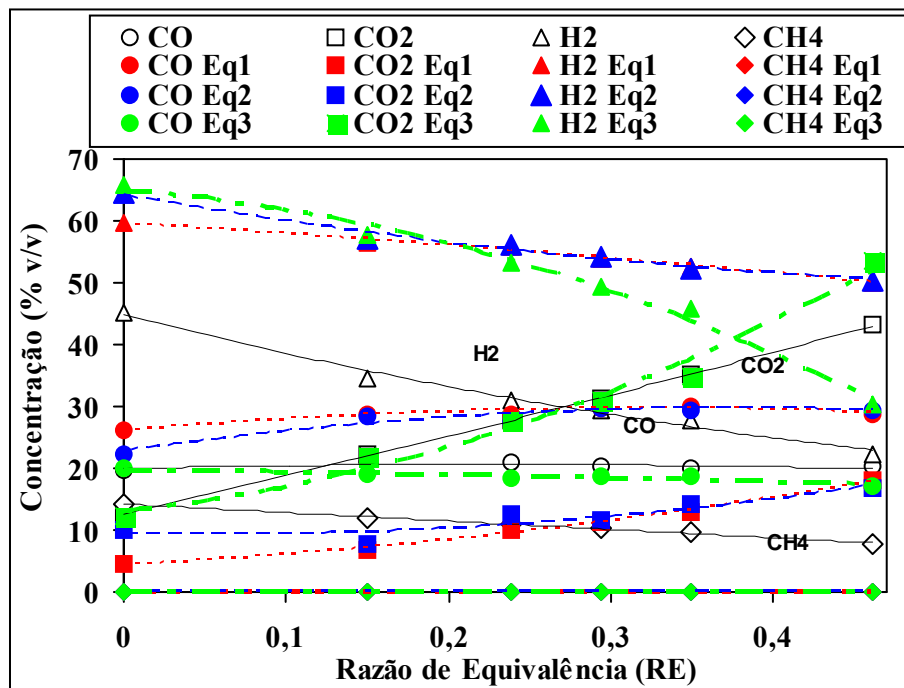


Figura 4.5 – Comparação dos modelos de equilíbrio designados por Eq1, Eq2 e Eq3 com os dados experimentais referentes ao efeito do caudal de ar na composição do gás obtido na co-gasificação de carvão misturado com 20% (m/m) de pinho e com 20%(m/m) de PE.

As tendências gerais verificadas experimentalmente relativamente às concentrações de CO e de CO<sub>2</sub> observaram-se também para as concentrações de equilíbrio, com o aumento da razão de equivalência, verificou-se um aumento nas concentrações de CO<sub>2</sub>. Embora os modelos Eq1 e Eq2 tenham conduzido a concentrações de equilíbrio para o CO e para o CO<sub>2</sub> bastante diferentes das observadas experimentalmente, o modelo Eq3 ajustou-se bem às concentrações experimentais, apenas para a maior razão de equivalência testada se observou um maior afastamento na concentração de CO<sub>2</sub>.

Tal como aconteceu relativamente a situações anteriores, também para o efeito da razão da equivalência se verificou que o modelo de equilíbrio Eq3 era o que melhor se adaptava aos resultados experimentais, embora existissem grandes divergências nas concentrações de H<sub>2</sub> e de CH<sub>4</sub>.

Dos resultados apresentados anteriormente, resultou evidente o facto de o modelo de equilíbrio não permitir simular adequadamente a co-gasificação destas misturas de combustíveis sólidos. Tal como já se afirmou, os principais desvios do modelo de equilíbrio resultam da existência de uma fracção apreciável de carbono que não é convertida durante os ensaios experimentais, o que não é considerado nestes modelos, sendo feito unicamente um ajuste da quantidade total de carbono nos dados fornecidos nos modelos Eq2 e Eq3. Verificaram-se ainda outras diferenças importantes, nomeadamente a existência de teores mínimos de hidrocarbonetos na

composição prevista pelos modelos de equilíbrio, ao contrário do que se verificou experimentalmente.

Estes resultados vieram contribuir para verificação da existência de limitações cinéticas nas reacções químicas envolvidas no processo de gasificação, não existindo os requisitos necessários para a obtenção de um estado de equilíbrio químico. Na realidade as composições obtidas para a mistura gasosa são consequência da utilização de um excesso de vapor de água usado como agente de gasificação. Este excesso é necessário para aumentar a conversão dos sólidos ao promover algumas das reacções, mas mesmo assim as condições experimentais não conduzem a uma conversão completa dos combustíveis iniciais. Por seu lado, no que concerne às reacções apresentadas na Tabela 1.1, verifica-se que o uso como dados para os modelos de equilíbrio dos caudais considerados nos ensaios experimentais correspondeu a uma deslocação no sentido directo de praticamente todas as reacções apresentadas na Tabela 1.1, nomeadamente a reacção de oxidação (1.2), reacção de Boudouard (1.3), reacções de gás de água (1.4 e 1.5), e ainda reacções de “reforming” com vapor (1.8 a 1.11).

#### 4.2.2 Estudo do efeito da razão oxidante/combustível

Nos conjuntos de espécies considerado habitualmente para modelações em fase gasosa o carbono é apenas considerado como um gás monoatômico  $-C-$ , que surge ainda como reagente num grande número de reacções. No modelo de equilíbrio apresentado anteriormente foi a possibilidade de formação de carbono sólido, com as propriedades da grafite, designada no programa como carbono (sólido) – C(S). Esta espécie surgiu como produto nalgumas das simulações mas em teores mínimos, pelo que não foi possível apresentá-la nos gráficos. Foi feita pois uma pesquisa dos resultados obtidos com o programa CHEMKIN em condições de equilíbrio, procurando determinar as eventuais condições em que o modelo poderia prever a formação de carbono no estado sólido.

Nesta fase do trabalho foi seleccionado um sistema mais simples contendo unicamente misturas entre oxigénio e metano em diferentes proporções. Considerou-se um modelo de equilíbrio químico aplicado a um reactor tubular, com fluxo tipo êmbolo (“Plug Flow Reactor”). As características físicas impostas foram um comprimento de 100 cm, um diâmetro de 10 cm e uma velocidade axial de  $0,01 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Procurou-se estudar os resultados do programa CHEMKIN, admitindo uma pressão de 1 atm e uma temperatura de 1100 K ( $826,85^\circ\text{C}$ ), fazendo variar a razão molar inicial ( $n \text{ O}_2/ n \text{ CH}_4$ ) entre 2,0 e 0,111 (mol/mol), correspondendo a proporções molares entre 2:1 e 1:9. O maior valor de razão molar (2,0) corresponde nesta mistura a uma razão de equivalência,  $RE=1,0$  e como tal a condições de combustão completa. Os restantes valores vão decrescendo até  $RE=0,056$  incluindo a gama de condições verificadas durante a gasificação.

Uma vez que o objectivo do estudo era a determinação das condições em que o modelo de equilíbrio usado no programa CHEMKIN permitiria a obtenção de carbono sólido considerou-se como factor variável a possibilidade de existência em equilíbrio no sistema de carbono (sólido). Os

resultados obtidos estão apresentados na Figuras 4.6 e 4.7 respectivamente para as situações em que se admite a presença de carbono(sólido).

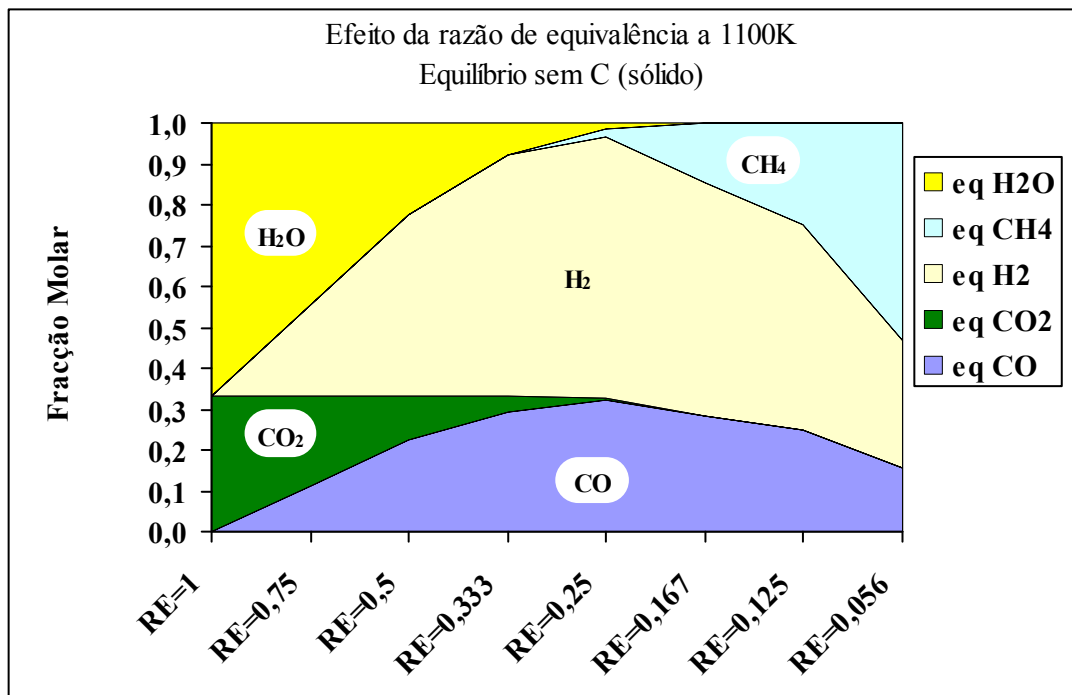


Figura 4.6 – Perfil de composição do gás em função da razão de equivalência para o sistema  $O_2/CH_4$  em condições de equilíbrio, excluindo a formação de carbono (sólido).

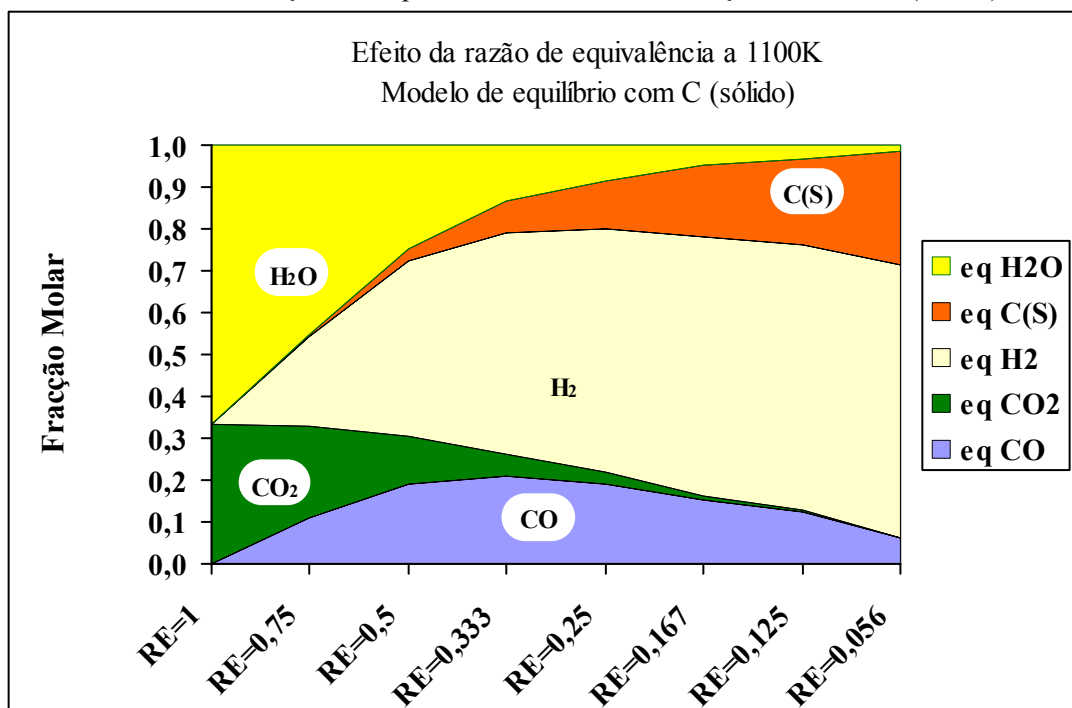


Figura 4.7 – Perfil de composição do gás em função da razão de equivalência para o sistema  $O_2/CH_4$  em condições de equilíbrio, considerando a formação de carbono (sólido).

Na Figura 4.6 pode observar-se que para condições de combustão completa,  $RE=1,0$ , em condições de equilíbrio, apenas foi prevista a existência de  $H_2O$  e  $CO_2$ , tal como seria de esperar, mas para condições em que existe deficiência de oxigénio, o modelo previa a existência de uma mistura mais complexa de diferentes espécies tais com:  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$  e  $CO_2$ . Para valores de  $RE$  inferiores a  $0,167$  o gás já não apresentou  $H_2O$  nem  $CO_2$ , indicando que em condições de equilíbrio estas espécies já não existiriam em quantidades significativas. Nesta gama de razões de equivalência, com a redução da presença de oxigénio admitiu-se a formação de um equilíbrio com teores decrescentes de  $H_2$  e  $CO$  e um aumento do teor de  $CH_4$ , uma vez que não se admitiu a presença de carbono (sólido) como espécie possível.

O mesmo estudo foi repetido admitindo as mesmas condições, mas considerando a existência da espécie carbono (sólido), sendo esta a única diferença nas variáveis de processo. Neste caso, tal como se pode observar na Figura 4.7, o modelo previu a existência desta espécie em detrimento da formação de  $CH_4$ . Em condições de  $RE$  mais baixas, o modelo previu a formação de  $CO$ ,  $H_2$ , e carbono (sólido). O aumento de  $RE$  conduziu à presença no equilíbrio de fracções crescentes de  $H_2O$  e  $CO_2$ . Com a aproximação de condições de combustão, a mistura gasosa foi enriquecendo em  $H_2O$  e  $CO_2$ , em prejuízo dos restantes componentes, até terem sido atingidas as condições de combustão completa,  $RE=1$ , situação em que o gás era formado exclusivamente por  $H_2O$  e  $CO$ , tal como no caso anterior. Em nenhuma situação o metano é termodinamicamente mais favorável que o carbono (sólido).

Estes resultados podem ser comparados com os valores obtidos na simulação em condições de equilíbrio do processo de co-gasificação tal como foi apresentado no capítulo 4.2.1. Recordando que nos ensaios experimentais se utilizaram razões de equivalência ( $RE$ ) próximas de  $0,2$  seria possível admitir a formação de carbono sólido em teor apreciável. Na realidade como nos ensaios de co-gasificação, para além do referido valor de razão de equivalência se usou uma razão vapor de água/combustível  $=1$  ( $g/g_{ssc}$ ) todo o carbono sólido eventualmente formado segundo o modelo de equilíbrio foi totalmente convertido devido à presença do vapor de água. Fica assim justificado o facto de não ter sido determinada em fracções apreciáveis a presença de carbono sólido no conjunto de resultados apresentados nas Figuras 4.1 a 4.5.

Adicionalmente nos resultados apresentados na Figura 4.7 não foi detectada a formação de  $CH_4$  em teores apreciáveis em comparação com as outras espécies tal como nos resultados obtidos em condições semelhantes para os sistemas de co-gasificação com carvão apresentados no capítulo 4.2.1.

Para efeitos comparativos foi ainda feita uma nova simulação destes casos, considerando o mesmo sistema à mesma temperatura mas considerando uma limitação cinética para as composições das misturas gasosas. Neste caso foi considerado um conjunto de reacções químicas, designado por modelo GRI-mech, que será explicado mais detalhadamente no capítulo 4.3 e no Anexo I. Os resultados obtidos admitindo uma velocidade axial de  $0,01 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  e consequentemente um tempo de residência de  $10\,000$  segundos são apresentados na Figura 4.8. Neste caso a composição das misturas previstas pelo modelo cinético é ainda mais simples, pois segundo o

mecanismo de reacção considerado apenas se obteriam misturas de  $\text{CH}_4$  com  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$ , mantendo-se em toda a gama a proporção  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2 = 2$ . Embora as espécies  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  apresentassem concentrações muito baixas e por isso não foram apresentadas na Figura 4.8, a razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  manteve-se também constante e igual a 2 para toda a gama de valores da razão  $\text{O}_2/\text{CH}_4$  considerada.

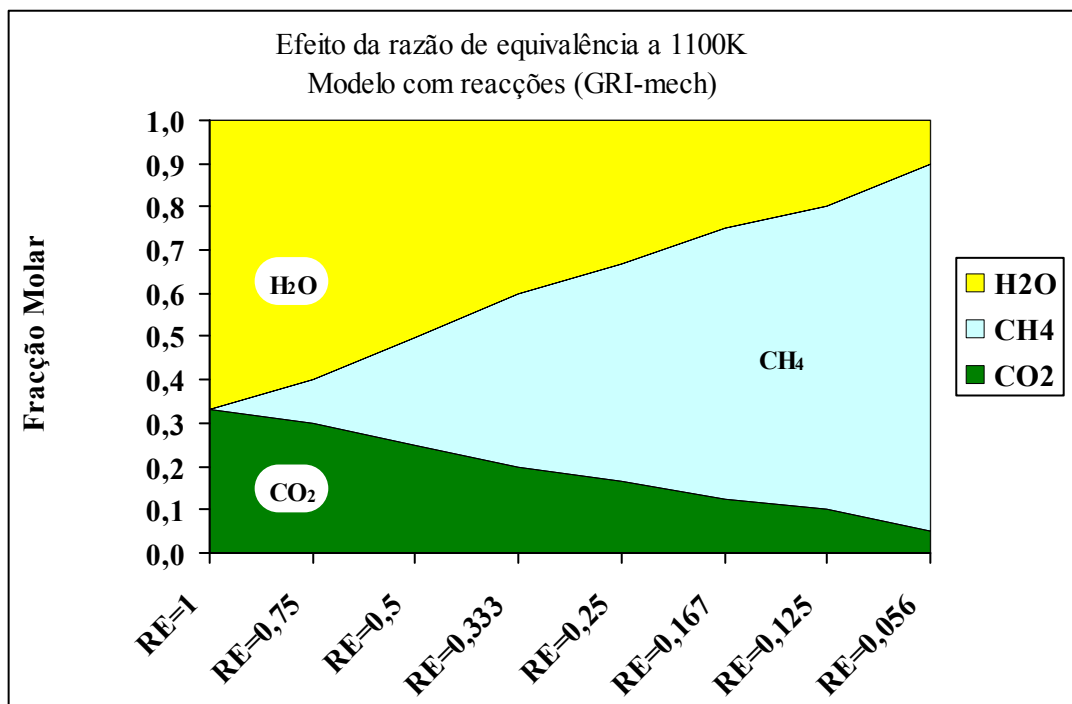


Figura 4.8 – Perfil de composição do gás em função da razão molar  $\text{O}_2/\text{CH}_4$ , assumindo o modelo de reacções de GRI-mech.

Comparando os resultados apresentados nas Figuras 4.6 a 4.8 verifica-se pois que os valores obtidos para condições estequiométricas ( $\text{RE}=1,0$ ) são iguais nos três modelos, correspondendo a uma mistura de  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  nas proporções de 66,6% e 33,3%, correspondendo a uma combustão completa do metano. Nestas condições os modelos de equilíbrio e o modelo cinético (para o tempo de residência de 10 000s) conduzem pois a resultados equivalentes, o que se compreende pois estes modelos foram validados na simulação de processos de combustão.

Ao reduzir a fracção de oxigénio na mistura inicial, os resultados divergiram largamente entre os três modelos. Na realidade os modelos de equilíbrio, embora tenham diferido entre si apenas na consideração de carbono sólido como espécie possível de existir apresentaram resultados divergentes, especialmente na gama de razões de equivalência inferiores a 0,333. Por seu lado os resultados obtidos com o modelo cinético para todas as razões de equivalência não são semelhantes aos dos modelos de equilíbrio, indicando a necessidade de grande rigor na análise de resultados quando da sua aplicação nesta zona de trabalho, mais semelhante às condições experimentais verificadas durante a gasificação.

Nos modelos baseados no equilíbrio químico entre as espécies verificou-se, para além de  $H_2O$  e  $CO_2$ , a previsão da presença de  $CO$  e  $H_2$  no sistema, tal como se poderia obter em ensaios experimentais de gasificação. Sem admitir a presença de um resíduo de carbono sólido no sistema, as espécies dominantes para valores de razão  $O_2/CH_4$  mais baixos foram essencialmente  $CO$ ,  $H_2$  e  $CH_4$  obtendo-se a aproximação de  $H_2/CO = 2$  e  $H_2O/CO_2 = 2$  para toda a gama considerada.

Ao ser admitida a presença de carbono sólido no sistema, esta espécie foi termodinamicamente mais favorecida, desaparecendo a possibilidade de existir  $CH_4$  livre em equilíbrio. Em consequência foi previsto um aumento do  $H_2$  presente no sistema e um aumento das razões  $H_2/CO$  e  $H_2O/CO_2$  de 2 para valores superiores a 10 para toda a gama de valores de razão  $O_2/CH_4$  considerada.

Prosseguindo o estudo do programa CHEMKIN em condições de equilíbrio, para verificar a influência da definição do combustível inicial os cálculos foram repetidos com diferentes misturas iniciais, em substituição do metano, mantendo contudo a proporção total molar C:H:O como 1:4:2. As misturas estudadas foram as seguintes:

- C +  $H_2$  +  $O_2$ ; (admitindo carbono gasoso).
- C +  $H_2$  +  $H_2O$  +  $O_2$ ; (admitindo carbono gasoso).
- C(S) +  $H_2$  +  $H_2O$  +  $O_2$ ; (admitindo carbono sólido (grafite)).

Para nenhum dos casos se verificaram diferenças nas concentrações das espécies gasosas determinadas em condições de equilíbrio, tendo sido obtidas composições semelhantes às já apresentadas anteriormente nas Figuras 4.6 e 4.7, indicando que do ponto de vista químico e na ausência de um mecanismo reaccional não existe uma dependência no modo de definição das espécies químicas mas apenas na sua composição elementar. Pode contudo considerar-se que do ponto de vista energético não será indiferente introduzir uma espécie como  $CH_4$ , ou como  $C(S) + 2H_2$ , uma vez que as entalpias molares de formação não serão obviamente equivalentes.

### 4.2.3 Síntese dos resultados obtidos

As principais informações obtidas nesta fase do estudo usando o programa CHEMKIN foram as seguintes:

- O modelo de equilíbrio não permite representar adequadamente as reacções heterogéneas envolvidas no processo de gasificação. Admitindo a espécie C(sólido) como componente no sistema conduziu a grandes alterações na mistura de equilíbrio obtida, mas mesmo assim não é possível representar adequadamente o processo de gasificação. A simulação do sistema usando o modelo de equilíbrio químico apenas permite uma aproximação genérica aos resultados experimentais, nomeadamente as tendências gerais de variação na produção de algumas espécies químicas em função da temperatura.

- É necessário utilizar um mecanismo completo que reproduza adequadamente as reacções que efectivamente ocorrem no equipamento experimental. Como na generalidade os modelos cinéticos disponíveis provêm de estudos normalmente usados em sistemas com combustão, não sendo vulgarmente utilizados para sistemas de gasificação irão exigir uma adaptação adicional, de modo a poder incluir todas as reacções quer homogéneas quer heterogéneas que se verificam no processo de gasificação.
- Deste modo será necessário acrescentar aos mecanismos existentes um conjunto de reacções em que a espécie carbono sólido seja convertida em espécies gasosas de modo a melhorar a aproximação dos resultados obtidos tanto do ponto de vista químico como energético.
- A definição do combustível a ser introduzido no sistema é um passo crucial do processo de modelação da gasificação. Do ponto de vista energético, isto é, considerando um PCS equivalente, a definição do combustível deve ser feita a partir da fórmula empírica da espécie definida  $C_nH_mO_p$ . Com este pressuposto foi desenvolvido um processo de cálculo de PCS para combustíveis sólidos ou suas misturas, apresentado no Anexo II. Neste Anexo II também é feita referência à utilização efectuada com o programa CHEMKIN para determinação de entalpias de reacção, nomeadamente as apresentada na Tabela 1.1.

## 4.3 Simulação de modelos cinéticos usando o programa CHEMKIN

### 4.3.1 Introdução

De modo a permitir utilizar um modelo cinético o programa CHEMKIN exige a definição de um modelo de reactor ideal que melhor permita aproximar o estudo de cada caso experimental.

Neste caso foi seleccionada a simulação com base num reactor de fluxo tipo pistão (“Plug Flow”), por se considerar como uma geometria adequada para representar os processos de gasificação. Tal como é referido em Souza-Santos, 2004, este sistema, embora seja unidimensional, permite uma razoável representação de sistemas reaccionais mesmo quando são usados combustíveis sólidos. Ao considerar este tipo de reactor admite-se que o sistema a representar se encontra num estado estacionário, que não existem componentes transversais ou rotacionais para a velocidade para além da velocidade axial e pode determinar-se um valor definido para as transferências de energia pelas paredes laterais.

Segundo o procedimento recomendado pelo programa CHEMKIN, o reactor tubular é caracterizado pelas suas dimensões e pelo perfil de trocas de energia com exterior. A mistura reaccional pode ser definida indicando individualmente os componentes numa base mássica ou

molar, sendo fixados valores para a pressão e temperatura no reactor. É necessário definir ainda uma velocidade que pode ser dada na forma de um caudal ou de uma velocidade axial.

Muitos destes parâmetros podem ainda ser dados na forma de um perfil, isto é, indicando gradientes de temperatura ou pressão ao longo do reactor ou admitindo variações na sua área ou na transferência de calor.

O passo seguinte é a definição de um mecanismo reaccional, que inclua as reacções químicas elementares necessárias que permitam caracterizar adequadamente o sistema em causa. Os processos químicos envolvendo a gasificação ainda não se encontram perfeitamente caracterizados, tendo-se optado por tomar como ponto de partida mecanismos reaccionais desenvolvidos para representar processos envolvendo combustão.

Encontram-se disponíveis na literatura um grande número de mecanismos de reacção em fase gasosa que são normalmente usados para simular processos de combustão. Estes mecanismos englobam conjuntos de espécies e reacções químicas que foram englobadas de modo a permitir uma representação matematicamente válida do comportamento de misturas reactivas. Devido à grande complexidade desta área, o trabalho efectuado por diversos autores é muitas vezes sectorial e aplicável a sistemas em que o número de espécies e reacções químicas é limitado. Recentemente, com o desenvolvimento de programas científicos como o CHEMKIN acessíveis e exigindo recursos computacionais moderados tem permitido a diversos grupos de trabalho a extensão dos modelos de combustão previamente existentes.

Uma lista de alguns dos principais grupos responsáveis pelo desenvolvimento e divulgação de mecanismos usados para simulações de chamas de hidrogénio e diversos hidrocarbonetos, incluindo formação de óxidos de azoto é apresentada na Tabela 4.1. Uma descrição de cada um dos mecanismos desenvolvidos pelos diferentes grupos de investigação, incluindo a gama de aplicação, o número e o tipo de espécies químicas envolvidas e o número de reacções químicas é apresentada na Tabela 4.2. As gamas de aplicação do modelo indicadas na Tabela 4.2 referem-se apenas aos valores indicados para alguns dos sistemas principais, a partir das referências indicadas pelos autores, não constituindo demonstração da gama de aplicação global de todas as reacções de cada modelo cinético. A Tabela 4.2 inclui ainda uma lista de referências bibliográficas de artigos onde é feita a validação de cada modelo.

Adicionalmente os modelos necessitam de informações sobre as propriedades termodinâmicas de todas as espécies químicas desenvolvidas. Todos os dados necessários são normalmente distribuídos pelos autores de cada modelo cinético, mas adicionalmente o Prof. Alexander Burcat, do “Technion – Israeli Institute of Technology” procede à agregação de dados de diferentes origens, disponibilizando os ficheiros de dados<sup>1</sup> para inclusão quer nos trabalhos dos diversos grupos de investigação quer nos ficheiros de dados incluídos no programa CHEMKIN, (Burcat *et al.*, 1997, Kee *et al.*, 2004)

<sup>1</sup> Acessível em: <ftp://ftp.technion.ac.il/pub/supported/aetdd/thermodynamics/>

Tabela 4.1 – Grupos que desenvolvem modelos cinéticos de combustão

Grupo de Investigação	Modelos Desenvolvidos	
	Designação	Área de aplicação
“Åbo Akademy”, <sup>1</sup> Finlândia	ÅA 2006	metanol e hidrocarbonetos
“Gas Research Institute”, <sup>2</sup> “Berkeley University” EUA	GRI-mech 3.0	gás natural
Alexander Konnov, <sup>3</sup> Bélgica	Konnov 0.5	hidrocarbonetos
“Leeds University”, <sup>4</sup> Reino Unido “Eötvös University”, <sup>5</sup> Hungria	Leeds – CH <sub>4</sub>	metano 1.5
“Lawrence Livermore National Laboratory”, <sup>6</sup> LLNL - EUA	LLNL – H <sub>2</sub>	hidrogénio
	LLNL – etanol	etanol
	LLNL – éter	eter dimetilico 2000
	LLNL – C <sub>3</sub>	carbonato de dimetilo
	LLNL – C <sub>4</sub>	n-butano
	LLNL – NO <sub>x</sub>	óxidos de azoto
	LLNL – C <sub>7</sub>	n-heptano, 2.0
	LLNL – C <sub>7</sub> (res)	n-heptano (resumido)
	LLNL – C <sub>8</sub>	iso-octano
“University of Southern California”, <sup>7</sup> USC - EUA	USC – H <sub>2</sub> /CO	hidrogénio e CO
	USC – C <sub>1</sub> –C <sub>3</sub>	propano
	USC – C <sub>3</sub>	propeno
	USC – C <sub>2</sub>	etileno e acetileno
	USC – PAH	PAH em etileno e acetileno
	USC – C <sub>4</sub>	1,3-butadieno

<sup>1</sup> Acessível em [http://www.abo.fi/fak/tkf/cmc/research/r\\_schemes.html](http://www.abo.fi/fak/tkf/cmc/research/r_schemes.html)<sup>2</sup> Acessível em [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/)<sup>3</sup> Acessível em <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov><sup>4</sup> Acessível em <http://www.chem.leeds.ac.uk/Combustion/Combustion.html><sup>5</sup> Acessível em <http://garfield.chem.elte.hu/Combustion/Combustion.html><sup>6</sup> Acessível em [http://www-cms.llnl.gov/combustion/combustion\\_home.html](http://www-cms.llnl.gov/combustion/combustion_home.html)<sup>7</sup> Acessível em [http://ame-www.usc.edu/research/combustion/combustionkinetics/model\\_release.html](http://ame-www.usc.edu/research/combustion/combustionkinetics/model_release.html)

Tabela 4.2 – Características gerais de diversos modelos cinéticos de combustão

Designação	Características do mecanismo de combustão Combustíveis e alguns limites de validação (Temperatura, Pressão e RE)	Nº de Espécies  Reacções	Ref <sup>a</sup>
ÅA 2006	Metanol, H <sub>2</sub> , CO, hidrocarbonetos (C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub> ), HCN, NH <sub>3</sub> , NO <sub>x</sub> refere <b>LLNL-NO<sub>x</sub></b> (T<1600 K) (0,3-20 atm) (RE 0,1-5,0)	60   371	Coda Zabetta <i>et al.</i> , 2001a Coda Zabetta <i>et al.</i> , 2001b Leppälähti <i>et al.</i> , 1998
GRI-mech 3.0	Gás natural (CH <sub>4</sub> ,H <sub>2</sub> , CO, hidrocarbonetos (C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> )), metanol, NO <sub>x</sub> (existem versões 1.2 e 2.11) (T<2500 K) (0,02-40 atm) (RE 0,1-5,0)	54   325	Smith <i>et al.</i> , 1999
Konnov 0.5	Espécies referidas para o GRI-mech, com mais espécies C <sub>3</sub> e C <sub>4</sub> , acetaldeído, etanol, óxido de etileno, benzeno refere <b>GRI-mech e Leeds</b> (T<3200 K) (0,1-14 atm) (RE 0,4-2,0)	128   1207	Konnov, 2000 Konnov, 2003
Leeds-CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> ,H <sub>2</sub> , CO, hidrocarbonetos (C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> ), NO <sub>x</sub> (T<2050 K) (0,05-29 atm) (RE 0,5-6,0)	37   175	Hughes <i>et al.</i> , 2001 Baulch <i>et al.</i> , 1994
LLNL-H <sub>2</sub>	Chamas de H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> (T<2700 K) (0,05-87 atm) (RE 0,2-6,0)	10   21	Connaire <i>et al.</i> , 2004
LLNL-etanol	Combustão de etanol (T<1600 K) (0,1-10 atm) (RE 0,5-2,0)	57   383	Marinov , 1999
LLNL-éter	Éter dimetílico (T<1600 K) (0,1-40 atm) (RE 0,2-3,4)	79   351	Fischer <i>et al.</i> , 2000a Curran <i>et al.</i> , 2000 Kaiser <i>et al.</i> , 2000
LLNL-C <sub>3</sub>	Carbonato de dimetilo (T<1600 K) (1 atm) (RE 0,5-1,0)	102   443	Glaude <i>et al.</i> , 2004
LLNL-C <sub>4</sub>	n-butano e hidrocarbonetos C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> , formação de PAH (T<1600 K) (0,1-10 atm) (RE 1,0)	155   689	Marinov <i>et al.</i> , 1998b
LLNL-NO <sub>x</sub>	Hidrocarbonetos C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub> , NO <sub>x</sub> refere <b>GRI-mech 2.11</b> (T<1100 K) (1 atm) (RE 1,0)	126   638	Marinov <i>et al.</i> , 1998a
LLNL-C <sub>7</sub>	Mecanismo detalhado para nHeptano e hidrocarbonetos C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> (T<1700 K) (1-42 atm) (RE 0,3-1,5)	561   2539	Curran <i>et al.</i> , 1998 Curran <i>et al.</i> , 2002
LLNL-C <sub>7</sub> (res)	Mecanismo para n-heptano e hidrocarbonetos C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> (simplificado relativamente ao anterior) (T<1667 K) (1-42 atm) (RE 0,3-1,5)	160   1540	Curran <i>et al.</i> , 1998 Curran <i>et al.</i> , 2002
LLNL-C <sub>8</sub>	iso-octano e hidrocarbonetos C <sub>1</sub> -C <sub>6</sub> (T<1700 K) (1-45 atm) (RE 0,3-1,5)	857   3606	Curran <i>et al.</i> , 2002
LLNL-C <sub>7</sub> +C <sub>8</sub>	Mecanismo para misturas de iso-octano e n-heptano, combinando os anteriores (T<1220 K) (1-40 atm) (RE 0,3-1,5)	1034   4236	Curran <i>et al.</i> , 1998 Curran <i>et al.</i> , 2002 Sjoberg <i>et al.</i> , 2004a,b
USC-H <sub>2</sub> /CO	Misturas de H <sub>2</sub> e CO refere <b>GRI-mech 3.0</b> (T<2625 K) (0,5-64 atm) (RE 0,26-2,0)	13   38	Davis <i>et al.</i> , 2005
USC-C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	Chamas de propano (T<1600 K) (1-4 atm) (RE 0,2-2,0)	70   463	Qin Z. <i>et al.</i> , 2000 Davis <i>et al.</i> , 1999a,b,c
USC-C <sub>3</sub>	Chamas e pirólise de propeno refere <b>GRI-mech 1.2</b> (T<1200 K) (1 atm) (RE 0,0-2,0)	71   469	Davis <i>et al.</i> , 1999a
USC-C <sub>2</sub>	Chamas de temperatura elevada de etileno e acetileno, inclui compostos C <sub>3</sub> refere <b>GRI-mech 1.2</b> (T<2340 K) (0,1-12 atm) (RE 0,3-7,7)	75   529	Wang H. <i>et al.</i> , 1998 Davis <i>et al.</i> , 1999
USC-PAH	Formação de PAH em etileno e acetileno refere <b>GRI-mech 1.2</b> (T<2340 K) (0,1-12 atm) (RE 0,3-7,7)	99   533	Wang H. <i>et al.</i> , 1997
USC-C <sub>4</sub>	1,3-butadieno e hidrocarbonetos C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> a altas temperaturas refere <b>GRI-mech 3.0</b> (T<1800 K) (1-10 atm) (RE 0,2-1,8)	92   613	Laskin <i>et al.</i> , 2000 Laskin <i>et al.</i> , 1999

No presente caso foram seleccionados dois modelos, GRI-mech 3.0 (Smith *et al.*, 1999) e Konnov 0.5 (Konnov, 2003), por serem dois casos limite de modelos que se verificou conterem as espécies gasosas detectadas nos ensaios experimentais. O modelo GRI-mech foi desenvolvido e optimizado para a combustão do gás natural, sendo reconhecida a fiabilidade deste modelo através da inclusão de muitas das suas reacções em outros modelos constantes das Tabela 4.1 e 4.2. Deve referir-se ainda que embora todos os modelos apresentados estejam divulgados, nem todos estão preparados para utilização no programa CHEMKIN, versão 4.0, por terem sido optimizados para a versão CHEMKIN II, em que o formato dos ficheiros de introdução de dados é ligeiramente diferente, necessitando de uma edição manual dos ficheiros de dados cinéticos e termodinâmicos.

No Anexo I são apresentadas respectivamente todas as espécies consideradas pelo modelo GRI-mech 3.0 assim como todas as suas reacções constituintes. De entre os composto de maior massa molecular destacam-se o propano, metanol e diversas espécies contendo N, H e O.

O modelo Konnov 0.5, partindo de um modelo cinético de simulação da combustão de metano e gás natural, inclui reacções de combustão de hidrocarbonetos do tipo C2-C3 e seus derivados, e mecanismos químicos de sistemas contendo espécies N-H-O e NOx. Entre as espécies consideradas, para além das incluídas no modelo GRI-mech, diversos hidrocarbonetos do tipo C4 e a presença de benzeno.

Para ambos os modelos foi adicionada a espécie C(S), carbono tipo grafite, tanto nos ficheiros de dados químicos e cinéticos como no ficheiro de dados termodinâmicos. Embora esta espécie não tenha sido utilizada numa primeira fase, pois não foi definida qualquer reacção em que a espécie esteja incluída, posteriormente foram desenvolvidas e testadas reacções em que esta espécie participa.

Numa primeira fase apenas o modelo mais simples, o modelo GRI-mech 3.0, foi utilizado no estudo da influência de diversas variáveis nas reacções em fase gasosa, nomeadamente da velocidade axial e da pressão, usando um conjunto de espécies químicas simplificado. Posteriormente foi feito um estudo comparativo detalhado das diferenças de resultados entre os modelos GRI-mech 3.0 e Konnov 0.5, sendo verificada simultaneamente a influência da temperatura.

#### 4.3.2 Estudo do efeito da velocidade axial

A validação dos modelos cinéticos foi iniciada com o estudo do efeito da velocidade axial no perfil de composições obtido. De modo a poder conhecer o efeito da velocidade da passagem dos gases no reactor, foi feito um estudo inicial com base na reacção de “reforming” entre metano e vapor de água (reacção 1.8), considerando a razão molar  $-r(\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O})$  (mol/mol) = 1,0. Os dados considerados para o programa são indicados na Tabela 4.2, tendo sido mantidos todos constantes excepto a velocidade axial. As grandezas físicas pressupõem o reactor como sendo um cilindro de 1 m de comprimento e 10 cm de diâmetro.

Tabela 4.3 – Dados considerados para o estudo do efeito da velocidade axial.

Modelo	GRI-mech 3.0
Temperatura	1300 K (1026,85 °C)
Distância total (cm)	100
Diâmetro interno (cm)	10
CH <sub>4</sub> (fracção molar)	0.5
H <sub>2</sub> O (fracção molar)	0.5
Velocidade axial (cm·s <sup>-1</sup> )	0,001 – 10,0

Dos resultados obtidos com este modelo verifica-se que existe uma grande variação nas composições estimadas pelo modelo ao fim de 100 cm, para cada uma das velocidades iniciais consideradas. Por outro lado, pode ser considerado o tempo de residência no sistema, o qual está inversamente relacionado com a velocidade de axial considerada, segundo a relação (tempo = distância / velocidade axial). Os valores de composição indicados pelo modelo que constam na Tabela 4.4 estão apresentados por ordem crescente de tempos de residência.

Neste caso verifica-se que, independentemente da velocidade axial considerada, se consegue uma igualdade entre as composições da mistura gasosa determinadas usando o modelo e o tempo de residência calculado pelo programa sendo possível utilizar indiferentemente qualquer conjunto de valores em que o tempo de residência seja equivalente. A reprodutibilidade dos resultados do programa Chemkin manteve-se em todos os cálculos efectuados posteriormente. Assim foi possível simplificar o processo de cálculo de composições da mistura gasosa segundo cada modelo cinético seleccionado, tendo sido normalmente considerado um comprimento total padrão de 100 cm para um reactor tubular com diâmetro constante, admitindo a escolha de uma larga gama de velocidades para melhor simular quer os efeitos a tempos de residência muito curtos (obtidos admitindo uma velocidade axial mais elevada) quer as tendências de variação da composição dos sistemas para tempos de residência mais longos (obtidos usando velocidades muito reduzidas).

O perfil global de composições, pode pois ser obtido agregando os dados de calculados para as diversas velocidades consideradas, estando o conjunto de pontos obtido apresentado na Figura 4.9. Devido à larga gama de tempos de residência considerados e devido à relação logarítmica existente entre as composições e o tempo, é mais clara a representação da escala de tempo em modo logarítmico.

Recordando que as condições de partida envolvem metano e vapor de água numa proporção de 1:1, a tendência do sistema à temperatura considerada origina a formação de H<sub>2</sub> e CO na proporção de 3:1. Esta tendência corresponde à reacção de “reforming” do metano com vapor (1.8). Para a temperatura considerada (1300 K) a reacção pode considerar-se extremamente lenta pois ao fim do tempo máximo determinado (62 806 s ou 17h 26min 46s) a conversão de metano foi apenas de cerca de 70%. Verifica-se ainda a formação de espécies intermediárias, as quais não são

encontradas em tempos mais longos como eteno, acetileno e CO<sub>2</sub>. O modelo GRI-mech considera a possibilidade de formação de 54 espécies, mas apenas se apresentam as que surgem com alguma importância relativa, em que a fracção molar é superior a 0,0001.

Tabela 4.4 – Resultados de composição obtidos variando a velocidade axial.

Tempo (s)	Distância (cm)	Velocidade (cm·s <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
0,50	5,0	10,000	0,0037	0,0000	0,0000	0,4951	0,4992	0,0011	0,0003
4,92	5,0	1,000	0,0490	0,0002	0,0000	0,4487	0,4842	0,0041	0,0132
	50,0	10,000							
9,71	5,0	0,500	0,0874	0,0006	0,0001	0,4093	0,4715	0,0074	0,0234
	10,0	1,000							
	100,0	10,000							
19,0	10,0	0,500	0,1418	0,0016	0,0003	0,3526	0,4532	0,0152	0,0350
	20,0	1,000							
28,0	15,0	0,500	0,1786	0,0028	0,0008	0,3146	0,4401	0,0217	0,0412
	30,0	1,000							
36,8	20,0	0,500	0,2033	0,0041	0,0014	0,2903	0,4303	0,0262	0,0442
	40,0	1,000							
45,5	5,0	0,100	0,2192	0,0053	0,0023	0,2760	0,4227	0,0288	0,0453
	25,0	0,500							
	50,0	1,000							
54,1	60,0	1,000	0,2293	0,0066	0,0032	0,2684	0,4166	0,0300	0,0453
	30,0	0,500							
62,7	70,0	1,000	0,2360	0,0079	0,0043	0,2648	0,4115	0,0304	0,0447
	35,0	0,500							
71,2	40,0	0,500	0,2408	0,0091	0,0053	0,2632	0,4071	0,0304	0,0438
	80,0	1,000							
79,7	45,0	0,500	0,2445	0,0102	0,0063	0,2628	0,4029	0,0301	0,0427
	90,0	1,000							
88,2	10,0	0,100	0,2477	0,0113	0,0072	0,2629	0,3991	0,0297	0,0416
	50,0	0,500							
	100,0	1,000							
130,6	15,0	0,100	0,2602	0,0164	0,0114	0,2648	0,3826	0,0275	0,0367
	75,0	0,500							
172,6	20,0	0,100	0,2706	0,0209	0,0144	0,2661	0,3692	0,0256	0,0328
	100,0	0,500							
419,9	5,0	0,010	0,3136	0,0408	0,0230	0,2637	0,3195	0,0186	0,0206
	50,0	0,100							
819,1	10,0	0,010	0,3542	0,0603	0,0268	0,2526	0,2793	0,0134	0,0131
	100,0	0,100							
3784,4	5,0	0,001	0,4583	0,1101	0,0264	0,2020	0,1939	0,0051	0,0039
	50,0	0,010							
7265,1	10,0	0,001	0,5024	0,1311	0,0240	0,1750	0,1620	0,0032	0,0022
	100,0	0,010							
32812,3	50,0	0,001	0,5956	0,1753	0,0165	0,1123	0,0988	0,0009	0,0006
62806,5	100,0	0,001	0,6302	0,1919	0,0132	0,0878	0,0762	0,0005	0,0003

O programa admite também a definição de geometrias mais complexas, em que o diâmetro varie, tal como é o caso da instalação usada nos ensaios experimentais (ver Tabela 2.1), mas embora esse facto permita a obtenção de perfis de concentração fidedignos ao longo do comprimento da instalação, a composição final dependerá apenas do tempo de residência global,

sendo por isso muito semelhante aos valores obtidos com a utilização de um modelo geométrico simplificado.

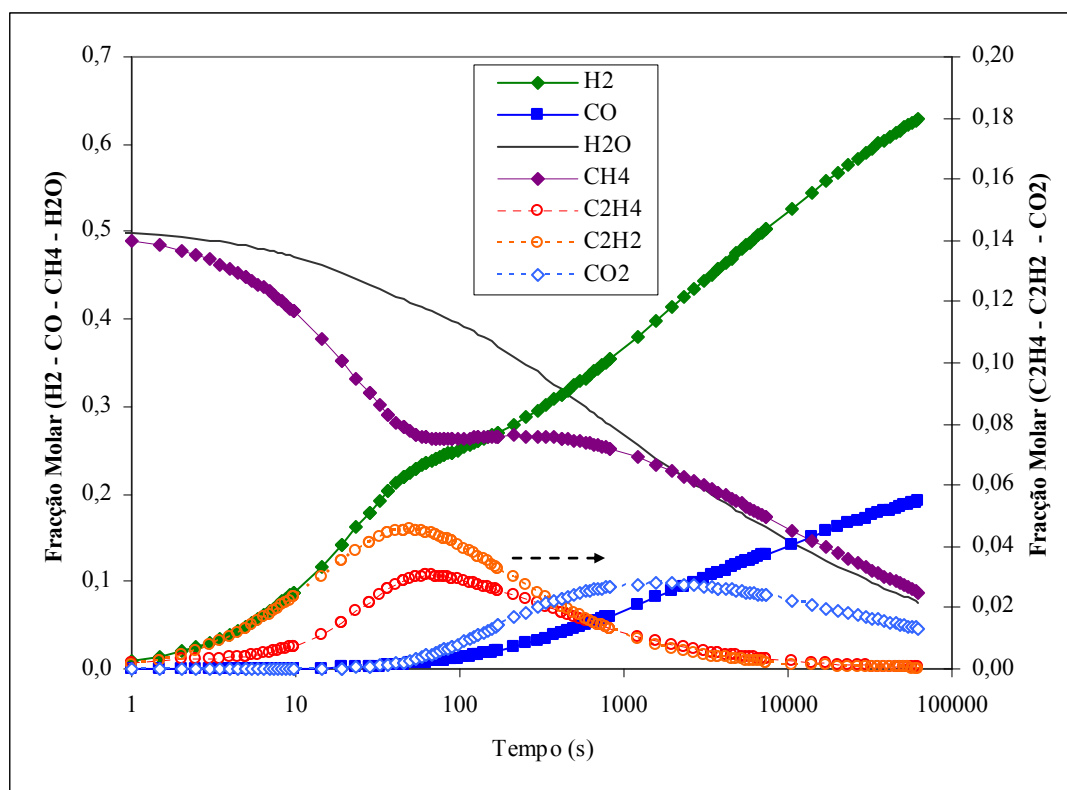


Figura 4.9 – Evolução da composição da mistura gasosa com o tempo de residência para o sistema  $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}$  (1:1) a 1300 K e 1 atm.

#### 4.3.2.1 Estudo das reacções mais importantes

O conjunto de resultados dados pelo programa CHEMKIN permite ainda verificar quais as reacções que mais contribuem para a variação de composições no interior do sistema. Estes resultados são apresentados na Figura 4.10 e na Tabela 4.5, a qual foi parcialmente extraída do Anexo I. Nesta tabela foi ainda destacado para cada reacção o sentido principal em que ela ocorre nas condições experimentais consideradas, assim como são destacadas as principais espécies existentes em fase gasosa. Na Figura 4.10 os valores de velocidade de sinal positivo correspondem à sua ocorrência no sentido directo, tal como consta da Tabela 4.5, sendo o sinal negativo das velocidades correspondente a reacções que decorrem no sentido inverso.

Todas as referências a números de reacção (Rxn #nn) se referem à sua ordem de apresentação no modelo GRI-mech, conforme o Anexo I.

Pode observar-se na Figura 4.10 que a reacção que decorre com maior velocidade é a reacção #53, em que se consome metano e se produz hidrogénio. Esta reacção atinge um máximo de velocidade entre 1 e 10 s, correspondente na Figura 4.9 às zonas de maior declive na variação da

concentração de  $H_2$  e  $CH_4$ . Outras reacções com maior importância relativa são a #158 e #74 em que se produz  $C_2H_6$  e  $C_2H_4$  respectivamente. Estas espécies terão um tempo de vida curto, pois irão converter-se novamente em metano segundo as reacções #165 e #164.

Tabela 4.5 – Reacções mais importantes para o sistema  $CH_4:H_2O$  (1:1) a 1300 K.

#	Reacção Química	A	B	$E_a$
# 53.	$H + CH_4 \Rightarrow CH_3 + H_2$	6.60E+08	1.6	10840.0
#158.	$2CH_3 (+M) \Rightarrow C_2H_6 (+M)$	6.77E+16	-1.2	654.0
#165.	$CH_3 + C_2H_6 \Rightarrow C_2H_5 + CH_4$	6.14E+06	1.7	10450.0
#164.	$CH_3 + C_2H_4 \Rightarrow C_2H_3 + CH_4$	2.27E+05	2.0	9200.0
# 78.	$H + C_2H_6 \Rightarrow C_2H_5 + H_2$	1.15E+08	1.9	7530.0
# 74.	$H + C_2H_4 (+M) \Leftarrow C_2H_5 (+M)$	5.40E+11	0.5	1820.0
# 52.	$H + CH_3 (+M) \Leftarrow CH_4 (+M)$	1.39E+16	-0.5	536.0
# 71.	$H + C_2H_2 (+M) \Leftarrow C_2H_3 (+M)$	5.60E+12	0.0	2400.0
# 75.	$H + C_2H_4 \Rightarrow C_2H_3 + H_2$	1.32E+06	2.5	12240.0
# 81.	$H + CH_2CO \Rightarrow CH_3 + CO$	1.13E+13	0.0	3428.0
# 84.	$OH + H_2 \Leftarrow H + H_2O$	2.16E+08	1.5	3430.0
# 98.	$OH + CH_4 \Leftarrow CH_3 + H_2O$	1.00E+08	1.6	3120.0
# 99.	$OH + CO \Leftarrow H + CO_2$	4.76E+07	1.2	70.0
#110.	$OH + C_2H_2 \Rightarrow CH_3 + CO$	4.83E-04	4.0	-2000.0
#112.	$OH + C_2H_4 \Rightarrow C_2H_3 + H_2O$	3.60E+06	2.0	2500.0
#113.	$OH + C_2H_6 \Rightarrow C_2H_5 + H_2O$	3.54E+06	2.1	870.0
#140.	$CH_2 + CO (+M) \Leftarrow CH_2CO (+M)$	8.10E+11	0.5	4510.0
#166.	$HCO + H_2O \Rightarrow H + CO + H_2O$	1.50E+18	-1.0	17000.0
#174.	$C_2H_4 (+M) \Rightarrow H_2 + C_2H_2 (+M)$	8.00E+12	0.4	86770.0

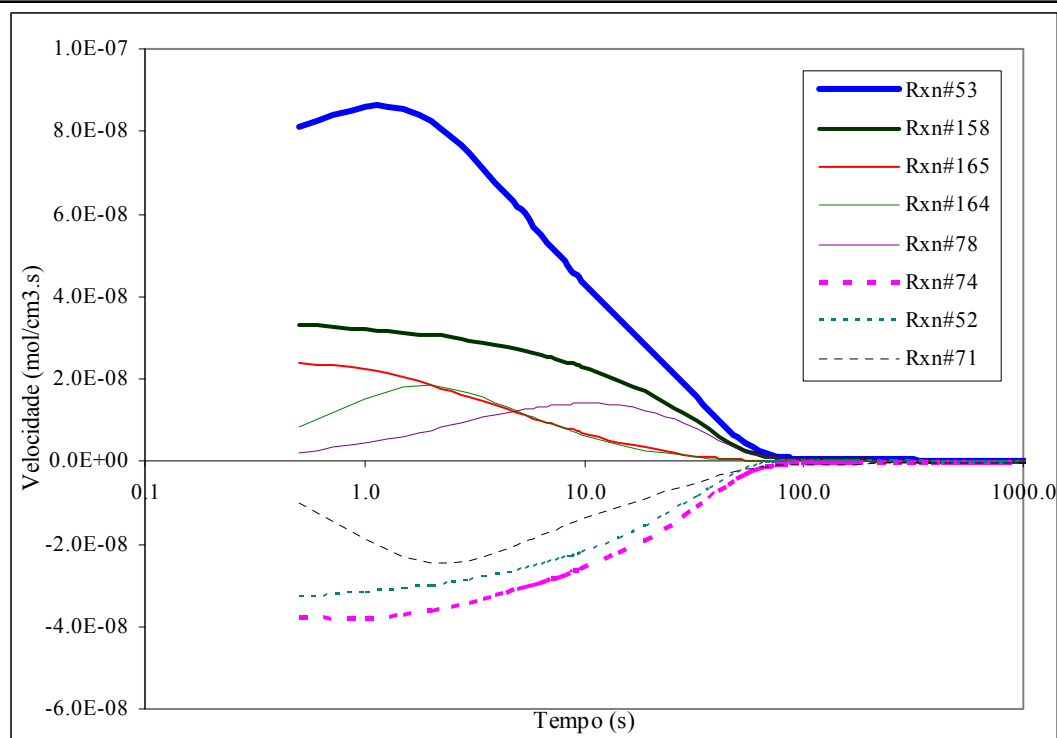


Figura 4.10 – Representação da importância relativa das reacções principais para o sistema  $CH_4:H_2O$  (1:1) a 1300 K e 1 atm numa gama alargada de tempos de residência.

Considerando individualmente cada uma das principais espécies que constam da Figura 4.9 é apresentada na Figura 4.11 a evolução das principais reacções em que estão envolvidas. A partir dos gráficos da Figura 4.11 será possível explicar alguns dos comportamentos das espécies constituintes do sistema para a temperatura considerada.

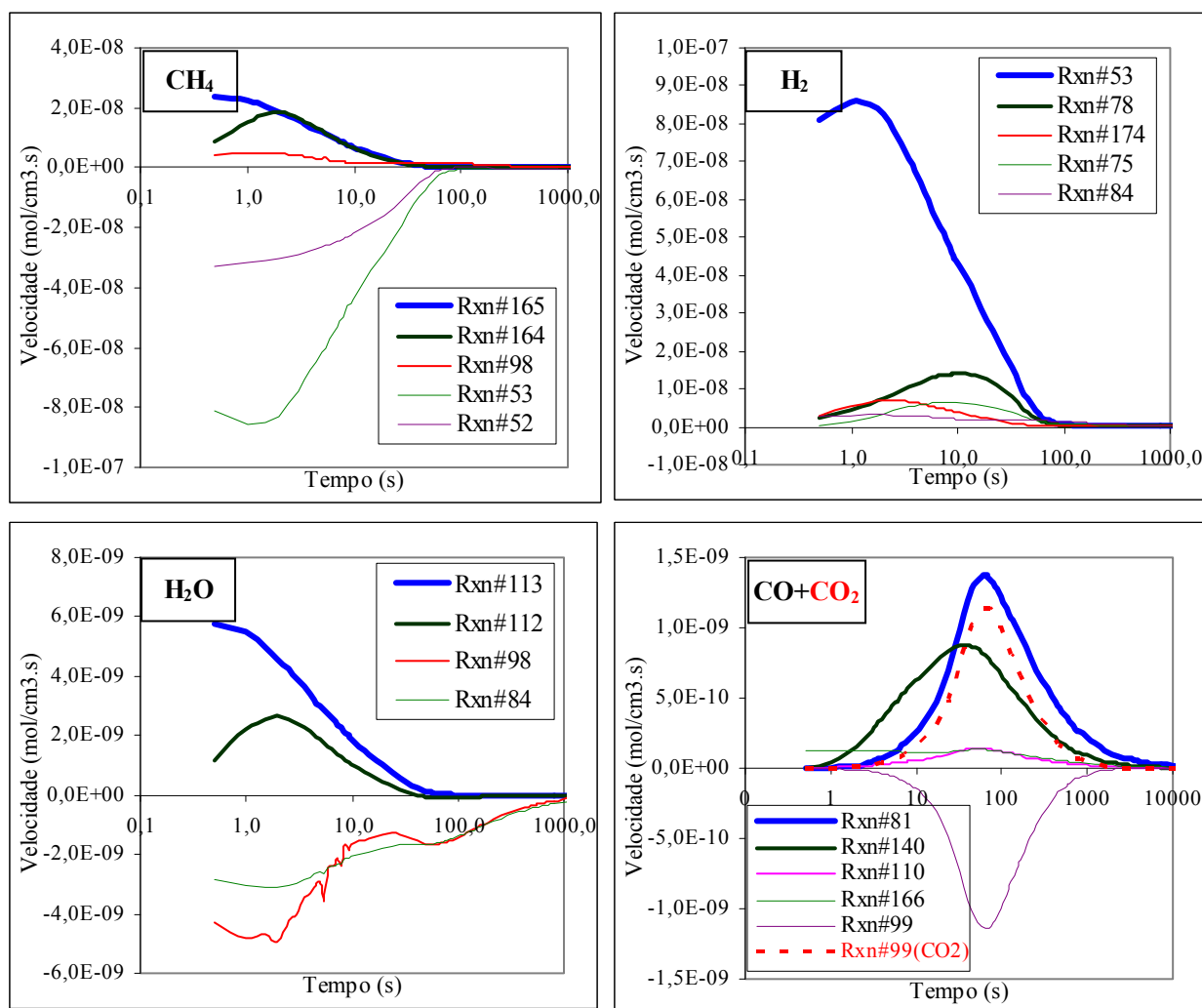


Figura 4.11 – Representação das reacções principais para as espécies CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO e CO<sub>2</sub>, para o sistema CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O (1:1) a 1300 K e 1 atm numa gama alargada de tempos de residência.

Segundo os valores representados na Figura 4.11 pode concluir-se que o hidrogénio apresenta uma velocidade inicial de formação elevada mas que diminui muito acima dos 100 s. A água não apresenta uma redução de concentração muito rápida, em comparação com o metano, pois existem dois pares de reacções em sentidos opostos em que a espécie se converte e se forma. Apenas para tempos de residência mais elevados é que se verifica uma redução efectiva no teor desta espécie. O metano apresenta velocidades de conversão mais elevadas que a água, mas apresenta também algumas reacções em que se forma, especialmente para tempos abaixo dos 10 s.

Para as condições do sistema reaccional considerado as velocidades das reacções que envolvem o CO são mais baixas que as das outras espécies referidas anteriormente, decorrendo com mais intensidade a tempos de residência maiores que 100 s. Apenas existe uma reacção, #99, em que se forma o CO<sub>2</sub> a partir de CO, a qual ao ter um máximo de velocidade perto dos 100 s conduz à situação paradoxal de existir uma gama de tempos em que o CO<sub>2</sub> seria superior ao CO, tal como se observa na Figura 4.9. É apenas quando esta reacção deixa de ocorrer que se inicia a produção efectiva de CO, resultando que o tempo necessário para esta espécie atingir a composição de equilíbrio se torna excessivamente longo, para a temperatura e condições iniciais admitidas.

### 4.3.3 Estudo do efeito da pressão

Embora por motivos técnicos não tenha sido possível variar a pressão a que os ensaios experimentais de gasificação foram realizados, foi estudado o efeito da pressão na composição do gás para o sistema CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O (1:1), utilizando o modelo de GRI-mech e uma vasta gama de valores de pressão, os quais se fizeram variar entre 0,1 atm e 40 atm. Os perfis de composição do gás obtidos para alguns dos valores de pressão testados estão apresentados nas Figuras 4.9 (pressão de 1 atm) e Figuras 4.12 a 4.14 (pressões de 10 atm, 40 atm e 0,1 atm, respectivamente).

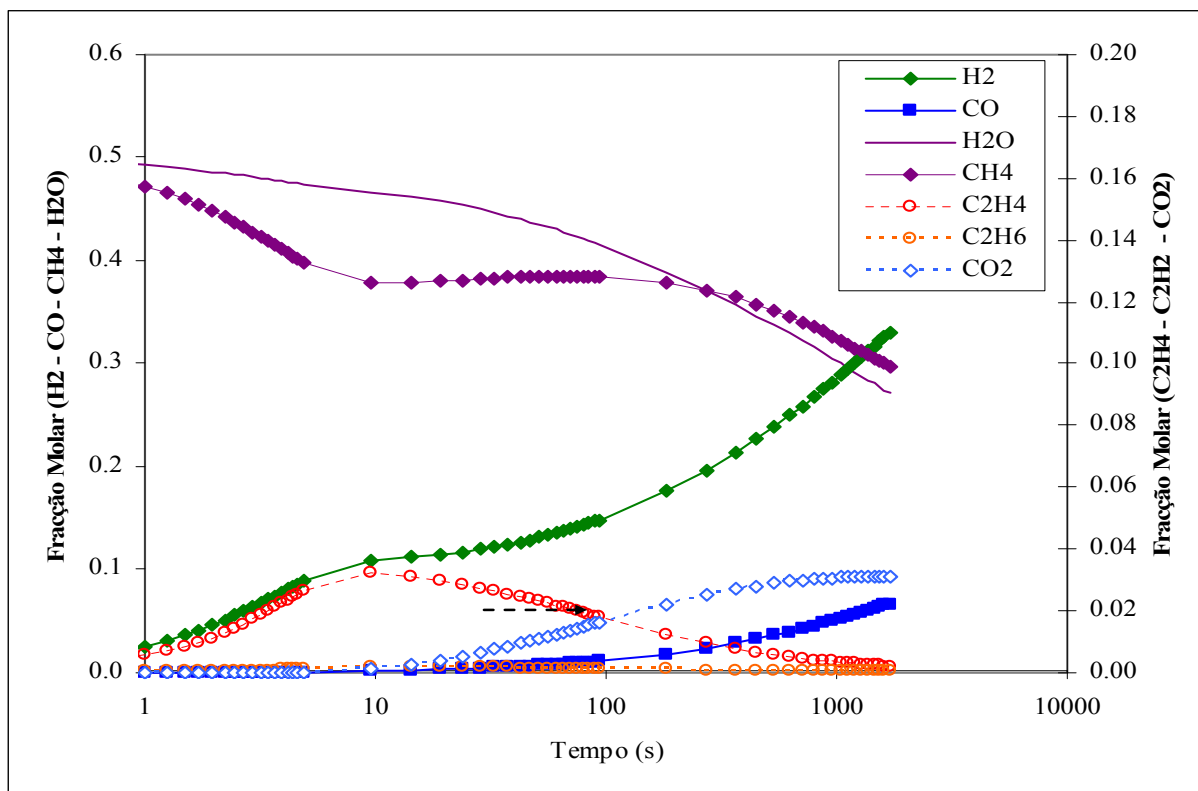


Figura 4.12 – Evolução da composição da mistura gasosa com o tempo de residência para o sistema CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O (1:1) a 1300 K e 10 atm

Os perfis de composição do gás referentes à pressão de 10 atm, Figura 4.12, podem ser comparados com os respectivas concentrações geradas pelo modelo de GRI-mech para a pressão de

1 atmosfera, apresentado na Figura 4.9. Para tempos de residência até cerca de 10s, a utilização de um valor de pressão mais elevado parece ter favorecido a libertação de  $H_2$ , mas para valores superiores de tempos de residência observou-se precisamente o contrário, uma vez que as concentrações deste gás geradas para a pressão de 10 atm foram bastante inferiores, às referentes à pressão de 1 atm. A utilização de um valor de pressão ainda mais elevado, 40 atm, provocou uma diminuição ainda maior na libertação de  $H_2$ , tal como se pode observar na Figura 4.13.

O efeito do aumento de pressão nas concentrações de  $CH_4$ , é semelhante ao observado para o  $H_2$ . A comparação dos perfis de concentração do  $CH_4$ , apresentados nas Figuras 4.12 e 4.13, com o apresentado na Figura 4.9, revela que em toda a gama de tempos de residência, a utilização de valores de pressão mais elevados poderá ser desvantajosa por reduzir a conversão deste gás. Para tempos de residência superiores a 500s as concentrações de  $CH_4$ , geradas para a pressão de 10 atm foram semelhantes às obtidas para a pressão de 40 atm, embora ambas continuassem a ser bastante superiores aos valores referentes à pressão de 1 atm.

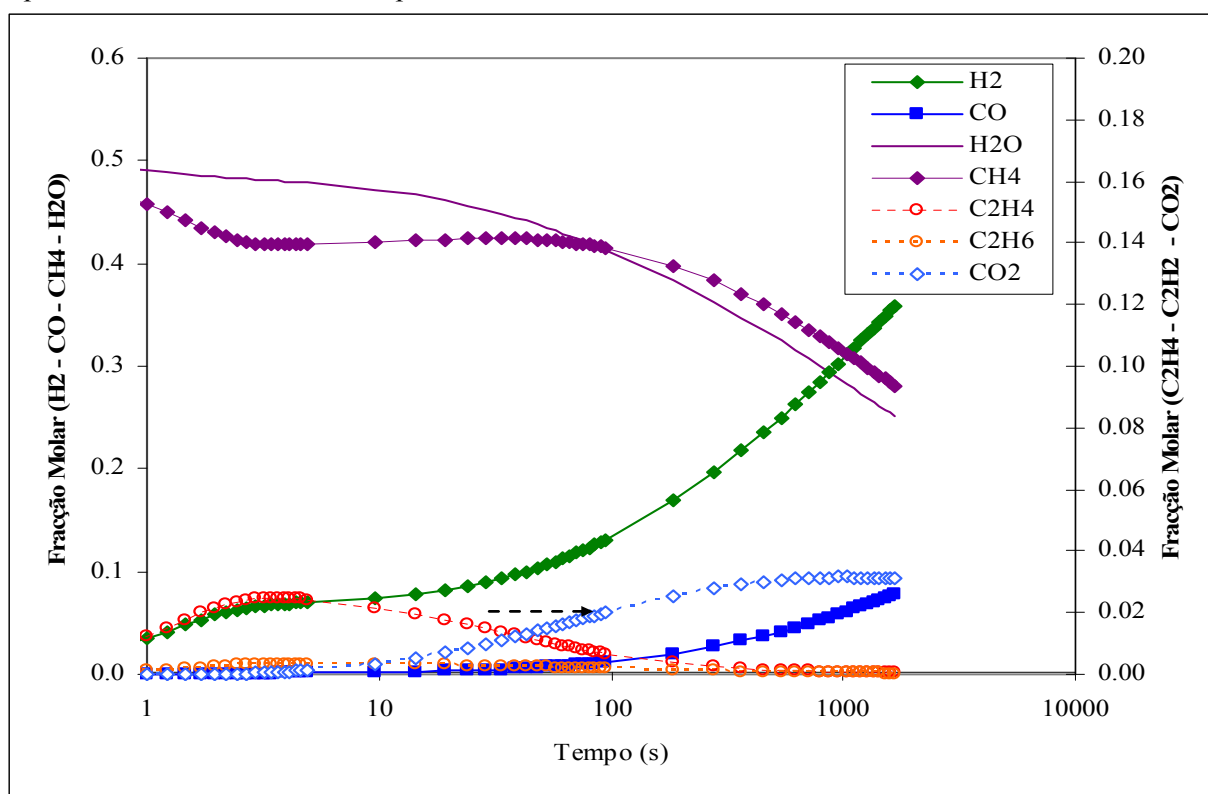


Figura 4.13 – Evolução da composição da mistura gasosa com o tempo de residência para o sistema  $CH_4:H_2O$  (1:1) a 1300 K e 40 atm.

A comparação dos perfis de concentração do  $CO$  gerados pelo modelo de GRI-mech para a pressão de 1 atm, Figura 4.9 e para a pressão de 10 e 40 atm, apresentados respectivamente nas Figuras 4.12 e 4.13, mostrou que a libertação deste gás pareceu ser desfavorecida pelo aumento de pressão. Situação diferente se observou relativamente às concentrações de  $CO_2$ , pois embora as concentrações de  $CO_2$  tenham sido bastante inferiores às de  $CO$ , devendo por isso, ser lidas na ordenada do lado direito das figuras, o aumento dos valores de pressão testados afectou a libertação

deste gás para toda a gama de tempos de residência testados, aumentando o teor máximo atingido, embora esse máximo se atinja a tempos mais elevados.

A comparação da Figura 4.14, referente a um valor de pressão de 0,1 atm, com a Figura 4.9, para a pressão de 1 atm, revela que a utilização de uma pressão menor conduziu a uma diminuição acentuada na libertação de  $H_2$ , para tempos de residência até cerca de 500 s, ocorrendo o oposto para tempos de residência superiores a este valor. Situação análoga foi observada para os perfis de concentração do  $CH_4$ , os quais apresentaram valores superiores de concentração para a pressão mais baixa testada, até tempos de residência inferiores a 500s. Para tempos de residência superiores a este, a utilização de uma pressão 0,1 atm permitiu reduzir muito a concentração de  $CH_4$  atingindo esta fracções molares próximas de 0,1.

Relativamente à concentração de  $CO$ , a utilização da pressão de 0,1 atm conduziu a uma redução na libertação deste gás, para toda a gama de tempos de residência considerados, sendo esta ainda mais notória para tempos de residência superiores a 100 s. Tendência idêntica se observa relativamente à concentração de  $CO_2$ , uma vez que a diminuição da pressão de 1 para 0,1 atm, também provocou uma diminuição nas concentrações deste gás, as quais foram ainda mais significativas para tempos de residência superiores a 10 s.

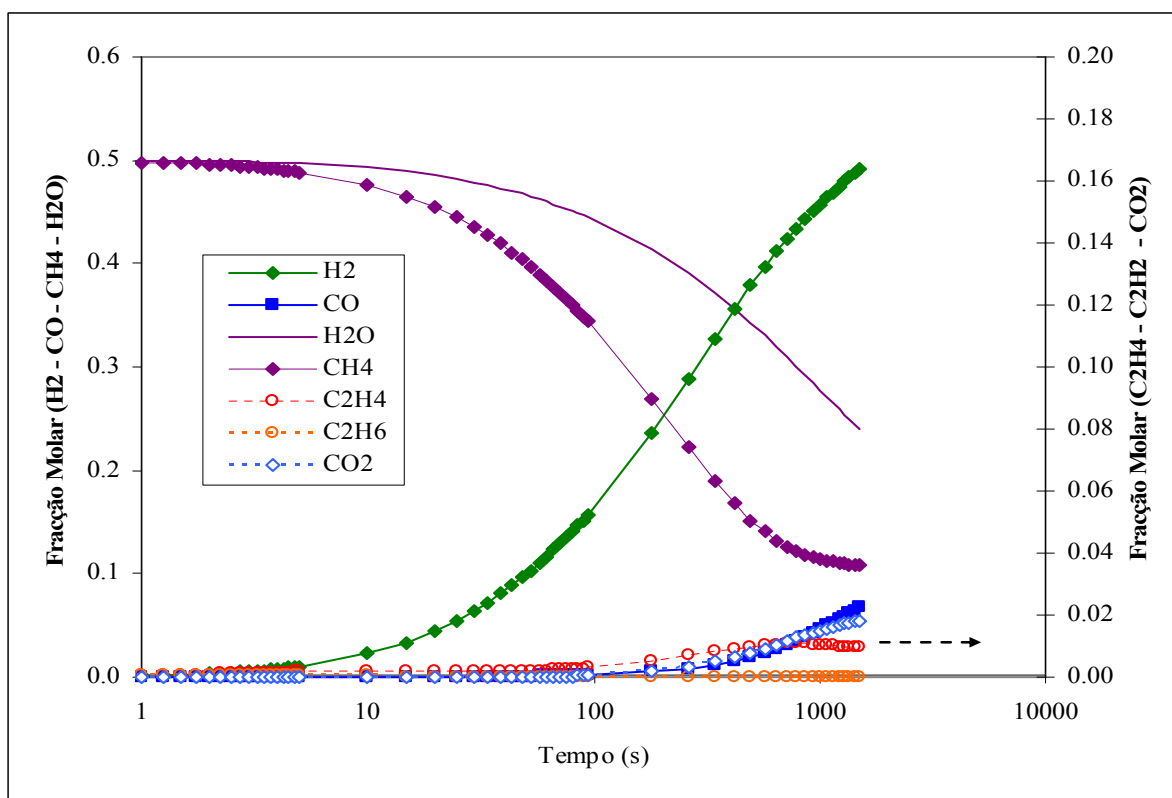


Figura 4.14 – Evolução da composição da mistura gasosa com o tempo de residência para o sistema  $CH_4:H_2O$  (1:1) a 1300 K e 0,1 atm.

Nas Figuras 4.15 a 4.19 é apresentado o efeito da variação de pressão entre os valores de 0,1–0,4–0,7–1,0–1,5–2,0–3,0–5,0–7,0–10,0–20,0–40,0 atm, nos perfis de concentração das

principais espécies gasosas consideradas, permitindo observar com mais facilidade os efeitos descritos anteriormente.

Na Figura 4.15 pode observar-se de forma mais detalhada o efeito da pressão no perfil de concentração do  $H_2$ , para a gama de pressões de trabalho considerada.

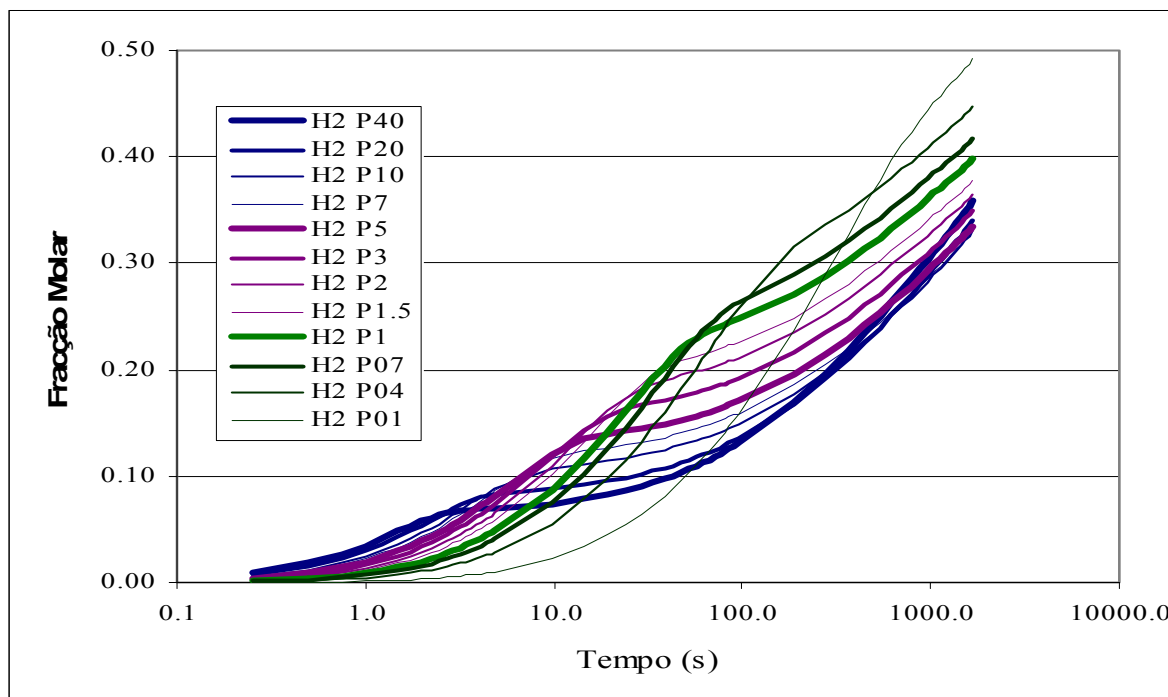


Figura 4.15 – Efeito da pressão no perfil da concentração de  $H_2$ , para o sistema  $CH_4:H_2O$  (1:1) a 1300 K.

A utilização de valores de pressão superiores a 1 atm, favoreceu a libertação de  $H_2$  a tempos de residência inferiores a cerca de 5s. Para tempos de residência entre 5 e 10s, a tendência anterior alterou-se, sendo os valores de pressão de 3 e 5 atm os que conduziram aos valores mais elevados de concentração de  $H_2$ . O valor mais elevado de concentração de  $H_2$  foi obtido para o menor valor de pressão testado, 0,1 atm, tendo sido verificado que a diminuição da pressão, em valores inferiores à pressão atmosférica permitiu aumentar as concentrações de  $H_2$ , embora isso seja apenas visível a tempos de residência superiores a cerca de 100s.

Os perfis de concentração do  $CH_4$ , apresentados na Figura 4.16, revelam que a utilização de valores mais elevados de pressão permite aumentar a conversão do  $CH_4$  para tempos de residências baixos, até cerca de 5 s. Um efeito oposto observa-se com pressões inferiores a 0,7 atm que causam um aumento da conversão de  $CH_4$ , para tempos de residência superiores a 100s, sendo a concentração final deste gás menor obtida usando pressões mais baixas. Para tempos de residência intermédios, entre 10 e 100s, devido à inversão observada nos perfis de concentração apresentados na Figura 4.16, o efeito da pressão não foi tão explícito, como nas situações anteriormente analisadas.

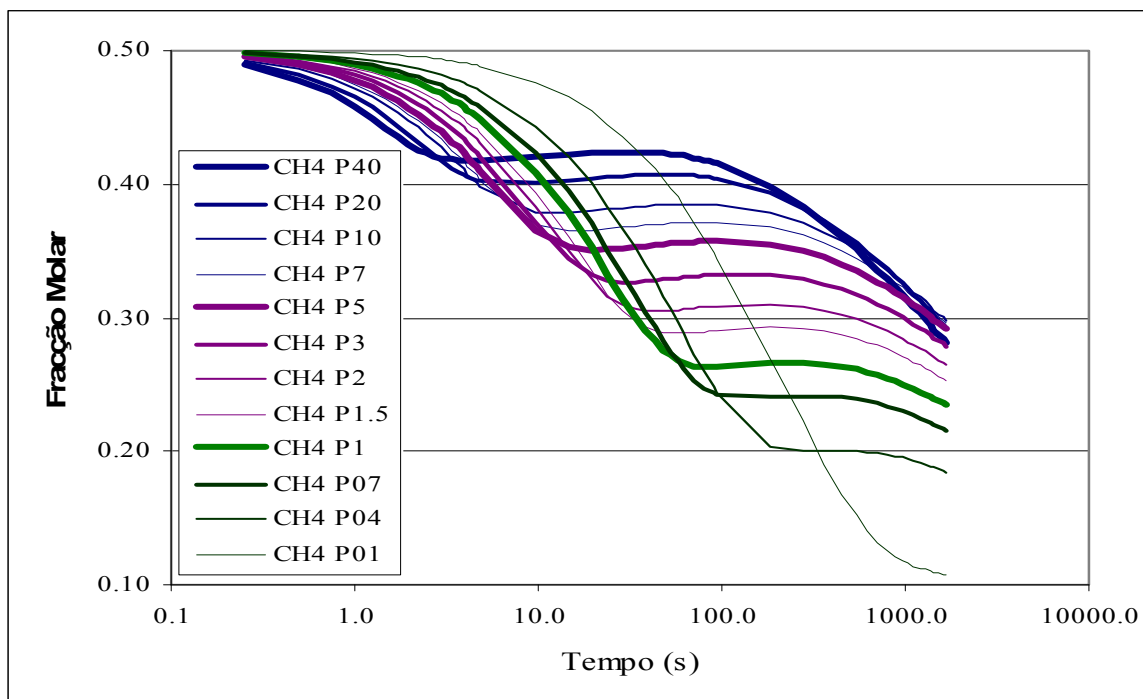


Figura 4.16 – Efeito da pressão no perfil de concentração de  $\text{CH}_4$ , para o sistema  $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}$  (1:1) a 1300 K.

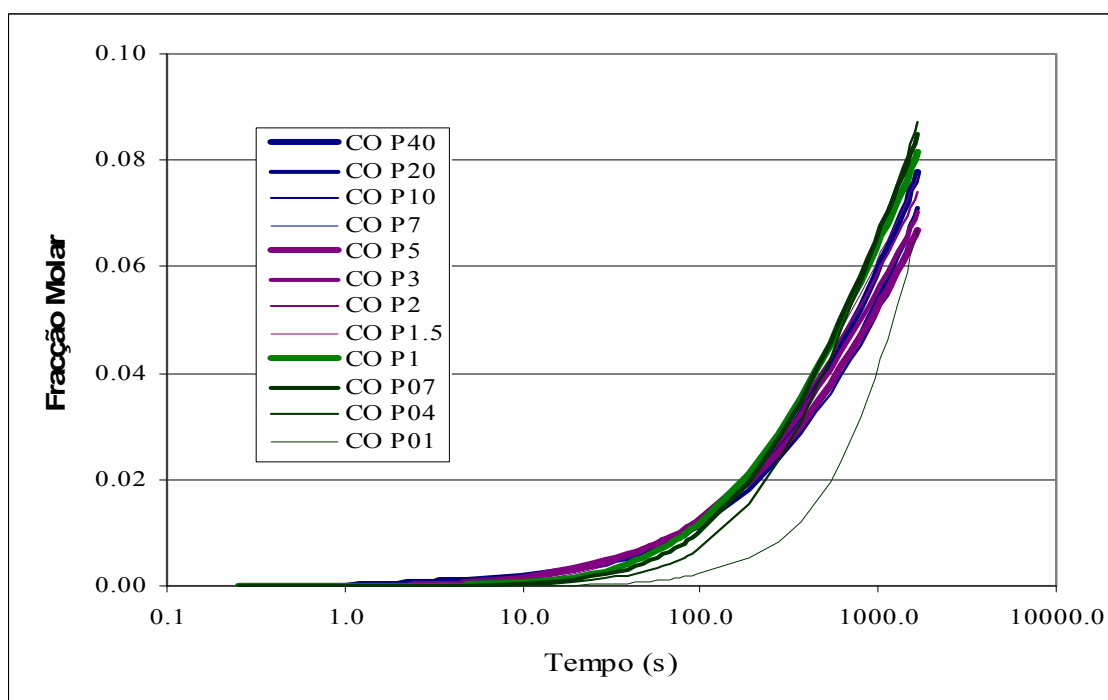


Figura 4.17 – Efeito da pressão no perfil de concentração de  $\text{CO}$ , para o sistema  $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}$  (1:1) a 1300 K.

Contrariamente ao que se observou anteriormente, em relação ao efeito da pressão nos perfis de concentração do  $\text{H}_2$  e do  $\text{CH}_4$ , na Figura 4.17 pode observar-se que o aumento da pressão

não afectou significativamente a libertação de CO para toda a gama de tempos de residência considerados, com a excepção do menor valor de pressão testado, 0,1 atm, sendo este efeito ainda mais notório para tempos de residência superiores a 100s.

O efeito da pressão nos perfis de concentração de CO<sub>2</sub>, foi semelhante para toda a gama de tempos de residência testados, tendo a diminuição da pressão de trabalho provocado um decréscimo nas concentrações de CO<sub>2</sub>, tal como se pode observar na Figura 4.18. A diminuição na concentração de CO<sub>2</sub> foi ainda mais acentuado para o menor valor de pressão considerado, 0,1 atm e para tempos de residência superiores a 100s.

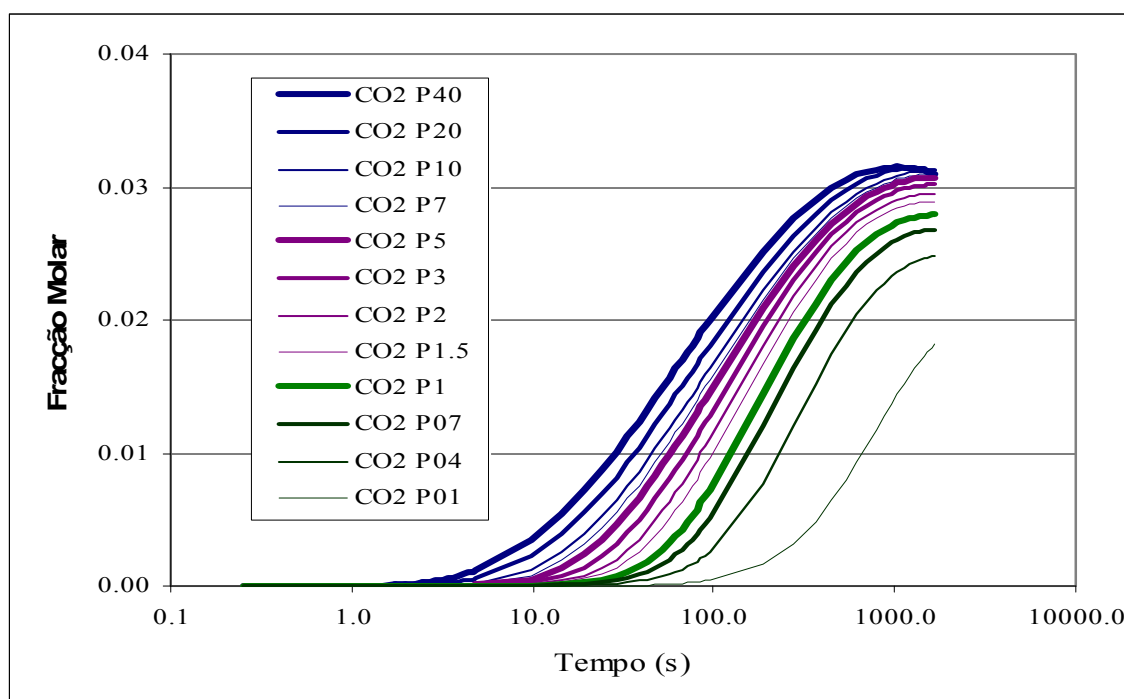


Figura 4.18 – Efeito da pressão no perfil de concentração de CO<sub>2</sub>, para o sistema CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O (1:1) a 1300 K.

Na Figura 4.19 pode observar-se o efeito da pressão nos perfis de concentração de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, gerados pelo modelo de GRI-mech. As diferentes curvas obtidas apresentam valores máximos de concentração para diferentes tempos de residência, consoante o valor de pressão testado. De um modo geral valores de pressão mais elevados conduziram a valores máximos de concentração de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> para tempos de residência mais curtos. De facto, a pressão de 40 atm conduziu a um máximo de concentração C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> para um tempo de residência de cerca de 5 s, enquanto que quando foi testada a pressão de 0,1 atm, esse valor máximo de concentração só foi obtido um tempo de residência de cerca de 1 000s. Outro aspecto a salientar é o facto da concentração máxima obtida para o C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> também ser dependente do valor de pressão testado. Assim, para a pressão de 40 atm a fracção molar máxima de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> foi de cerca 0,03, este valor foi aumentando com a diminuição da pressão, até ao valor de 3 atm, a que correspondeu uma fracção molar de cerca de 0,039. Para

valores de pressão inferiores a 2 atm observou-se uma diminuição nas fracções molares máximas, até que para a pressão de 0,1 atm, apenas foi obtida uma fracção molar máxima de cerca de 0,01.

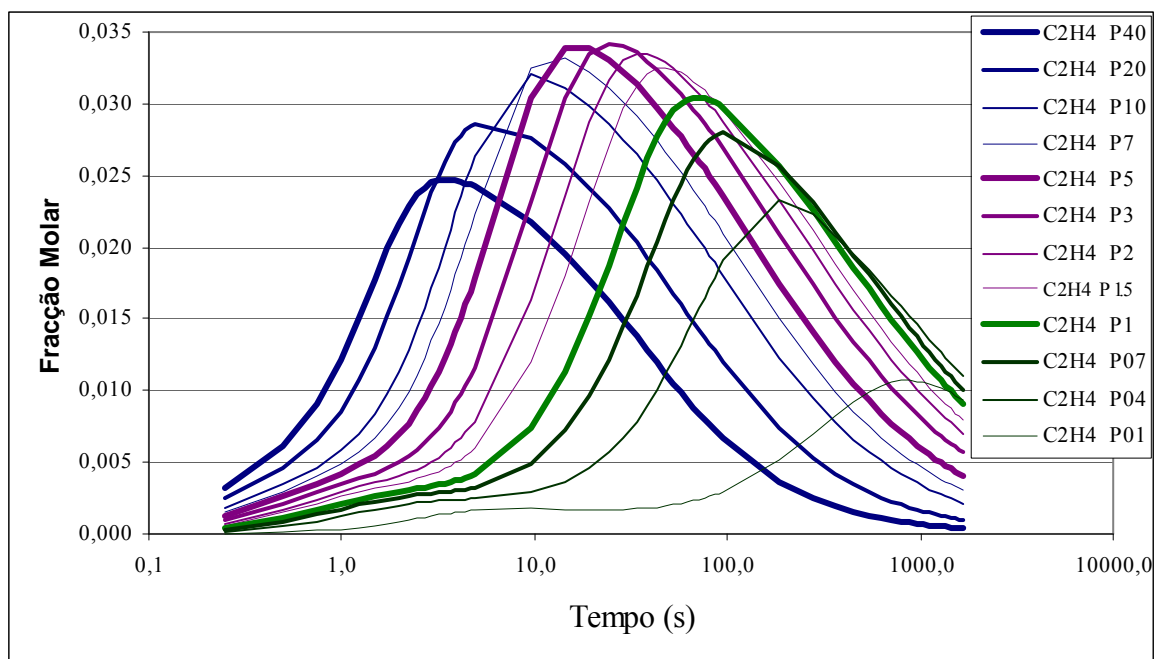


Figura 4.19 – Efeito da pressão no perfil de concentração de  $C_2H_4$ , para o sistema  $CH_4:H_2O$  (1:1) a 1300 K.

#### 4.3.3.1 Efeito da pressão nas reacções químicas principais

Nas Figuras 4.20 e 4.21 encontram-se representadas as variações das velocidades de reacção das principais reacções para o sistema  $CH_4 : H_2O$  (1:1) a 1300 K, para as pressões de 40 atm e 0,1 atm respectivamente, devendo ser feita a comparação com a Figura 4.10, correspondente à pressão de 1 atm. Verifica-se uma grande influência da pressão nas velocidades de reacção, sendo de realçar que a velocidade de reacção mais importante (Rxn#53) é reduzida para uma fracção cerca de 6500 vezes inferior, havendo redução importantes noutras das reacções. Pode ainda constatar-se que segundo o modelo considerado, à pressão mais elevada se observa uma mais rápida redução da velocidade das reacções enquanto que a pressão reduzida as reacções químicas prosseguem durante mais tempo, tal como já se observou no estudo da variação da composição das espécies em que o uso de pressões mais baixas conduz a tempos mais longos para atingir uma conversão máxima.

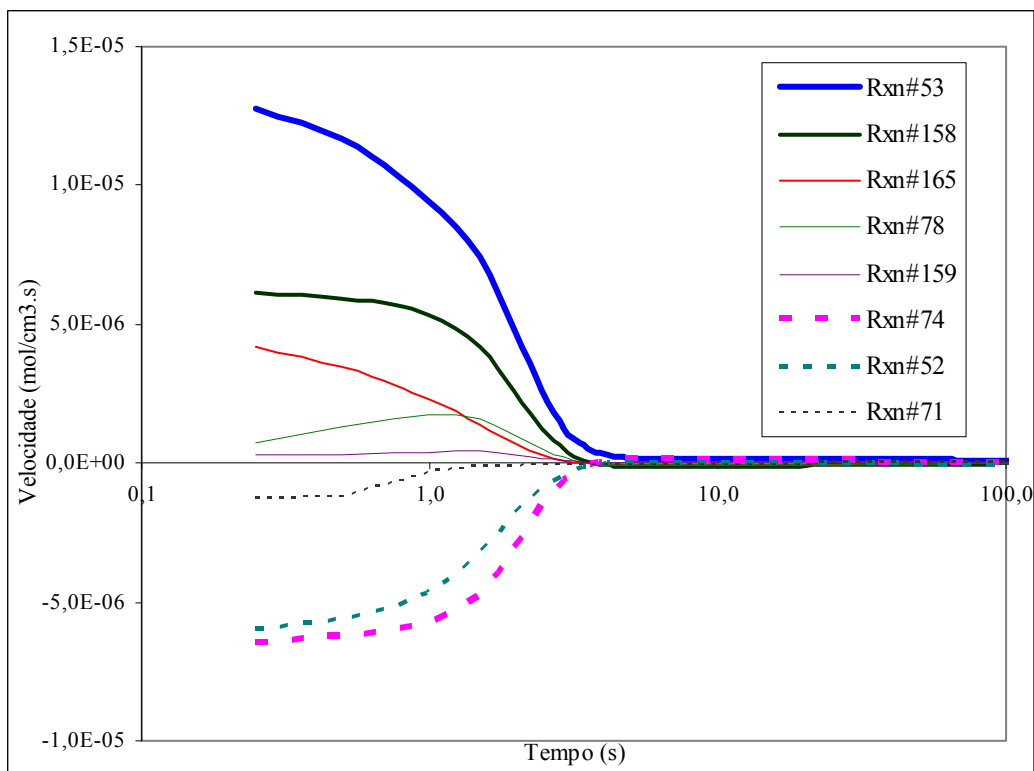


Figura 4.20 – Representação da importância relativa das reacções principais para o sistema  $\text{CH}_4$ :  
 $\text{H}_2\text{O}$  (1:1) a 1300 K e 40 atm.

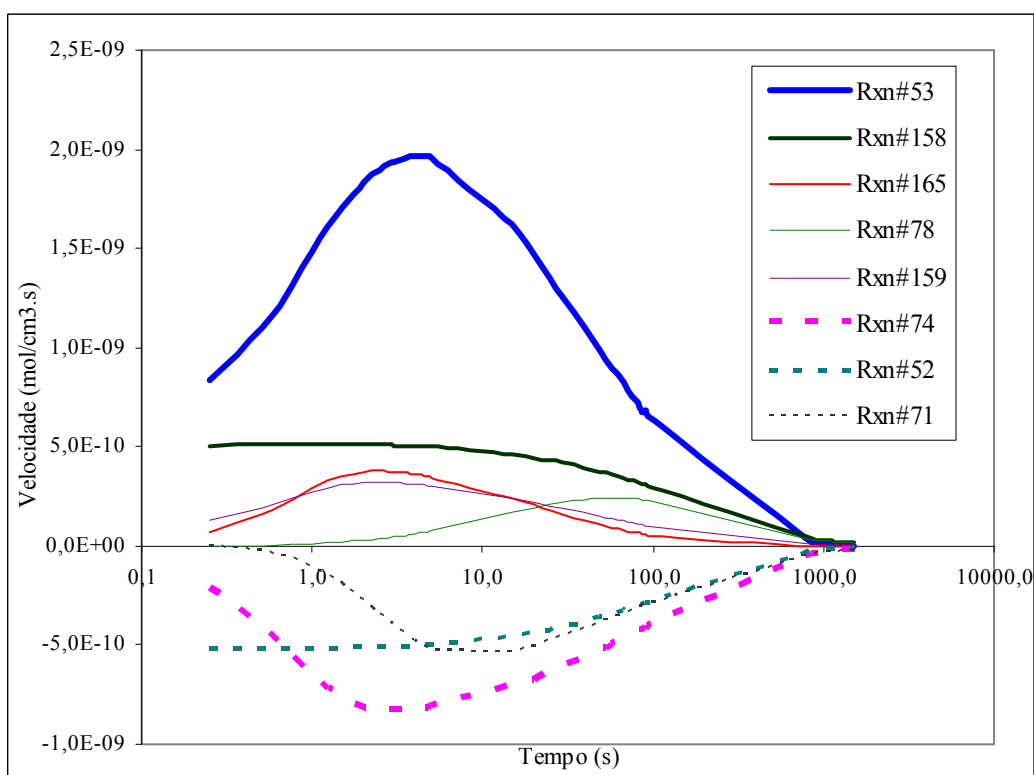


Figura 4.21 – Representação da importância relativa das reacções principais para o sistema  
 $\text{CH}_4$ : $\text{H}_2\text{O}$  (1:1) a 1300 K e 0,1 atm.

#### 4.3.4 Comparação entre os modelos de GRI-mech e de Konnov

Após o estudo da importância relativa das várias reacções para o sistema CH<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O, iniciou-se o processo de modelação utilizando algumas das condições utilizadas nos ensaios experimentais, já apresentadas no Capítulo 2.

Foi considerado numa primeira fase o conjunto de dados experimentais correspondente ao efeito da temperatura na variação da composição dos gases para a co-gasificação de misturas de carvão com 20% (m/m) de pinho e 20% (m/m) de PE. Esta mistura de combustíveis foi representada como tendo a fórmula empírica CH<sub>1,2</sub>O<sub>0,2</sub>, sendo a sua composição dada como a soma do número de moles de C, H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Nos gráficos surgem quatro temperaturas de 1038 K a 1159 K correspondentes à gama 765°C – 886°C. São ainda definidos os caudais totais de vapor de água e de azoto e oxigénio do ar efectivamente usados em cada ensaio experimental.

Cada um dos modelos considerados, GRI-mech e Konnov, foi aplicado a um sistema físico ideal, semelhante ao considerado anteriormente, constituído por um cilindro com 100 cm de comprimento e 10 cm de diâmetro. São fixadas as temperaturas e teores em moles correspondentes aos valores obtidos nos ensaios experimentais e uma pressão de 1 atm. Para simular cada ensaio, foi efectuada uma variação da velocidade axial de admissão de reagentes, tal como foi explicado previamente, tendo sido usada neste caso a gama entre 0,001 e 10000 cm·s<sup>-1</sup>. Os resultados obtidos para a simulação do processo de gasificação são apresentados em seguida.

##### 4.3.4.1 Simulação de gasificação usando o modelo de GRI-mech

Os resultados obtidos para a simulação da co-gasificação de misturas de carvão com 20% (m/m) de pinho e 20% (m/m) PE, com o modelo de GRI-mech são apresentados em primeiro lugar nas Figuras 4.22 a 4.26, onde se apresentam os perfis de concentração de vários componentes gasosos em função do tempo de residência, considerando a temperatura de 1037,9 K e variando a velocidade axial entre 0,001 cm·s<sup>-1</sup> e 10000 cm·s<sup>-1</sup>. Este modelo inclui os perfis de concentração dos componentes gasosos: H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> e os hidrocarbonetos leves: CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Em todos os resultados são incluídas as espécies que apresentaram segundo os resultados do programa um valor de concentração (fracção molar) igual ou superior a 0,0001 ou seja 0,01%.

Deve ainda destacar-se que neste caso e na maioria dos que se seguem, embora tenha sido introduzida uma mistura combustível contendo C (gasoso), H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, o programa determina quais as espécies mais estáveis, consoante o efeito da temperatura considerada no conjunto de reacções considerado no modelo cinético. Deste modo os teores de C e O<sub>2</sub> rapidamente são reduzidos a zero, por conversão em outras espécies químicas nomeadamente hidrocarbonetos e óxidos de carbono. O grande número de reacções químicas que envolve as espécies C, O<sub>2</sub> e O, e a sua maior velocidade relativa, conduz à situação de praticamente nunca surgir a espécie C em teores apreciáveis,

enquanto que apenas a temperaturas mais baixas e durante um intervalo de tempo muito curto é que por vezes se verifica a existência de oxigénio livre na mistura gasosa.

Na Figura 4.22 respeitante ao estudo do modelo de GRI-mech assumindo uma velocidade de  $0,001 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  observa-se que, após uma zona inicial de grandes variações na composição dos gases, para tempos de residência superiores a 10 000s (2h 46min 40s) as concentrações tanto das principais espécies químicas como dos hidrocarbonetos gasosos com 2 átomos de carbono não apresentam variações apreciáveis

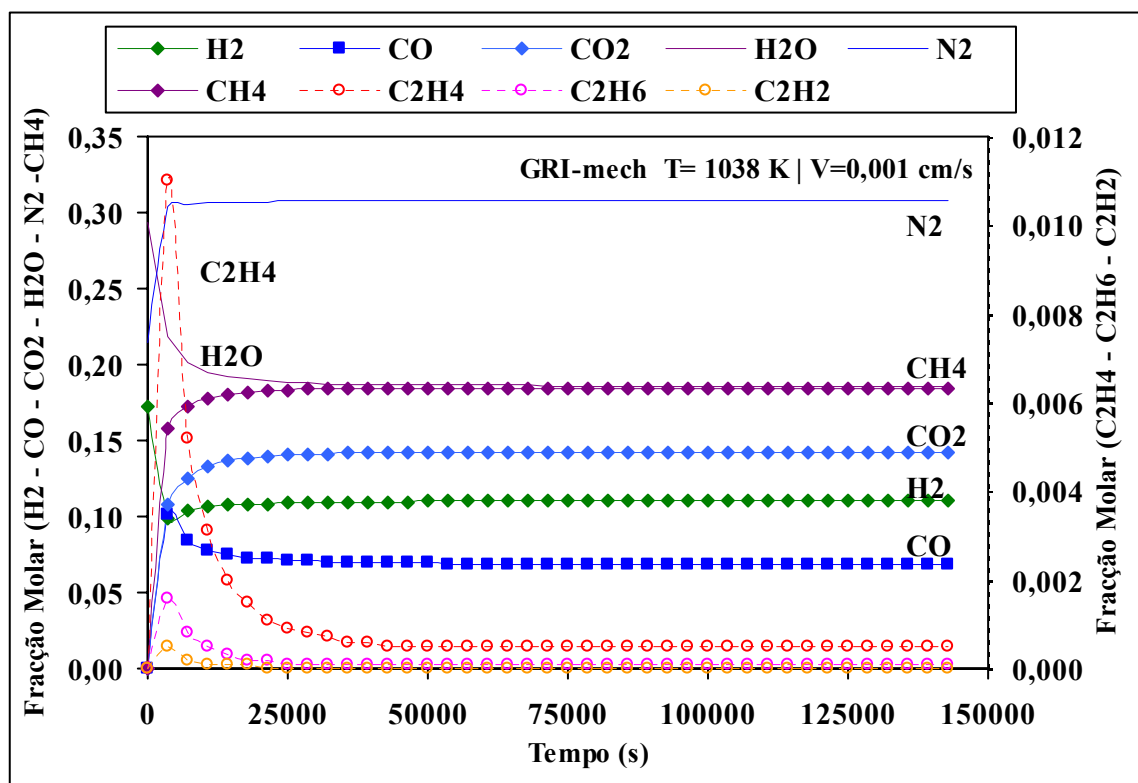


Figura 4.22 – Perfil de composição do gás em função do tempo de residência segundo o modelo de GRI-mech, a  $765^{\circ}\text{C}$  e à velocidade de  $0,001 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

A Figura 4.23 inclui os perfis de composição do gás em função do tempo de residência quando a velocidade axial do gás é cerca de 10 vezes mais elevada do que o valor considerado na Figura 4.22. A gama de tempos de residência representada nesta figura corresponde a uma ampliação da zona inicial de concentrações apresentada na figura anterior. Os perfis de variação inicial da composição das diversas espécies apresentam uma melhor resolução, verificando-se que ainda existem variações sensíveis nos valores até tempos de 5 000s (1h 23min 20s), excepto no caso do C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, em que não se observa uma estabilização, na gama tempos considerada.

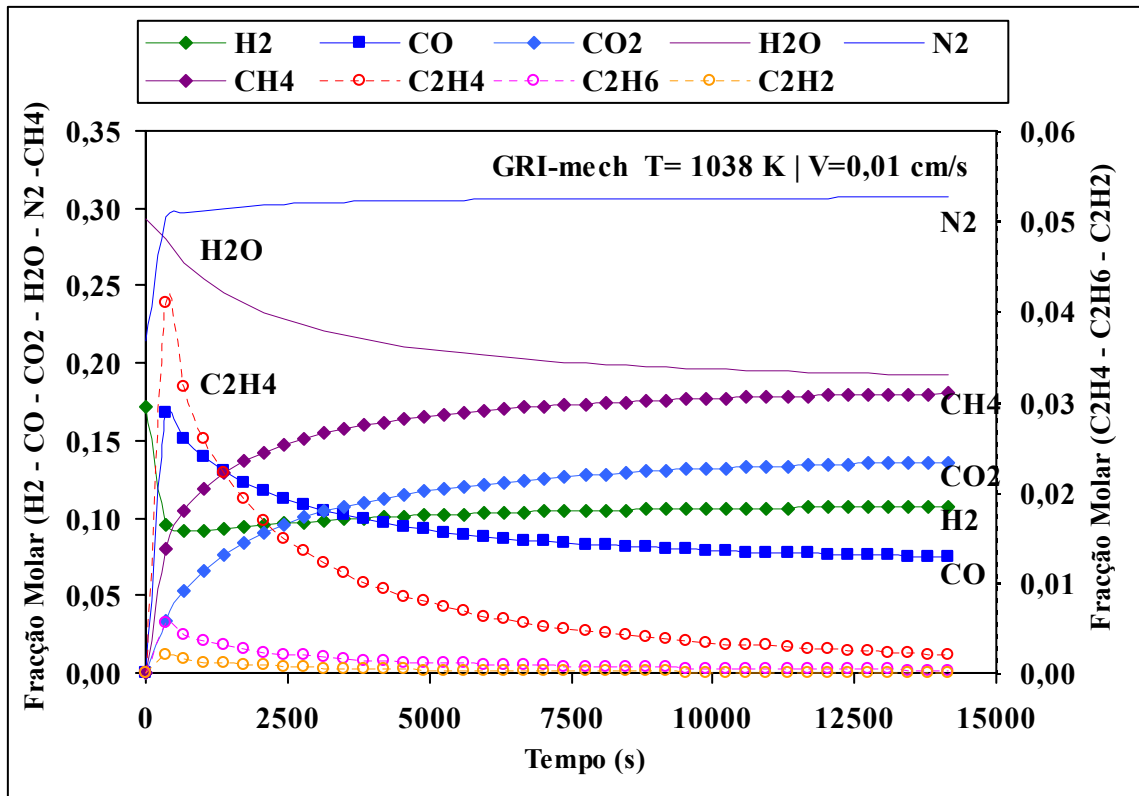


Figura 4.23 – Perfil de composição do gás em função do tempo de residência segundo o modelo de GRI-mech, a 765°C e à velocidade de 0,01 cm·s<sup>-1</sup>.

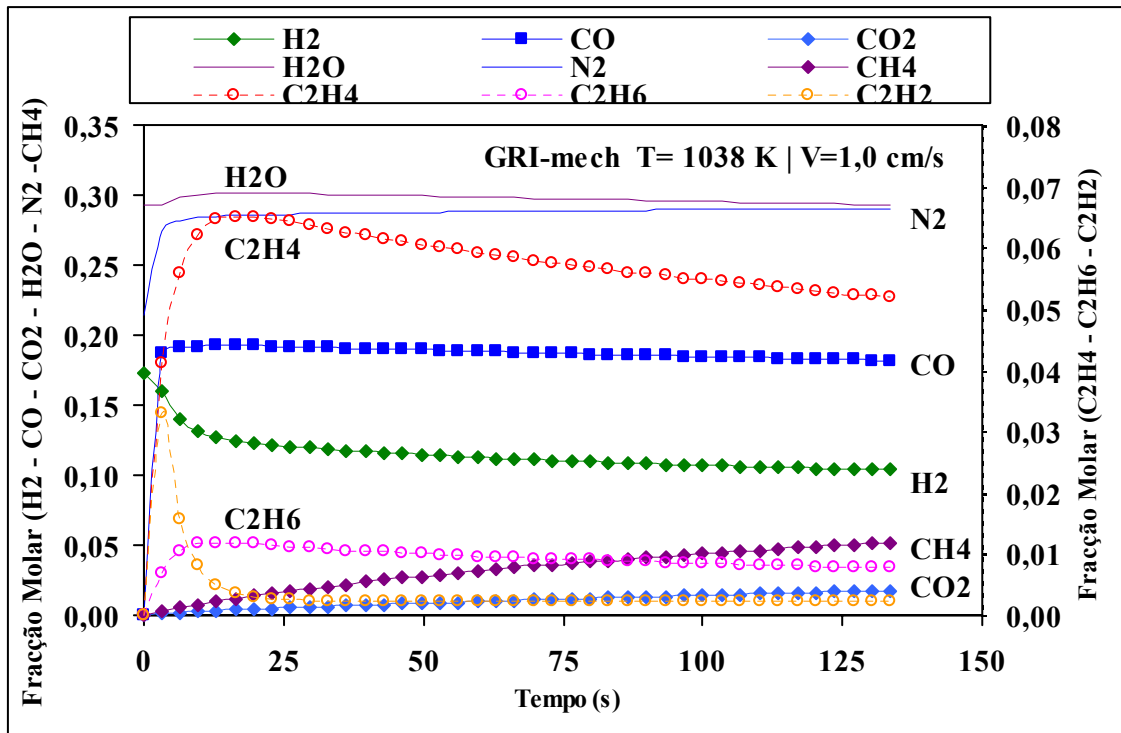


Figura 4.24 – Perfil de composição do gás em função do tempo de residência segundo o modelo de GRI-mech, a 765°C e à velocidade de 1,0 cm·s<sup>-1</sup>.

Nas Figuras 4.24 a 4.26, contendo os valores obtidos para as concentrações determinadas com o modelo cinético admitindo velocidades de passagem de  $1,0 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $10 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  e  $100 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ , pode pois observar-se uma ampliação sucessiva das variações iniciais dos perfis de composição para as espécies consideradas. Para cada espécie química verifica-se que apenas com algumas das velocidades se observa uma variação apreciável na sua composição. Por exemplo, para o  $\text{CO}_2$ , a principal variação na sua composição é observável apenas na gama entre 0 e 10000 s, obtida com melhor resolução usando a velocidade de  $0,01 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Para velocidades mais lentas o número de pontos que constitui esta variação é demasiado reduzido, tal como se observa na Figura 4.22. O uso de velocidades mais rápidas conduz a tempos insuficientes para que se observe a formação desta espécie em quantidades apreciáveis.

Poderia aumentar-se a resolução dos valores indicados pelo programa utilizando um maior número de pontos para cada valor de velocidade inicial, mas será sempre necessário o uso de diferentes velocidades para poder observar com alguma precisão a variação das diferentes espécies químicas, como consequência das suas diferentes velocidades globais de formação e destruição. Se considerarmos ainda o efeito da temperatura, as diferentes reacções químicas serão influenciadas de modo diferente alterando a escala de tempos em que o máximo da sua variação se verifica.

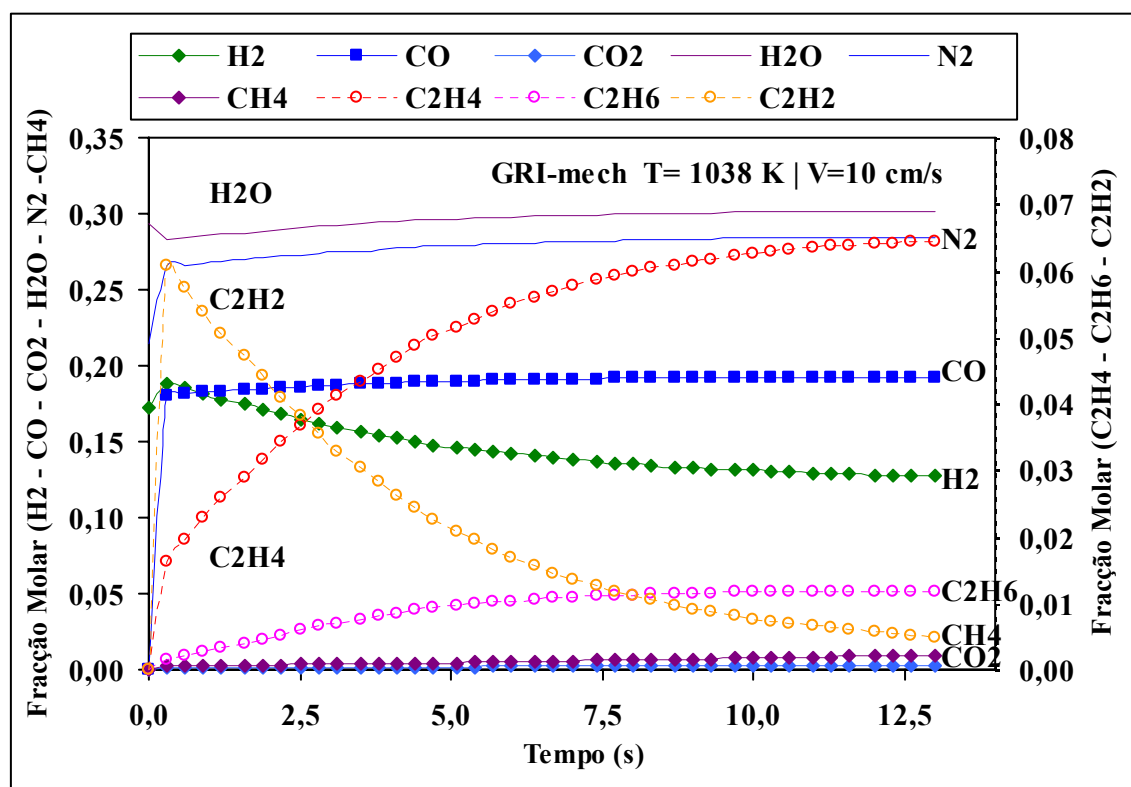


Figura 4.25 – Perfil de composição do gás em função do tempo de residência segundo o modelo de GRI-mech, a  $765^\circ\text{C}$  e à velocidade de  $10 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

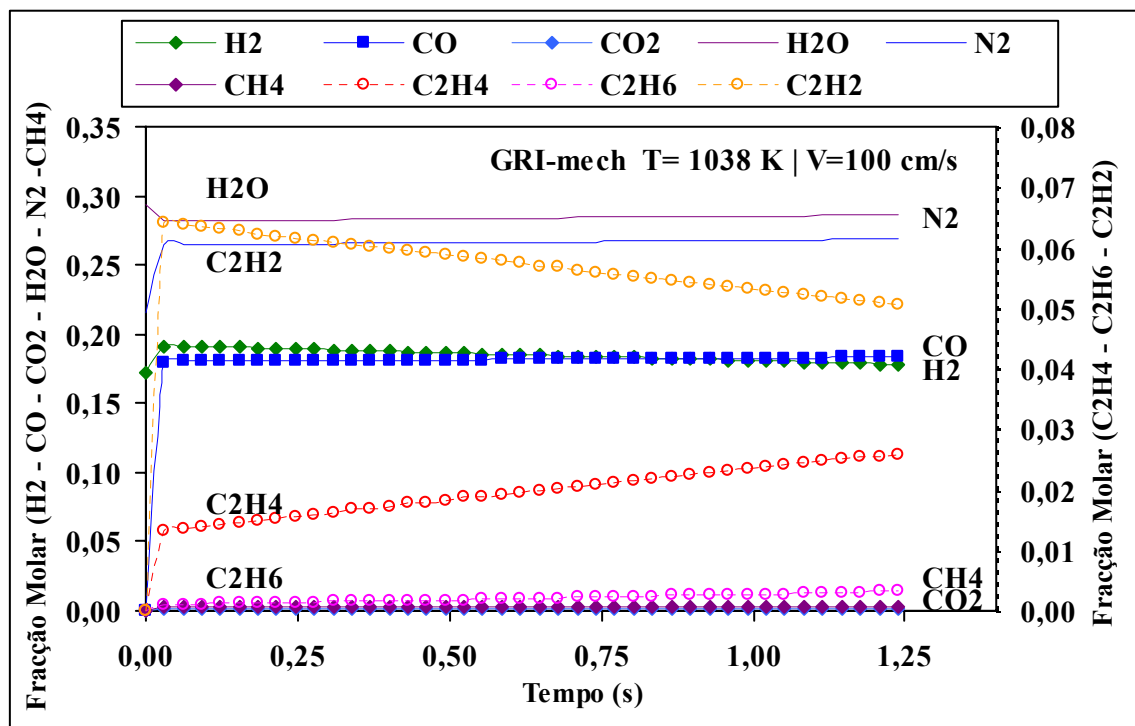


Figura 4.26 – Perfil de composição do gás em função do tempo de residência segundo o modelo de GRI-mech, a 765°C e à velocidade de 100 cm·s<sup>-1</sup>.

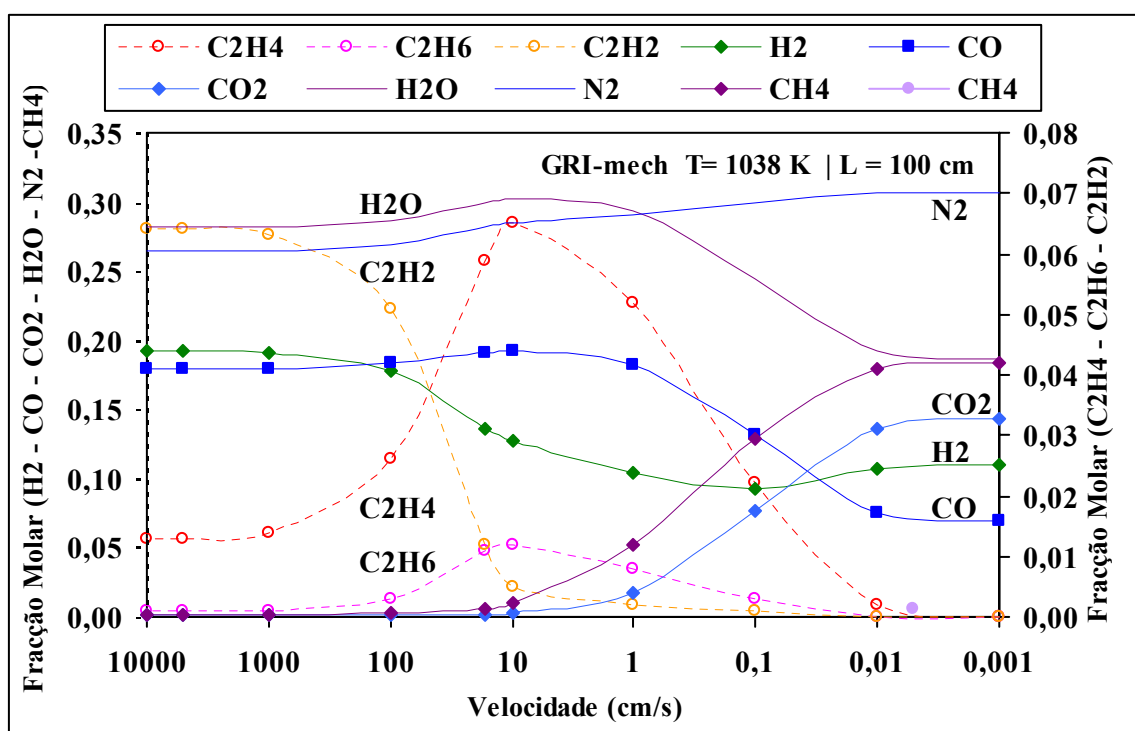


Figura 4.27 – Perfil de composição do gás à saída do reactor em função da velocidade axial, segundo o modelo de GRI-mech, a 765°C para um reactor de 100cm de comprimento.

Para um dos hidrocarbonetos, o  $C_2H_4$ , verifica-se sempre um máximo inicial de formação, dando-se em seguida a decomposição desta espécie. Tanto o valor do máximo determinado pelo modelo considerado como o respectivo tempo indicado pelo programa depende da velocidade considerada. Na realidade como foram usados 40 pontos para caracterizar cada curva pode verificar-se que o máximo de concentrações de  $C_2H_4$  se obtém a cerca de 16 s, com um valor de fracção molar de 0,065, tal como se observa na Figura 4.24, para uma velocidade axial de  $1,0 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Usando velocidades axiais mais elevadas, devido ao número de pontos considerado, não foi possível detectar este valor, o qual surge durante um intervalo de tempo muito curto, pelo que os valores indicados para o máximo aparente de concentração foram mais baixos.

Esta observação permite ainda concluir que será necessário o máximo cuidado na avaliação dos resultados dados pelo programa a uma determinada velocidade, pois embora os valores sejam reprodutíveis, é apenas com a utilização de uma gama alargada de velocidade de admissão que é possível caracterizar completamente um sistema complexo deste tipo, composto por um grande conjunto de reacções químicas que ocorrem com maior intensidade a diferentes tempos.

Para permitir uma comparação do efeito global da velocidade axial, pode ser traçado o gráfico da Figura 4.27 correspondente às composições obtidas no final do reactor tubular para um percurso de passagem de 100 cm. Como as velocidades axiais são inversamente proporcionais aos tempos de residência, na Figura 4.27 optou-se por traçar o eixo das abcissas dos maiores para os menores valores de velocidade, aproximando deste modo o efeito do tempo de residência.

Na Figura 4.27 pode observar-se que para a gama de velocidades axiais próximas das utilizadas nos ensaios experimentais, entre 10 e  $0,1 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ , ocorreu a conversão de CO em  $CO_2$ . Devido às reacções de decomposição dos hidrocarbonetos seria de esperar que ocorresse a libertação de  $H_2$ , contudo tal não se verificou, pois este deve ser consumido devido à formação de  $CH_4$ , cuja composição aumentou apreciavelmente com o aumento do tempo de residência ou a diminuição da velocidade axial. Seria de esperar que tempos de residência mais elevados permitissem decompor as moléculas de  $CH_4$ , e a consequente libertação de  $H_2$ , mas tal não se observa na Figura 4.27.

Em termos de comparação global do efeito do tempo de residência, podem ser traçados dois gráficos, Figuras 4.28 e 4.29, correspondentes às composições obtidas no interior do equipamento, agregando todos os dados obtidos para todas as velocidades de admissão considerada. Os dados de partida são os mesmos, mas na Figura 4.29 são removidos os valores de azoto e vapor de água, tendo-se ainda procedido à soma de todos os hidrocarbonetos mais pesados, apresentando-os como  $C_nH_m$ . Os tempos de residência são ainda apresentados em escala logarítmica, por existir uma grande variação nos seus valores.

Deve ainda realçar-se a grande semelhança entre as Figuras 4.28 e 4.27, como consequência da reprodutibilidade de valores determinados com o programa CHEMKIN para diferentes velocidades de admissão.

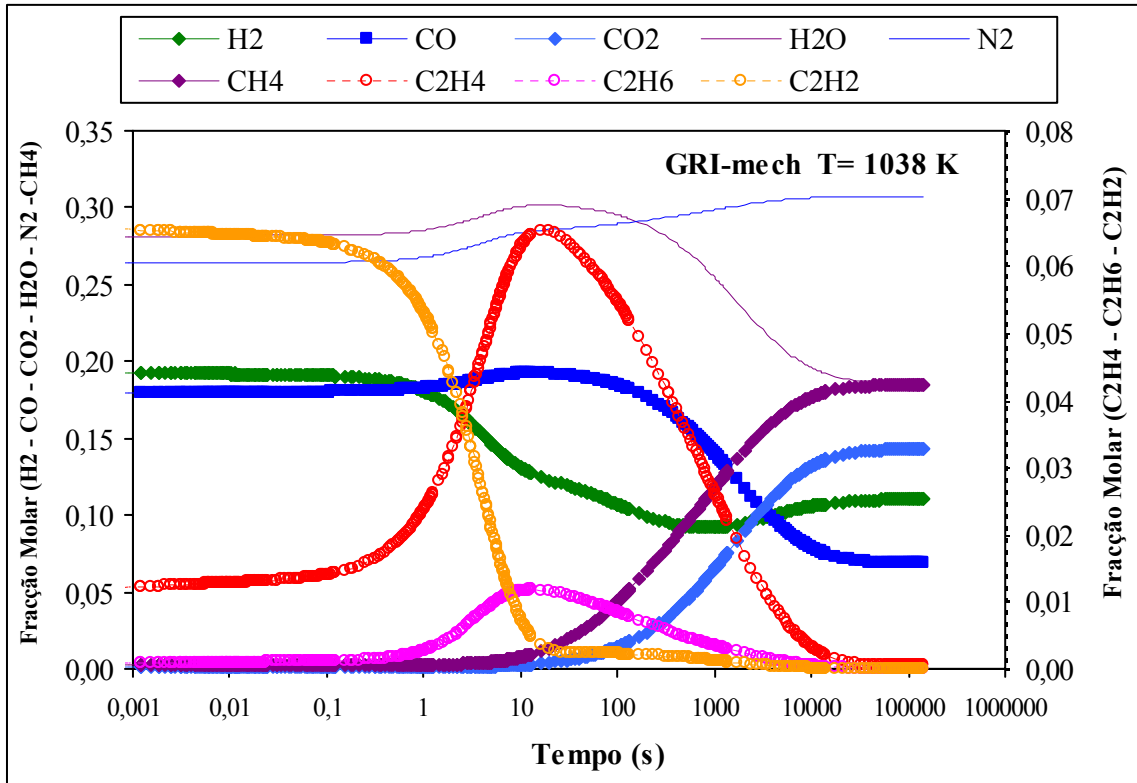


Figura 4.28 – Perfil de composição do gás para uma gama alargada de tempos de residência, segundo o modelo de GRI-mech a 765 °C.

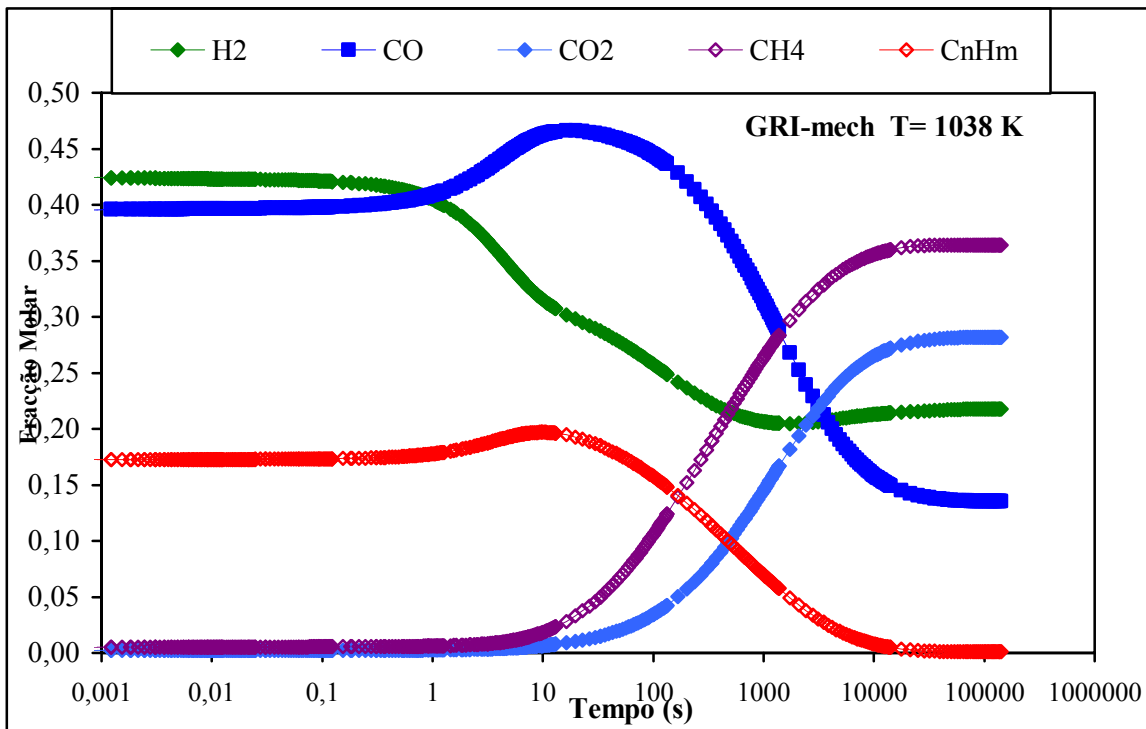


Figura 4.29 – Perfil de composição do gás, excluindo H<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub>, para uma gama alargada de tempos de residência, segundo o modelo de GRI-mech a 765°C.

O efeito do tempo de residência nas concentrações dos hidrocarbonetos, segundo o modelo GRI-mech, pode ser observado na Figura 4.28. Após uma fase inicial em que o modelo indica a existência de uma fracção relativamente apreciável de acetileno ( $C_2H_2$ ) e uma fracção menor de eteno ( $C_2H_4$ ), ao fim de 0,1 s inicia-se a conversão do acetileno, com o aumento do teor de eteno e etano ( $C_2H_6$ ) os quais apresentam máximos de concentração entre 10 e 100s. Esta fase é acompanhada por uma redução na fracção de  $H_2$  que será consumido nesta conversão. Após os 10 s inicia-se a formação de metano a qual prossegue acompanhada por uma redução apreciável no  $C_2H_4$  e no  $C_2H_6$ .

O consumo efectivo de água nestas reacções apenas se verifica, segundo o mecanismo considerado neste modelo, acima dos 100 s, mas deve realçar-se que se usou nos ensaios experimentais de gasificação um excesso de água, o qual permanece na fase gasosa numa fracção apreciável, mesmo no final do processo. Do mesmo modo o mecanismo de GRI-mech parece indicar este excesso, uma vez que a variação do teor de vapor de água não é muito acentuada, mesmo para tempos de residência mais longos, embora existisse em fracção suficientemente elevada para promover outras reacções.

Na Figura 4.29 pode observar-se a variação dos componentes principais da mistura gasosa, nomeadamente aqueles que também foram medidos nos ensaios experimentais. Algumas tendências são parcialmente concordantes com os ensaios experimentais. No caso dos óxidos de carbono, verifica-se que o modelo prevê para estas condições experimentais a existência de teores importantes de CO, ocorrendo contudo a partir dos 10 s um aumento na formação de  $CO_2$ , o qual aumentaria a sua formação, até que acima dos 3300 s, o teor de  $CO_2$  ultrapassaria o teor de CO.

A evolução dos hidrocarbonetos mais pesados já foi discutida anteriormente, mas deve realçar-se que o modelo prevê na gasificação desta mistura teores relativamente importantes de hidrocarbonetos até tempos de residência de cerca de 10 s. A partir deste ponto ocorreria a conversão efectiva destes compostos em metano, com o correspondente consumo de  $H_2$ , uma vez que a razão H/C é evidentemente superior no metano relativamente a todos os outros hidrocarbonetos.

Recordando as reacções globais apresentadas na Tabela 1.1 pode referir-se que poderia ser previsível que devido aos agentes de gasificação usados, uma mistura de  $O_2$  e  $H_2O$ , se favoreceriam as reacções de oxidação parcial (1.2) e de gás de água primária (1.4), conduzindo a uma mistura final em que se previa a presença de teores maioritários de  $H_2$  e CO. Na realidade, a tendência prevista pelo modelo de GRI-mech para tempos de residência mais longos indica a presença na mistura gasosa de CO,  $H_2$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$  em teores crescentes. Neste caso as razões relativas destas espécies são:  $H_2/CO = 1,6$ ,  $CO_2/CO = 2,1$  e  $CH_4/H_2 = 1,7$ .

Para estes tempos muito longos, acima dos 10 000s (2h 46min 40 s) o modelo considera a prevalência da reacção de “water-gas shift” (1.5) e das reacções inversas de “reforming” com vapor (1.8) e (1.9), cujo efeito combinado resultaria na redução de CO e  $H_2$  em favor de  $CO_2$  e  $CH_4$ . Este efeito apenas seria detectável para tempos de residência muito longos, pois para valores próximos da gama habitualmente verificada em gasificadores (entre 1 e 20 s) o modelo prevê teores de  $CH_4$

e CO<sub>2</sub> extremamente mais baixos que os de CO e H<sub>2</sub>, embora por outro lado os teores dos outros hidrocarbonetos não seriam tão baixos como seria de desejar neste processo de gasificação.

Os valores de concentração obtidos nesta fase não são comparáveis com os referentes aos modelos de equilíbrio, tais como os apresentados na Figura 4.1, referente à gasificação de carvão. Com este modelo cinético a espécie gasosa que surge com maior concentração é o CO, até tempos superiores a 2000s, em que o CH<sub>4</sub> surge como espécie mais importante. Do mesmo modo após 3400 s o teor de CO<sub>2</sub> passa a ser superior ao de CO. A ordem de concentrações atingida a tempos mais longos é de CH<sub>4</sub> > CO<sub>2</sub> > H<sub>2</sub> > CO > C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>. Esta ordem não é de modo nenhum comparável com a obtida assumindo os modelos de equilíbrio, em que o CH<sub>4</sub> nem sequer surgia em fracção representativa pelo que qualquer comparação adicional se torna desnecessária.

#### 4.3.4.2 Simulação de gasificação usando o modelo de Konnov

No estudo da aplicação do modelo de Konnov já referido ao processo de co-gasificação de misturas de carvão com 20 % (m/m) de pinho e 20 % (m/m) de PE foi também fixada a temperatura no valor de 1037,9 K (765°C), enquanto que velocidade axial foi variada entre 0,0001 cm·s<sup>-1</sup> e 5 000 cm·s<sup>-1</sup>. Neste caso foi utilizada para a velocidade axial uma gama de valores diferente da usada na aplicação do modelo de GRI-mech, pois o estudo apresentado no capítulo anterior permitiu concluir que não seria necessário usar velocidades tão elevadas na simulação deste processo de gasificação. Por outro lado devido aos resultados obtidos foi necessário incluir na simulação velocidades mais baixas de admissão, para poder estimar as tendências do modelo Konnov para mais longos tempos de residência.

Nas Figuras 4.30 a 4.33 apresentam-se os perfis de concentração de vários componentes gasosos em função do tempo de residência. Este modelo gera os perfis de concentração dos seguintes componentes gasosos, também previstos pelo modelo de GRI-mech: H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> e dos hidrocarbonetos leves: CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, mas prevê ainda a formação de outras espécies: C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, CNN e HCN. Estas 4 últimas espécies não tiveram a possibilidade de ser detectadas ou mesmo analisadas, podendo mesmo considerar-se que a espécie C<sub>4</sub>H<sub>2</sub> e CNN nunca seriam estáveis em condições normais, embora participem no mecanismo considerado. O caso do benzeno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) também é interessante pois são previstos fracções molares de 0,03 que não correspondem a qualquer ordem de concentração referida na literatura consultada. O benzeno e seus derivados é um dos componentes referidos para a composição dos alcatrões detectados em fase gasosa, mas nunca em níveis tão elevados.

Na Figura 4.30 verifica-se que para a velocidade de 0,01 cm·s<sup>-1</sup>, a maioria das espécies químicas apresenta tendências estáveis de concentração a partir dos 12 500s. A maioria dos fenómenos é apenas mais visível no início, antes dos 2500s. A proporção relativa entre H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub> varia lentamente ao longo do tempo de residência, sendo prevista pelo modelo uma redução do CO e um aumento de H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. Os teores da maioria dos hidrocarbonetos são relativamente baixos

em comparação com o  $\text{CH}_4$  e  $\text{C}_6\text{H}_6$ , verificando-se uma tendência de  $\text{CH}_4/\text{C}_6\text{H}_6 > 2,43$  no final do tempo de residência considerado.

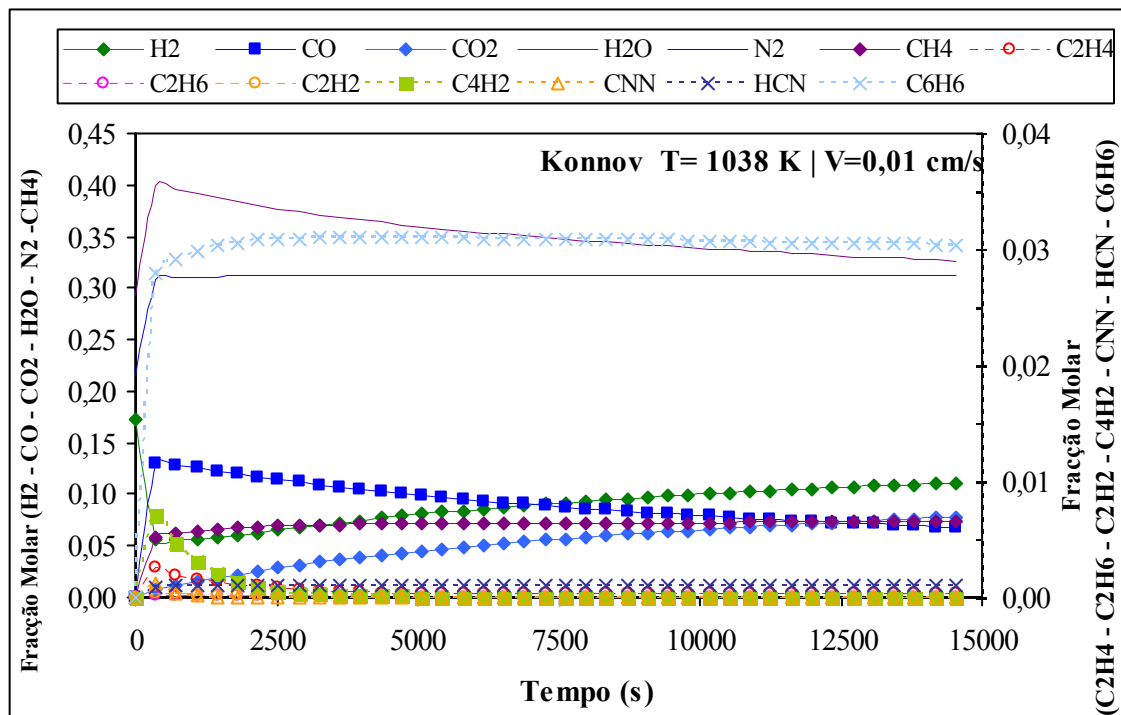


Figura 4.30 – Perfil de composição do gás em função do tempo de residência segundo o modelo de Konnov, a  $765^\circ\text{C}$  e à velocidade de  $0,01\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Os perfis de concentração obtidos usando o modelo Konnov e assumindo velocidades de passagem sucessivamente superiores, de  $1,0\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $100\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  e  $5000\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ , são apresentados nas Figuras 4.31 a 4.33, as quais se podem considerar como uma ampliação da zona inicial de tempos de residência apresentada nas figuras que as antecedem.

Os resultados previstos pelo modelo Konnov assumindo uma velocidade de  $1\text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ , apresentados na Figura 4.31, indicam uma grande estabilidade na composição da maioria das espécies nesta escala de tempos, sendo apenas observável uma maior variação para alguns hidrocarbonetos mais leves, como o  $\text{C}_2\text{H}_4$  e  $\text{C}_2\text{H}_2$ , os quais apresentam máximos de concentração para tempos inferiores a 10 s, reduzindo-se em seguida, embora o  $\text{C}_2\text{H}_4$  apresente ainda tendências apreciáveis na redução da sua composição para tempos acima de 100s. A decomposição destas espécies é acompanhada pela previsão de teores comparativamente elevados de  $\text{C}_6\text{H}_6$  e  $\text{C}_4\text{H}_2$  e CNN, embora apresentem tendências para a redução da sua composição.

Quanto às principais espécies em estudo o modelo Konnov, prevê para esta escala de tempos de residência uma proporção de  $\text{CO}/\text{H}_2 = 2,24$  e valores mínimos de  $\text{CO}_2$ , com a proporção  $\text{CO}/\text{CO}_2 > 25,2$ .

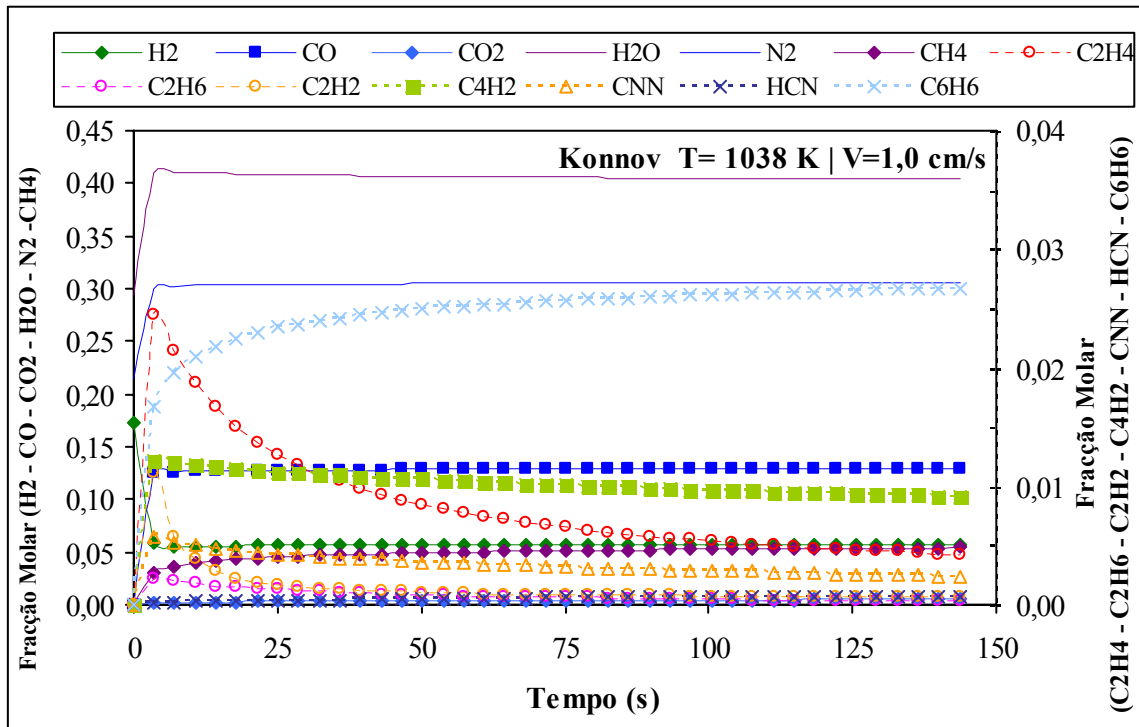


Figura 4.31 – Perfil de composição do gás em função do tempo de residência segundo o modelo de Konnov, a 765°C e à velocidade de de 1,0 cm·s<sup>-1</sup>.

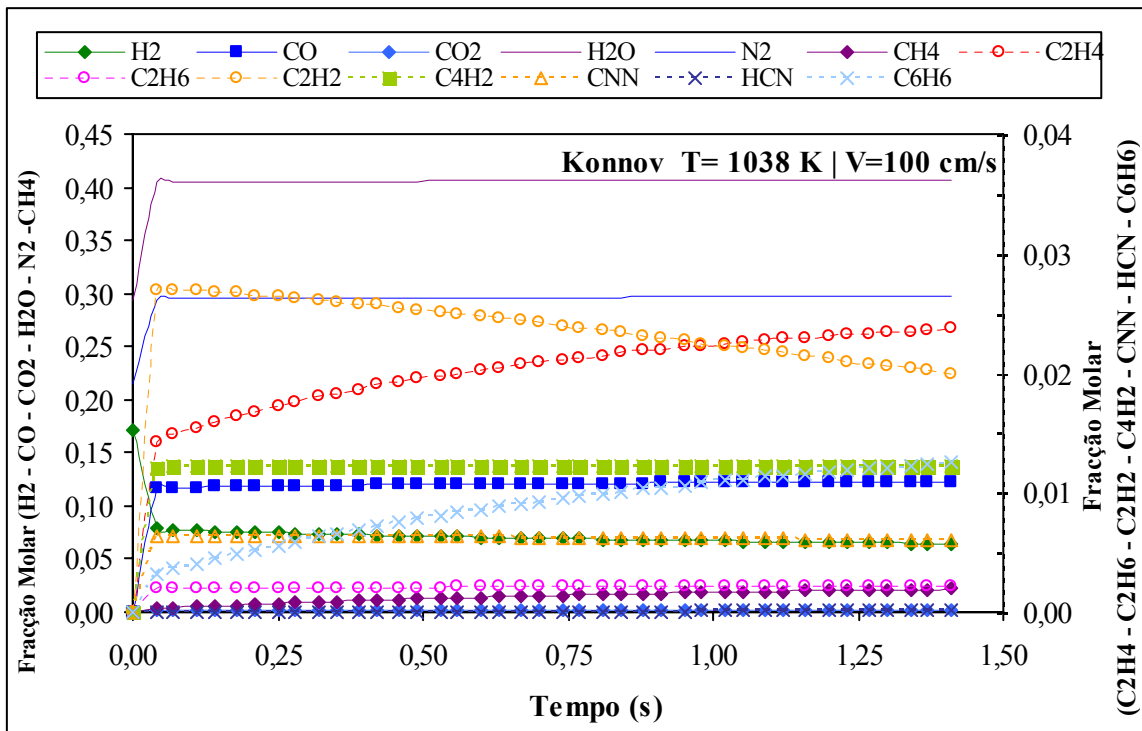


Figura 4.32 – Perfil de composição do gás em função do tempo de residência segundo o modelo de Konnov, a 765°C e à velocidade de 100 cm·s<sup>-1</sup>.

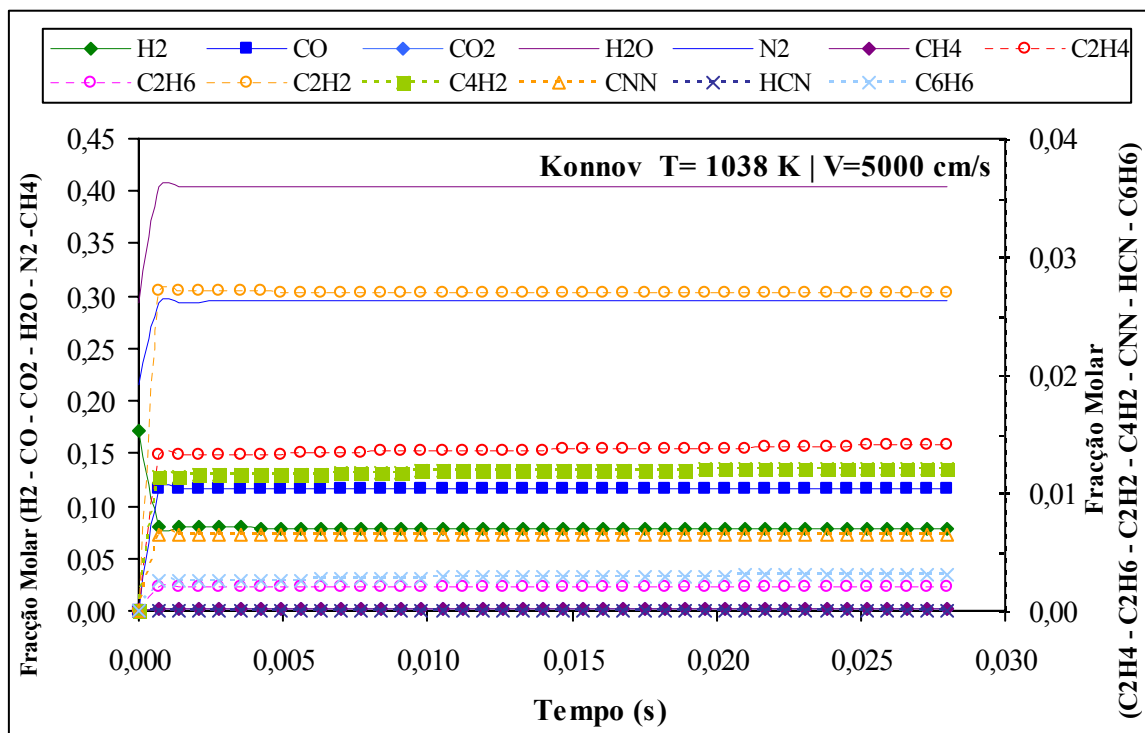


Figura 4.33 – Perfil de composição do gás em função do tempo de residência segundo o modelo de Konnov, a 765°C e à velocidade de 5 000 cm·s<sup>-1</sup>.

Os resultados previstos segundo este modelo, assumindo a velocidade de 100 cm·s<sup>-1</sup>, apresentados na Figura 4.32, permitem distinguir as fases iniciais de aumento da composição de alguns hidrocarbonetos como C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> e C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, para tempos de residência inferiores a 1,4 s. A maioria das restantes espécies químicas não apresenta variações apreciáveis na sua composição nesta gama de tempos de residência. Para a velocidade de admissão de 5000 cm·s<sup>-1</sup>, correspondente a tempos de residência até 0,028 s, também não se verificam alterações apreciáveis na composição das espécies, tal como se pode observar na Figura 4.33.

Estas velocidades mais elevadas permitem pois prever a evolução inicial do sistema, segundo o mecanismo cinético considerado e as condições iniciais definidas. No caso do modelo Konnov verifica-se que existe a formação inicialmente rápida de algumas espécies como o C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, cuja concentração rapidamente diminui, outras espécies químicas como o C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> ou o CH<sub>4</sub> por exemplo não surgem com concentrações importantes nos instantes iniciais, demorando mais tempo a aumentar a sua concentração, segundo este modelo cinético. Novamente se verifica que é apenas com o uso destas diferentes escalas de tempo (assumindo diferentes velocidades) que se consegue uma melhor compreensão dos resultados globais obtidos.

Na Figura 4.34 pode comparar-se o efeito global da velocidade axial nos perfis de concentração obtidas à saída do reactor tubular, para um percurso de passagem de 100 cm. Tal como na Figura 4.27 optou-se por traçar o eixo das abcissas dos maiores para os menores valores de velocidade axial, uma vez que os tempos de residência são inversamente proporcionais às velocidades axiais.

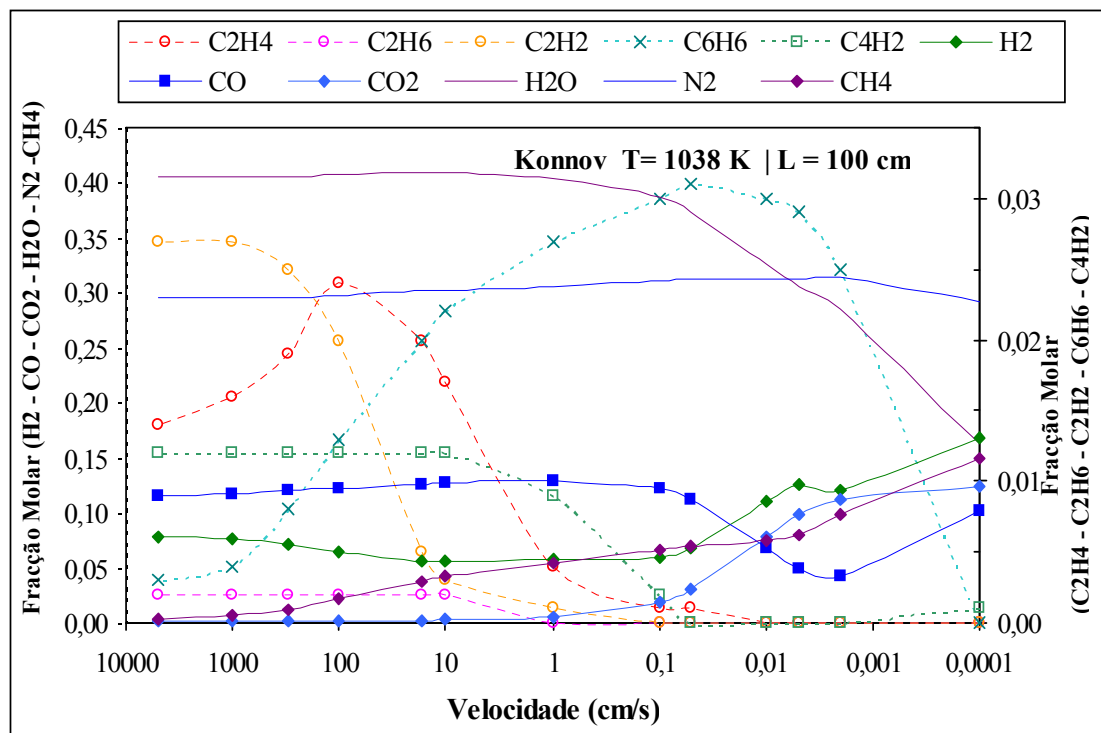


Figura 4.34 – Perfil de composição do gás à saída do reator em função da velocidade axial, segundo o modelo de Konnov, a 765°C e à velocidade e um reator de 100cm de comprimento.

Os resultados apresentados na Figura 4.34 indicam uma grande estabilidade nas composições das principais espécies existentes em fase gasosa especialmente para velocidades na gama entre 1,0 e 0,1  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Para velocidades superiores verificaram-se grandes variações nos teores de hidrocarbonetos leves (excepto o  $\text{CH}_4$ ), os quais reduzem a sua concentração, havendo segundo o modelo de Konnov uma conversão destas espécies em  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

Para velocidades inferiores a 0,1 s verifica-se uma alteração apreciável na composição dos componentes principais, com uma redução dos teores de CO e  $\text{H}_2\text{O}$  e um aumento de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$ . Esta variação simultânea das quatro espécies corresponde à existência da reacção global de “water-gas shift” (1.7), segundo as previsões do modelo Konnov.

Para efectuar a comparação do efeito global do tempo de residência, segundo o modelo Konnov, foram traçados os gráfico das Figuras 4.35 e 4.36, correspondentes às composições obtidas no interior do equipamento, agregando todos os dados obtidos para todas as velocidades de admissão considerada. Os dados considerados em ambas as figuras são os mesmos, mas na Figura 4.36 são removidos os valores de azoto e vapor de água, tendo-se ainda procedido à soma de todos os hidrocarbonetos mais pesados, apresentando-os como  $\text{C}_n\text{H}_m\text{N}_p$ . Os tempos de residência são ainda apresentados em escala logarítmica, por existir uma grande variação nos seus valores.

Na Figura 4.35, que é graficamente semelhante à Figura 4.34, embora esta inclua mais algumas espécies, podem ser destacadas duas gamas de tempos de residência. Para valores entre 1 e 100s, verificam-se as principais conversões entre os diversos hidrocarbonetos, (excluindo o  $\text{CH}_4$ ), das quais resulta que para tempos mais elevados, especialmente acima de 1000s, o hidrocarboneto

maioritariamente previsto segundo este modelo é o  $C_6H_6$ . Para a gama de tempos de residência acima de 2000s inicia-se a conversão já referida entre CO e  $H_2O$  com o aumento de teores de  $H_2$  e  $CO_2$  correspondente à existência da reacção global de “water-gas shift” (1.7).

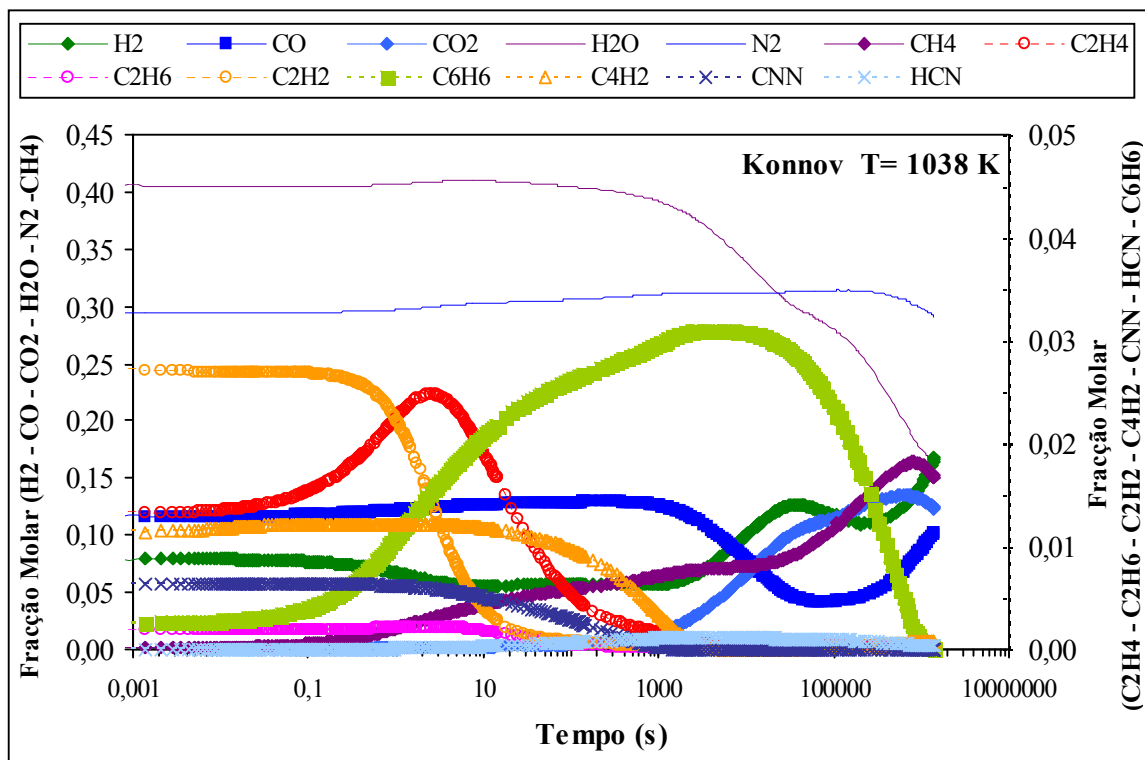


Figura 4.35 – Perfil de composição do gás para uma gama alargada de tempos de residência, segundo o modelo de Konnov a 765 °C.

Na Figura 4.36 pode observar-se a variação determinada segundo o modelo Konnov, dos componentes principais da mistura gasosa, nomeadamente aqueles que também foram medidos nos ensaios experimentais, podendo ser comparada com a Figura.4.29, correspondente ao modelo GRI-mech.

Dos resultados obtidos com o modelo Konnov pode destacar-se uma grande variação na composição de todas as espécies químicas consideradas, mesmo para tempos de residência extremamente longos. Embora entre os 10s e os 100s as variações de concentração das espécies principais não seja muito importante, a partir dos 1000s o modelo de Konnov admite uma conversão do CO e vapor de água em  $CO_2$  e  $H_2$ , segundo a reacção global de “water-gas shift” (1.8). A existência no sistema, segundo este modelo, de teores relativamente elevados de hidrocarbonetos conduz à posterior reacção com hidrogénio, de que resulta a redução do teor de  $H_2$  e hidrocarbonetos e a formação de  $CH_4$ . Para tempos acima dos  $10^6$  s, o modelo indica uma reacção entre  $CO_2$  e  $CH_4$  com a produção de  $H_2$  e CO, correspondente à reacção global de “reforming” de metano com  $CO_2$  (1.12). Esta reacção ainda não se encontra estabilizada na escala de tempos considerada,  $1,4 \times 10^6$  s.

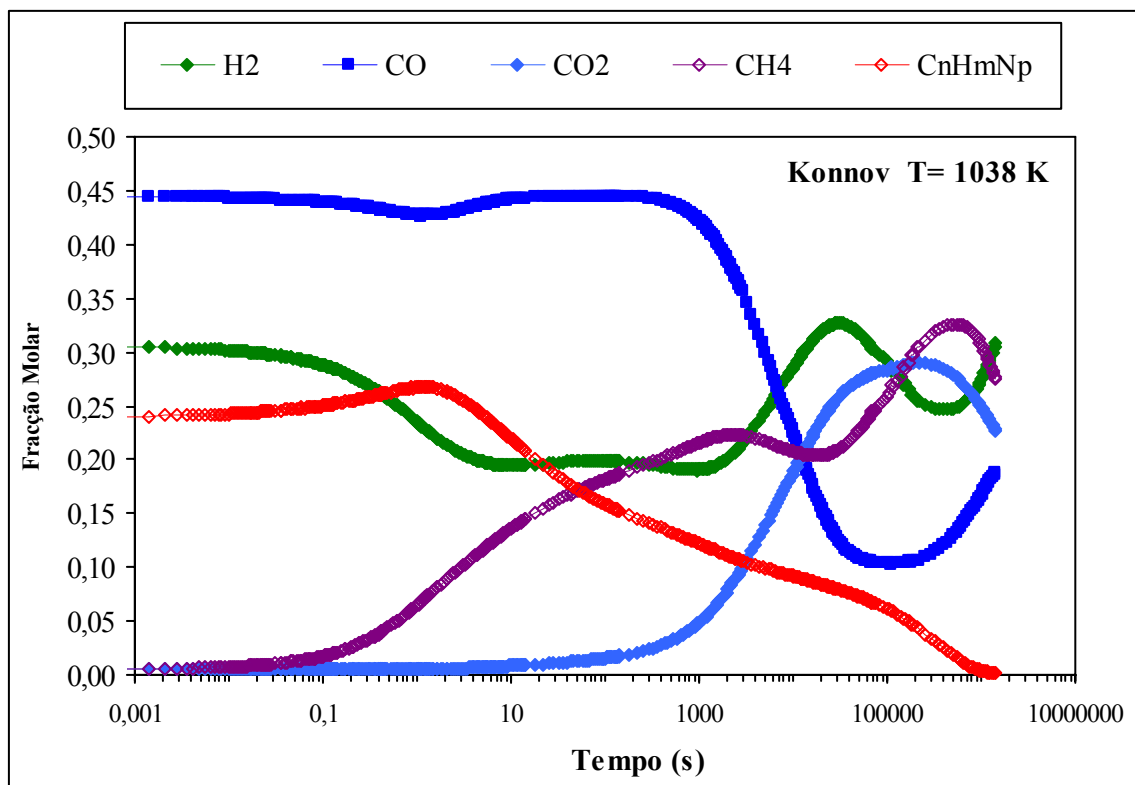


Figura 4.36 – Perfil de composição do gás, excluindo H<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub>, para uma gama alargada de tempos de residência, segundo o modelo de Konnov a 765°C.

Neste caso, para um tempo de 10s as razões relativas das principais espécies são: H<sub>2</sub>/CO = 0,44, CO<sub>2</sub>/CO = 0,02 e CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> = 0,70. Para um tempo de 1000s as razões relativas das principais espécies são: H<sub>2</sub>/CO = 0,45, CO<sub>2</sub>/CO = 0,12 e CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> = 1,13. Para um tempo de 3,1×10<sup>4</sup> s as razões relativas das principais espécies são: H<sub>2</sub>/CO = 2,61, CO<sub>2</sub>/CO = 2,07 e CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> = 0,64.

Para um tempo de 1,4×10<sup>6</sup> s as razões relativas das principais espécies são: H<sub>2</sub>/CO = 1,64, CO<sub>2</sub>/CO = 1,21 e CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> = 0,89. A continuação da reacção global de “reforming” de metano com CO<sub>2</sub> (1.12) conduziria a uma redução adicional das razões CO<sub>2</sub>/CO e CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>.

#### 4.3.4.3 Comparação de resultados entre os modelos de Konnov e GRI-mech

Os perfis de concentração do gás em função do tempo de residência, gerados pelos modelos de GRI-mech e de Konnov para uma gama alargada de tempos de residência, tal como discutidos nos capítulos anteriores são apresentados na Figura 4.37. As composições consideradas excluem a presença de N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, sendo ainda representados todos os hidrocarbonetos, excepto o CH<sub>4</sub>, como C<sub>m</sub>H<sub>n</sub>.

Comparando os resultados de obtidos com ambos os modelos usados verifica-se que existem algumas diferenças gerais para as condições indicadas. Para este sistema, tal como se pode observar na Figura 4.37, o modelo Konnov, mais complexo, indicou a formação de maior

quantidade hidrocarbonetos ( $C_nH_m$  e  $CH_4$ ), a partir do combustível inicial. Em consequência as misturas apresentaram menores frações de  $H_2$  e maiores frações de  $CO$ , do que o previsto pelo modelo de GRI-mech. Para o modelo de Konnov observa-se a conversão de hidrocarbonetos pesados a partir de 1s, verificando-se um aumento na concentração de  $CH_4$ . Para o modelo de GRI-mech a conversão de hidrocarbonetos mais pesados ( $C_nH_m$ ) em  $CH_4$  inicia-se mais tarde, a partir de 10s, sendo a mistura gasosa final mais rica em  $CH_4$  e mais pobre em hidrocarbonetos mais pesados e em  $H_2$ , do que a prevista pelo modelo de Konnov. Segundo o modelo de GRI-mech, a partir de 10 s verificou-se a conversão do  $CO$  em  $CO_2$ , enquanto que para o modelo de Konnov esta conversão só ocorreria para tempos de residência superiores a 1000s, do que resulta que existe uma gama mais alargada de tempos em que os teores de  $CO_2$  permanecem muito reduzidos.

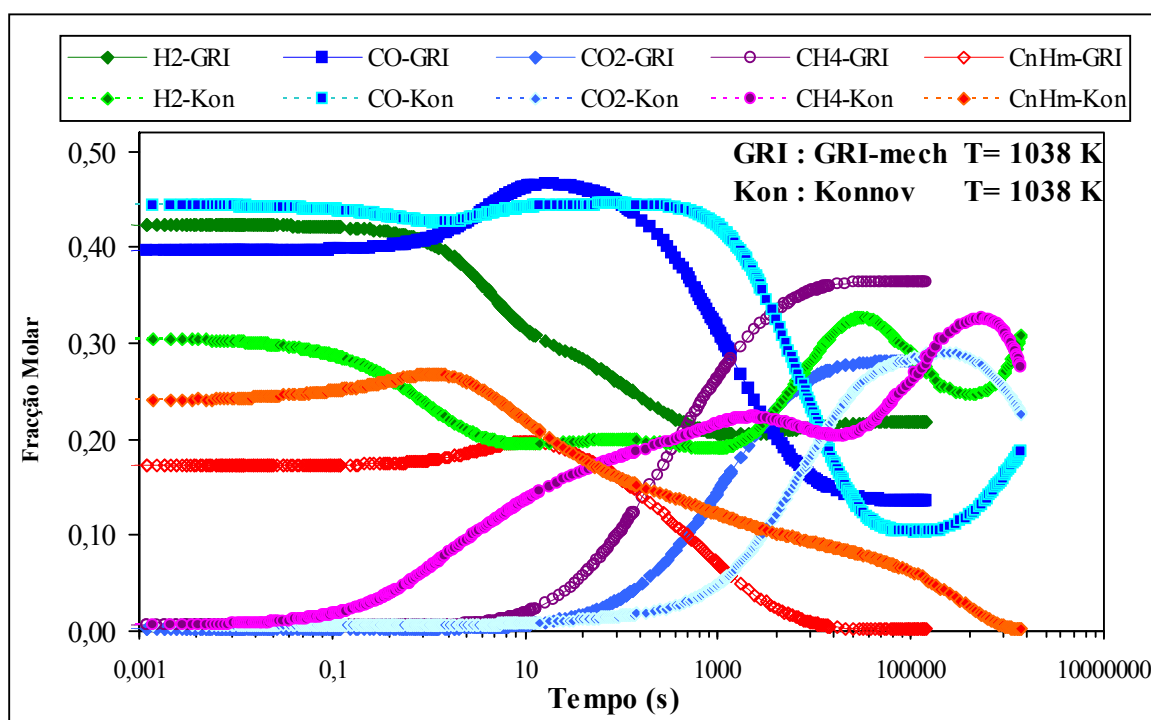


Figura 4.37 – Comparação entre os perfis de composição do gás, à temperatura de 1038 K, excluindo  $H_2O$  e  $N_2$ , gerados pelos modelos de GRI-mech e de Konnov para uma gama alargada de tempos de residência.

As tendências previstas para tempos mais longos diferem razoavelmente entre os dois modelos sendo especialmente de assinalar os elevados teores de hidrocarbonetos previstos pelo modelo Konnov mesmo para tempos superiores a 1000s. O comportamento de cada um dos modelos para estes tempos mais longos já foi explicado anteriormente, mas deve realçar-se novamente a grande instabilidade de concentrações previstas segundo o modelo Konnov, em oposição à obtenção de patamares de concentração segundo o modelo de GRI-mech.

## 4.3.4.4 Comparação com os resultados experimentais

Os resultados obtidos segundo estes modelos podem ser comparados com os resultados experimentais de gasificação, obtidos para a mistura de carvão com 20% (m/m) de pinho e 20% (m/m) de PE. Recordando os cálculos efectuados no capítulo 2.5.1, a velocidade de passagem estimada seria próxima de  $15,8 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ , correspondendo a um tempo de residência dos gases, próximo de 2,7 s. Para facilitar a comparação entre os resultados experimentais e os valores obtidos por modelação apresenta-se a Figura 4.38, correspondente à ampliação da Figura 4.37, para a gama de tempos de residência entre 1–21s.

É de referir que nesta gama de tempos de residência, entre 1 e 21s, não se verificaram, segundo ambos os modelos, variações muito pronunciadas na distribuição dos produtos. Existe uma grande aproximação entre os valores indicados pelos modelos de GRI-mech e Konnov para os óxidos de carbono, CO e CO<sub>2</sub> e para os hidrocarbonetos leves (C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>), especialmente para tempos acima dos 10 s.

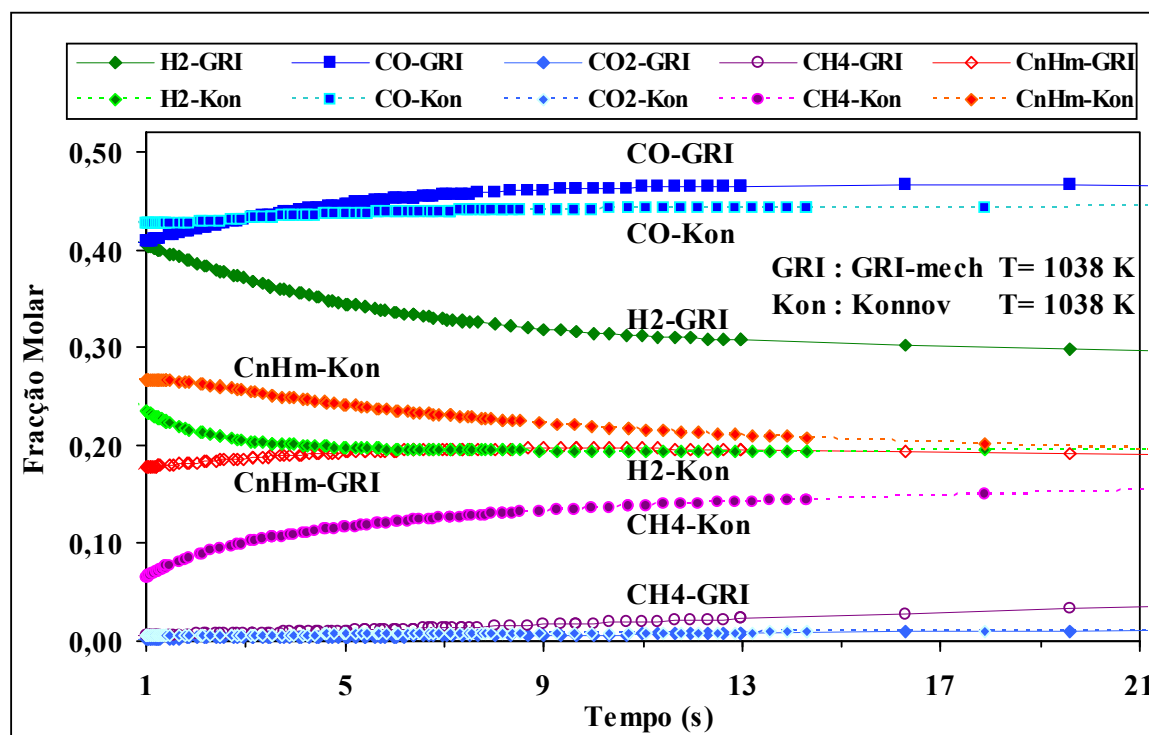


Figura 4.38 Comparação entre os perfis de composição do gás, excluindo H<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub>, gerados pelos modelos de GRI-mech e de Konnov, a 765 °C, a tempos de residência de 1 a 21s.

A principal diferença entre os dois modelos, neste conjunto de valores está na proporção H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, a qual seria muito mais elevada segundo o modelo de GRI-mech, aproximando-se da unidade para o modelo de Konnov, especialmente a tempos de residência mais elevados.

Uma análise dos resultados dados pelo programa CHEMKIN, permitiu obter uma correlação adicional com os valores dos ensaios experimentais. A partir da composição, das dimensões e da

velocidade o programa calcula um caudal mássico à entrada de  $0,0151 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$  por cada  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$  de velocidade, valor independente do modelo cinético considerado. Os dados provenientes do ensaio experimental indicaram que foi usado um caudal mássico total de  $0,255 \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$  ( $15,3 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ ), considerando a alimentação de combustível, ar e vapor. Considerando a correlação estimada pelo programa CHEMKIN, a este caudal corresponderia uma velocidade inicial de passagem de  $17,0 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ , a qual concordou razoavelmente com os valores estimados a partir dos ensaios experimentais, entre 15 e 16, consoante a estimativa do efeito da produção de gases. Apenas uma definição mais aproximada do diâmetro do reactor permitiria indicar um valor de velocidade mais adequado para a simulação.

Com a velocidade referida de  $17 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  foram feitas simulações com os modelos GRI-mech e Konnov, apresentadas nas Figuras 4.39 e 4.40, respectivamente.

É ainda de referir que nestes modelos é indicado ao programa que proceda ao cálculo do tempo de residência no reactor e que o modelo indicou uma velocidade de passagem no sistema mais baixa que a inicial.

Cada modelo conduz a diferentes velocidades e diferentes de residência devido ao modo como o programa CHEMKIN procede ao cálculo dos balanços de massa ao longo do reactor. Considerando que existe uma composição variável com a distância o programa, ao resolver os balanços de massa e energia vai determinar uma velocidade diferente para cada distância (Kee *et al.*, 2004).

Assim cada um dos modelos considerados conduziram a diferentes velocidades médias no reactor, isto é, diferentes tempos de residência no sistema para os gases. Na Tabela 4.6 encontram-se representados alguns dos valores de velocidade e tempo de residência determinados usando os modelos GRI-Mech e Konnov para diversas distâncias ao longo do reactor.

Tabela 4.6 – Determinação de velocidades segundo os modelos de GRI-mech e de Konnov.

Distância (cm)	GRI-mech		Konnov	
	Velocidade ( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ )	Tempo (s)	Velocidade ( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ )	Tempo (s)
0,0	17,00	0,0	17,00	0,0
25,0	13,49	1,8	11,98	2,1
50,0	13,23	3,7	11,91	4,2
75,0	13,06	5,6	11,88	6,3
100,0	12,95	7,5	11,87	8,4

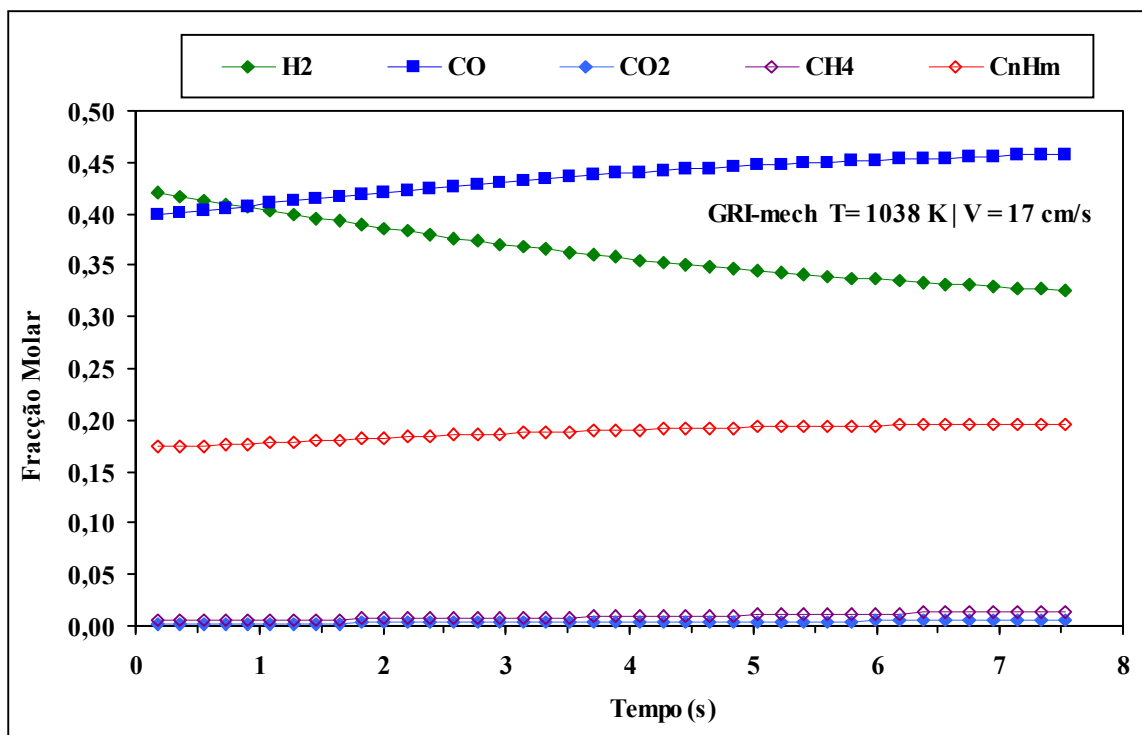


Figura 4.39 – Perfil de composição do gás em função do tempo de residência segundo o modelo de GRI-mech, a 765 °C e à velocidade de 17 cm·s<sup>-1</sup>.

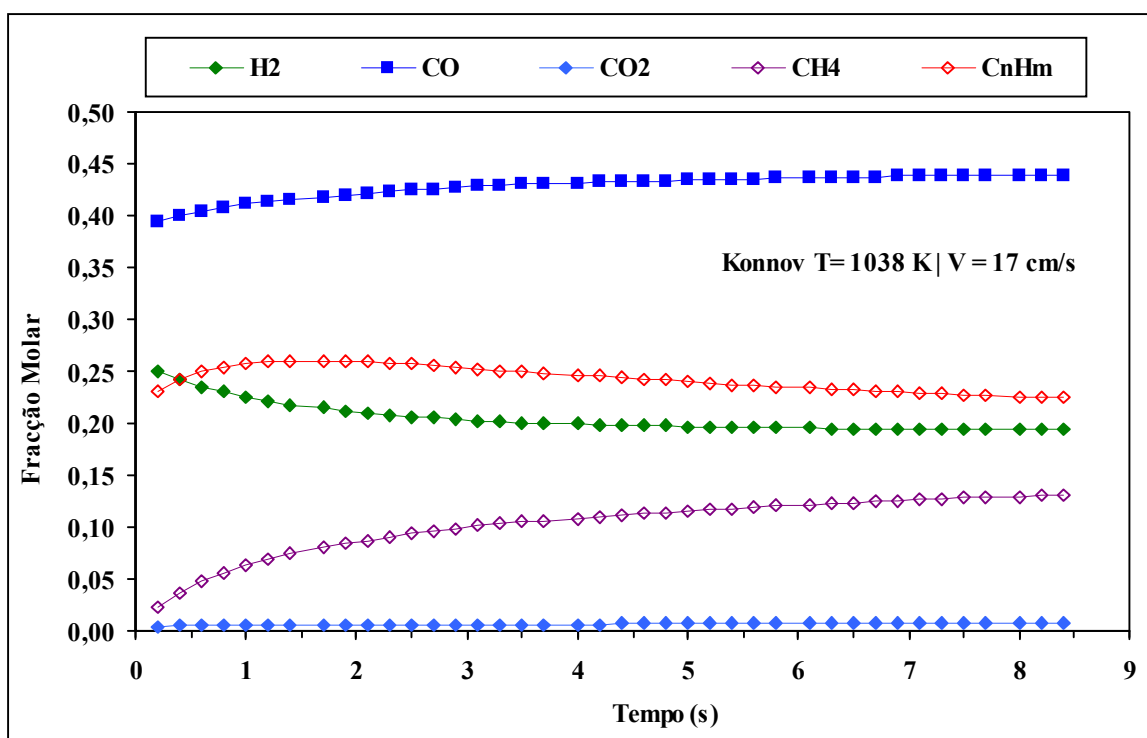


Figura 4.40 – Perfil de composição do gás em função do tempo de residência segundo o modelo de Konnov, a 765 °C e à velocidade de 17 cm·s<sup>-1</sup>.

Comparando as Figuras 4.39 e 4.40 pode realçar-se que nas escalas de tempos determinadas com cada modelo o perfil de concentrações é muito estável, não havendo alterações notáveis após cerca de 50% do tempo de residência. Ambos os modelos admitem um aumento relativo de CO e uma redução no H<sub>2</sub>, assim como teores importantes de hidrocarbonetos pesados e valores mínimos para o CO<sub>2</sub>. A principal diferença entre os dois modelos reside nos valores de CH<sub>4</sub> que segundo o modelo GRI-mech seriam muito baixos.

Para tentar validar estes modelos foi feita uma comparação entre os valores obtidos experimentalmente e os determinados com cada um dos modelos, tendo-se observado diferenças apreciáveis, tal como se apresenta na Tabela 4.7. Nesta Tabela os valores dos modelos foram obtidos para diversos tempos de residência, entre 2,0 e 7,5 s.

Tabela 4.7 – Comparação dos valores indicados pelos modelos GRI-mech e Konnov com os resultados experimentais.

Caso	Tempo (s)	Fracção Molar				
		H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>
Experimental		0,244	0,215	0,243	0,139	0,158
GRI-mech	2,0	0,387	0,421	0,003	0,007	0,183
	3,0	0,370	0,431	0,004	0,008	0,187
	4,0	0,356	0,440	0,004	0,009	0,190
	6,0	0,336	0,452	0,005	0,012	0,195
	7,5	0,326	0,458	0,006	0,014	0,196
Konnov	2,0	0,214	0,428	0,006	0,088	0,264
	3,0	0,205	0,432	0,006	0,101	0,256
	4,0	0,201	0,435	0,007	0,110	0,248
	6,0	0,196	0,439	0,007	0,122	0,236
	7,5	0,195	0,440	0,008	0,128	0,229

As composições obtidas com os modelos utilizados no programa CHEMKIN, resultam muito diferentes dos valores experimentais, sendo especialmente de realçar os teores de CO<sub>2</sub> e de CO, pois segundo os modelos cinéticos o teor de CO<sub>2</sub> seria mínimo relativamente ao CO, embora os teores de CO previstos se aproximem da soma dos valores experimentais obtidos para as concentrações de CO<sub>2</sub> e de CO. Por outro lado, para o CH<sub>4</sub> os modelos diferem muito entre si, prevendo o modelo GRI-mech, teores muito baixos desta espécie. Quanto ao H<sub>2</sub> e C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>, os valores dos modelos estariam relativamente mais aproximados aos resultados experimentais, mas esse facto não será de realçar uma vez que os valores provêm de uma normalização a 1, retirando o azoto e vapor de água das composições obtidas.

Existe ainda uma característica que diferencia os resultados dos modelos cinéticos dos valores obtidos experimentalmente nos ensaios de gasificação. Tal como se verificou no estudo efectuado em condições de equilíbrio apresentado no Capítulo 4.2.1, nenhum dos modelos admite a

presença de carbono sólido no final do processo reaccional. Se fosse retirado o montante do carbonizado do valor introduzido ao programa CHEMKIN, tal como se procedeu no cálculo dos modelos de equilíbrio, seriam obtidos diferentes resultados na composição das misturas gasosas.

Os resultados obtidos com o modelo Konnov indicaram a possibilidade de presença de mais algumas espécies de hidrocarbonetos, nomeadamente o  $C_6H_6$  (benzeno) e o  $C_4H_2$ . De entre as espécies consideradas no modelo surgiram ainda como importantes o CNN e o HCN. Durante a residência no reator verificou-se que as espécies  $C_2H_2$  e  $C_2H_4$  se decompunham no interior do sistema, verificando-se um ligeiro aumento de  $CH_4$  e uma maior formação de benzeno. Tal como no modelo de GRI-mech, o  $CO_2$  previsto para o sistema foi praticamente inexistente. As espécies mistas contendo C e N não foram estudadas, por se considerar que a suas concentrações experimentais não seriam detectáveis face à sua proporção relativa.

Uma das possíveis estratégias de optimização do processo de cálculo seria a simplificação do modelo Konnov, removendo estas espécies (contendo N) e outras mais complexas (contendo C, O e H) assim como as reacções em que participassem de modo a eliminar o seu efeito. Um modelo mais simples poderia permitir reduzir o tempo de simulação e possivelmente aproximar os resultados obtidos dos valores determinados experimentalmente.

Devido à maior complexidade do modelo Konnov relativamente ao modelo GRI-mech, dos resultados obtidos nesta fase resultou que não seria provavelmente adequado para uma simulação dos processos de gasificação. As principais desvantagens do modelo Konnov resultam da grande gama de hidrocarbonetos e compostos contendo azoto que admite que se formem na mistura reaccional, os quais apresentam uma menor velocidade de decomposição, permanecendo no sistema para tempos muito longos, nas condições correspondentes aos processos de gasificação.

Numa fase de optimização do modelo pode ainda considerar-se que o esforço computacional associado à obtenção de resultados com o programa CHEMKIN usando o modelo Konnov relativamente ao modelo GRI-mech resulta em tempos de cálculo entre 8 a 16 vezes mais elevados, associados ao tratamento de ficheiros de resultados 4 a 10 vezes maiores e mais complexos. Por estes motivos o modelo GRI-mech aparenta ser mais adequado para ser modificado de modo a simular os processos de gasificação.

De qualquer modo os resultados obtidos com um modelo GRI-mech poderão sempre ser comparados com a utilização de outros modelos, como o modelo Konnov ou outros constantes da Tabela 4.2, sempre que os dados experimentais disponíveis permitam essa validação. Na realidade, como no presente trabalho se utilizam unicamente os resultados de composição obtidos no final do reator, não estando disponíveis outro tipo de dados, será mais adequado proceder à optimização de um modelo, permitindo que os conhecimentos adquiridos possam ser posteriormente adaptados à optimização de outros modelos..

Apesar destas condicionantes, os resultados obtidos nesta fase foram prolongados com o estudo do efeito dos modelos de GRI-mech e Konnov, considerando as quatro temperaturas de trabalho usadas nos ensaios experimentais, tal como se apresenta no capítulo seguinte.

#### 4.3.5 Efeito da temperatura nos modelos de GRI-mech e Konnov

O estudo apresentado nos capítulo anterior foi completado pela avaliação do efeito da temperatura de gasificação nos perfis de concentração em função do tempo de residência para os modelos de GRI-mech e Konnov. As velocidades axiais utilizadas foram: 0,005–0,05–1–17 e 300  $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Na Figura 4.41 apresenta-se um gráfico comparativo das evoluções de composição, obtidas segundo o modelo GRI-mech, para 4 valores de temperatura referidos como T1 a T4: 1038 K, 1074 K, 1119 K e 1159 K (765, 801, 846 e 886°C). Tal como anteriormente, às composições determinadas segundo cada modelo foram retirados os teores de  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e somados todos os hidrocarbonetos mais pesados, sendo apresentados como  $\text{C}_n\text{H}_m$ .

Na Figura 4.41 pode observar-se que o efeito da temperatura se verifica com maior incidência para a gama de tempos de residência entre 1 e 1000s, verificando-se que a temperaturas mais elevadas (linhas mais finas) se favoreceu a conversão de CO em  $\text{CO}_2$  e também a decomposição de hidrocarbonetos mais pesados ( $\text{C}_n\text{H}_m$ ) em metano. Como os graus de conversão são muito baixos para tempos de residência inferiores a 1s o efeito da temperatura foi mais atenuado. Para tempos de residência superiores a 1000s o efeito da temperatura foi também bastante menos acentuado, provavelmente porque a mistura reaccional já tinha atingido as respectivas composições de equilíbrio, para cada temperatura considerada, segundo este modelo cinético. É contudo visível que a zona de estabilização é atingida mais rapidamente a temperaturas mais elevadas.

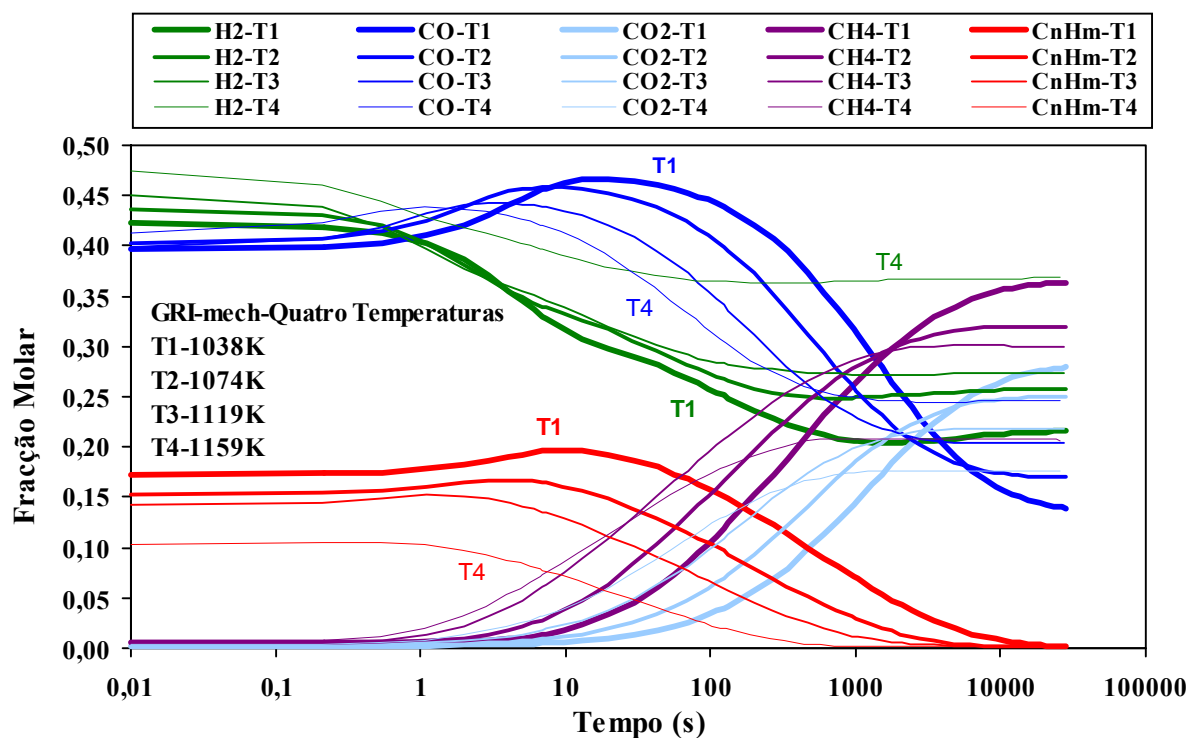


Figura 4.41 – Perfil de composição do gás, excluindo  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{N}_2$ , em função do tempo de residência segundo o modelo de GRI-mech para temperaturas de 765 a 886°C.

Para a gama de tempos de residência entre 10 e 100s, o aumento da temperatura conduz a uma redução acentuada nas concentrações de CO e  $C_nH_m$ , observando-se o efeito oposto para as concentrações de  $H_2$ ,  $CH_4$  e  $CO_2$ . Estes resultados são concordantes com a influência positiva do aumento de temperatura nas reacções de “water-gas shift” (1.7) e de “reforming” de hidrocarbonetos com vapor (1.10) e (1.11).

Para tempos de residência mais elevados verifica-se nas temperaturas mais baixas que tanto o  $CH_4$  como o  $CO_2$  são favorecidos relativamente ao  $H_2$  e CO. No entanto o efeito da temperatura neste caso é inverso, pois temperaturas mais elevadas favorecem o  $H_2$  e CO relativamente às outras duas espécies. Este resultado é concordante com a promoção pela temperatura das reacções de “reforming” de metano com vapor e  $CO_2$ , (1.8) e (1.12).

Para completar a comparação entre os modelos cinéticos de GRI-mech e Konnov foi também estudado o efeito da temperatura nos resultados obtidos com este último modelo, de modo a verificar se as conclusões obtidas anteriormente se mantiveram. Um gráfico comparativo das evoluções de composição para as 4 temperaturas usando o modelo Konnov, é apresentado na Figura 4.42.

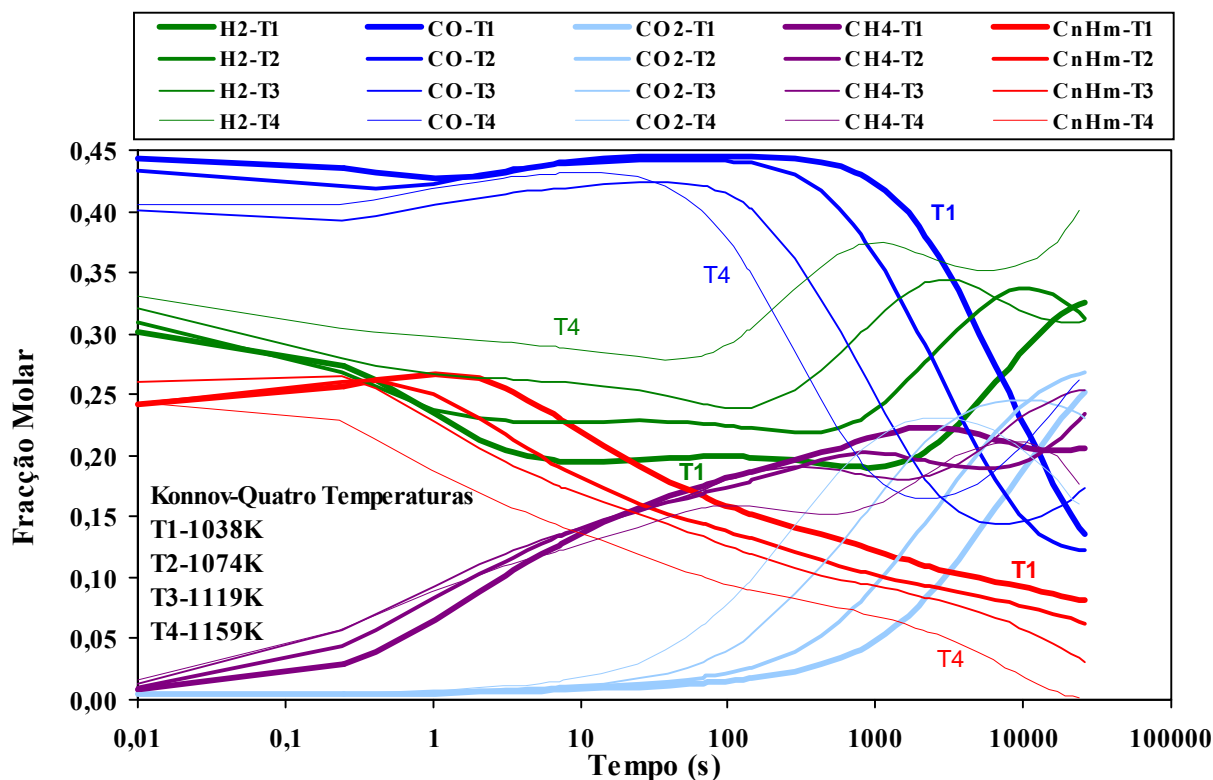


Figura 4.42 – Perfil de composição do gás, excluindo  $H_2O$  e  $N_2$ , em função do tempo de residência segundo o modelo de Konnov para temperaturas de 765 a 886°C.

Pode observar-se na Figura 4.42 que tal como no modelo GRI-mech, usando o modelo Konnov, o efeito do aumento da temperatura nas concentrações é mais pronunciado para uma gama intermédia de tempos de residência, neste caso entre 10 e 1000s, em que o aumento da temperatura (linhas mais finas) conduziu a uma redução nas concentrações de CO e  $C_nH_m$ . O efeito oposto

observou-se para as variações nas concentrações de  $H_2$  e  $CO_2$ , cujos teores aumentam com a temperatura enquanto que o  $CH_4$  apresentou menores variações com a temperatura que as geradas pelo modelo de GRI-mech, em toda a gama de tempos de residência

Para tempos de residência mais elevados, não existe nenhuma tendência clara para o efeito da temperatura, observando-se máximos e mínimos locais para as concentrações de várias espécies gasosas. É contudo possível concluir que para estas condições experimentais o modelo de Konnov origina maiores atrasos em diversas reacções globais, uma vez que se verifica um atraso relativamente ao modelo GRI-mech para as reacções de “water-gas shift” (1.7), e de “reforming” de hidrocarbonetos com vapor (1.10) e (1.11). Para o caso dos hidrocarbonetos verifica-se que o modelo GRI-mech prevê à temperatura mais elevada uma conversão total ao fim de 1000s, enquanto que com o modelo de Konnov esse facto só se verifica perto dos 20 000s, indicando uma reacção 20 vezes mais lenta.

Outra conclusão que se pode retirar dos gráficos apresentados nas Figuras 4.41 e 4.42 é que os modelos na forma em que estão definidos indicam que seriam necessários elevados tempos de residência para atingir uma conversão aceitável dos hidrocarbonetos, especialmente no caso do modelo de Konnov. Para este modelo, e para todas as temperaturas, a gama de tempos mais elevados conduz a grandes oscilações na composição das diversas espécies existentes na fase gasosa, tal como já se tinha verificado à temperatura mais baixa na Figura 4.36. Estas oscilações são directamente provenientes do modelo Konnov usado, indicando que este provavelmente não será adequado para a representação dos processos de gasificação, embora seja muito usado no estudo de processos de combustão.

Na Tabela 4.8 apresenta-se um resumo dos valores de fracções molares geradas pelos modelos de GRI-mech e de Konnov para os quatro valores de temperatura testados, correspondentes a tempos de residência de 3s a fim de se poder comparar mais facilmente os dois modelos com os resultados obtidos nos ensaios experimentais.

Nesta tabela pode observar-se que independentemente da temperatura considerada, o modelo de Konnov originou concentrações de  $H_2$  mais baixas do que o modelo de GRI-mech e do que as obtidas experimentalmente e concentrações de hidrocarbonetos mais elevadas do que as previstas pelo modelo de GRI-mech, as quais foram também muito superiores às obtidas experimentalmente. Considerando que o modelo a usar deverá permitir uma adequada representação das composições experimentais considerou-se que o modelo Konnov, ao indicar à partida teores mais baixos de  $H_2$  e teores muito elevados de hidrocarbonetos não permite simular adequadamente este processo de gasificação.

Pode neste ponto destacar-se que a definição da mistura combustível inicial como sendo composta por C(monoatómico),  $H_2$  e  $O_2$ . foi especialmente responsável pela obtenção de teores mais elevados de  $CO$ , espécie que foi imediatamente gerada usando estes modelos de modo a consumir todo o oxigénio livre no sistema. A utilização de outras formas de definição do combustível permitirá uma melhor simulação dos valores obtidos experimentalmente.

Tabela 4.8 – Efeito da temperatura nos valores indicados pelos modelos GRI-mech e Konnov e nos resultados experimentais.

Caso	T (K, °C)	Fracção Molar				
		H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>
GRI-mech Tempo: 3 s	1038 (765)	0,370	0,431	0,004	0,008	0,187
	1074 (801)	0,366	0,448	0,005	0,014	0,167
	1119 (846)	0,367	0,443	0,010	0,032	0,149
	1159 (886)	0,413	0,434	0,017	0,043	0,093
Konnov Tempo: 3 s	1038 (765)	0,205	0,432	0,006	0,101	0,256
	1074 (801)	0,228	0,434	0,008	0,114	0,217
	1119 (846)	0,263	0,414	0,008	0,120	0,194
	1159 (886)	0,293	0,427	0,011	0,109	0,160
Valores experimentais	1038 (765)	0,244	0,215	0,243	0,139	0,158
	1074 (801)	0,285	0,215	0,246	0,128	0,126
	1119 (846)	0,346	0,210	0,222	0,121	0,101
	1159 (886)	0,412	0,221	0,211	0,098	0,058

Até esta fase, o modelo GRI-mech aparentou ser mais adequado para permitir a determinação de resultados mais próximos dos obtidos experimentalmente. Os resultados anteriores pareceram indicar uma velocidade na gama dos 15 – 20 cm·s<sup>-1</sup> como a mais adequada para simular os resultados, valor corroborado pelos dados experimentais disponíveis, correspondendo a tempos de permanência dos gases no sistema de cerca de 3s.

Após alguns testes verificou-se que o modo mais eficiente para simular o efeito da velocidade axial na composição dos gases, minimizando o número de cálculos a efectuar com o programa CHEMKIN envolvia a utilização de um intervalo de cálculo no interior do reactor de 0,5 cm, permitindo a obtenção de 200 pontos de concentração para cada velocidade considerada.

Simulações prévias efectuadas conduziram a que usando o modelo GRI-mech, seria suficiente a utilização de 3 velocidades de modo a melhor caracterizar cada sistema considerado. Os valores de velocidade inicialmente usados foram de 0,05 cm·s<sup>-1</sup>, 10 cm·s<sup>-1</sup> e 2000 cm·s<sup>-1</sup>, em que cada velocidade era 200 vezes mais elevada que a anterior. Estes valores permitiriam obter valores de concentração para intervalos de tempo respectivamente mais curtos: entre 10 e 2000s, entre 0,05 e 10s e entre 0,00025 e 0,05s.

Os primeiros cálculos efectuados com estes valores revelaram que devido ao cálculo da velocidade real de passagem pelo programa CHEMKIN as velocidades iniciais de passagem eram reduzidas para de 0,0327 cm·s<sup>-1</sup>, 8,63 cm·s<sup>-1</sup> e 1963 cm·s<sup>-1</sup>, respectivamente. Também devido à variação logarítmica das composições com o tempo resultavam intervalos de tempo para os quais não seriam obtidos quaisquer valores, de que resultavam representações gráficas mal definidas. Estes intervalos ocorreriam entre 11,6 e 23,2 s e também entre 0,051 e 0,102 s.

Deste modo foi seleccionado o uso de uma razão de velocidades de 160, permitindo que existisse uma sobreposição parcial nos resultados obtidos. As velocidades escolhidas nos estudos

seguintes foram pois de  $0,005 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $0,8 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  e  $128 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . A estas velocidades de passagem correspondem valores reais de velocidade, determinados consoante o modelo e a mistura reaccional considerada, de cerca de  $0,036 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $0,58 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  e  $123 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Estes valores de velocidade correspondem a intervalos de tempo respectivamente de: entre 133 e  $2,84 \times 10^4 \text{ s}$ , entre 0,64 e 168 s e entre 0,004 e 0,8 s, permitindo a sobreposição necessária para caracterizar o sistema especialmente na gama de tempos que se considera mais importante, entre 0,5 e 20 s.

De modo a melhor simular o processo de gasificação será necessário alterar o modelo GRI-mech adicionando as reacções químicas que permitam definir a conversão do carbono sólido em espécies gasosas, que sejam ainda adequadas para prever a existência de carbono não convertido no final do processo reaccional, o que não foi possível no processo considerado anteriormente.

#### 4.3.6 Modelação do processo de desvolatilização de carvão

O processo de desvolatilização do carvão é relativamente difícil de modelar, devido à estrutura complexa e muito variável dos carvões. Segundo Smoot e Smith, 1985 um dos primeiros modelos considerado para a libertação de voláteis baseava-se numa cinética de 1ª ordem, em que a velocidade de desvolatilização era proporcional ao teor de voláteis ainda contido no carvão, segundo as expressões (4.10) e (4.11):

$$\frac{dw_v}{dt} = k (w_{v\infty} - w_v) \quad (4.10)$$

$$w_{v\infty} = a_1(1-a_2) w_{vt} \quad (4.11)$$

Em que na expressão (4.11),  $k$  representa a constante de velocidade de desvolatilização seguindo uma expressão de Arrhenius (4.5),  $w_v$  representa a fracção de matéria volátil presente no carvão em cada instante e  $w_{v\infty}$  seria proporcional ao teor máximo de voláteis possível de ser libertado do carvão. O parâmetro  $w_{v\infty}$  poderia ser relacionado com o teor de matéria volátil obtido na análise imediata ( $w_{vt}$ ) através da equação (4.12) em que  $a_1$  e  $a_2$  seriam parâmetros genéricos a determinar para cada carvão. No estudo apresentado era atribuído o valor de  $a_2 = 0,15$  para o conjunto de carvões considerado.

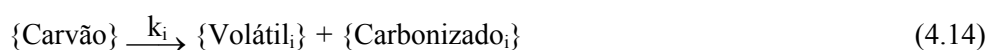
Este modelo pode considerar-se como pouco flexível pois necessita da definição, para cada carvão (ou outro combustível sólido) de cinco parâmetros:  $w_{vt}$ ,  $a_1$  e  $a_2$ , assim como  $A_0$  e  $E_a$  da equação de Arrhenius, não sendo ainda possível de assegurar a sua validade em condições de desvolatilização não isotérmica, tal como sucede na sua aplicação à maioria dos processos experimentais (Smoot and Smith, 1985 e Kobayashi *et al.*, 1976).

Um modelo alternativo de desvolatilização de carvão foi proposto por Kobayashi *et al.*, 1976 em que se admite um modelo empírico de duas reacções paralelas, de primeira ordem e irreversíveis que permite uma larga gama de aplicação para diferentes carvões e mesmo a utilização a temperaturas elevadas. Este modelo, segundo a interpretação que também é dada em Smoot and Smith, 1985 pode ser apresentado nas expressões 4.12 e 4.13:

$$w_c \xrightarrow{k_1} a_1 w_{v1} + (1 - a_1) w_{c1} \quad (4.12)$$

$$w_c \xrightarrow{k_2} a_2 w_{v2} + (1 - a_2) w_{c2} \quad (4.13)$$

As quais podem ser representadas genericamente por:



Em que  $w_c$  é a fracção de carvão que vai sendo sucessivamente volatilizada dando origem a uma fracção volátil ( $w_{v1} + w_{v2}$ ) e uma fracção de carbonizado ( $w_{c1} + w_{c2}$ ). A sua evolução depende de duas reacções paralelas, cujas constantes de velocidade  $k_1$  e  $k_2$  seguem uma expressão do tipo de Arrhenius, equação (4.5), caracterizando-se pela relação entre as energias de activação de  $E_{a1} < E_{a2}$ . Este modelo permite uma aplicação aos processos de desvolatilização de um grande conjunto de carvões com uma boa aproximação, sendo necessária a definição de seis parâmetros para cada carvão,  $a_1$ ,  $A_{o1}$ ,  $E_{a1}$ ,  $a_2$ ,  $A_{o2}$  e  $E_{a2}$ .

É possível ainda simplificar o modelo considerando o valor  $a_1$  como o teor de matéria volátil obtido na análise imediata ( $w_{vt}$ ), enquanto  $a_2$  seria a fracção de voláteis libertada a temperaturas elevadas, podendo-se considerar como  $a_2 = 1$ , numa base seca e sem cinzas.

Segundo o modelo proposto por Kobayashi *et al.*, 1976, a conversão do carvão que se verifica durante a desvolatilização permite definir as expressões (4.15) e (4.16) que relacionam a conversão do carvão e a libertação de voláteis com as constantes de velocidade referidas:

$$\frac{dw_c}{dt} = -(k_1 + k_2) \times w_c \quad (4.15)$$

$$\frac{dw_v}{dt} = (a_1 k_1 + a_2 k_2) \times w_c \quad (4.16)$$

Os parâmetros das equações de Arrhenius correspondentes às constantes de velocidade  $k_1$  e  $k_2$  que melhor aproximam as curvas de perda de massa para os carvões considerados por Kobayashi *et al.*, 1976, são apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Parâmetros das equações de Arrhenius considerados por Kobayashi (Smoot and Smith, 1985 e Kobayashi *et al.*, 1976)

Reacção	$A_{oi}$ ( $s^{-1}$ )	$E_{ai}$ ( $kcal \cdot mol^{-1}$ )
Kobayashi 1 (4.12)	$2 \times 10^5$	25
Kobayashi 2 (4.13)	$1,3 \times 10^7$	40

A curva de perda de massa pode pois ser obtida por integração das equações anteriores, de que resulta a expressão (4.17):

$$\Delta w_v = w_{v1} + w_{v2} = w_c \int_0^1 \left[ (a_1 k_1 + a_2 k_2) \times e^{\int_0^1 (k_1 + k_2) dt} \right] dt \quad (4.17)$$

Foram ainda propostos outros modelos de desvolatilização, nomeadamente através da definição de um número indefinido de reacções paralelas semelhantes à reacção (4.10) apresentando uma distribuição normal (Gaussiana) de energias de activação, tal como foi proposto por Anthony *et al.*, 1976, estando também discutido em Smoot and Smith, 1985 e Yu Juan *et al.*, 2003. Neste modelo o processo de desvolatilização pode ser descrito pela equação (4.18):

$$w_v = w_{v\infty} \times \left\{ 1 - \int_0^{\infty} \exp \left[ - \int_0^t A_o \times e^{\left( - \frac{E_a}{RT} \right)} dt \right] f(E_a) dE \right\} \quad (4.18)$$

Em que  $A_o$ , o factor pré exponencial da equação de Arrhenius, é igual para todas as reacções e o parâmetro  $f(E_a)$  é descrito pela equação (4.19):

$$f(E_a) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\left[ \frac{(E_a - E_{a0})^2}{2\sigma^2} \right]} \quad (4.19)$$

Em que  $E_{a0}$  e  $\sigma$  são respectivamente o valor médio e o desvio padrão determinados para a distribuição de energias de activação correspondentes a cada carvão considerado. Segundo Smoot and Smith, 1985, este modelo conduz a um bom ajuste das curvas de desvolatilização de inúmeros carvões, embora seja necessário determinar quatro parâmetros para cada carvão:  $w_{v\infty}$ ,  $A_o$ ,  $E_{a0}$  e  $\sigma$ . No estudo efectuado por Yu Juan *et al.*, 2003 é indicado que o factor pré exponencial da equação de Arrhenius pode ser considerado constante e igual a  $A_o = 1,67 \times 10^{13} s^{-1}$ , para um conjunto de carvões com uma gama alargada de composições.

Segundo Smoot and Smith, 1985, a escolha entre os modelos indicados nas equações (4.17) e (4.19) conduz a ajustes aceitáveis e semelhantes entre si, não havendo muita dificuldade na definição do número de coeficientes necessários em cada caso, 5 ou 4. No caso de se desejar uma equação aplicável a processos de desvolatilização que permita definir ainda a composição das espécies gasosas, o modelo desenvolvido por Kobayashi, equações (4.14) e (4.15) conduz directamente a essa composição. Para cada temperatura é pois possível aproximar a composição do carbonizado, praticamente apenas carbono, determinando a composição dos voláteis segundo as expressões (4.12) e (4.13) através dos respectivos balanços mássicos.

Uma vez que no caso presente se pretendem modelar os processos de desvolatilização e gasificação de um conjunto de misturas arbitrárias de combustíveis sólidos a utilização de modelos mais complexos torna-se mais difícil de implementar. Seria possível optar inicialmente pela determinação individual dos parâmetros cinéticos correspondentes aos processos intrínsecos de desvolatilização de cada um dos combustíveis individuais considerados: carvão e resíduos de pinho, bagaço de azeitona e polietileno. Os resultados eventualmente obtidos seriam em seguida ponderados de modo a permitir prever o comportamento de cada uma das misturas consideradas, embora fossem de esperar fenómenos sinérgicos para as diversas misturas consideradas. Este processo, poderia contudo não ser adequado para o objectivo desejado de simular estes processos com o programa CHEMKIN, pois envolveria inevitavelmente a necessidade de definição de parâmetros cinéticos diferentes para cada uma das misturas, o que desde logo iria reduzir a facilidade de aplicação do modelo desenvolvido.

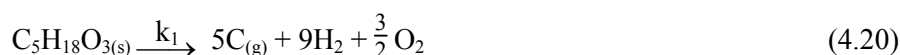
No caso presente considerou-se como ponto de partida a composição de cada um dos combustíveis, como apresentada na Tabela 2.2, assim como os valores correspondentes a cada uma das misturas. Em seguida foi aplicado a cada um dos combustíveis o modelo proposto por Kobayashi, referido nas equações 4.12 e 4.13, permitindo o traçado de curvas teóricas de desvolatilização com os dados necessários para permitir a sua introdução no programa CHEMKIN, adicionando novas reacções ao modelo de GRI-mech.

De um modo concreto para o caso do carvão de Puertollano podemos recordar que apresenta, segundo a Tabela 2.2 um teor de 37,3 % (m/m) de carbono fixo e 24,9 % (m/m) de matéria volátil. Estas proporções, numa base seca e sem cinzas correspondem a 60,0 % (m/m) de carbono fixo e 24,9 % (m/m) de matéria volátil. Para este tipo de análise, pode considerar-se que do total do carbono constante da análise elementar em base seca e sem cinzas, 77,3 % (m/m), irão corresponder 60,0 % (m/m) ao carbono fixo, enquanto que a matéria volátil será constituída pelos restantes 17,3 % (m/m) de carbono e pelos outros elementos determinados. Com estes dados é possível determinar uma fórmula empírica para os elementos constantes da matéria volátil. Os valores obtidos para a fracção volátil do carvão de Puertollano são apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Determinação da fórmula empírica da fracção volátil para o carvão de Puertollano

	(% m/m)	mol/kg	Fracção molar
Carbono fixo	60,0	50,0	–
Matéria volátil	40,0	–	–
Carbono	17,3	14,5	0,185
Hidrogénio	5,3	53,0	0,679
Enxofre	1,9	1,4	0,017
Azoto	1,3	0,4	0,005
Oxigénio	14,2	8,9	0,114
Características da fracção volátil			
H/C	O/C	N/C	S/C
3,66	0,61	0,09	0,03
Fórmula empírica: C <sub>5</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> N <sub>0,5</sub> S <sub>0,1</sub>			
H/C	O/C	N/C	S/C
3,6	0,6	0,1	0,02

Com o procedimento efectuado e ignorando por agora o enxofre e azoto constituintes do combustível, devido aos seus baixos teores relativos, especialmente em termos molares, é possível definir duas novas reacções químicas representando a desvolatilização do carvão. O carvão será constituído por duas fracções, uma de carbono, considerado como igual ao carbono fixo e outra de matéria volátil com a fórmula empírica de C<sub>5</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Estas duas fracções irão sofrer uma conversão gradual segundo as reacções (4.20) e (4.21), relacionadas com as reacções (4.12) e (4.13), recordando que nestas reacções o parâmetro  $a_2$  é igual a 1 enquanto que o parâmetro  $a_1$  é a fracção de matéria volátil ( $w_{vt}$ ), representada neste caso pela espécie com a fórmula empírica deduzida na Tabela 4.10.



O carbonizado não está explícito nas reacções (4.20) e (4.21) por se assumir que elas representam uma variação também no tempo, isto é, os dois componentes sólidos considerados para o carvão, vão passando gradualmente para a fase gasosa. O carbonizado corresponde à fracção existente em cada instante, que ainda não foi convertida.

Deve referir-se que estas reacções são apenas reacções genéricas que pretendem representar o processo de conversão das espécies empíricas consideradas. Pretendem apenas representar o processo de libertação gradual da matéria volátil para a fase gasosa. A adição destas duas reacções ao mecanismo de GRI-mech, considerando os parâmetros de Arrhenius constantes da Tabela 4.9, permite pois a definição do combustível inicial de um modo em que ocorre a libertação gradual para fase gasosa dos elementos carbono, hidrogénio e oxigénio, os quais irão reagir segundo todas as outras reacções constantes do modelo de GRI-mech. No caso de existirem os dados experimentais necessários para validar esse procedimento, será possível incluir nas equações (4.20)

e (4.21) o enxofre, azoto e outros elementos constituintes do combustível, de modo a prever a evolução que irão sofrer em fase gasosa.

Para a simulação da gasificação de cada ensaio, o combustível é definido no programa CHEMKIN separado em duas fracções; C(S) e C<sub>5</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>. Uma vez que não existe uma correspondência exacta entre os teores de H e de O do combustível e o composto a volatilizar definido, irão restar fracções mínimas de H e O, que serão introduzidas adicionalmente às duas fracções principais.

Com os dados apresentados nas Tabelas 4.9 e 4.10 é pois possível determinar o comportamento que o combustível considerado, neste caso o carvão de Puertollano irá ter em situações de pirólise. Deste modo foram calculados os valores apresentados nas Figuras 4.43 e 4.44 contendo respectivamente a evolução da conversão do carbono sólido do carvão para uma temperatura de 800°C e a evolução da composição da mistura gasosa libertada, à referida temperatura.

É ainda possível determinar o efeito da temperatura na desvolatilização do carvão de Puertollano, tendo sido obtidas as curvas apresentadas na Figura 4.45, para diversas temperaturas entre 700 e 900 °C.

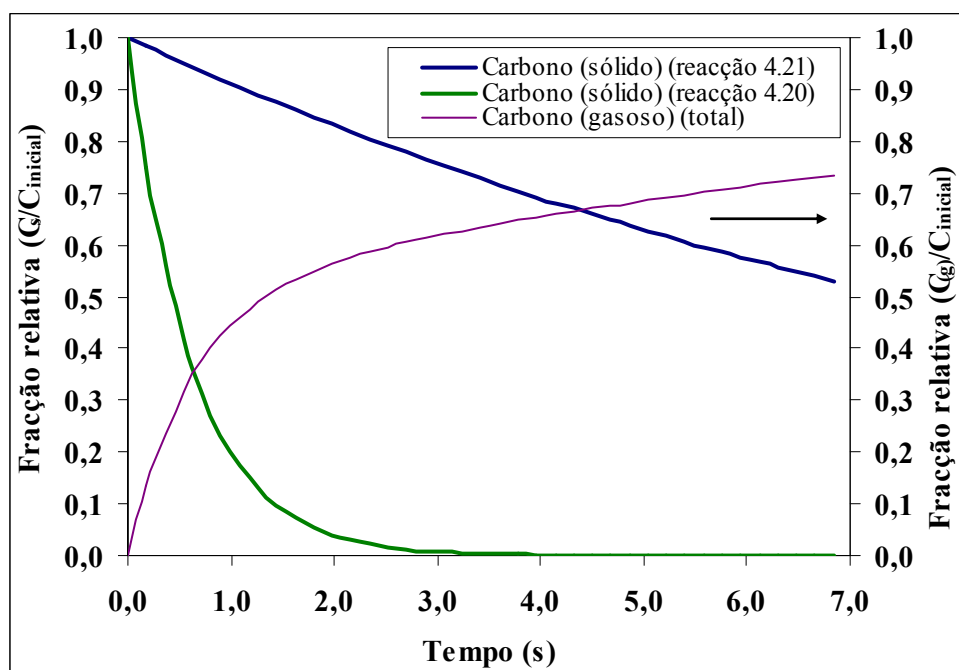


Figura 4.43 – Evolução da conversão do carbono durante a desvolatilização do carvão de Puertollano a 800°C.

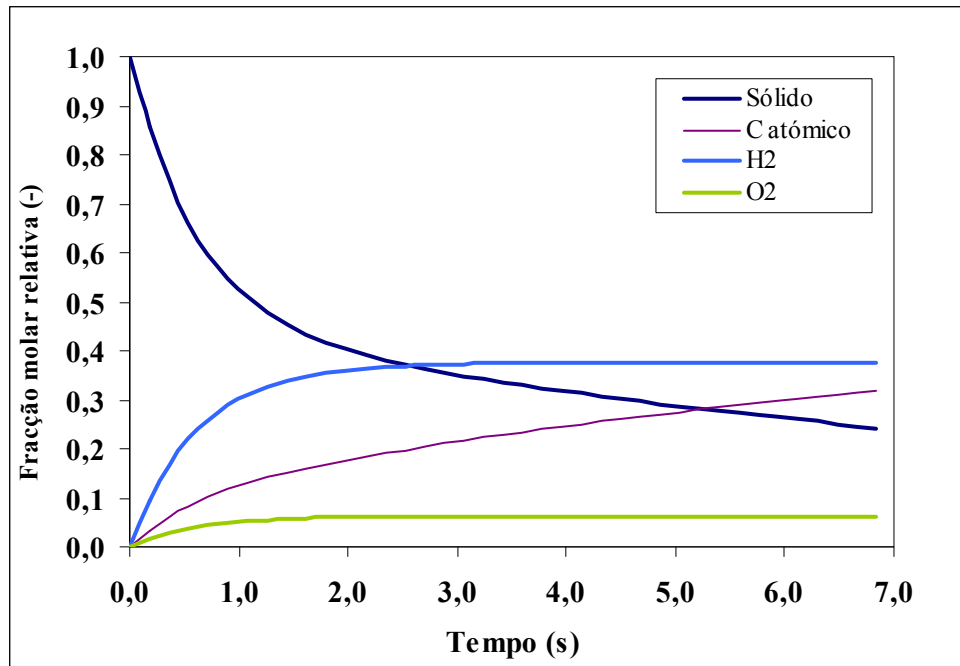


Figura 4.44 – Evolução da composição da mistura gasosa libertada durante a desvolatilização do carvão de Puertollano a 800°C.

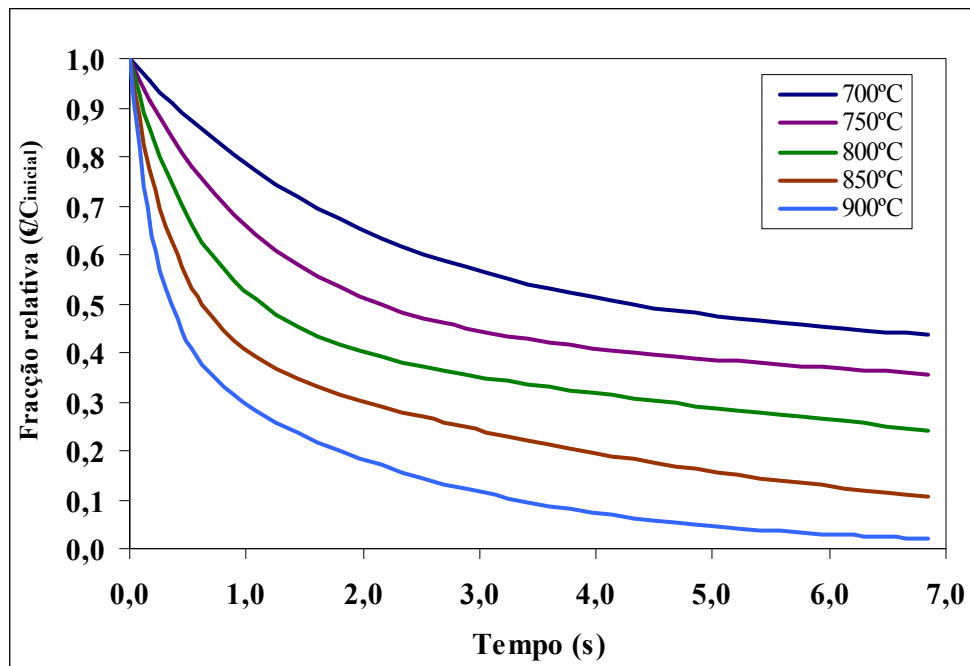


Figura 4.45 – Efeito da temperatura na conversão do carbono na desvolatilização do carvão de Puertollano.

#### 4.3.7 Aplicação do modelo de desvolatilização de carvão

Para validar este modelo modificado foi testada a simulação do efeito da temperatura no sistema de gasificação de carvão, tal como foi apresentado no Capítulo 3.3.1, incluindo os resultados apresentados na Figura 3.17.

Na Figura 4.46 está apresentada a evolução com o tempo da composição determinada para a gasificação do carvão com ar e vapor à temperatura de 845°C. Todos os valores de composição estão apresentados como uma fracção molar, estando os valores de concentração dos hidrocarbonetos mais pesados correspondentes à escala do lado direito. O carbono, por estar na fase sólida é representado pela curva da sua conversão, em percentagem, em que o instante inicial corresponde a não existira qualquer carbono na fase gasosa e a conversão de 100 % corresponderia à situação de não existir qualquer carbono na fase sólida.

É possível verificar que segundo este modelo modificado, na zona inicial após o início da conversão do carbono sólido forma-se inicialmente  $\text{CO}_2$ , segundo este modelo. As principais variações de composição iniciam-se acima dos 1 e 10 segundos, havendo no final do tempo incluído no gráfico a tendência da conversão de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e hidrocarbonetos pesados em  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , num processo correspondente ao sentido inverso reacção de “reforming” com  $\text{CO}_2$  (1.8).

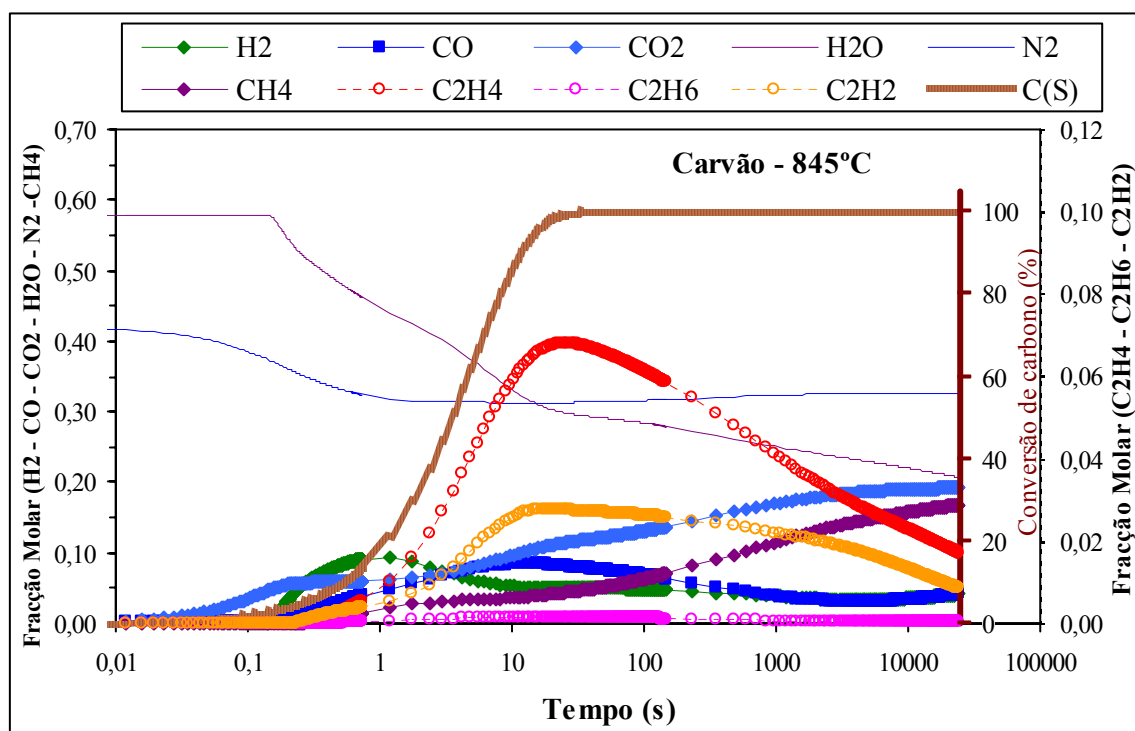


Figura 4.46 – Perfil de composição obtido com o modelo de GRI-mech modificado correspondente à gasificação de carvão com ar e vapor a 845°C.

Para permitir uma comparação com as composições obtidas nos ensaios experimentais, às composições determinadas pelo modelo foi subtraído o teor de espécies inertes ou não analisadas,

como  $N_2$  e  $H_2O$ , retirada a fracção do carbono que permanece em fase sólida,  $C(S)$  e adicionados os hidrocarbonetos pesados na forma de  $C_nH_m$ .

Os resultados obtidos para a gasificação de carvão à temperatura de  $845\text{ }^\circ\text{C}$  estão apresentados na Figura 4.47. Relativamente a algumas figuras apresentadas anteriormente, a principal diferença é a inclusão da curva de conversão do carbono do combustível, representada em percentagem.

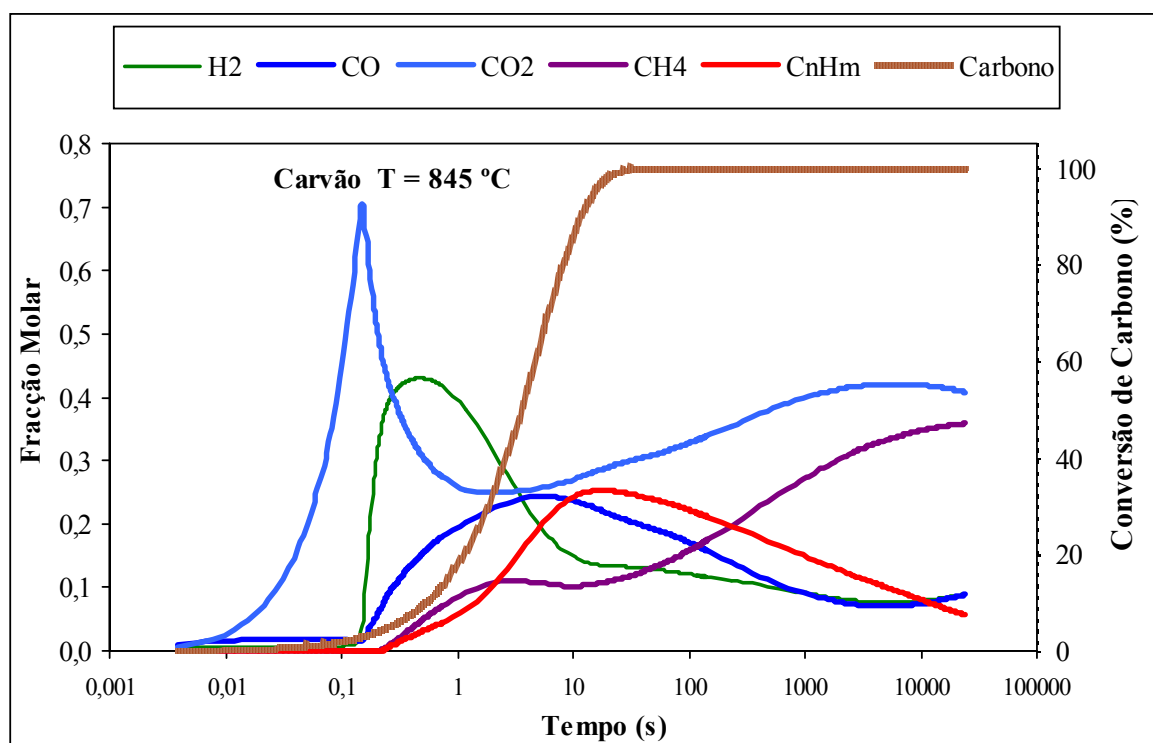


Figura 4.47 – Perfil de composição obtido com o modelo de Grimech modificado correspondente à gasificação de carvão com ar e vapor a  $845\text{ }^\circ\text{C}$ .

A evolução apresentada na Figura 4.47 representa uma composição ideal, removendo da mistura os teores de  $N_2$  e  $H_2O$ , e em consequência surge um máximo aparente de concentração de  $CO_2$ , que ocorreria perto de 0,1 s. O aspecto da curva e em consequência a comparação dos dados obtidos com este modelo de GRI-mech modificado e os valores obtidos experimentalmente torna-se muito difícil. A Figura 4.47 pode ainda ser comparada com os valores apresentados nas Figuras 4.29 e 4.41, onde não se obteve qualquer máximo na zona inicial das curvas. Este pico é uma consequência do modelo de desvolatilização implementado o qual implica a libertação gradual do carbono, hidrogénio e oxigénio do combustível, em vez de assumir que estão inicialmente em fase gasosa. Deste modo o que o modelo indica é que o carbono libertado pelas reacções 4.20 e 4.21 reage imediatamente com o oxigénio formando  $CO_2$ .

Um estudo aprofundado sobre este assunto conduziu à necessidade de alterar parcialmente o modo de apresentar os resultados dos valores indicados pelo programa CHEMKIN, de modo a permitir uma avaliação mais eficaz dos resultados obtidos e uma comparação válida com os valores

obtidos nos ensaios experimentais. Deste modo, foi seleccionado um modo de visualização e discussão de resultados em que cada espécie química é representada de um modo independente, em relação a uma espécie padrão. No caso presente os valores serão representados em mmol da espécie química por mole de carbono na mistura inicial a gasificar. Como se verá, esta escolha de unidades permite uma boa visualização dos resultados obtidos que podem ser facilmente determinados tanto nos valores resultantes dos cálculos efectuados com o programa CHEMKIN, como nos valores provenientes dos ensaios experimentais.

Na realidade, embora seja habitual a representação sob a forma de concentração (percentagem ou fracção molar) da composição de misturas gasosas obtidas em processos de gasificação, este processo apresenta algumas desvantagens. Muitas vezes é possível comparar directamente resultados de ensaios experimentais em que as características não sejam muito divergentes, existindo uma relação aproximadamente linear entre a conversão em cada espécie e a composição final da mistura obtida. Contudo, em condições, em que existe uma grande variação na conversão do combustível sólido em gases, a representação da composição em fracção molar não a visualizar esse fenómeno. Uma vez que a fracção relativa de cada espécie depende, como é evidente, da fracção das restantes espécies, aumentos moderados na conversão para uma espécie química, quando acompanhados por aumentos maiores na conversão de outras espécies químicas, poderão resultar na redução da fracção molar aparente, em contradição com a sua variação absoluta. Este fenómeno verifica-se nos resultados dos ensaios experimentais. Por exemplo nos ensaios de co-gasificação de carvão misturado com 20 % m/m de pinho e com 20 % m/m de PE apresentados na Figura 3.18 verifica-se que o aumento da temperatura provocou um aumento na concentração de  $H_2$  enquanto o CO permanecia aproximadamente constante e o  $CO_2$  apresentava uma ligeira redução. Se for considerado o aumento da produção de gás representado na Figura 3.25, pode considerar-se que as três espécies químicas apresentam um aumento real de formação com a temperatura, embora como é evidente com graus muito diferentes.

Pelas considerações feitas anteriormente, os dados das Figuras 4.46 e 4.47 foram convertidos para mmol de espécie por mole de carbono no combustível inicial. Os valores obtidos neste processo estão apresentados nas Figuras 4.48 e 4.49.

Comparando as Figuras 4.46 e 4.48 verifica-se que não existem diferenças substanciais nas curvas de evolução da maioria das espécies químicas, tal facto pode ser explicado por existirem dois componentes maioritários cuja concentração não varia muito, como a água e o azoto. O caso do azoto é mesmo interessante por a representação em mmol / mol C, na Figura 4.48, permitir verificar que a espécie permanece constante durante o processo reaccional, embora tal não fosse aparente na observação da Figura 4.46 em que a variação da sua concentração resulta apenas da variação do número de moles totais das outras espécies presentes.

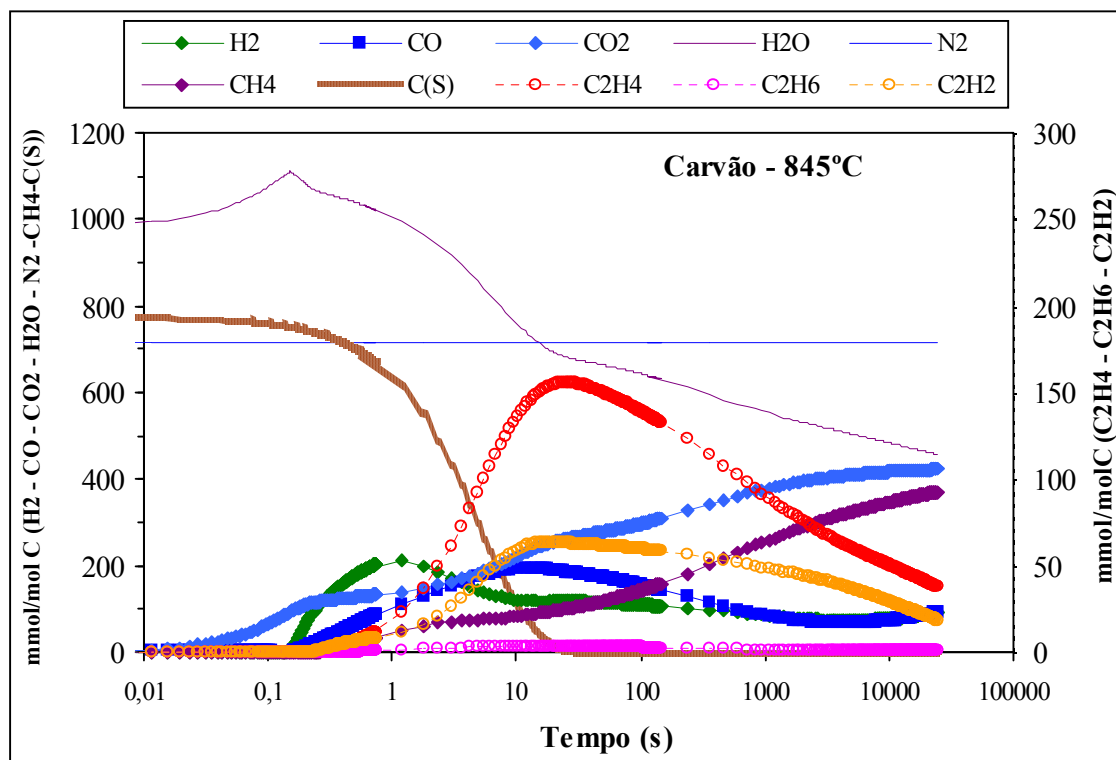


Figura 4.48 – Perfil completo de produção das principais espécies obtido com o modelo de GRI-mech modificado correspondente à gasificação de carvão com ar e vapor a 845°C.

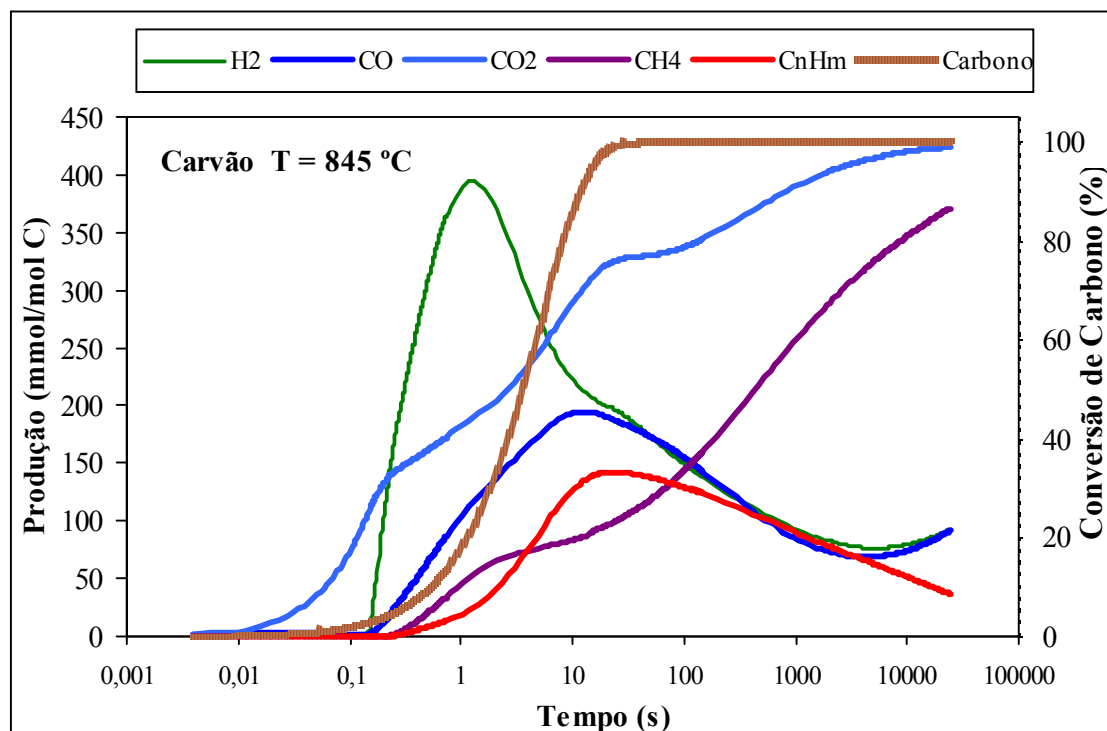


Figura 4.49 – Perfil de produção das principais espécies obtido com o modelo de GRI-mech modificado correspondente à gasificação de carvão com ar e vapor a 845°C.

Quanto à variação das principais espécies químicas, apresentada na Figura 4.49, já não surge qualquer aspecto anómalo na evolução do  $\text{CO}_2$ , sendo claro que esse fenómeno resulta apenas das reacções de formação de  $\text{CO}_2$  serem ligeiramente mais rápidas que as de outras espécies, provocando um aumento pontual e limitado na sua concentração relativa. A representação em  $\text{mmol} / \text{mol C}$  resulta pois mais clara no estudo da variação da produção de cada espécie, quer na comparação com outras espécies, quer ao estudar o efeito da temperatura, pois permite um estudo individualizado e uma visualização independente dos efeitos verificados nos restantes componentes.

O modelo de gasificação representado nas Figuras 4.46 a 4.49, ao incluir uma definição do processo de desvolatilização dos combustíveis iniciais já apresentou alguma aproximação aceitável às composições obtidas nos ensaios experimentais de gasificação. Apresenta contudo alguns desvios apreciáveis relativamente aos fenómenos que ocorrem no processo de gasificação, ao prever um período relativamente breve de existência de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  em teores apreciáveis e incluindo valores relativamente elevados de hidrocarbonetos, mesmo a longos tempos de residência. Adicionalmente este modelo conduziria à tendência de existirem como espécies principais em fase gasosa  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ . Esta tendência não está de acordo com as principais reacções globais tal como apresentadas na Tabela 1.1 e é oposta aos resultados obtidos quando se utilizou o modelo GRI-mech para estudar o sistema  $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}$  ou quando se utilizaram os modelos de GRI-mech e Konnov para estudar a gasificação de misturas com carvão. Deste modo foi necessária uma pesquisa para avaliar quais as causas principais do comportamento deste modelo, procedendo às necessárias modificações de modo a melhorar a qualidade dos resultados.

Como estratégia de optimização foi necessário:

- Procurar saber quais as reacções que mais influenciam a produção e consumo das principais espécies.
- Fazer um número mínimo de alterações nas reacções constituintes no modelo GRI-mech inicial de modo a melhorar sua resposta relativamente à simulação dos ensaios experimentais.
- Testar as alterações efectuadas com algumas das misturas combustíveis e a diferentes temperaturas para avaliar o resultado do modelo modificado.

Considerando que uma das principais causas dos desvios do modelo se poderiam dever à rápida decomposição do  $\text{H}_2$ , segundo as reacções #49 e #75, como forma de reduzir este efeito foi reduzido o factor pré-exponencial das referidas reacções dividindo-o por 10, 100 ou 1000. Uma redução nestas velocidades conduzia à obtenção de teores mais elevados de  $\text{H}_2$ , mas tinha a desvantagem de reduzir a formação de hidrocarbonetos e especialmente de  $\text{CH}_4$ . Deste modo, foram estudadas as principais reacções que afectavam a produção de metano, de modo a aproximar os resultados previstos pelo modelo com os valores experimentais, tanto para a formação de  $\text{CH}_4$ , como a sua relação com os hidrocarbonetos mais pesados.

Após vários passos de optimização verificou-se que o número de reacções a alterar no mecanismo de GRI-mech para melhorar a simulação dos resultados era de apenas quatro, tendo sido efectuada a divisão por 10 dos factores pré-exponenciais nestas quatro reacções. Os parâmetros cinéticos considerados melhores para estas reacções encontram-se na Tabela 4.11. Estas alterações no modelo GRI-mech inicial podem considerar-se aceitáveis, especialmente se considerarmos que o modelo foi desenvolvido para simulação de processos de combustão.

Tabela 4.11 – Reacções alteradas no modelo GRI-mech

#	Reacção Química	$A_0$	$\beta$	$E_a$
#49.	$H + CH \rightleftharpoons C + H_2$	1.65E+13	0.0	0.0
#75.	$H + C_2H_4 \rightleftharpoons C_2H_3 + H_2$	1.32E+05	2.5	12240.0
#98.	$OH + CH_4 \rightleftharpoons CH_3 + H_2O$	1.00E+07	1.6	3120.0
#164.	$CH_3 + C_2H_4 \rightleftharpoons C_2H_3 + CH_4$	2.27E+04	2.0	9200.0

Os resultados obtidos pela aplicação deste novo modelo modificado para a gasificação de carvão encontram-se nas Figuras 4.50, 4.51 e 4.52 para as temperaturas de 772°C, 845°C e 883°C respectivamente.

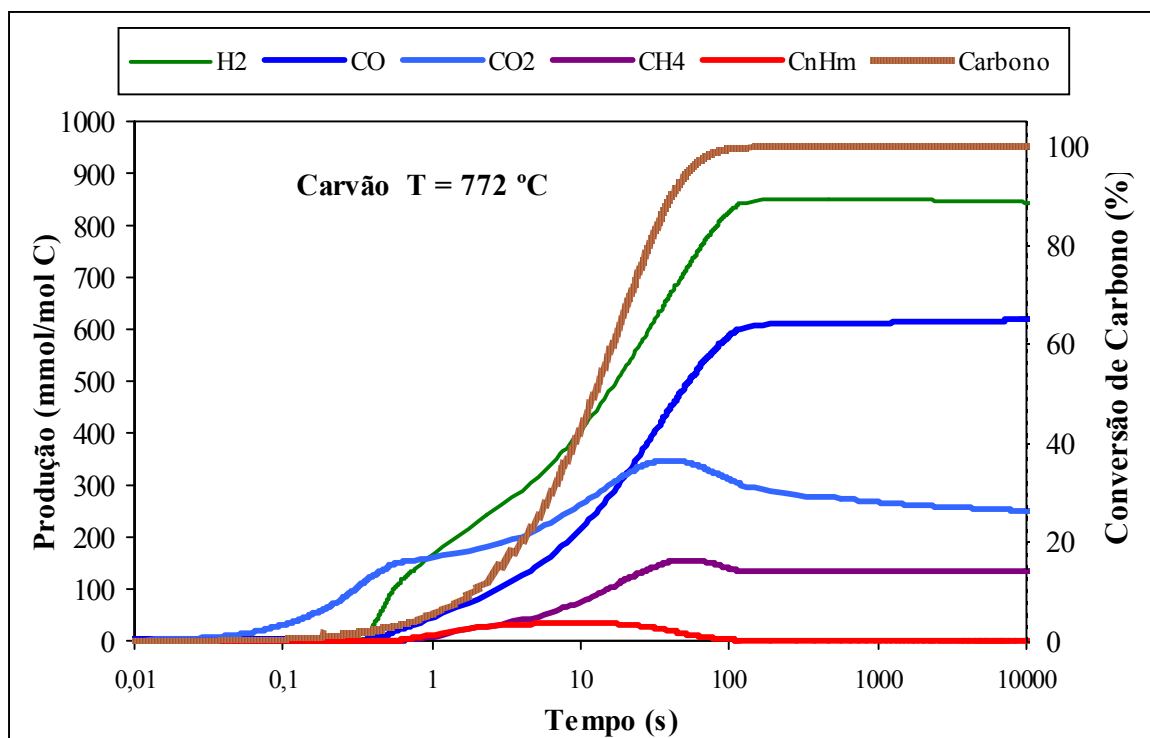


Figura 4.50 – Perfil de produção das principais espécies obtido com o modelo de GRI-mech modificado correspondente à gasificação de carvão com ar e vapor a 772°C.

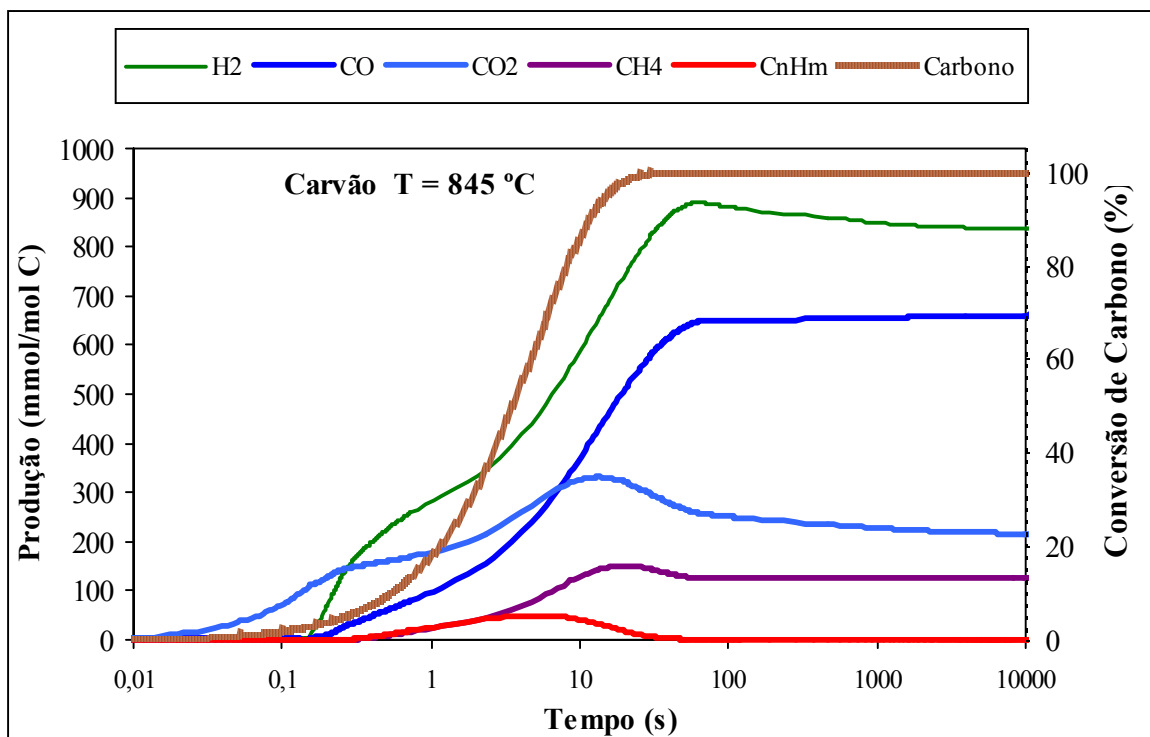


Figura 4.51– Perfil de produção das principais espécies obtido com o modelo de GRI-mech modificado correspondente à gasificação de carvão com ar e vapor a 845°C.

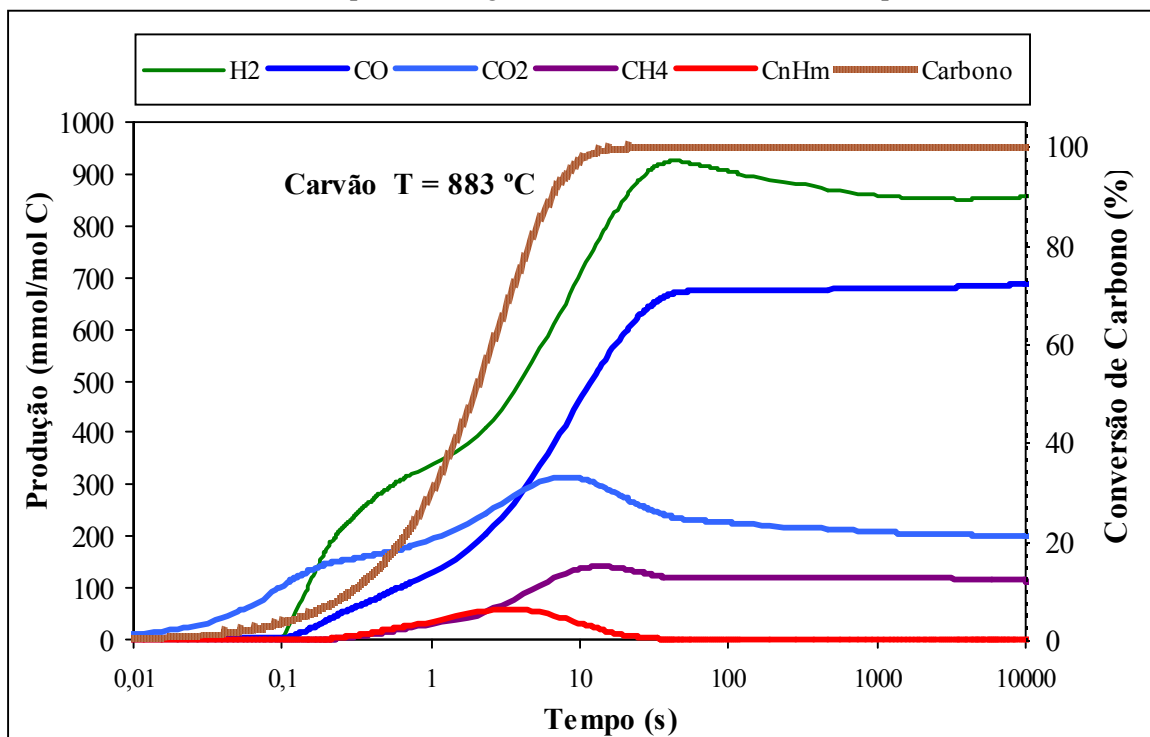


Figura 4.52– Perfil de produção das principais espécies obtido com o modelo de GRI-mech modificado correspondente à gasificação de carvão com ar e vapor a 883°C.

As curvas de composição apresentadas nas Figuras 4.50 a 4.52 apresentam uma boa reprodutibilidade, apresentando comportamentos semelhantes para sistemas com diferentes

composições e diferentes condições de gasificação, sendo possível ainda verificar que segundo este modelo modificado, se consegue uma boa selectividade para o  $H_2$ . assim como teores relativamente baixos de hidrocarbonetos. O modelo prevê a existência de uma razão  $CO_2/CO$  superior a 1 para tempos mais curtos, tal como se obteve na maioria dos resultados experimentais em que o carvão é componente maioritário. Pode realçar-se ainda que, tal como se observou experimentalmente, não existe oxigénio livre em fase gasosa.

#### 4.3.8 Aplicação do modelo de desvolatilização a misturas de combustíveis

Um procedimento semelhante ao apresentado na Tabela 4.10 foi efectuado para modelar o processo de desvolatilização das diversas misturas gasificadas, contendo diversos teores de resíduos de pinho, de bagaço de azeitona e de PE. A partir da composição individual de cada um dos componentes, tal como apresentada na Tabela 2.2, foi possível determinar a fracção de carbono fixo que iria ser convertida a partir da reacção (4.21), usando os parâmetros cinéticos correspondentes à reacção Kobayashi 2 da Tabela 4.9.

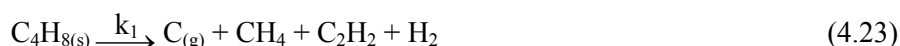
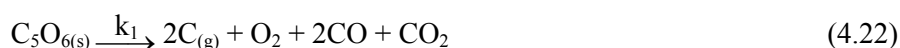
Devido à sua grande diferença de composição relativamente ao carvão inicial, foi necessário encontrar a fórmula empírica das espécies que pudessem representar a fracção volátil de cada uma das misturas. O procedimento seguido envolveu a definição de duas novas espécies virtuais  $C_5O_6$  e  $C_4H_8$ , sendo em seguida necessária a definição para cada mistura a gasificar da proporção relativa de duas ou três das referidas espécies. Os resultados a que se chegou para as diversas misturas gasificadas estão apresentado na Tabela 4.12. Tal como para o carvão, uma vez que não existe uma correspondência exacta entre os teores de H e O da mistura de combustíveis e os compostos a volatilizar, irão restar fracções mínimas de H e O, que serão introduzidas adicionalmente às fracções principais.

Tabela 4.12 – Determinação da composição da fracção volátil para as diversas misturas a gasificar

Mistura de combustíveis				Fracção relativa das espécies a volatilizar		
Carvão de Puertollano	Pinho	PE	Bagaço de azeitona	$C_5H_{18}O_3$	$C_5O_6$	$C_4H_8$
100 %	–	–	–	1,000		
80%	20%	–	–	0,793	0,207	
60%	40%	–	–	0,671	0,329	
80%	–	20%	–	0,335		0,665
60%	–	40%	–	0,159		0,841
80%	10%	10%	–	0,500	0,075	0,425
60%	20%	20%	–	0,318	0,102	0,580
80%	–	–	20%	0,792	0,155	0,052
60%	–	–	40%	0,668	0,249	0,083

Após esta definição foram introduzidas ao modelo de GRI-mech novas reacções paralelas para cada uma das espécies a volatilizar, com comportamento cinético semelhante, isto é, todas equivalentes à reacção (4.21), apresentando os parâmetros cinéticos da reacção Kobayashi 1 apresentada na Tabela 4.9.

Foi ainda necessário alterar ligeiramente as reacções inicialmente consideradas para a desvolatilização. Embora para a espécie definida para o carvão ( $C_5H_{18}O_3$ ) se tenha mantido a definição de libertação de espécies elementares, tal como apresentado na reacção (4.20), para as restantes espécies esse método foi alterado. Nas reacções (4.22) e (4.23) considera-se a formação directa de alguns compostos contendo carbono, de modo a aproximar a simulação dos resultados experimentais.



O processo de definição das espécies químicas libertadas segundo as reacções (4.22) e (4.23) envolveu diversos passos em que se procurou melhorar a resposta global deste modelo relativamente aos efeitos das diversas variáveis experimentais, nomeadamente a temperatura, os caudais de agente de fluidização e a composição das diversas misturas gasificadas. Estas reacções não terão uma correspondência real mas pretendem apenas representar o comportamento do processo de desvolatilização das espécies empíricas consideradas permitindo a integração deste fenómeno com o conjunto de equações existentes no modelo de GRI-mech.

Este procedimento foi necessário devido aos desvios iniciais que se obtiveram, devendo ainda recordar-se que as espécies consideradas pretendem representar o comportamento de misturas contendo biomassa ( $C_5O_6$ ) e PE ( $C_4H_8$ ). Deste modo foi necessário aproximar parcialmente alguns dos componentes libertados nos ensaios de co-gasificação com aqueles componentes. Este procedimento foi efectuado de modo a não proceder a mais alterações nas reacções do modelo de GRI-mech inicial, nomeadamente as que envolvem o equilíbrio CO/CO<sub>2</sub>.

Com este modelo de GRI-mech modificado, isto é, com as alterações em quatro reacções químicas iniciais apresentadas na Tabela 4.11 e a inclusão das reacções que permitem descrever a desvolatilização (4.20) a (4.23) já foi possível proceder à modelação do processo de gasificação de diversas misturas, sendo os resultados obtidos apresentados no Capítulo 4.4.

## 4.4 Aplicação do modelo de GRI-mech modificado

### 4.4.1 Seleção das condições que melhor se ajustam aos dados experimentais

Nas Figuras 4.53 a 4.57 podem comparar-se os valores de concentração dos compostos gasosos:  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  e  $C_nH_m$  obtidos experimentalmente com os gerados pelo modelo de GRI-mech modificado e observar as respectivas evoluções com a temperatura para os sistemas considerados mais representativos dos estudos realizados. Todos os valores foram obtidos a partir de curvas de variação com o tempo, considerando tempos de residência de cerca de 3 s, valores médios previsíveis para os caudais usados e para as dimensões do reactor usado nos ensaios experimentais.

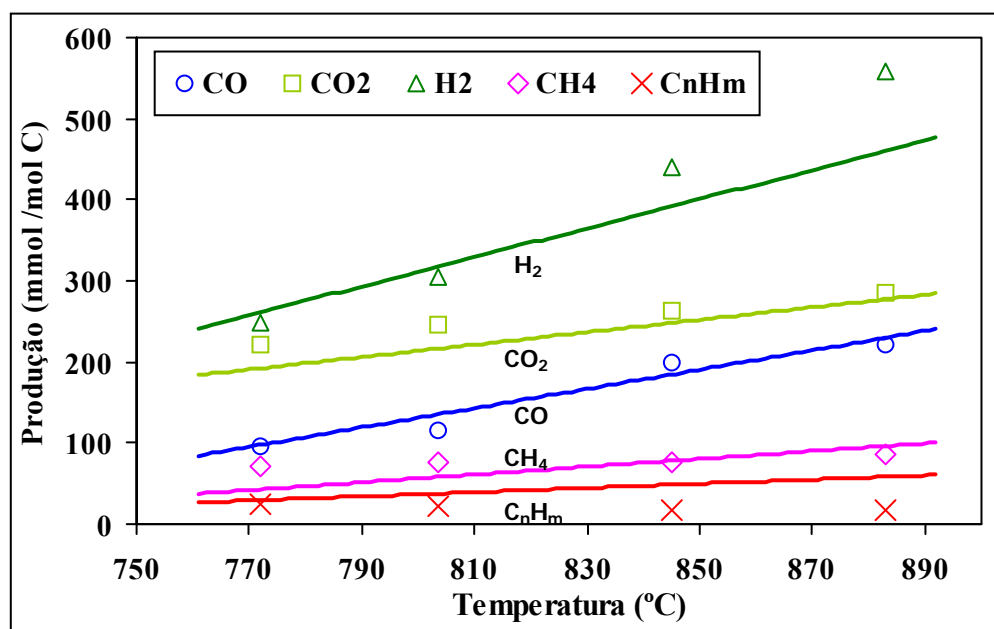


Figura 4.53 – Comparação dos dados gerados pelo modelo de GRI-mech (linhas) com os dados experimentais (pontos) referentes ao efeito da temperatura do leito na composição do gás obtido por gasificação de carvão.

Na Figura 4.53 pode observar-se que relativamente ao efeito da temperatura na evolução da composição do gás obtido por gasificação de carvão que as produções de  $H_2$  obtidas experimentalmente foram um pouco superiores às previstas pelo modelo de GRI-mech modificado, especialmente a temperaturas mais elevadas e que o oposto se verificou relativamente às produções de  $C_nH_m$ . As produções previstas para  $CO$  e  $CO_2$  seguem as mesmas tendências gerais que as obtidas experimentalmente embora com desvios variáveis consoante a temperatura. No caso do metano observou-se uma aproximação aceitável entre os valores previstos e os obtidos experimentalmente.

Nesta fase deve destacar-se o facto de se ter mudado a representação das espécies de concentração, tal como foi apresentado na Figura 3.17 e em todo o Capítulo 3, para uma produção em mmol/mole de carbono. Na realização dos ensaios experimentais a concentração de cada espécie é determinada por cromatografia em fase gasosa da amostra seca e livre de alcatrões, mas embora esteja sujeita a eventuais desvios experimentais, ao converter as concentrações para uma base seca e sem inertes é normalmente obtida uma boa reprodutibilidade nos resultados dos ensaios. Na conversão da concentração de cada espécie para uma produção em mmol/mole de carbono estão envolvidas pelo menos duas variáveis adicionais, nomeadamente a produção total estimada para o gás e o caudal real de combustível, os quais serão afectados por desvios de estimativa variáveis consoante o ensaio considerado. Deste modo, apenas por consequência directa do produto destes factores, as produções de gás determinadas apresentarão maiores desvios aparentes que os que são visíveis quando se representam apenas as concentrações das diferentes espécies químicas. Embora este fenómeno não seja muito visível no caso do carvão, para outras misturas e noutras condições os desvios poderão ser mais acentuados.

Na Figura 4.54, referente à evolução da composição do gás com a temperatura para a co-gasificação de carvão misturado com 10% (m/m) de pinho e com 10% (m/m) de PE, verifica-se relativamente às produções de CO e de CO<sub>2</sub> que se obteve um bom ajuste dos valores gerados pelo modelo de GRI-mech modificado aos resultados experimentais. Em relação às concentrações de CH<sub>4</sub> e C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>, observou-se também uma boa aproximação entre os valores gerados pelo modelo e os experimentais.

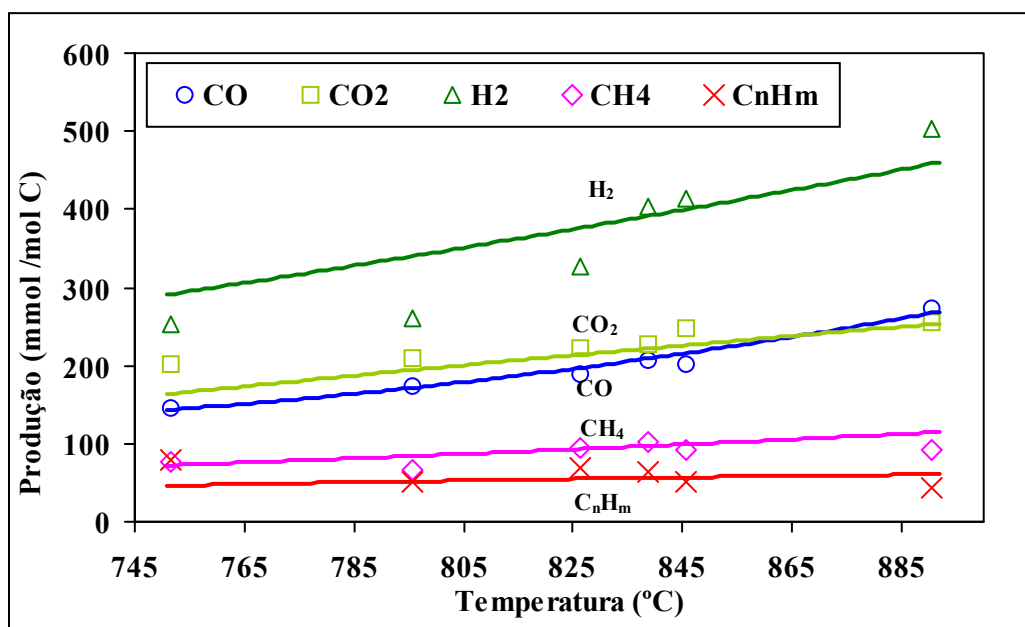


Figura 4.54 – Comparação dos dados gerados pelo modelo de GRI-mech (linhas) com os dados experimentais (pontos) referentes ao efeito da temperatura do leito na composição do gás obtido por co-gasificação de carvão com 10% (m/m) de pinho e com 10% (m/m) de PE.

Para o caso da produção de  $H_2$ , o modelo apresentou melhor aproximação na gama mais elevada de temperaturas. Para além dos eventuais desvios verificados nos ensaios experimentais poderá argumentar-se que o modelo ainda apresenta alguns desvios na simulação do efeito da temperatura na produção de  $H_2$  podendo exigir optimizações adicionais. Esse processo será relativamente complexo devido à interligação existente entre as reacções envolvendo hidrogénio e hidrocarbonetos, pelo que uma melhoria dos valores obtidos pelo modelo para o  $H_2$  poderá ser acompanhada por uma pior simulação dos valores de hidrocarbonetos ou outras espécies.

Os resultados apresentados na Figura 4.55 são referentes ao efeito da temperatura na co-gasificação de carvão misturado com 20% (m/m) de pinho e com 20% (m/m) de PE. O efeito na produção de  $H_2$  é semelhante ao obtido para a mistura anterior (Figura 4.54), com maiores desvios a temperaturas mais baixas.

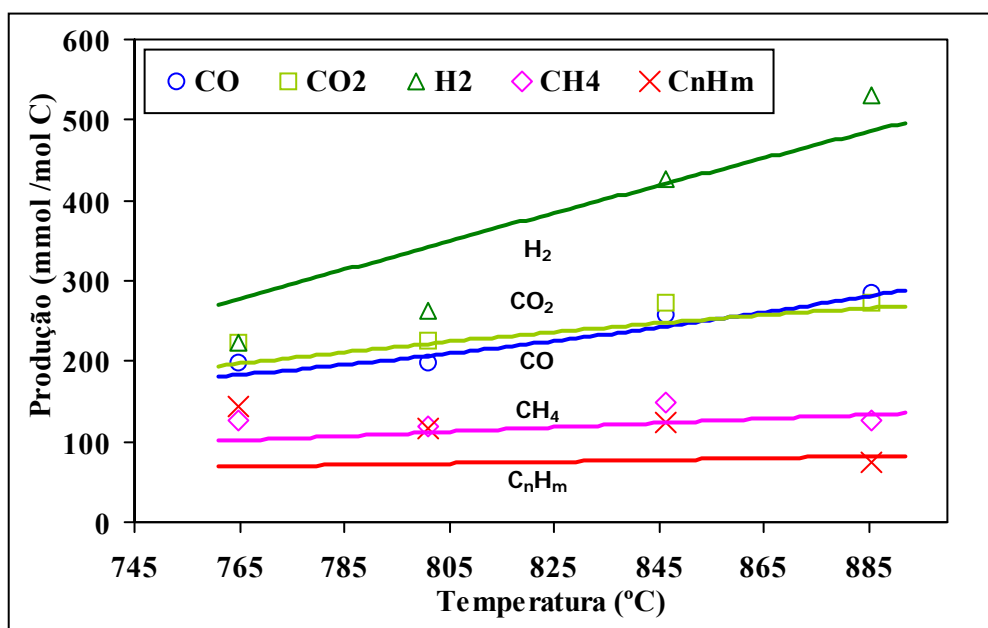


Figura 4.55 – Comparação dos dados gerados pelo modelo de GRI-mech (linhas) com os dados experimentais (pontos) referentes ao efeito da temperatura do leito na composição do gás obtido por co-gasificação de carvão com 20% (m/m) de pinho e com 20% (m/m) de PE.

Embora a produção de CO e de  $CO_2$  apresente um ajuste aceitável com os valores obtidos experimentalmente, no caso dos hidrocarbonetos o desvio é maior. Pode considerar-se que devido à optimização do modelo para a produção de  $H_2$ , provavelmente o efeito dos resíduos de PE, responsáveis pelos valores mais elevados de hidrocarbonetos não terá sido completamente ajustado.

A Figura 4.56 inclui os resultados obtidos pelo modelo de GRI-mech modificado referentes ao efeito da temperatura na co-gasificação de carvão misturado com 20% (m/m) de PE. O efeito na produção de  $H_2$  é semelhante às misturas anteriores, com maiores desvios a temperaturas mais baixas.

Os efeitos na produção de CO e de  $CO_2$  são similares mas existe algum desvio, com o modelo a prever razões  $CO_2/CO$  próximas da unidade, enquanto os resultados experimentais indicam razões mais elevadas.

No caso dos hidrocarbonetos verifica-se ainda um desvio entre os valores indicados pelo modelo usado e os valores experimentais, em que as produções foram mais elevadas.

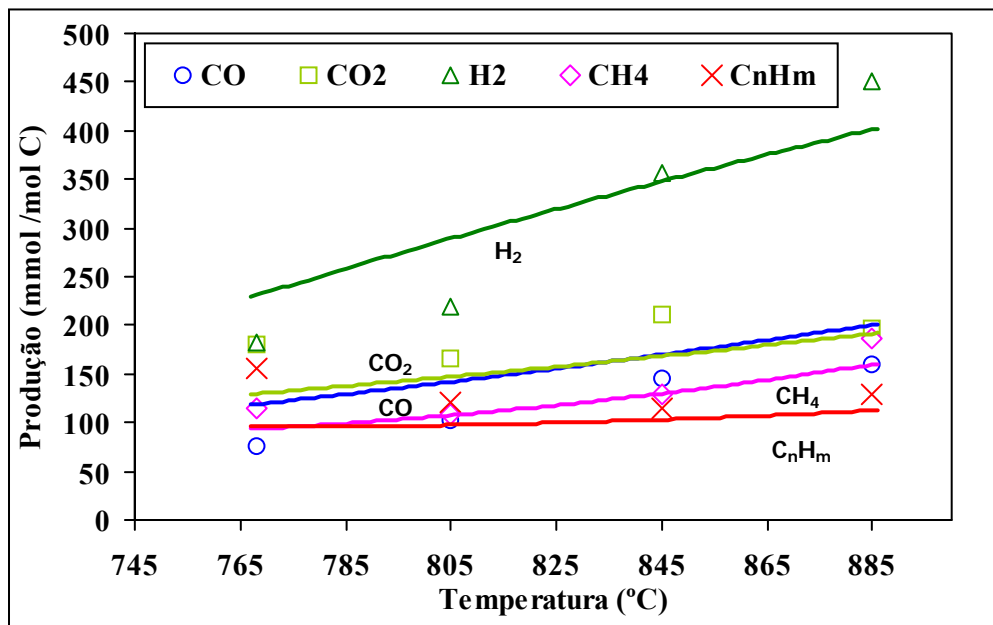


Figura 4.56 – Comparação dos dados gerados pelo modelo de GRI-mech (linhas) com os dados experimentais (pontos) referentes ao efeito da temperatura do leito na composição do gás obtido por co-gasificação de carvão com com 20% (m/m) de PE.

O efeito da temperatura na co-gasificação de carvão com 40% (m/m) de biomassa está apresentado na Figura 4.57. Neste caso o modelo indica produções de H<sub>2</sub> da mesma ordem de grandeza das obtidas experimentalmente, com um maior desvio para a temperatura mais elevada.

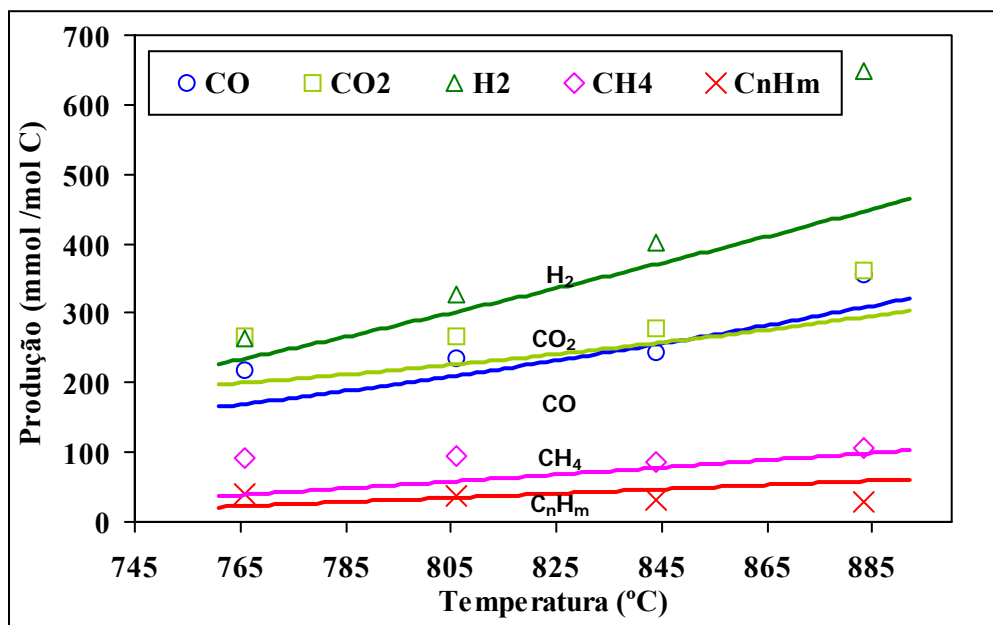


Figura 4.57 – Comparação dos dados gerados pelo modelo de GRI-mech (linhas) com os dados experimentais (pontos) referentes ao efeito da temperatura do leito na composição do gás obtido por co-gasificação de carvão com 40% (m/m) de biomassa.

Os efeitos na produção de CO e de CO<sub>2</sub> são similares aos casos anteriores verificando-se alguns desvios, com o modelo a prever teores de CO<sub>2</sub> mais baixos que os obtidos nos resultados experimentais. Os desvios nos teores de hidrocarbonetos são relativamente reduzidos excepto para o caso do CH<sub>4</sub> em que a temperaturas mais baixas os valores experimentais foram mais elevados que o previsto pelo modelo.

Nas Figuras 4.58 a 4.60 estão representados os processos de co-gasificação de misturas com diversas composições de carvão e resíduos à temperatura de 845°C.

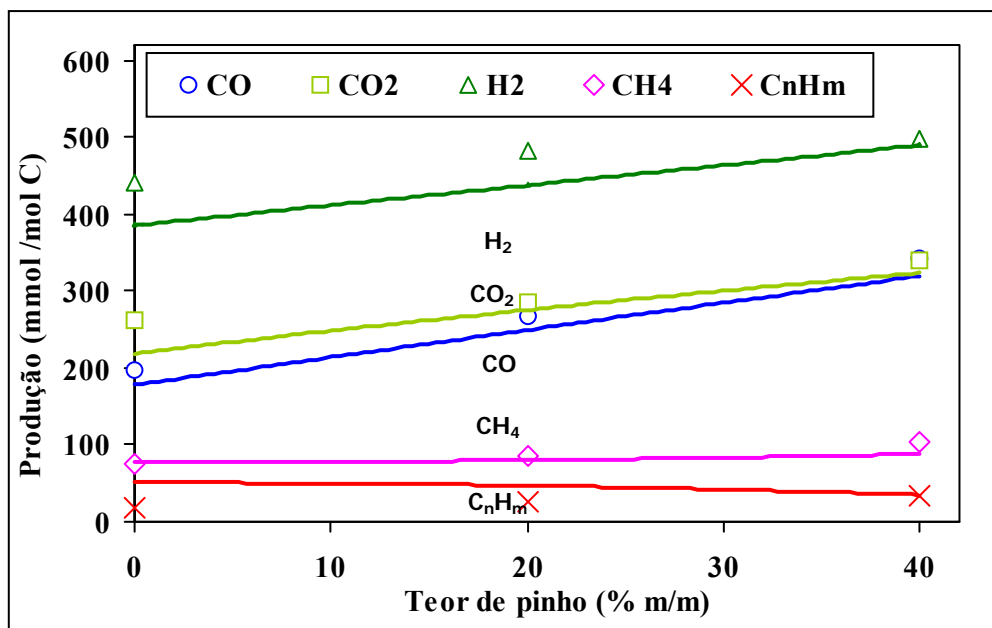


Figura 4.58– Comparação dos dados gerados pelo modelo de GRI-mech (linhas) com os dados experimentais (pontos) referentes ao efeito do teor de biomassa (pinho) na composição do gás obtido por co-gasificação de carvão a 845°C.

Na Figura 4.58 apresenta-se o efeito do teor de resíduos de pinho na co-gasificação com carvão, verificando-se que o aumento do teor de pinho na co-gasificação não provoca grandes efeitos na produção dos diversos componentes do gás, existindo ainda pequenos desvios entre os resultados do modelo e os valores obtidos experimentalmente. Pode destacar-se que embora os resultados experimentais apresentados na Figura 3.2 indiquem uma redução da concentração de H<sub>2</sub>, o efeito do aumento da produção de gás apresentado na Figura 3.6 corresponde na realidade a um aumento na produção real de H<sub>2</sub>, tal como é apresentado na Figura 4.58.

Na Figura 4.59 apresenta-se o efeito do teor de biomassa (resíduos de bagaço de azeitona) na co-gasificação com carvão. Os valores indicados pelo modelo conduzem a uma boa aproximação dos resultados experimentais, especialmente se considerarmos a maior incerteza nos valores determinados experimentalmente para a produção das diferentes espécies. A variação nos resultados experimentais é uma consequência dos desvios associados às estimativas da produção de gás e do caudal de combustível, sendo mais elevada que os valores determinados directamente para a composição, tal como apresentados na Figura 3.11. Deve realçar-se ainda que embora a composição dos gases obtidos na co-gasificação com pinho e bagaço de azeitona tenha sido

semelhante, como a produção efectiva de gás para o caso de resíduos de pinho foi superior, a produção individual das diferentes espécies foi mais elevada no caso do pinho do que no caso do bagaço de azeitona.

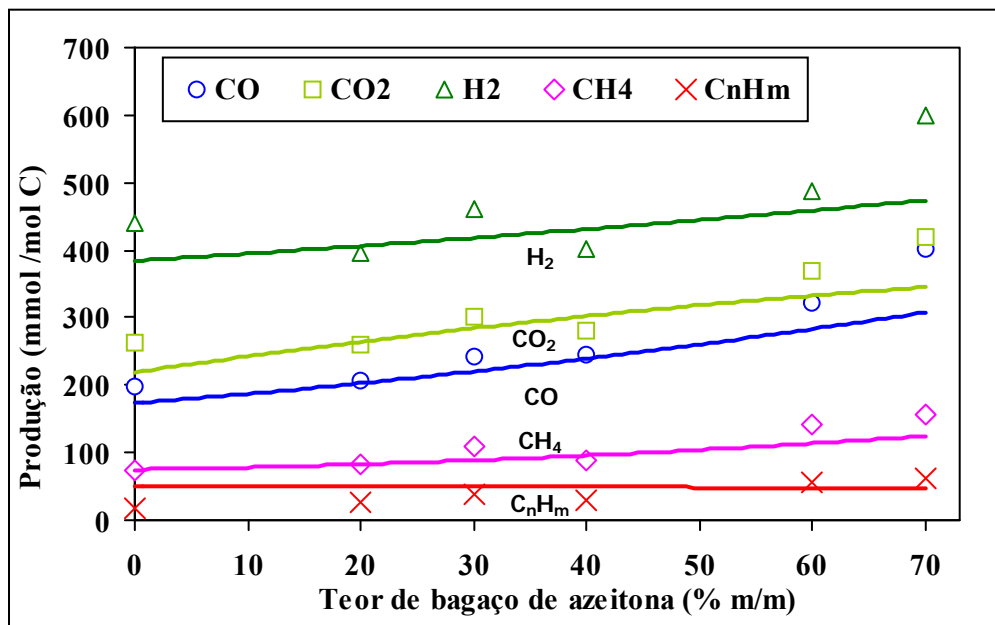


Figura 4.59– Comparação dos dados gerados pelo modelo de GRI-mech (linhas) com os dados experimentais (pontos) referentes ao efeito do teor de biomassa (bagaço de azeitona) na composição do gás obtido por co-gasificação de carvão a 845°C.

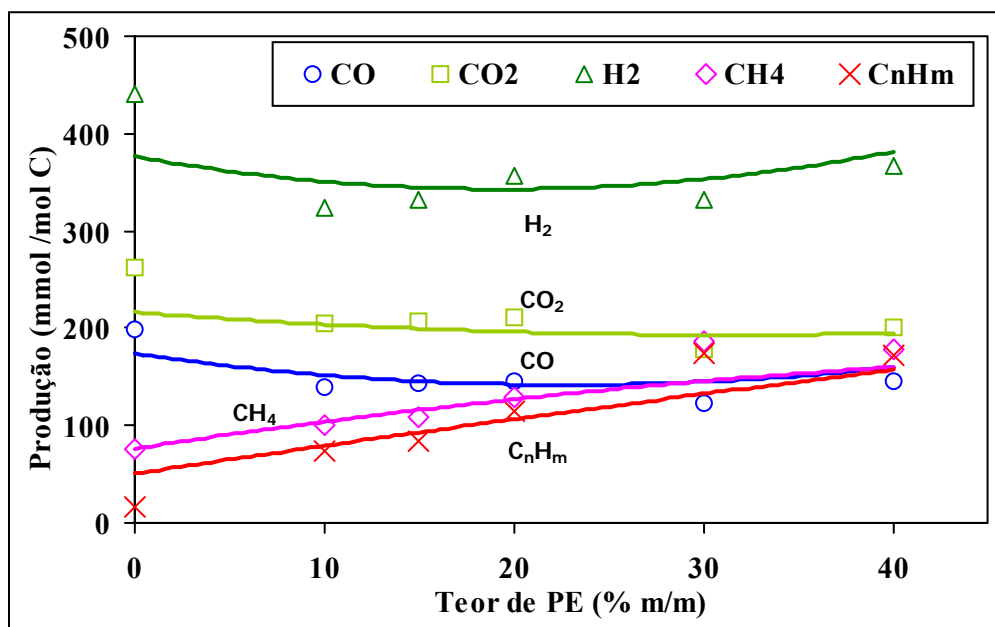


Figura 4.60– Comparação dos dados gerados pelo modelo de GRI-mech (linhas) com os dados experimentais (pontos) referentes ao efeito do teor de PE na composição do gás obtido por co-gasificação de carvão a 845°C.

Na Figura 4.60 apresenta-se o efeito do teor de resíduos de PE na co-gasificação com carvão a 845°C, podendo observar-se que os valores indicados pelo modelo conduzem a uma aproximação aceitável aos resultados experimentais, especialmente se considerarmos a oscilação nos valores determinados experimentalmente para a produção das diferentes espécies. O efeito do aumento do teor de PE na mistura é relativamente bem representado pelo modelo, excepto no caso da produção de hidrocarbonetos em que o modelo prevê concentrações um pouco inferiores às obtidas experimentalmente. Tal como já foi observado, o modelo indica teores de hidrocarbonetos ligeiramente superior do que os obtidos experimentalmente, para o caso do carvão, mas a produção efectiva prevista pelo modelo reduz-se para o uso de teores mais elevados de PE, em comparação com os valores determinados experimentalmente.

O efeito da razão de equivalência na composição do gás obtido por co-gasificação de carvão com 40% (m/m) de biomassa (bagaço de azeitona) e a respectiva comparação entre os valores experimentais e os gerados pelo modelo de Grimech pode analisar-se na Figura 4.61.

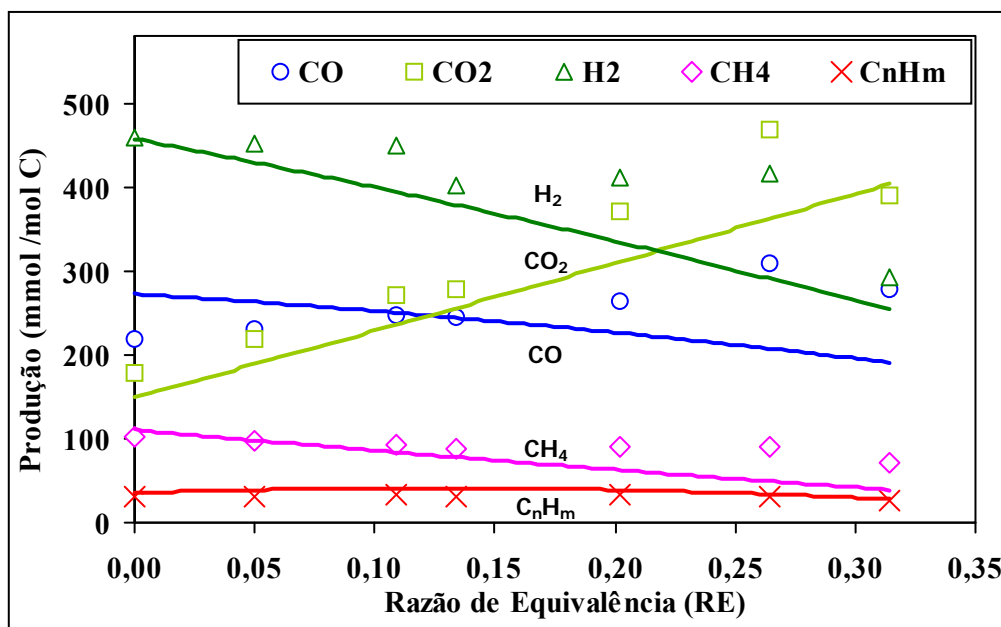


Figura 4.61 – Comparação dos dados gerados pelo modelo de GRI-mech (linhas) com os dados experimentais (pontos) referentes ao efeito da razão de equivalência na composição do gás obtido por co-gasificação de carvão com 40% (m/m) de biomassa a 845 °C.

Neste caso existem maiores desvios entre os valores obtidos experimentalmente e os determinados usando o modelo de GRI-mech modificado. Deve destacar-se que o conjunto de resultados experimentais, quando expresso na produção de cada espécie apresentou maiores oscilações do que quando se usaram concentrações, tal como foi apresentado na Figura 3.36.

Os valores previstos pelo modelo incluem produções de hidrocarbonetos ligeiramente mais elevadas que os obtidos experimentalmente e produções de CH<sub>4</sub> mais baixas que os valores experimentais, especialmente para razões de equivalência mais elevadas.

Tal como nos resultados experimentais, o modelo conduz a uma tendência de redução no teor de  $H_2$  muito pronunciada para razões de equivalência mais elevadas. A tendência global na produção de  $CO_2$  é inversa, com o aumento a esperar associado ao aumento da razão de equivalência.

O caso do CO é significativo pois o modelo indica que esta espécie apresentaria uma redução na sua produção, enquanto que experimentalmente os valores de produção aumentaram moderadamente quando a razão de equivalência aumentou. Este facto parece indicar que o modelo ainda não representa adequadamente a proporção CO/ $CO_2$  para uma gama alargada de razões de equivalência. Na realidade o modelo foi otimizado considerando o efeito da composição e da temperatura, pelo que apresenta desvios mais reduzidos na previsão das produções de CO e  $CO_2$  na gama de razões de equivalência considerada, entre 0,13 e 0,15.

Podia ser efectuada uma optimização adicional do modelo para uma gama mais alargada de razões de equivalência, mas tal não foi realizado por se considerar que o modelo já responde adequadamente à simulação do processo de gasificação usando misturas de ar e vapor de água. Na realidade, o efeito do uso de menor razão de equivalência poderia ser compensado pelo uso de maiores razões de vapor, enquanto que o uso de razões de equivalência mais elevadas poderia ser interessante no caso de se pretender o desenvolvimento de processos que fossem auto-sustentáveis em termos energéticos, ao permitir utilizar a combustão parcial do combustível para esse fim, embora à custa da redução dos teores de CO e de  $H_2$ .

O conjunto dos dados experimentais apresentados anteriormente foi agregado de modo a perceber de modo genérico qual o efeito conjunto da composição das diferentes espécies a co-gasificar na composição da mistura gasosa obtida, usando os dados gerados pelo modelo de GRI-mech modificado para verificação das tendências globais. Nas Figuras 4.62 e 4.63 podem comparar-se os dados gerados pelo modelo de GRI-mech modificado com os dados experimentais em função da razão molar  $H_2/C$  da mistura inicial co-gasificada. Devido ao grande número de pontos considerado, na Figura 4.62 incluem-se os valores correspondentes aos rendimentos de  $H_2$ , de  $CH_4$  e de  $C_nH_m$ , enquanto que na Figura 4.63 se incluíram os valores correspondentes aos rendimentos de CO e de  $CO_2$ .

De um modo geral, pode observar-se um bom ajuste entre as curvas de valores de rendimento previstas pelo modelo desenvolvido e os valores experimentais obtidos por co-gasificação de misturas de carvão com resíduos. Os afastamentos observados nalguns casos, entre os valores previstos pelo modelo e os valores experimentais, podem ser atribuídos ao facto de o parâmetro usado como referência, a razão molar  $H_2/C$ , não ser a única propriedade que caracteriza o sistema. Tal como já foi explicado anteriormente, diversos outros factores estarão envolvidos na conversão global do sistema, e no rendimento das diferentes espécies consideradas, tais como os teores de carbono fixo, a composição da matéria volátil ou ainda a razão molar O/C.

Na Figura 4.62 pode observar-se que de um modo geral o aumento da razão molar  $H_2/C$  conduz a maiores rendimentos de  $H_2$ , de  $CH_4$  e de hidrocarbonetos. Devido às variações na composição das misturas co-gasificadas, existem também grandes diferenças nas suas razões

molares O/C, consequentemente, procurou-se também correlacionar o rendimento de H<sub>2</sub> com os valores da razão O/C, tendo sido encontradas três gamas de valores.

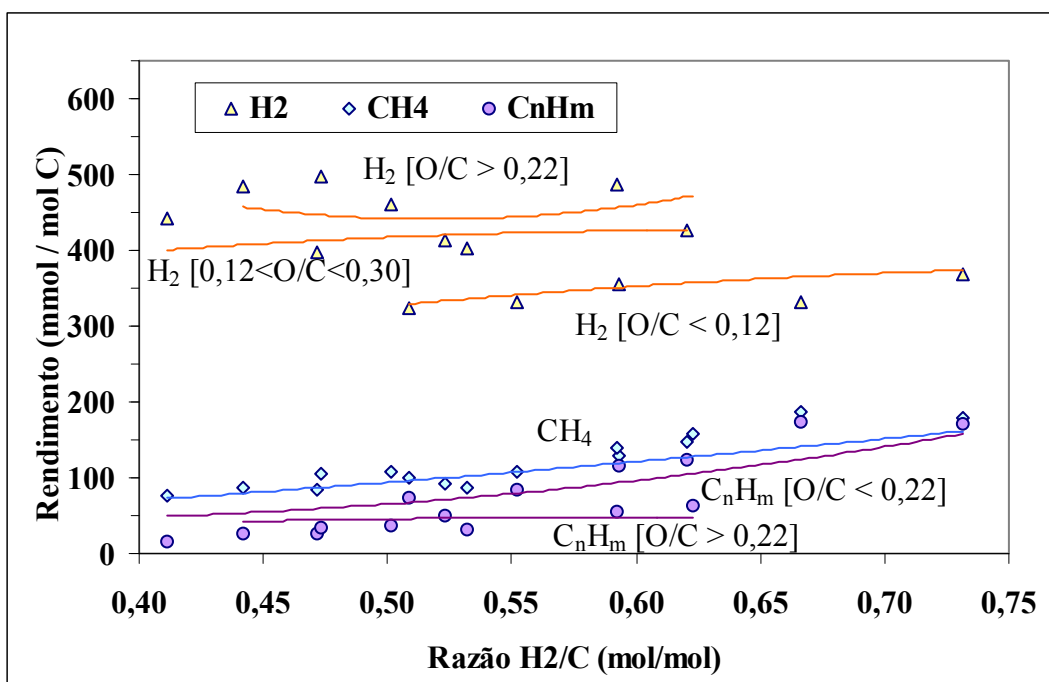


Figura 4.62 – Comparação dos dados gerados pelo modelo de GRI-mech modificado (linhas) com os dados experimentais (pontos) em função da razão molar H<sub>2</sub>/C para co-gasificação com ar e vapor a 845°C. Dados de produção de H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>.

Para valores de razão O/C inferiores a 0,12, que correspondem às misturas de carvão com maiores teores de PE existe uma boa relação entre a produção de H<sub>2</sub> indicada pelo modelo desenvolvido e a razão molar H<sub>2</sub>/C. Às misturas de carvão com teores mais elevados de resíduos de biomassa, superiores a 40%, correspondem razões molares O/C, superiores a 0,22. Neste caso observaram-se maiores desvios entre os valores experimentais e os previstos pelo modelo desenvolvido, não existindo uma dependência tão clara entre o rendimento de H<sub>2</sub> indicado pelo modelo desenvolvido e a razão molar H<sub>2</sub>/C, sendo no seu conjunto os valores mais elevados de H<sub>2</sub>. Para a gama de razões molares O/C com valores intermédios, entre 0,12 e 0,30 existe uma correlação aceitável entre o rendimento de H<sub>2</sub> indicado pelo modelo desenvolvido e a razão molar H<sub>2</sub>/C, correspondendo neste caso à obtenção de rendimentos intermédios de H<sub>2</sub>.

Pode ainda observar-se na Figura 4.62 que para a gama de razões molares H<sub>2</sub>/C entre 0,50 e 0,62 existe uma tendência clara do aumento do rendimento de H<sub>2</sub> com o aumento da razão O/C. Esta tendência verificou-se tanto para os valores obtidos experimentalmente como para os previstos pelo modelo desenvolvido.

No caso dos hidrocarbonetos mais pesados, C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>, também é possível encontrar uma correlação entre os valores de rendimento indicados pelo modelo desenvolvido e a razão O/C. No entanto como a dispersão de valores de rendimento é mais baixa, não se torna tão distinta a existência de 3 gamas pelo que se consideram apenas 2 gamas de razão molar O/C. Na gama de

razões molares O/C inferiores a 0,22 incluem-se as misturas de carvão com resíduos de PE e com baixos teores de biomassa. Para esta gama observa-se uma tendência crescente dos valores de  $C_nH_m$ , previstos pelo modelo desenvolvido, com o aumento da razão molar  $H_2/C$ . A gama de razões molares O/C superiores a 0,22 inclui as misturas de carvão com teores mais elevados de biomassa e nesta gama não se verifica uma dependência clara entre os valores de  $C_nH_m$  indicados pelo modelo desenvolvido e a razão molar  $H_2/C$ . É também nesta gama que se obtêm valores de rendimento de  $C_nH_m$  mais baixos. Pode ainda observar-se na Figura 4.62, para a gama de razões molares  $H_2/C$  entre 0,42 e 0,62 que o aumento da razão O/C provoca uma diminuição dos teores de hidrocarbonetos.

No caso do metano, o conjunto de dados de produção provenientes dos ensaios experimentais e indicados pelo modelo desenvolvido não indicam a existência de uma grande dependência da razão O/C, encontrando-se traçada apenas uma linha correspondente aos valores previstos pelo modelo desenvolvido.

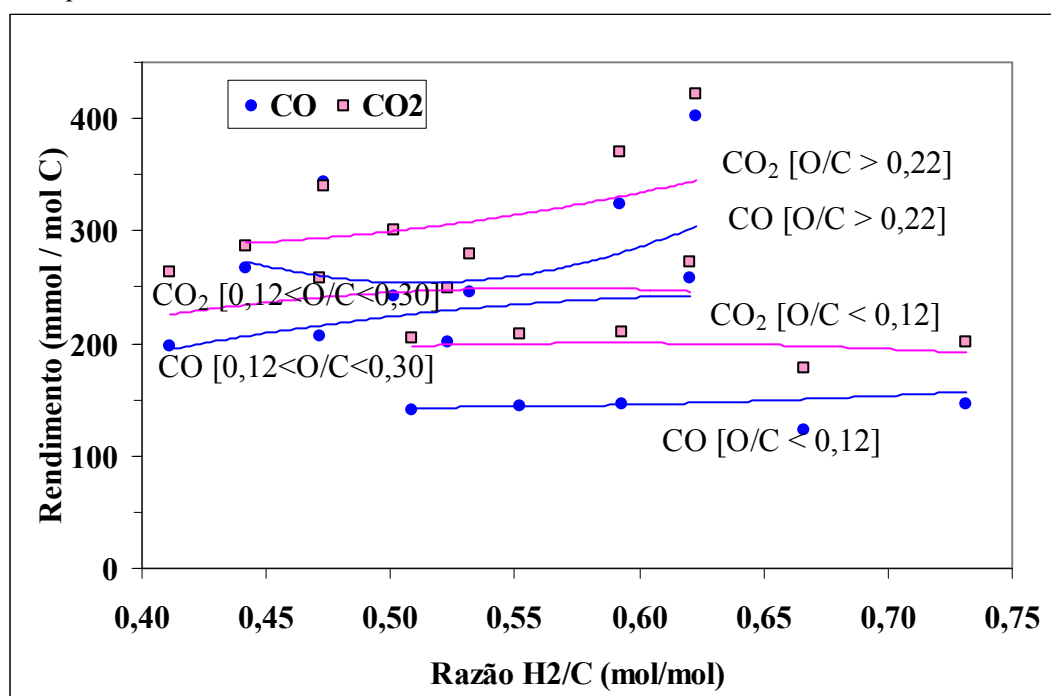


Figura 4.63 – Comparação dos dados gerados pelo modelo de GRI-mech modificado (linhas) com os dados experimentais (pontos) em função da razão molar  $H_2/C$  para co-gasificação com ar e vapor a  $845^{\circ}C$ . Dados de produção de CO e  $CO_2$ .

Na Figura 4.63 pode observar-se que o aumento da razão molar  $H_2/C$  conduz a misturas com teores ligeiramente maiores de rendimento de CO e de  $CO_2$ , existindo também uma grande dependência da razão molar O/C. Tal como na Figura 4.62 para o caso do  $H_2$  foi considerada a existência de três gamas de valores de razões molares O/C, que condicionam a produção dos óxidos de carbono. Para valores de razão O/C inferiores a 0,12, que correspondem às misturas de carvão com PE existe uma variação mínima entre os rendimentos de CO e  $CO_2$  indicados pelo modelo desenvolvido e a razão molar  $H_2/C$ . Para a gama intermédia de razões molares O/C entre 0,12 e

0,30 verifica-se um ligeiro aumento da produção de CO indicada pelo modelo enquanto que o CO<sub>2</sub> não apresenta uma tendência clara de variação. Nesta gama os teores de CO e CO<sub>2</sub> são, contudo, mais elevados que os previstos para as razões O/C mais baixas. Para as razões molares O/C superiores a 0,22 existe também uma maior dispersão entre os valores de rendimento de CO e de CO<sub>2</sub> experimentais e os previstos pelo modelo desenvolvido, existindo contudo, uma tendência crescente destes valores com o aumento das razões molares H<sub>2</sub>/C. É para esta gama que se obtêm os valores mais elevados de CO e de CO<sub>2</sub>. Pode observar-se ainda na Figura 4.63, que para a gama de razões molares H<sub>2</sub>/C entre 0,50 e 0,62 existe uma tendência clara do aumento do rendimento de CO e de CO<sub>2</sub> com o aumento da razão O/C. Esta tendência foi constante tanto para os valores obtidos experimentalmente, como para os previstos pelo modelo.

Utilizando a informação apresentada nas Figuras 4.62 e 4.63 seria possível prever teoricamente com alguma segurança a composição do gás produzido pela co-gasificação de carvão misturado com resíduos. Contudo, estes valores teóricos deverão ser utilizados com algum cuidado, se os resíduos considerados apresentarem características muito diferentes dos resíduos utilizados neste estudo, devido a eventuais efeitos de alguns factores não considerados, como seja por exemplo a presença de alguns compostos que possam ter algum efeito catalítico durante a gasificação.

#### **4.4.2 Comparação entre os valores obtidos experimentalmente com os previstos pelo modelo GRI-mech modificado**

Pode ser feita ainda uma comparação numérica entre os valores de composição previstos com o programa CHEMKIN usando o modelo de GRI-mech modificado e os valores obtidos nos ensaios experimentais. Estes valores já foram apresentados em forma gráfica nas Figuras 4.53 a 4.61, expressos em mmol Composto / mol C. Neste caso os valores obtidos por modelação foram convertidos em percentagem molar e comparados com os valores de composição determinados experimentalmente, tal como já foram apresentados no Capítulo 3. Os resultados desta comparação considerando diversos casos de co-gasificação a 845°C, apresentam-se na Tabela 4.13, juntamente com os desvios relativos para cada um dos pares de valores considerados.

Deve destacar-se desde já que se observam desvios relativos muito elevados entre os valores de hidrocarbonetos (CH<sub>4</sub> e C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>) determinados experimentalmente e por modelação. Estes desvios foram provavelmente mais elevados devido à combinação de dois factores: por um lado os valores de concentração destas espécies são normalmente mais baixos que os restantes, pelo que os desvios relativos serão sempre proporcionalmente mais elevados, por outro lado, como neste caso a soma de todas as concentrações é 100,0 uma distribuição regular das incertezas na determinação dos valores de concentração (tanto no caso dos valores experimentais como nos valores obtidos por modelação) irá causar maiores incertezas nos valores absolutos mais baixos.

Tabela 4.13 – Comparação entre os valores obtidos experimentalmente e com o modelo GRI-mech modificado.

80% Carvão, 20%PE				80% Carvão, 20%Pinho			
	Experimental (% mol)	Modelo (% mol)	Desvio (%)		Experimental (% mol)	Modelo (% mol)	Desvio (%)
CO	15,2	15,4	1,4	CO	23,3	22,9	1,5
CO <sub>2</sub>	22,0	22,3	1,4	CO <sub>2</sub>	24,9	25,3	1,5
H <sub>2</sub>	37,2	37,7	1,3	H <sub>2</sub>	42,0	40,2	4,5
CH <sub>4</sub>	13,5	13,7	1,3	CH <sub>4</sub>	7,5	7,3	2,2
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	12,1	10,9	9,9	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	2,3	4,3	89,7
60% Carvão, 40%Bagaço				60% Carvão, 40%Pinho			
	Experimental (% mol)	Modelo (% mol)	Desvio (%)		Experimental (% mol)	Modelo (% mol)	Desvio (%)
CO	23,5	22,2	5,4	CO	26,0	25,5	2,1
CO <sub>2</sub>	26,7	26,7	0,1	CO <sub>2</sub>	25,7	25,7	0,0
H <sub>2</sub>	38,5	37,7	2,1	H <sub>2</sub>	37,8	39,0	3,1
CH <sub>4</sub>	8,4	9,1	8,6	CH <sub>4</sub>	7,9	7,0	11,5
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	2,9	4,3	47,3	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	2,5	2,8	11,1
100% Carvão				60% Carvão, 20%Pinho, 20%PE			
	Experimental (% mol)	Modelo (% mol)	Desvio (%)		Experimental (% mol)	Modelo (% mol)	Desvio (%)
CO	19,9	18,9	4,9	CO	20,5	21,5	5,2
CO <sub>2</sub>	26,5	26,4	0,3	CO <sub>2</sub>	21,7	22,2	2,6
H <sub>2</sub>	44,4	41,0	7,5	H <sub>2</sub>	36,2	38,2	5,4
CH <sub>4</sub>	7,6	8,2	9,1	CH <sub>4</sub>	11,8	11,0	6,4
C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	1,7	5,4	218,9	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	9,9	7,1	28,6

Ignorando os desvios dos valores obtidos por modelação para os hidrocarbonetos, verifica-se uma grande dispersão dos valores dos desvios relativos, entre 0,0% e 7,5%. Dos valores apresentados na Tabela 4.12 a média dos desvios relativos é de 2,8 %. Tomando um conjunto maior de valores incluindo a maioria dos casos determinados à temperatura de 845°C, como representativo do efeito global do modelo resulta uma média de desvios relativos de 4,3%, valor considerado aceitável por estar dentro dos desvios experimentais.

Deve realçar-se ainda que na optimização efectuada no modelo desenvolvido considerou-se sempre um conjunto alargado de valores experimentais, pois a optimização centrada num tipo de combustível sólido, numa gama estreita de temperaturas ou num conjunto limitado de condições experimentais iria eventualmente reduzir a fiabilidade do modelo fora dos intervalos considerados no seu desenvolvimento.

#### 4.4.3 Características do modelo cinético de GRI-mech modificado

Os resultados obtidos usando o modelo de GRI-mech modificado permitiram determinar quais as reacções mais importantes para a gasificação de carvão. Considerando a temperatura de 845°C, foram seleccionados dois grupos de reacções que influenciam o sistema em diferentes

escalas e numa diferente gama de tempos de residência. Estas reacções encontram-se referidas na Tabela 4.14, em que se indica para cada reacção, a sua velocidade máxima, os respectivos parâmetros da equação de Arrhenius e ainda o sentido geral da reacção, que ocorre durante o máximo da velocidade. Nas Figuras 4.64 e 4.65 encontram-se representados os perfis de variação de velocidade das reacções seleccionadas.

Tabela 4.14 – Reacções mais importantes para a gasificação de carvão a 845°C.

#	Reacção Química	A	B	E <sub>a</sub>	Vel máxima (mol·cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )
#35.	H + O2 + H2O ==> HO2 + H2O	1.13E+19	-0.8	0.0	4.78E-06
#84.	OH + H2 ==> H + H2O	2.16E+08	1.5	3430.0	4.55E-06
#86.	2OH <== O + H2O	3.57E+04	2.4	-2110.0	-4.18E-06
#122.	C + O2 ==> O + CO	5.80E+13	0.0	576.0	3.00E-06
#99.	OH + CO ==> H + CO2	4.76E+07	1.2	70.0	2.87E-06
#46.	H + HO2 ==> 2OH	8.40E+13	0.0	635.0	1.49E-06
#38.	H + O2 ==> O + OH	2.65E+16	-0.7	17041.0	7.53E-07
#45.	H + HO2 ==> O2 + H2	4.48E+13	0.0	1068.0	6.53E-07
#52.	H + CH3 (+M) ==> CH4 (+M)	1.39E+16	-0.5	536.0	6.39E-07
#326.†	C(S) ==> C	1.30E+07	0.0	40000.0	6.31E-07
#327.†	C5H18O3(S) ==> 5C + 9H2 + 3O	2.00E+05	0.0	25000.0	4.76E-07
#159.	2CH3 <== H + C2H5	6.84E+12	0.1	10600.0	-8.64E-07
#3.	O + H2 ==> H + OH	3.87E+04	2.7	6260.0	6.10E-07
#53.	H + CH4 ==> CH3 + CH2	6.60E+08	1.6	10840.0	6.93E-07
#49.‡	H + CH <== C + H2	1.65E+13	0.0	0.0	-5.49E-07
#75.‡	H + C2H4 <== C2H3 + H2	1.32E+06	2.5	12240.0	-8.08E-07
#58.	H + CH2O ==> HCO + H2	5.74E+07	1.9	2742.0	2.91E-07
#127.	CH + H2O ==> H + CH2O	5.71E+12	0.0	-755.0	2.65E-07
#166.	HCO + H2O ==> H + CO + H2O	1.50E+18	-1.0	17000.0	2.51E-07
#126.	CH + H2 ==> H + CH2	1.08E+14	0.0	3110.0	2.76E-07

Notas: † Reacções Kobayashi 1 e 2, definidas na Tabela 4.9

‡ Reacções alteradas no modelo de GRI-mech modificado, definidas na Tabela 4.11

Verificando os dados da Tabela 4.14 e da Figura 4.64 é possível verificar que as reacções mais importantes para o sistema de gasificação de carvão a 845°C, segundo o modelo de GRI-mech modificado, numa escala de tempos inferiores a 0,1 s envolvem essencialmente o sistema O/H, com uma rápida conversão entre as diferentes espécies possíveis, originando essencialmente OH e H<sub>2</sub>O. Nesta fase ocorrem ainda as reacções #122 e #99 que conduzem a uma rápida conversão de C em CO e CO<sub>2</sub>, originando teores relativamente elevados desta espécie, tal como já se tinha verificado na Figura 4.51. Acima dos 0,2 s ocorre uma inversão na reacção #84, que conduz ao início da formação de H<sub>2</sub> a partir de H<sub>2</sub>O e OH.

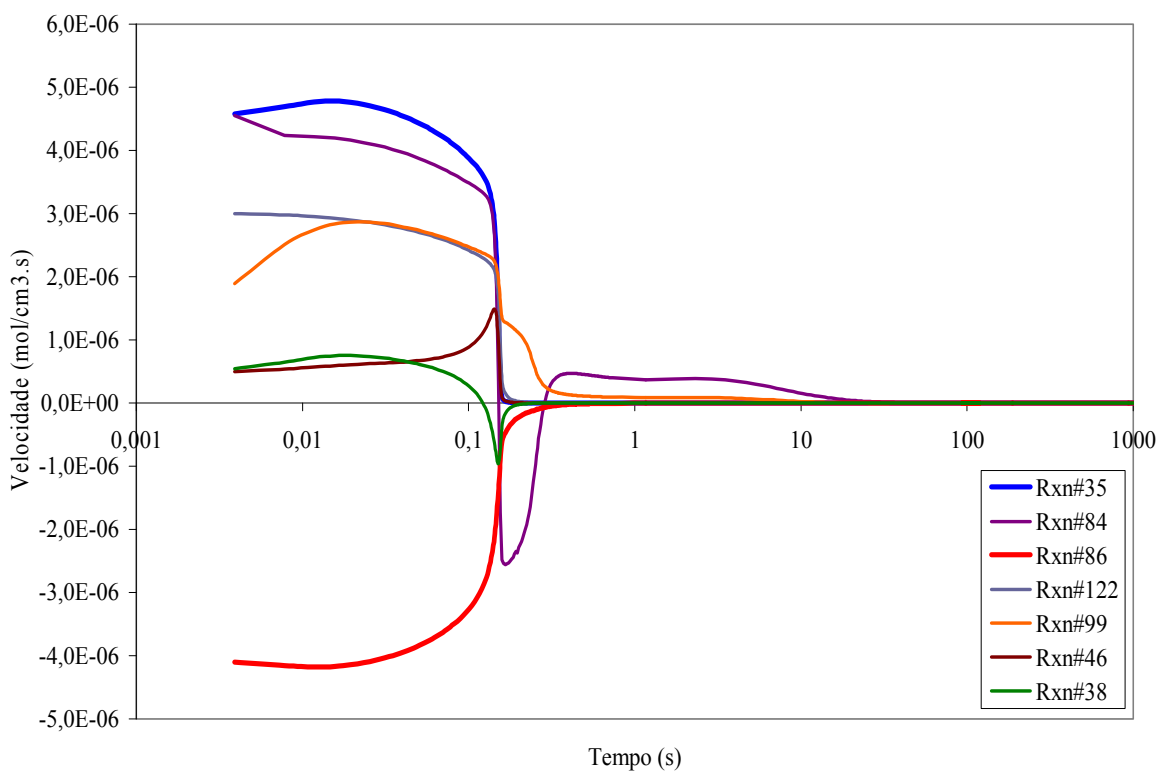


Figura 4.64 – Principais reacções para o sistema de gasificação de carvão a 845°C, segundo o modelo de GRI-mech modificado.

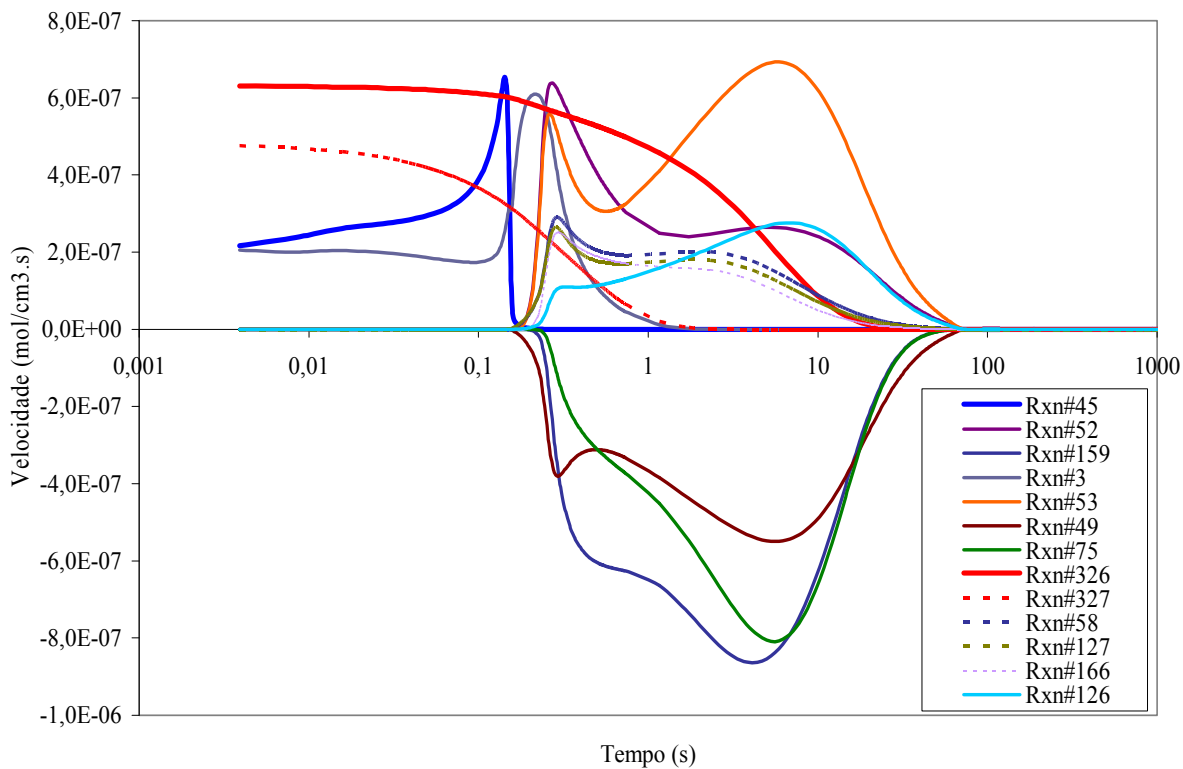


Figura 4.65 – Outras reacções importantes para o sistema de gasificação de carvão a 845°C, segundo o modelo de GRI-mech modificado.

Uma análise dos valores apresentados na Figura 4.65 indica que após cerca de 0,2 s ganha importância o conjunto de reacções responsáveis pela formação de  $\text{CH}_4$  e outros hidrocarbonetos. Neste conjunto de reacções inclui-se as reacções #326 e #327 (Kobayashi 1 e 2), que foram definidas para modelar o processo de desvolatilização do carvão, sendo responsáveis por uma libertação gradual de C gasoso no sistema, sendo que só quando estas reacções perdem alguma importância se atingem os máximos de velocidade de diferentes reacções envolvendo hidrocarbonetos.

Deve ainda realçar-se o efeito das reacções #49 e #75, que ao ocorrerem no sentido inverso são responsáveis pela conversão do  $\text{H}_2$  e iniciam diversos passos de formação de hidrocarbonetos. Estas foram duas das reacções modificadas relativamente ao modelo de GRI-mech original pois se verificou que tal como estavam definidas conduziam a uma exagerada redução nos teores de  $\text{H}_2$ , reduzindo significativamente a sua fracção livre no sistema. Embora a modificação tenha envolvido a redução de um factor de 10 da sua velocidade (alterando o factor pré-exponencial) estas reacções continuam a manter uma importância relativa, tendo-se verificado no processo de optimização do modelo que são passos críticos na definição das proporções relativas entre o  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e os diversos hidrocarbonetos mais pesados.

#### 4.4.4 Modelação usando as dimensões reais do reactor

Em todo o trabalho anteriormente descrito, tal como já foi explicado, o reactor foi considerado como sendo um cilindro com 10 cm de diâmetro. Na realidade, tal como foi descrito na Tabela 2.1, o reactor integrava 2 zonas: um cilindro inferior de 7 cm de diâmetro e 28,5 cm de altura e uma zona de expansão de 14,5 cm de diâmetro e 19 cm de altura. Estes sectores estavam unidos por um tronco cónico de 2,5 cm de altura, dando uma extensão total para o reactor de  $28,5 + 2,5 + 19,0 = 50$  cm.

Para simulação deste reactor no programa CHEMKIN, é possível verificar que estas dimensões correspondem na prática a um diâmetro médio de 10,04 cm, isto é, a um desvio de 0,4% relativamente ao modelo simplificado inicialmente utilizado. Foi contudo definido um novo reactor com as dimensões reais aqui referidas e desde logo se verificou que as diferenças nos resultados dos cálculos efectuados usando o modelo GRI-mech modificado eram mínimas.

Tal como anteriormente o sistema de gasificação foi simulado usando as composições reais das misturas de combustíveis e agente de gasificação, segundo os valores dos ensaios experimentais. Em seguida os cálculos foram efectuados definindo a pressão atmosférica, a temperatura de gasificação e assumindo uma gama de velocidades: 128, 0,8 e  $0,005 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Neste caso, as dimensões do reactor causam uma redução da linearidade entre a distancia axial e o tempo de residência, uma vez que devido à variação do diâmetro do reactor, a velocidade determinada pelo programa CHEMKIN apresenta maiores variações no seu interior. Contudo, como o parâmetro que permite a comparação entre os resultados do modelo usando as duas geometrias para o reactor

é o tempo de residência, os perfis de concentração determinados em função deste tempo não apresentaram variações perceptíveis, especialmente na forma de gráficos. Deste modo apresenta-se nas Tabelas 4.15 e 4.16 um conjunto de valores de concentração obtidos com o modelo desenvolvido para a gasificação de carvão a 845 °C, considerando o reactor cilíndrico e o reactor com dimensões reais. Também se apresentam os desvios relativos entre os valores obtidos considerando cada uma das geometrias.

Tabela 4.15 – Estudo do efeito da geometria no modelo GRI-mech modificado.  
(tempos inferiores a 10 s)

Tempo (s)	Geometria	mmol H <sub>2</sub> / molC	mmol CO/ molC	mmol CO <sub>2</sub> / molC	mmol CH <sub>4</sub> / molC	mmol C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> / molC
0,030	Tubular	0,86428	3,0360	18,559	0,00000	0,00000
	Real	0,86426	3,0359	18,559	0,00000	0,00000
	Desvio(%)	0,00	0,00	0,00		
0,062	Tubular	0,88426	2,7878	40,260	0,00000	0,00000
	Real	0,88435	2,7877	40,258	0,00000	0,00000
	Desvio(%)	0,01	0,00	0,01		
0,100	Tubular	0,99710	2,4330	64,113	0,00000	0,00000
	Real	0,99771	2,4329	64,113	0,00000	0,00000
	Desvio(%)	0,06	0,00	0,00		
0,149	Tubular	4,3579	1,9792	92,532	0,00000	0,00000
	Real	4,0819	1,9481	92,568	0,00000	0,00000
	Desvio(%)	6,54	1,59	0,04		
0,154	Tubular	8,3160	2,3120	95,292	0,00000	0,00000
	Real	8,4472	2,3287	95,274	0,00000	0,00000
	Desvio(%)	1,56	0,72	0,02		
0,160	Tubular	15,600	3,3576	97,286	0,00006	0,00000
	Real	15,572	3,3368	97,310	0,00005	0,00000
	Desvio(%)	0,18	0,62	0,02	18,18	
0,174	Tubular	33,783	6,2699	101,83	0,00091	0,00009
	Real	33,793	6,2698	101,83	0,00086	0,00009
	Desvio(%)	0,03	0,00	0,00	5,65	0,00
0,222	Tubular	90,677	16,495	115,23	0,04914	0,01529
	Real	91,103	16,587	115,33	0,05055	0,01595
	Desvio(%)	0,47	0,55	0,08	2,83	4,23
1,022	Tubular	258,61	98,250	144,71	23,63251	40,30939
	Real	260,58	99,490	145,02	24,12998	41,09097
	Desvio(%)	0,76	1,25	0,21	2,08	1,92
2,322	Tubular	313,94	155,795	173,75	44,7607	66,038
	Real	313,90	156,169	173,87	44,8069	66,778
	Desvio(%)	0,01	0,24	0,07	0,10	1,11
3,207	Tubular	346,78	188,599	192,44	57,314	74,304
	Real	346,81	188,735	192,55	57,327	74,544
	Desvio(%)	0,01	0,07	0,06	0,02	0,32
5,012	Tubular	409,76	247,46	223,55	81,378	79,194
	Real	409,89	247,57	223,69	81,427	79,294
	Desvio(%)	0,03	0,05	0,06	0,06	0,13
7,308	Tubular	476,31	309,79	249,21	106,478	75,150
	Real	476,55	309,98	249,42	106,604	75,227
	Desvio(%)	0,05	0,06	0,09	0,12	0,10

Tabela 4.16 – Estudo do efeito da geometria no modelo GRI-mech modificado.  
(tempos superiores a 10 s)

Tempo (s)	Geometria	mmol H <sub>2</sub> / molC	mmol CO/ molC	mmol CO <sub>2</sub> / molC	mmol CH <sub>4</sub> / molC	mmol C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> / molC
10,085	Tubular	540,33	371,04	265,33	128,005	64,696
	Real	540,32	371,04	265,32	128,003	64,694
	Desvio(%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
14,249	Tubular	613,32	441,17	271,66	145,42	47,347
	Real	613,42	441,27	271,72	145,48	47,329
	Desvio(%)	0,02	0,02	0,02	0,04	0,04
16,550	Tubular	645,68	471,72	270,59	149,79	38,922
	Real	645,76	471,81	270,62	149,83	38,900
	Desvio(%)	0,01	0,02	0,01	0,03	0,06
21,119	Tubular	697,76	519,67	264,55	151,82	25,799
	Real	697,77	519,68	264,56	151,83	25,795
	Desvio(%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
30,585	Tubular	768,49	582,22	249,24	144,21	11,100
	Real	768,52	582,25	249,24	144,21	11,092
	Desvio(%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,08
45,233	Tubular	820,37	628,11	233,14	131,51	3,485
	Real	823,40	630,94	232,01	130,61	3,106
	Desvio(%)	0,37	0,45	0,49	0,69	11,52
60,671	Tubular	838,73	646,90	225,15	126,01	0,926
	Real	839,79	648,68	224,27	125,80	0,590
	Desvio(%)	0,13	0,28	0,39	0,17	44,26
100,167	Tubular	839,66	651,01	222,81	126,17	0,0029
	Real	839,62	651,06	222,76	126,17	0,0029
	Desvio(%)	0,01	0,01	0,02	0,00	1,05
444,791	Tubular	837,98	652,93	220,95	126,11	0,00285
	Real	837,98	652,93	220,95	126,11	0,00285
	Desvio(%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1004,738	Tubular	836,23	655,07	218,91	126,01	0,00286
	Real	836,23	655,07	218,91	126,01	0,00286
	Desvio(%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1494,657	Tubular	835,36	656,28	217,78	125,93	0,00285
	Real	835,36	656,28	217,78	125,93	0,00285
	Desvio(%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3034,190	Tubular	834,57	658,13	216,20	125,66	0,00284
	Real	834,57	658,13	216,20	125,66	0,00284
	Desvio(%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
7511,031	Tubular	836,00	659,75	215,34	124,90	0,00278
	Real	836,13	659,83	215,31	124,85	0,00278
	Desvio(%)	0,01	0,01	0,01	0,04	0,00
16005,280	Tubular	839,45	661,86	214,62	123,51	0,00267
	Real	839,97	662,17	214,52	123,30	0,00266
	Desvio(%)	0,06	0,05	0,05	0,17	0,38

Do conjunto de valores apresentados nas Tabelas 4.15 e 4.16 é de salientar os valores mínimos obtidos para os desvios. Nalguns casos, em que os valores de formação das espécies determinados pelo modelo desenvolvido foram mais baixos, verificaram-se maiores desvios relativos, tal como se pode observar na Tabela 4.15 para os tempos de 0,160 s e 0,174 s. Em termos absolutos as diferenças reais entre os valores são mínimas e as diferenças dos valores obtidos considerando cada uma dos modelos geométricos não se fez sentir.

Considerando o conjunto de valores apresentado nas Tabelas 4.15 e 4.16 como representativo do efeito dos modelos geométricos pode verificar-se que a média dos desvios

relativos determinada é de 0,47%, valor extremamente baixo e que poderia ser ainda inferior considerando um conjunto maior de pontos, uma vez que as gamas de tempo em que existem desvios mais elevados são muito curtos.

O estudo do efeito da geometria do reactor foi repetido para a simulação de outros conjuntos de ensaios experimentais, como por exemplo a co-gasificação de carvão com 40 % (m/m) de bagaço de azeite e a co-gasificação de carvão com 20% de pinho e 20% de PE. Os resultados obtido considerando as dimensões reais do reactor foram equivalentes aos obtidos com o modelo cilíndrico, pelo que as conclusões obtidas para a gasificação de carvão a 845°C se mantêm válidas.

No presente trabalho, o efeito da geometria do reactor foi mínimo uma vez que apenas foram utilizados valores de concentração correspondentes à zona final do reactor, assumindo ainda um modelo isotérmico, devido às características do reactor considerado, com aquecimento externo por resistências eléctricas. O efeito da geometria do reactor será mais importante se for admitida a existência de um perfil de temperaturas ao longo da dimensão axial ou então se for possível obter dados de concentração correspondentes a zonas intermédias do interior do reactor. Nesta situação será necessária uma grande precisão na definição da geometria considerada de modo a permitir uma maior fiabilidade nos resultados determinados segundo o modelo cinético utilizado.

## 5 Conclusões

Os resultados obtidos permitiram concluir que a co-gasificação de carvão com resíduos de biomassa (pinho ou bagaço de azeitona) e/ou com resíduos plásticos (polietileno – PE) era um processo tecnicamente viável, que permitia simultaneamente aproveitar o teor energético destes resíduos e eliminar os efeitos nefastos que eles causam no ambiente, mesmo quando depositados em aterros.

A gasificação do carvão foi apreciavelmente favorecida pela introdução de resíduos, uma vez que a presença destes conduziu a um aumento na produção de gás e uma grande redução na produção de carbonizado especialmente quando foram usadas misturas contendo teores de resíduos iguais ou superiores a 40%. A co-gasificação de carvão com resíduos permitiu ainda aumentar o rendimento energético do processo, o que permitiria a utilização de carvões pobres garantindo processos economicamente e/ou ambientalmente viáveis.

O trabalho desenvolvido permitiu concluir que será possível processar estes resíduos em instalações projectadas para processar carvão, sem que as mesmas necessitem de sofrer alterações, desde que os referidos resíduos apresentem granulometrias semelhantes às seleccionadas para o carvão e teores de humidade inferiores a 30%. Os resultados obtidos indicaram igualmente que era possível substituir total ou parcialmente o carvão por resíduos, sendo também possível variar a composição destes sem problemas no normal funcionamento da instalação.

Quanto ao uso de resíduos, como a sua disponibilidade é muitas vezes sazonal, tanto em termos de quantidades como mesmo na sua composição, estes poderão ser substituídos na totalidade por outro tipo de resíduos. sempre que necessário, devendo contudo, limitar-se o seu teor a valores próximos de 40 % m/m para assegurar o bom funcionamento da instalação experimental e impedir a formação de grandes quantidades de alcatrões e de outros hidrocarbonetos. Outro aspecto que tem de ser considerado é a composição destes resíduos, sobretudo em metais que possam provocar a sinterização das cinzas dentro do reactor e a consequente desfluidização do leito ou mesmo erosão no reactor. Uma forma de controlar este problema poderá ser através da realização mais frequente de purgas do leito de areia. Contudo, este problema não foi detectado durante a realização dos ensaios experimentais, provavelmente porque o tempo médio de duração de cada ensaio, não foi suficiente para provocar este efeito.

### 5.1 Variáveis do processo de gasificação

A composição dos gases gerados por co-gasificação apresentou uma composição química dependente do teor e o tipo de resíduos utilizado. De um modo geral, a presença de resíduos conduziu à obtenção de maiores teores de hidrocarbonetos, cujas concentrações aumentaram com o acréscimo da quantidade de resíduos utilizada. Estes resultados foram sempre concordantes tendo-

se verificado que mesmo a gasificação isolada de pinho e a sua co-gasificação com 10 a 40 % (m/m) de PE conduziu sempre a teores mais elevados de hidrocarbonetos, do que os obtidos na gasificação isolada de carvão. Para além disso, devido às características dos próprios resíduos, o uso de biomassa favoreceu a produção de CO, provavelmente aos maiores teores deste elemento apresentados por estes resíduos, enquanto que iguais teores de resíduos de PE aumentaram a produção de H<sub>2</sub> e de hidrocarbonetos, provavelmente devido à composição química deste polímero. A co-gasificação de carvão misturado com 40 % m/m de PE provocou uma diminuição na concentração de H<sub>2</sub> de cerca de 22% e um grande aumento nos teores de CH<sub>4</sub> e de C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>, os quais foram cerca de 2 e 10 vezes superiores aos valores obtidos durante a gasificação de carvão. Por outro lado, a co-gasificação de carvão misturado com 40 % m/m de resíduos de pinho conduziu a um gás, cujos teores de CH<sub>4</sub> e de C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> foram respectivamente, 9% e 45% superiores aos obtidos quando apenas carvão foi co-gasificado, enquanto que a concentração de H<sub>2</sub> diminuiu 17%.

Igualmente, a composição dos gases obtidos na co-gasificação de misturas contendo três componentes (carvão de Puertollano, resíduos de pinho e de PE), apresentou valores intermédios aos obtidos na co-gasificação de carvão com fracções equivalentes de cada um dos resíduos. Os ensaios experimentais efectuados permitiram verificar que seria possível aproximar a composição da mistura gasosa, nomeadamente a razão H<sub>2</sub>/CO, a partir do ajuste das misturas de carvão com fracções determinadas dos resíduos seleccionados. Numa instalação que incluísse a alimentação separada dos diversos componentes a gasificar, o ajuste da composição da mistura gasosa a produzir poderia ser obtida directamente usando um sistema de controlo adequado que procedesse ao ajuste individual dos caudais de alimentação de cada um dos componentes da mistura a co-gasificar.

Com o estudo da co-gasificação usando resíduos de duas espécies de biomassa de diferente origem e composição foi ainda possível verificar que as misturas gasosas tinham composição semelhantes para teores até 40% de biomassa na mistura de carvão. Este facto permite verificar que será possível compensar a sazonalidade característica na disponibilidade deste tipo de resíduos, através da sua substituição parcial ou total por outros, sem efeitos negativos no processo de gasificação. A possibilidade de co-gasificar com carvão uma gama alargada de resíduos, sem efeitos adversos e com alterações mínimas no processo poderá ser essencial para aumentar a viabilidade de instalações de co-gasificação. Se for usada a alimentação individual dos componentes da mistura a co-gasificar será mesmo possível substituir um ou mais destes combustíveis sem interromper o funcionamento da instalação, permitindo ao sistema de controle que proceda aos ajustes necessários de modo a manter a mistura gasosa produzida com as características desejadas. Estas dependem da utilização a dar ao gás de gasificação, para a sua utilização em combustão é vantajoso um maior poder calorífico e consequentemente maiores teores em hidrocarbonetos, pelo que o uso de maiores teores de resíduos plásticos no processo de co-gasificação seria desejável. Por outro lado, a utilização do gás em motores ou turbinas, exige um controlo apertado de hidrocarbonetos pesados e de alcatrões, pelo que a utilização de teores elevados de resíduos, sobretudo plásticos iria requerer um maior controle das condições

experimentais, nomeadamente a utilização de temperaturas mais elevadas ou até mesmo um tratamento prévio do gás de gasificação antes da sua utilização final.

Foi comparado o efeito de utilizar dois carvão com distintas características, uma lenhite e outro betuminoso, em misturas com resíduos, tendo-se verificado que em co-gasificação o efeito da composição do carvão na composição do gás obtido diminuía pelo que também neste caso o processo de co-gasificação poderia aceitar alterações moderadas na composição e mesmo no tipo de carvão utilizado, sendo necessários ajustes menores no sistema de controlo para garantir a estabilidade do processo de gasificação.

O estudo do efeito da variação da razão entre o agente de gasificação e o combustível a gasificar permitiu obter uma boa correlação entre as condições experimentais e a mistura gasosa produzida. Uma vez que se utilizou um excesso de vapor de água o efeito da variação deste agente de gasificação não foi muito pronunciado, mas em contrapartida permitiu concluir que alterações moderadas no processo como a redução parcial do caudal de alimentação poderão ser bem aceites pelo sistema pois não conduzirão a grandes oscilações na composição da mistura gasosa produzida.

O estudo do efeito do agente de gasificação, misturas de ar e vapor com diferentes composições, demonstrou que este afectava consideravelmente a composição do gás. Os resultados obtidos permitiram determinar que usando apenas vapor era possível obter misturas gasosas com teores máximos de hidrogénio, embora com menores conversões e produções de gás. O aumento do caudal de ar e consequentemente da razão de equivalência permitiu aumentar a produção de gás e a conversão do processo, embora provocasse uma redução na produção de  $H_2$  e de hidrocarbonetos, devido à combustão parcial do gás de gasificação. Este efeito será energética e economicamente vantajoso em termos operatórios, pois o aumento da extensão das reacções de combustão (exotérmicas) permitia diminuir a necessidade de fontes de energia externas. Contudo, tem a desvantagem de reduzir o poder calorífico do gás produzido devido ao efeito acumulado da diluição do gás provocada pelo azoto do ar e da redução apreciável dos componentes combustíveis do gás de gasificação, hidrogénio e hidrocarbonetos. Esta situação poderia ser parcialmente atenuada pela substituição do ar por oxigénio, mas tal aumentaria os custos de operação. Devido aos efeitos opostos causados pelo aumento da razão de equivalência, a selecção do valor deste parâmetro deverá ser feito de modo criterioso, tendo em consideração os custos de operação e a utilização definida para o gás obtido. Contudo, o trabalho desenvolvido permitiu concluir que um valor de RE de cerca de 0,15 deveria ser seleccionado.

## 5.2 Temperatura de gasificação

Os ensaios efectuados a diferentes temperaturas, entre 750°C e 900 °C, permitiram verificar que este parâmetro tem um efeito fundamental na composição da mistura gasosa produzida. Temperaturas de gasificação mais elevadas permitiram sempre obter maiores selectividades para algumas das espécies gasosas, conduzindo a um aumento do teor de hidrogénio e de CO e uma

redução dos teores de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e hidrocarbonetos. De um modo geral, o aumento da temperatura permitiu favorecer as reacções de gasificação, nomeadamente as reacções de “cracking” e de reforming” de hidrocarbonetos e alcatrões, o que conduziu à redução das suas concentrações. O aumento da temperatura de gasificação permitiu ainda aumentar a produção de gás e reduzir a formação de alcatrões e de carbonizado, com a obtenção de aumentos moderados na conversão energética do processo. Por outro lado, o aumento desta variável exige maiores custos operatórios ou a utilização de maiores caudais de ar, para permitir aumentar o fornecimento energético proveniente das reacções de oxidação, com as desvantagens já referidas, pelo que a selecção da temperatura de co-gasificação conduziu ao valor de 850°C, devendo este ser aumentado para 900°C, quando forem utilizados maiores teores de resíduos, sobretudo se forem processados resíduos plásticos, a fim de ser possível reduzir os teores de hidrocarbonetos e de alcatrões.

Contudo, na selecção da temperatura de co-gasificação outros aspectos devem também ser considerados, tais como: materiais de construção, custos operatórios, fusão das cinzas e produção de poluentes, como compostos de azoto e enxofre, os quais poderão limitar a escolha de temperaturas elevadas.

### 5.3 Uso de catalisadores

O conjunto de catalisadores testados neste trabalho permitiu concluir que a sua utilização permitiu reduzir significativamente a formação de alcatrões e aumentar a produção de gás, sem que a sua composição não tenha na maior parte dos casos apresentado alterações apreciáveis.

Seria de esperar que os teores de CO e de H<sub>2</sub> do gás aumentassem em presença de catalisadores, que promovessem as reacções de “reforming” com vapor e com CO<sub>2</sub> dos alcatrões e dos hidrocarbonetos, mas tal não se verificou, provavelmente, porque o CO terá sido consumido em outras reacções, enquanto que parte do H<sub>2</sub> libertado pode ter sido consumido para estabilizar as moléculas de hidrocarbonetos gasosos de baixa massa molecular.

Os resultados obtidos parecem indicar que os catalisadores testados promoveram a redução da quantidade de carbonizado e a conversão das moléculas de alcatrões em hidrocarbonetos gasosos de menor massa molecular, o que foi provavelmente responsável pelo aumento da formação de compostos gasosos e do rendimento do gás formado. É também provável que os catalisadores tenham actuado sobre a destruição de alguns hidrocarbonetos gasosos, mas devido ao aumento da formação destes por conversão dos alcatrões, não foram detectadas alterações apreciáveis na composição do gás, embora em termos absolutos as quantidades totais de CO e de CO<sub>2</sub> formadas tenham sido maiores devido à decomposição dos hidrocarbonetos gasosos.

Foram testados vários catalisadores, para além da dolomite, dois catalisadores da ICI (ICI 41-6 e ICI 61-1) e um catalisador sintetizado neste trabalho contendo Ni-Al. O uso de dolomite calcinada misturada com a areia do leito fluidizado permitiu obter gases com composição semelhante, causando apenas um ligeiro aumento na razão H<sub>2</sub>/CO.

O teor de dolomite adicionado ao leito variou entre 25 e 75%, mas este não pareceu muito vantajoso em termos da composição do gás, pois conduziu a uma diminuição nas concentrações de  $H_2$  e de  $CO_2$  e mais do que duplicou a concentração de hidrocarbonetos gasosos, provavelmente porque a acção da dolomite sobre os alcatrões promoveu a sua conversão em hidrocarbonetos gasosos. Como este processo necessitaria de átomos de hidrogénio para estabilizar as fracções moleculares de menor massa, o que poderia explicar a redução observada na concentração de  $H_2$  e é concordante com o aumento superior a 50% observado no rendimento do gás e com a redução pronunciada na produção de carbonizado. O uso de 75% (m/m) de dolomite permitiu também obter reduções de até 60% nos teores de alcatrões, especialmente vantajosa nos casos em que se procedeu à co-gasificação de misturas de carvão com resíduos de PE, em que os teores iniciais de alcatrões eram mais elevados. O estudo do efeito conjunto da temperatura e do uso de 25 % (m/m) de dolomite no leito de sílica conduziu a algumas variações na composição da mistura gasosa produzida, tendo-se observado uma redução nos teores de CO e de hidrocarbonetos e um aumento moderado do  $H_2$ . Este efeito, combinado com o aumento da produção de gás e a redução dos teores de alcatrões permite concluir que será conveniente ajustar a fracção de dolomite a usar no leito e a temperatura de gasificação de modo a encontrar a gama de condições de operação que permita um aumento da qualidade da mistura gasosa produzida sem aumentar os custos operacionais relacionados com o uso, quer de temperaturas mais elevadas, quer de maiores fracções de dolomite.

O catalisador que se apresentou com maior eficácia foi o catalisador contendo Ni-Al, que conduziu a um aumento de 75% na produção de gás e uma redução do teor de alcatrões de cerca de 79%, no caso da co-gasificação de misturas de carvão com 20 % de PE e 20 % (m/m) de pinho a 845°C. O uso deste tipo de catalisadores num processo de gasificação à escala industrial poderá ser considerado demasiado dispendioso. Contudo, a utilização de dolomite no reactor de co-gasificação, permitiria melhorar o processo e as características do gás produzido, enquanto que o uso do catalisador Ni-Al num reactor secundário permitiria aumentar a qualidade do gás produzido através da redução adicional do teor de alcatrões e hidrocarbonetos e ajuste da razão  $H_2/CO$ .

#### 5.4 Aumento de escala

Alguns dos ensaios experimentais foram também efectuados em condições equivalentes, mantendo-se as razões entre o agente de gasificação e o combustível, usando um gasificador de leito fluidizado à escala piloto. Os resultados obtidos neste estudo indicaram uma grande reprodutibilidade da composição das misturas gasosas produzidas, sendo mínimos os desvios obtidos relativamente à gasificação efectuada em escala laboratorial.

O estudo do efeito da composição da mistura a co-gasificar e da temperatura conduziu ao mesmo tipo de tendências, indicando que o processo de gasificação manteve as suas características principais quando as razões de caudais entre o reactor piloto e laboratorial aumentaram 16,7 vezes.

A principal diferença verificada no processo observou-se no rendimento do gás produzido, o qual apresentou valores mais baixos nos ensaios de gasificação efectuados no reactor à escala piloto. Este decréscimo foi concordante com o aumento verificado na quantidade de carbonizado produzido, sendo provavelmente consequência do menor tempo de permanência dos gases no reactor piloto, devido à menor razão de alturas entre os dois reactores.

O uso de catalisadores ou condições experimentais que conduziram a um aumento da conversão do mistura inicial gasificada, segundo os estudos efectuados no reactor à escala laboratorial, poderiam melhorar o processo de gasificação, permitindo eventualmente aproximar os resultados obtidos à escala piloto aos correspondentes à escala laboratorial.

## **5.5 Modelação do sistema de gasificação**

O desenvolvimento de um processo de modelação para tentar explicar os fenómenos que ocorrem durante a co-gasificação permitiu aumentar o conhecimento sobre este tipo de sistemas. Os resultados obtidos permitiram obter as conclusões seguidamente apresentadas.

As composições obtidas para as misturas gasosas dependem essencialmente de factores cinéticos, não sendo possível usar simulações de equilíbrio termodinâmico para caracterizar estes sistemas. Este facto estará relacionado com a utilização de uma curta gama de tempos de residência no interior do equipamento que impossibilitam a obtenção de condições de equilíbrio.

Uma vez que se utilizou no programa CHEMKIN como modelo de partida o modelo GRI-mech, normalmente utilizado para a simulação de combustão de hidrocarbonetos em fase gasosa, o principal desafio apresentado ao trabalho desenvolvido foi a simulação dos processos de pirólise e desvolatilização dos combustíveis sólidos. As dificuldades encontradas foram superadas satisfatoriamente, pois a simulação efectuada, ao permitir definir a libertação gradual de uma mistura gasosa que iria reagir entre si e com os agentes de gasificação considerados, permitiu aproximar os dados gerados pelo modelo aos valores obtidos experimentalmente.

Deste modo foi necessária a definição da fórmula empírica das espécies voláteis que existiriam em fase sólida e seriam gradualmente libertadas para a fase gasosa. Devido à grande variação na composição dos diferentes combustíveis usados foi necessário definir cada mistura de combustíveis a co-gasificar como uma mistura de carbono sólido, correspondente ao carbono fixo existente no combustível inicial e uma mistura de um a três componentes voláteis contendo o restante carbono, o hidrogénio e o oxigénio constituintes do combustível. Com essa aproximação foi possível acrescentar ao modelo as reacções necessárias para caracterizar a volatilização destas espécies, segundo dados provenientes da composição elementar de cada um dos componentes da mistura a co-gasificar. Estes dados de composição do combustível eram usados para simular o processo de gasificação conjuntamente com os dados de caudais de ar ( $O_2+N_2$ ) e vapor de água.

Os resultados obtidos numa primeira fase foram promissores mas indicaram a necessidade de alterar algumas das reacções incluídas no modelo GRI-mech inicial, tendo sido necessário reduzir o efeito de algumas reacções essenciais para a conversão de  $H_2$  e hidrocarbonetos, ao que correspondeu a atribuição de um menor valor do seu factor pré-exponencial, ficando este cerca de 10 vezes inferior ao valor inicial. Esta adaptação do modelo GRI-mech inicial, usado no programa CHEMKIN, foi necessária por este ter sido desenvolvido para simulação de processos de combustão, de modo a adaptá-lo para que ele pudesse descrever os fenómenos que ocorrem durante a co-gasificação.

Com a adição de novas reacções de modelação dos processos de desvolatilização e pirólise e com a alteração das reacções iniciais foi desenvolvido um modelo de GRI-mech modificado para a co-gasificação de misturas de carvão e resíduos que permitiu a comparação com um conjunto de dados provenientes de ensaios experimentais.

Os resultados obtidos permitiram verificar a existência de um bom ajuste à simulação do efeito de diversas variáveis experimentais no processo de gasificação. O efeito da composição da mistura inicial a co-gasificar foi adequadamente representado pelo modelo indicando que a aproximação utilizada para a simulação da libertação das espécies voláteis pode ser considerada aceitável.

O estudo do efeito da temperatura nos processos de co-gasificação conduziu a alguns desvios na composição da mistura gasosa, especialmente a temperaturas mais baixas, provavelmente porque foi considerado que as reacções apresentavam os mesmos parâmetros cinéticos para toda a gama de temperaturas considerada, o que poderá não descrever completamente a realidade verificada.

O trabalho desenvolvido permitiu determinar quais as reacções químicas que apresentam uma velocidade mais elevada e que mais contribuem para a composição final do gás produzido por co-gasificação de carvão misturado com resíduos, ficando também a conhecer-se os respectivos parâmetros cinéticos.

Poderá ser ainda necessário um ajuste adicional do modelo para o alargamento da sua aplicação à gasificação de outras espécies com composições diferentes das utilizadas no presente estudo. Este ajuste pode incluir alterações nas reacções que descrevem o processo de desvolatilização ou alterações mais aprofundadas no modelo GRI-mech, mudando alguns dos parâmetros cinéticos ou introduzindo novas reacções que permitam melhorar a simulação da composição da mistura gasosa. Os conhecimentos adquiridos para a adaptação a processos de gasificação do modelo de GRI-mech poderão também ser usados na adaptação de outros modelos já desenvolvidos para a simulação de sistemas de combustão. Entre estes pode referir-se o modelo de Konnov, também estudado no presente trabalho ou outros que se verifique que sejam mais adequados, nomeadamente diversos modelos que incluem muitas reacções em comum com o modelo GRI-mech, incluindo alguns que conduzem à formação de PAH, espécies constituintes dos alcatrões.

## 5.6 Trabalho futuro

O trabalho desenvolvido na área de co-gasificação de carvão com resíduos demonstrou a viabilidade técnica deste tipo de tecnologia, sendo contudo necessários estudos adicionais que permitissem demonstrar a viabilidade económica da mesma. Assim sendo, seria muito interessante participar na concepção de uma unidade de demonstração que permitisse comprovar a viabilidade da co-gasificação à escala industrial.

Durante o presente trabalho foi verificado que seria também necessário estudar a formação de poluentes, provenientes da utilização de combustíveis contendo enxofre, azoto e cloro. De entre estas espécies podem salientar-se compostos de enxofre ( $H_2S$ ,  $SO_2$  ou sulfatos diversos), de azoto ( $NH_3$  e  $NO_x$ ) e diversos halogénios ( $HCl$  e  $HF$ ). A formação destes poluentes deverá ser controlada e reduzida por forma a não comprometer a qualidade do gás e a não limitar a sua gama de aplicabilidade. Um passo essencial para aumentar a qualidade do gás, especialmente no caso da co-gasificação com resíduos, será a implementação de um reactor catalítico secundário que permita melhorar a qualidade dos gases produzidos. Do mesmo modo será necessário conhecer o destino de diversos metais pesados com propriedades tóxicas ou eventualmente corrosivas, sendo necessário determinar a sua distribuição final após o processo de gasificação, entre o carbonizado obtido e a corrente gasosa formada. Este estudo, é essencial para avaliar os possíveis destinos a considerar para o carbonizado e o resíduo do leito resultante do processo de gasificação assim como o possível impacto dos metais existentes na corrente gasosa a jusante do reactor de gasificação principal. Estes estudos estão já a ser implementados em trabalhos posteriores realizados pelo grupo de gasificação do INETI/DEECA.

No que respeita ao sistema de modelação do processo de gasificação desenvolvido, os resultados obtidos sugerem a necessidade de prosseguir com o seu desenvolvimento de modo a melhorar a simulação destes sistemas reactivos. Este processo poderá ser implementado certificando a reprodutibilidade de resultados usando reactores com outras dimensões e considerando combustíveis ou resíduos com diferentes composições, permitindo a sua aplicação para qualquer tipo de composição inicial considerada.

O modelo modificado desenvolvido poderá ainda ser modificado para incluir outras espécies químicas utilizando como dados reacções em que estas espécies estejam envolvidas disponíveis na literatura e valores de formação provenientes de ensaios experimentais. O modelo modificado actual já inclui diversas espécies e reacções contendo azoto mas será possível incluir ainda reacções químicas adicionais para as outras espécies eventualmente detectadas contendo S, Cl, F ou metais por exemplo.

Eventualmente será mesmo possível alterar as reacções consideradas de modo a incluir igualmente no modelo a formação de alcatrões no processo de gasificação. Este processo poderá em seguida prosseguir de modo a incluir no modelo o efeito dos catalisadores na composição do gás e na formação de alcatrões.

## 6 Bibliografia

- Adegoroye A., Paterson N., Li X., Morgan T., Herod A.A., Dugwell D.R., Kandiyoti R., **2004**, “The characterisation of tars produced during the gasification of sewage sludge in a spouted bed reactor”, *Fuel*, 83, 14, 1949–1960.
- Akimoto K., Tomoda T., Fujii Y., **2004**, “Development of a mixed integer programming model for technology development strategy and its application to IGCC technologies”, *Energy*, 30, 7, 1176–1191.
- Alonso M.J.G., Borrego A.G., Alvarez D., Kalkreuth W., Menéndez R., **2001**, “Physico-chemical transformations of coal particles during pyrolysis and combustion”, *Fuel*, 80, 13, 1857–1870.
- Amure O., Hanson S., Cloke M., Patrick J.W., **2003**, “The formation of ammonia in air-blown gasification: does char-derived NO act as a precursor?”, *Fuel*, 82, 15–17, 2139–2143.
- Anderson L.L., Ding W., Liang J., **1997**, “Co-processing coal with waste plastic: hydrogen transfer from plastic to coal by the aid of hydrogen-shuttling solvents”, *Proceedings of the 9<sup>th</sup> International Conference on Coal Science*, Vol. III, Essen, Alemanha, 1445–1548.
- Ando Y., Yoshikawa K., Beck M., Endo H., **2005**, “Research and development of a low-BTU gas-driven engine for waste gasification and power generation”, *Energy*, 30, 11–12, 2206–2218.
- Andrae J., Bjornbom P., Edsberg L., **2002**, “Numerical Studies of Wall Effects with Laminar Methane Flames”, *Combustion and Flame*, 128, 165–180.
- André Rui Neto, Pinto F., Franco C., Tavares C., Dias M., Gulyurtlu I., Cabrita I., **2002**, “Use of dolomite to improve gasification of coal and waste mixtures”, “International Conference on Clean Coal Technologies for our Future”, Sardinia, Italy, October.
- André Rui Neto, Pinto F., Franco C., Tavares C., Dias M., Gulyurtlu I., Cabrita I., **2002**, “Co-gasification Study and Optimisation of Coal, Biomass and Plastics Wastes Mixtures”, “ASME Turbo Expo 2002–Land, Sea & Air”, Amesterdão, Junho, GT-2002–30011.
- André Rui Neto, Pinto F., Franco C., Tavares C., Dias M., Gulyurtlu I., Cabrita I., **2002** “Co-Gasification of Olive-Waste and Coal Mixtures”, “New and Renewable Technologies for Sustainable Development”, Ponta Delgada, Açores, Junho.
- André Rui Neto, Pinto F., Franco C., Dias M., Gulyurtlu I., Matos M.A.A., Cabrita I., **2005**, “Fluidised bed co-gasification of coal and olive oil industry wastes”, *Fuel*, 84, 12–13, 1635–1644.
- Antal M.J., Edwards W.E., Friedman K.L., Rogers F.E., **1979**, Final Progress Report to U.S. Environmental Protection Agency, Princeton University.
- Anthony D.B., Howard J.B., Hottel H.C., Messner H.P., 1975, “Rapid Devolatilization of Pulverized Coal”, 15<sup>th</sup> Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 1303
- Appleby A.J., Foulkes F.R., “Fuel Cell Handbook”, **1989**, Van Nostrand Reinhold, New York
- Arauzo J., Radlein D., Piskorz J., Scott D.S., **1994**, “A new catalyst for the catalytic gasification of biomass”, *Energy & Fuels*, 8, 1192–1196.
- Arauzo J., Radlein D., Piskorz J., Scott D.S., **1997**, “Catalytic pyrogasification of biomass. Evaluation of modified nickel catalysts”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 67–75.
- Arenillas A., Rubiera F., Pis J.J., Cuesta M.J., Iglesias M.J., Jiménez A., Suárez-Ruiz I., **2003**, “Thermal behaviour during the pyrolysis of low rank perhydrous coals”, *J. Appl. Anal. Pyrolysis*, 68–69, 1, 371–385.
- Argent B.B., Thompson D., **2002**, “Thermodynamic equilibrium study of trace element mobilisation under air blown gasification conditions”, *Fuel*, 81, 1, 75–89.

- Armesto L., Bahillo A., Cabanillas A., Veijonen K., Otero J., Plumed A., Salvador L., **2003**, “Co-combustion of coal and olive oil industry residues in fluidised bed”, *Fuel* 82, 8, 993–1000.
- Arthur D. Little International, Inc., **1985**, “Resíduos florestais para produção de energia em Portugal”, Ed. Tecninvest, SARL.
- Arvelakis S., Gehrmann H., Beckmann M., Koukios E.G., **2003**, “Agglomeration problems during fluidized bed gasification of olive-oil residue: evaluation of fractionation and leaching as pre-treatments”, *Fuel*, 82, 10, 1261–1270.
- Arvelakis S., Gehrmann H., Beckmann M., Koukios E.G., **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, 3, 331–338.
- Asadullah M., Fujimoto K., Tomishige K., **2001**, “Catalytic performance of rhodium/ cerium dioxide in the gasification of cellulose to synthesis gas at low temperature” *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40(25), 5894–5900.
- Asadullah M., Ito Shin-ichi, Kunimori K., Yamada M., Tomishige K., **2002**, “Biomass Gasification to Hydrogen and Syngas at Low Temperature: Novel Catalytic System Using Fluidized-Bed Reactor” *Journal of Catalysis* 208, 255–259.
- Asadullah M., Miyazawa T., Ito S.-i., Kunimori K., Tomishige K., **2003a**, “Catalyst Performance of Rh/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> in the Pyrogasification of Biomass”, *Energy & Fuels*, 17, 4, 842–849.
- Asadullah M., Miyazawa T., Ito S.-i., Kunimori K., Yamada M., Tomishige K., **2003b**, “Catalyst development for the gasification of biomass in the dual-bed gasifier”, *Applied Catalysis A: General*, 255, 169–180.
- Asadullah M., Miyazawa T., Ito S.-i., Kunimori K., Yamada M., Tomishige K., **2004a**, “Gasification of different biomasses in a dual-bed gasifier system combined with novel catalysts with high energy efficiency”, *Applied Catalysis A: General*, 267, 95–102.
- Asadullah M., Miyazawa T., Ito S.-i., Kunimori K., Koyama S., Tomishige K., **2004b**, “A comparison of Rh/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts with steam reforming catalysts, dolomite and inert materials as bed materials in low throughput fluidized bed gasification systems”, *Biomass and Bioenergy*, 26, 269–279.
- Ashizawa M., Hara S., Kidoguchi K., Inumaru J., **2005**, “Gasification characteristics of extra-heavy oil in a research-scale gasifier”, *Energy*, 30, 11–12, 2194–2205.
- Ashman P.J., Mullinger P.J., **2005**, “Research issues in combustion and gasification of lignite”, *Fuel*, 84, 10, 1195–1205.
- Atutxa A., Aguado R., Gayubo A.G., Olazar M., Bilbao J., **2005**, “Kinetic Description of the Catalytic Pyrolysis of Biomass in a Conical Spouted Bed Reactor”, *Energy & Fuels*, 19, 3, 765–774.
- Aznar M.P., Corella J., Gil J., Martin J. A., Caballero M. A., Olivares A., Pérez P., Francés E., **1997**, “Biomass gasification with steam and oxygen mixtures at a pilot scale and with catalytic gas upgrading. Part I. Performance of the gasifier. “Developments in Thermochemical Biomass Conversion”, A. V. Bridgwater, D. G. B. Boocok (eds.), Blackie Academic & Professional, Vol. 2, 1194–1208.
- Aznar M.P., Corella J., Delgado J., Lahoz J., **1993**, “Improved steam gasification of lignocellulosic residues in a fluidized bed with commercial steam reforming catalysts”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 1–10.
- Baker E.G., Mudge L.K., Brown M.D., **1987**, “Steam gasification of biomass with nickel secondary catalysts”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 1335–1339.
- Ballice L., Reimert R., **2002**, “Temperature-programmed co-pyrolysis of Turkish lignite with polypropylene”, *J. Appl. Anal. Pyrolysis*, 65, 2, 207–219.
- Bangala D.N., Abatzoglou N., Martin J.-P., Chornet, E., **1997**, “Catalytic Gas Conditioning: Application to Biomass and Waste Gasification”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36, 10, 4184–4192.

- Bangala D.N., Abatzoglou N. and Chornet E., **1998**, “Steam Reforming of Naphthalene on Ni-Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Doped with MgO, TiO<sub>2</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, *AIChE Journal*, 44, 927–936.
- Baulch D.L., Cobos C.J., Cox R.A., Frank P., Hayman G., Just T.H., Kerr J.A., Murrels T., Pilling M.J., Troe J., Walker R.W., Warnatz J., **1994**, *Combustion and Flame*, 98, 59–79
- Bayarsaikhan B., Hayashi J., Shimada T., Sathe C., Li C., Tsutsumi A., Chiba T., **2005**, “Kinetics of steam gasification of nascent char from rapid pyrolysis of a Victorian brown coal”, *Fuel*, 84, 12–13, 1612–1621.
- Bayarsaikhan B., Sonoyama N., Hosokai S., Shimada T., Hayashi J., Li C., Chiba T., **2006**, “Inhibition of steam gasification of char by volatiles in a fluidized bed under continuous feeding of a brown coal”, *Fuel*, 85, 3, 340–349.
- Beenackers A.A.C.M and Van Swaay W. (ed.), **1986**, “Advanced Gasification”–“Solar Energy R&D in the European Community”, Series E (Energy From Biomass) Vol. 8, D. Reidel Publishing Company, The Netherlands
- Beenackers A.A.C.M, **1992**, “Biomass Gasification: Implementation and Research in Europe” proceedings of 7th E.C. Conference on Biomass for Energy and Industry, Florence, Italy, eds. Hall D.O., Grassi G. & Scheer H., pp 186–198
- Beenackers A.A.C.M., Maniatis K. **1997**, “Biomass gasification & pyrolysis–state of the art and future prospects”, Ed. M. Kaltschmitt and A V Bridgewater–CPL Scientific Limited, pp.24–56.
- Beér J.M., **2000**, “Combustion technology developments in power generation in response to environmental challenges”, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 26, 301–327.
- Bej Shyamal K., **2002**, “Performance Evaluation of Hydroprocessing Catalysts-A Review of Experimental Techniques”, *Energy & Fuels*, 16, 3, 774–784.
- Belgiorio V., Feo G. de, Rocca C. della, Napoli R.M.A., **2003**, “Energy from gasification of solid wastes”, *Waste Management*, 23, 1, 1–15.
- Biagini E., Lippi F., Petarca L., Tognotti L., **2002**, “Devolatilization rate of biomasses and coal–biomass blends: an experimental investigation”, *Fuel*, 81, 8, 1041–1050.
- Bingyan X., Chuangzhi W., Zhengfen L., Xiguang Z. 1992, *Solar Energy*, 49, 3, 199–204.
- Binita B., Douglas A.S., Paul I.B., William H.G.Jr., **2003**, “Optimally-reduced kinetic models: reaction elimination in large-scale kinetic mechanisms”, *Combustion and Flame*, 135, 191–208.
- Biollaz S., Sturzenegger M., Stucki S., **2001**, “Redox process of clean hydrogen from biomass”, *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*, Ed. A. V. Bridgewater, Vol. 1, Blackwell Science, Oxford, 388–403.
- Biomass Conversion Technologies, Science Research Development, European commission, EUR 18029 EN, **1999**.
- Blesa M.J., Miranda J.L., Moliner R., Izquierdo M.T., Palacios J.M., **2004**, “Low-temperature co-pyrolysis of a low-rank coal and biomass to prepare smokeless fuel briquettes”, *J. Appl. Anal. Pyrolysis*, 70, 2, 665–677.
- Bodman S.D., McWhinnie W.R., Begon V., Suelves I., Lazaro M.-J., Morgan T.J., Herod A.A., Kandiyoti R., **2002**, “Metal-ion pillared clays as hydrocracking catalysts (I): Catalyst preparation and assessment of performance at short contact times”, *Fuel*, 81, 4, 449–459.
- Borgianni C., Filippis P. de, Pochetti F., Paolucci M., **2002**, “Gasification process of wastes containing PVC”, *Fuel*, 81, 14, 1827–1833.
- Borrelli S., Giordano M., Salatino P., **1996**, “Modelling diffusion-limited gasification of carbons by branching pore models”, *Chem. Eng. J.*, 64, 77–84.
- Bounaceur R., Warth V., Marquaire P.-M., Scacchi G., Dominé F., Dessort D., Pradier B., Brevart O., **2002**, “Modeling of hydrocarbons pyrolysis at low temperature. Automatic generation of free radicals mechanisms”, *J. Appl. Anal. Pyrolysis*, 64, 1, 103–122.
- Braekman-Danheux C., D’haeyere A., Fontana A., Laurent P., **1978**, “Upgrading of waste derived solid fuel by steam gasification”, *Fuel*, 77, 1–2, 55–59.

- Brage C., Yu Q. Z., Sjöström K., **1995**, “Characterization of tars from coal-biomass gasification”, Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Symposium on Coal Combustion: Science and Technology, Beijing, China, Sept. 1995. X. Xu, L. Zhou (eds.) Beijing, China, Science Press, 45–52.
- Brage C., Yu Q., Sjöström K., **1996**, “Characteristics of evolution of tar from wood pyrolysis in a fixed-bed reactor”, *Fuel*, 75, 2, 213–219.
- Brage C., Yu Q., Sjöström K., **1997**, “Use of amino phase adsorbent for biomass tar sampling and separation”, *Fuel*, 76, 2, 137–142.
- Branca C., Blasi C. di, Russo C., **2005**, “Devolatilization in the temperature range 300–600 K of liquids derived from wood pyrolysis and gasification”, *Fuel*, 84, 1, 37–45.
- Bridgwater A.V., **1994**, “Catalysis in thermal biomass conversion”, *Applied Catalysis A: General*, 116, 5–47.
- Bridgwater A.V., **2003**, “Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass”, *Chemical Engineering Journal*, 91, 2–3, 87–102.
- Brink D.L., Massoudi M.S., **1978**, *Journal of Fire & Flammability*, 9 April, pp.176.
- Bruch C., Peters B., Nussbaumer T., **2003**, “Modelling wood combustion under fixed bed conditions”, *Fuel*, 82, 6, 729–738.
- BTG, 2006, Informações do “Biomass technology group bv”, University of Twente, Holanda, (disponível nos endereços <http://www.btgworld.com> e [www.gasifiers.org](http://www.gasifiers.org) )
- Burcat A., McBride B., **1997**, “Ideal Gas Thermodynamic Data for Combustion and Air-Pollution Use”, Technion Aerospace Engineering (TAE) Report # 804 June 1997, Israel.
- Caballero M.-A., Aznar M.-P., Gil J., Martín J.A., Francés Eva, Corella J., **1997**, “Comercial steam reforming catalysts to improve biomass gasification with steam-oxygen mixtures 1. Hot gas upgrading by the catalytic reactor”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 5227–5239.
- Caballero M.-A., Corella J., Aznar M.-P., Gil J., **2000**, “Biomass Gasification with Air in Fluidized Bed. Hot Gas Cleanup with Selected Commercial and Full-Size Nickel-Based Catalysts”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 1143–1154.
- Cabrita I., Pinto F., André R., Gulyurtlu I., **2000**, “Aproveitamento Energético de Resíduos–Opções Tecnológicas”, *Forum Ambiente Eco-21*, Guimarães, Novembro.
- Cao Yan, Wang Y., Riley J.T., Pan W.-P., **2006**, “A novel biomass air gasification process for producing tar-free higher heating value fuel gas”, *Fuel Processing Technology*, 87, 4, 343–353.
- Caputo A.C., Palumbo M., Pelagagge P.M., Scacchia F., **2005**, “Economics of biomass energy utilization in combustion and gasification plants: effects of logistic variables”, *Biomass and Bioenergy*, 28, 1, 35–51.
- CBE **1993**, “Estimativa de disponibilidades de biomassa florestal residual no país”, Ed. Centro da Biomassa para a Energia, Miranda do Corvo.
- Cetin E., Moghtaderi B., Gupta R., Wall T. F., **2004**, “Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars”, *Fuel*, 83, 16, 2139–2150.
- Cetin E., Gupta R., Moghtaderi B., **2005**, “Effect of pyrolysis pressure and heating rate on radiata pine char structure and apparent gasification reactivity”, *Fuel*, 84, 10, 1328–1334.
- Chaudhari S.T., Bej S.K., Bakhshi N.N., Dalai A.K., **2001**, “Steam Gasification of Biomass-Derived Char for the Production of Carbon Monoxide-Rich Synthesis Gas”, *Energy & Fuels*, 15, 3, 736–742.
- Chase M.W., **1998**, NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th edition, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Monograph 9, American Chemical Society
- Chejne F., Hernandez J.P., **2002**, “Modelling and simulation of coal gasification process in fluidised bed”, *Fuel*, 81, 13, 1687–1702.
- Chen C., Horio M., Kojima T., **2001**, “Use of numerical modeling in the design and scale-up of entrained flow coal gasifiers”, *Fuel*, 80, 10, 1513–1523.

- Chen G.X., Sjostrom K., Bjornborn E., Brage C., Rosén C., Yu Q. Z., **1995**, “Coal-wood co-gasification in a pressurized fluidized bed”, Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Symposium on Coal Combustion: Science and Technology, Beijing, China, Sept. 1995. X. Xu, L. Zhou (eds.) Beijing, China, Science Press, 383–390.
- Chen X.D., **1997**, “Oxidation rates of coals as measured from one-dimensional spontaneous heating”, Combustion and Flame, 109, 578–586.
- Chiesa P., Consonni S., Kreutz T., Williams R., **2005**, “Co-production of hydrogen, electricity and CO<sub>2</sub> from coal with commercially ready technology. Part A: Performance and emissions”, International Journal of Hydrogen Energy, 30, 7, 747–767.
- Chirag S., Jun-ichiro H., Chun-Zhu Li, Tadatashi C., **2003**, “Release of alkali and alkaline earth metallic species during rapid pyrolysis of a Victorian brown coal at elevated pressures”, Fuel, 82, 12, 1491–1497.
- Choi Y. C., Li X. Y., Park T. J., Kim J. H., Lee J. G., **2001**, “Numerical study on the coal gasification characteristics in an entrained flow coal gasifier”, Fuel, 80, 15, 2193–2201.
- Coda Zabetta E.G., Kilpinen P.T., **2001a**, “Improved NO<sub>x</sub> submodel for in-cylinder CFD simulation of low- and medium-speed compression ignition engines”, Energy & Fuels, 15, 1425–1433
- Coda Zabetta E.G., Kilpinen P.T., **2001b**, “Gas-phase conversion of NH<sub>3</sub> to N<sub>2</sub> in gasification – Part II: testing the kinetic model”, IFRF Combustion Journal ([www.journal.ifrf.net/articles.html](http://www.journal.ifrf.net/articles.html)), 200104
- Coll R., Salvadó J., Farriol X., Montané D., **2001**, “Steam reforming model compounds of biomass gasification tars: conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation”, Fuel Processing Technology, 74, 1, 19–31.
- Connaire M.O., Curran H.J., Simmie J.M., Pitz W.J. and Westbrook C.K., **2004**, “A Comprehensive Modeling Study of Hydrogen Oxidation”, Int. J. Chem. Kinet., 36, 603–622.
- Cooper B.R., Ellingson W.A., **1984**, “The Science and Technology of Coal and Coal Utilization”, Plenum Press, New York.
- Corella J., Adanez J., González-Saíz J., Herguido J., **1987**, “Biomass for Energy and Industry”, 4th E.C. Conference., Elsevier Applied Science, 1107.
- Corella J., Herguido J., González-Saiz J., Alday, F.J., Rodríguez-Trujillo, J.L., **1988**. “Fluidized bed steam gasification of biomass with dolomite and with a commercial FCC catalyst”, Research in Thermochemical Biomass Conversion, Ed. A.V. Bridgwater, Kuester, J.L., Elsevier, London, UK, 754–765.
- Corella J., Aznar M.P., Delgado J., Aldea E., **1991**, “Steam gasification of cellulosic wastes in a fluidised bed with downstream vessels”, Ind. Eng. Chem. Res., 30, 2252–2262.
- Corella J., Orío A., Aznar P., **1998**, “Biomass Gasification with Air in Fluidized Bed: Reforming of the Gas Composition with Commercial Steam Reforming Catalysts”, Ind. Eng. Chem. Res., 37, 12, 4617–4624.
- Corella J., Aznar M.P., Gil J., Caballero M.A., **1999a**, “Biomass Gasification In Fluidised Bed: Where To Locate The Dolomite To Improve Gasification?”, Energy & Fuels, 13, 6, 1122–1127.
- Corella J., Orío A., Toledo José-Manuel, **1999b**, “Biomass Gasification With Air In Fluidised Bed: Exhaustive Tar Elimination With Commercial Steam Reforming Catalysts”, Energy & Fuels, 13, 3, 702–709.
- Corella J., Toledo, J.M., Aznar, M.-P. **2002**, “Improving the Modeling of the Kinetics of the Catalytic Tar Elimination in Biomass Gasification”, Ind. Eng. Chem. Res., 41, 14, 3351–3356.
- Corella, J., Caballero, M. A., Aznar, M.-P., Brage, C. **2003**, “Two Advanced Models for the Kinetics of the Variation of the Tar Composition in Its Catalytic Elimination in Biomass Gasification”, Ind. Eng. Chem. Res., 42, 13, 3001–3011.
- Corella J., Toledo J. M., Padilla R., **2004**, “Olivine or Dolomite as In-Bed Additive in Biomass Gasification with Air in a Fluidized Bed: Which Is Better?”, Energy & Fuels, 18, 3, 713–720.

- Corella J., Toledo J. M., Padilla R., **2005**, “Catalytic Hot Gas Cleaning with Monoliths in Biomass Gasification in Fluidized Beds. 3. Their Effectiveness for Ammonia Elimination”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 7, 2036–2045.
- Cordero T., Rodríguez-Mirasol J., Pastrana J., Rodríguez J. J., **2004**, “Improved solid fuels from co-pyrolysis of a high-sulphur content coal and different lignocellulosic wastes”, *Fuel*, 83, 11–12, 1585–1590.
- Corti Andrea, Lombardi Lidia, **2004**, “Biomass integrated gasification combined cycle with reduced CO<sub>2</sub> emissions: Performance analysis and life cycle assessment (LCA)”, *Energy*, 29, 12–15, 2109–2124.
- Council Decision 2003/33/EC of 19 December **2002**. Official Journal of European Communities, n° L 011, 16 January (2003).
- Coulson J.M., Richardson, J.F., **1982**, “Tecnologia Química – Volume I – Fluxo de fluidos, transferência de calor e transferência de massa”, Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa
- Coulson J.M., Richardson, J.F., **1982**, “Tecnologia Química – Volume II – Operações Unitárias”, Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa
- Coulson J.M., Richardson, J.F., **1985**, “Tecnologia Química – Volume III – Reactores”, Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa
- Courson C., Makaga E., Petit C., Kiennemann A., **2000 a**, “Development of Ni catalysts for gas production from biomass gasification. Reactivity in steam- and dry-reforming”, *Catalysis Today* 63, 427–437.
- Courson C., Makaga E., Petit C., Kiennemann A., **2000 b**, “Development of Ni catalysts for gas production from biomass gasification. Reactivity in steam- and dry-reforming”, *Catalysis Today*, 63, 2–4, 427–437.
- Cox Andrew, **2003**, “Waste and coal gasification—a better solution? ”, *Energy World*, 306, 12.
- Curran, H. J., Fischer, S. L., and Dryer, F. L., **2000**, “The Reaction Kinetics of Dimethyl Ether. II: Low-Temperature Pyrolysis and Oxidation in Flow Reactors”, *Int. J. Chem. Kinet*: 32: 741–759
- Curran H.J., Gaffuri P., Pitz W.J., Westbrook C.K., **1998**, “A Comprehensive Modeling Study of n-Heptane Oxidation”, *Combustion and Flame*, 114, 149-177
- Curran H.J., Gaffuri P., Pitz W. J., Westbrook C.K., **2002**, “A Comprehensive Modeling Study of iso-Octane Oxidation”, *Combustion and Flame*, 129, 253-280
- Czernik S., French R.J., **2006**, “Production of Hydrogen from Plastics by Pyrolysis and Catalytic Steam Reform”, *Energy & Fuels*, 20, 2, 754–758.
- Dalai A.K., Sasaoka E., Hikita H., Ferdous D., **2003**, “Catalytic Gasification of Sawdust Derived from Various Biomass”, *Energy & Fuels*, 17, 6, 1456–1463.
- Daugaard D.E., Brown R.C., **2003**, “Enthalpy for Pyrolysis for Several Types of Biomass”, *Energy & Fuels*, 17, 4, 934–939.
- Davis S.G., Joshi A.V., Wang H., Egolfopoulos F., **2005**, “An optimized kinetic model of H<sub>2</sub>/CO combustion”, *Proceedings of the Combustion Institute*, 30, 1283-1292.
- Davis S.G., Law C. K., Wang H., **1999a**, “Propene pyrolysis and oxidation kinetics in flow reactor and in laminar premixed flames”, *Combustion and Flame*, 119, 375-399.
- Davis S.G., Law C.K., Wang H., **1999b**, “An experimental and kinetic modeling study of propyne oxidation”, *27<sup>th</sup> Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, pp. 305-312
- Davis S.G., Law C.K., Wang H., **1999c**, “Propyne pyrolysis in a flow reactor: An experimental, RRKM, and detailed kinetic modeling study”, *Journal of Physical Chemistry A*, 103, 5889-5899.
- Davison R., **1997**, *Coprocessing waste with coal*, IEA Coal Research, London.
- Davidsson K.O., Stojkova B.J., Pettersson J.B.C., **2002**, “Alkali Emission from Birchwood Particles during Rapid Pyrolysis”, *Energy & Fuels*, 16, 5, 1033–1039.

- Delgado J., Aznar M.-P., Corella J., **1996**, “Calcined dolomite, magnesite and cacite for cleaning hot gas from a fluidised bed biomass gasifier with steam: life and usefulness”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 10, 3637–3643.
- Delgado J., Aznar M.-P., Corella J., **1997**, “Biomass gasification with steam in fluidised bed: effectiveness of CaO, MgO, Cao-MgO for hot gas cleaning”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 5, 1535–1543.
- Demirbas A., **2005**, “Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 72, 2, 243–248.
- Depner H., Jess A., **1999**, “Kinetics of nickel catalysed purification of tarry fuel gases from gasification and pyrolysis of solid fuels”, *Fuel*, 78, 12, 1369–1377.
- Devi L., Ptasiński K.J., Janssen Frans J.J.G., **2003**, “A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes”, *Biomass and Bioenergy*, 24, 125–140.
- Devi L., Craje M., Thüne P., Ptasiński K.J., Janssen Frans J.J.G., **2005**, “Olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers: Catalyst characterization”, *Appl. Catalysis A*, 294, 1, 68–79.
- Devi L., Ptasiński K.J., Janssen Frans J.J.G., **2005**, “Pretreated olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers: investigation using naphthalene as model biomass tar”, *Fuel Processing Technology* 86,707–730.
- Devi T.G., Kannan M.P., **2001**, “Nickel catalysed air gasification of cellulosic chars-jump in reactivity”, *Energy & Fuels*, 15, 3, 583–590.
- Dias João, **2002**, “Utilização da biomassa: avaliação dos resíduos e utilização de pellets em caldeiras domésticas”, *Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, IST*.
- Díaz-Somoano M., Martínez-Tarazona M.R., **2003**, “Trace element evaporation during coal gasification based on a thermodynamic equilibrium calculation approach”, *Fuel*, 82, 2, 137–145.
- Díaz-Somoano Mercedes, Martínez-Tarazona M. R., **2005**, “High-temperature removal of cadmium from a gasification flue gas using solid sorbents”, *Fuel*, 84, 6, 717–721.
- DGGE, **2003**, *Informação Energia*, N° 28, Direcção Geral de Geologia e Energia.
- Dogru M., Howarth C.R., Akay G., Keskinler B., Malik A. A., **2002**, “Gasification of hazelnut shells in a downdraft gasifier”, *Energy*, 27, 5, 415–427.
- Domazetis G., Liesegang J., James B.D., **2005**, “Studies of inorganics added to low-rank coals for catalytic gasification”, *Fuel Processing Technology*, 86, 5, 463–486.
- Dorado M.P., Ballesteros E., Arnal J.M., Gómez J., López F.J., **2003**, “Exhaust emissions from a Diesel engine fueled with transesterified waste olive oil”, *Fuel*, 82, 11, 1311–1315.
- Draelants D.J., Zhao H., Baron G.V., **2001**, “Preparation of catalytic filters by the urea method and its application for benzene cracking in H<sub>2</sub>S-containing biomass gasification gas”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40, 15, 3309–3316.
- DTI, **1998**, “Gasification of solid and liquid fuels for power generation”, *Technology Status Report*, Department of Trade & Industry Website, UK (disponível no endereço <http://www.dti.gov.uk/files/file20897.pdf>)
- Dyk J.C. van, **2001**, “Development of an alternative laboratory method to determine thermal fragmentation of coal sources during pyrolysis in the gasification process”, *Fuel*, 80, 2, 245–249.
- Eaton A.M., Smoot L.D., Hill S.C., Eatough C.N., **1999**, “Components, formulations, solutions, evaluation, and application of comprehensive combustion models”, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 25, 387–436.
- Effendi A., Hellgardt K., Zhang Z.-G., Yoshida T., **2005**, “Optimising H<sub>2</sub> production from model biogas via combined steam reforming and CO shift reactions”, *Fuel*, 84, 7–8, 869–874.
- Elnashaie S.S.E.H., Prasad P., Chen Z., **2005**, “Static bifurcation characteristics of an autothermal circulating fluidized bed hydrogen generator for fuel cells”, *Industrial and Engineering Chemical Research*, 44, 14, 4871–4883.
- Encinar J.M., Beltran F.J., Ramiro A., González J.F., **1998**, “Pyrolysisrgasification of agricultural residues by carbon dioxide in the presence of different additives: influence of variables”, *Fuel Process. Techn.*, 55, 3, 219–233.

- Encinar J.M., González J.F., Rodríguez J.J., Ramiro M.J., **2001**, “Catalysed and uncatalysed steam gasification of eucalyptus char: influence of variables and kinetic study”, *Fuel*, 80, 14, 2025–2036.
- Encinar J. M., González J. F., González J., **2002**, “Steam gasification of *Cynara cardunculus* L.: influence of variables”, *Fuel Processing Technology*, 75, 1, 27–43.
- EN 12457-2:1999, “Characterization of waste leaching—compliance test for leaching of granular waste materials and sludges-part 2: one stage batch test at a liquid to solid ratio of 10 l/kg with particle size below 4 mm”, Brussels, 19pp.
- Erlich Cb, Björnbohm E., Bolado D., Giner M., Fransson T.H., **2006**, “Pyrolysis and gasification of pellets from sugar cane bagasse and wood”, *Fuel*, 85, 10–11, 1535–1540.
- Eurostat, **2005**, “Waste generated and treated in Europe, 1995–2003”, Office for Official Publications of the European Commission.
- Evans R.J., Milne T.A, **1987a**, “Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. 1 Fundamentals”, *Energy & Fuels*, 1, 2, 123–137.
- Evans R.J., Milne T.A, **1987b**, “Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. 2. Applications”, *Energy & Fuels*, 1, 4, 311–319.
- Everson R.C., Neomagus Hein W.J.P., Kasaini H., Njapha D., **2006**, “Reaction kinetics of pulverized coal-chars derived from inertinite-rich coal discards: Gasification with carbon dioxide and steam”, *Fuel*, 85, 7–8, 1076–1082.
- Fang M., Ma J., Lau Ngai T., Wang Lei, Qian S., To King L., **2002**, “Application of coal gasification technology as a flue gas pre-conditioning step for the catalytic reduction of acid gases”, *Chemical Engineering J.*, 87, 3, 395–402.
- Fang M., Yu C., Shi Z., Wang Q., Luo Z., Cen K., **2004**, “ Experimental research on solid circulation in a twin fluidized bed system”, *Chem. Eng. J.*, 94, 171–178.
- Fang Y., Huang J., Wang Y., Zhang B., **2001**, “Experiment and mathematical modeling of a bench-scale circulating fluidized bed gasifier”, *Fuel Processing Technology*, 69, 1, 29–44.
- Faravelli T., Pinciroli M., Pisano F., Bozzano G., Dente M., Ranzi E., **2001**, “Thermal degradation of polystyrene”, *J. Appl. Anal. Pyrolysis*, 60, 1, 103–121.
- Ferdous D., Dalai A. K., Bej S. K., Thring R. W., **2003**, “Pyrolysis of Lignins: Experimental and Kinetics Studies”, *Energy & Fuels*, 16, 6, 1405–1412.
- Feng Wei, Kooi H. J. van der, Arons J. de S., **2004**, “Phase equilibria for biomass conversion processes in subcritical and supercritical water”, *Chem. Eng. J.*, 98, 105–113.
- Figueiredo José L., Moulijn, Jacob A., **1986**, “Carbon and Coal Gasification”, NATO ASI Series, Martinus Nijhoff Publishers, The Netherlands
- Filippis P. de, Borgianni C., Paolucci M., Pochetti F., **2004**, “Prediction of syngas quality for two-stage gasification of selected waste feedstocks”, *Waste Management*, 24, 6, 633–639.
- Fischer S.L., Dryer F.L., Curran, H.J., **2000a**, “The reaction kinetics of dimethyl ether. I: High-temperature pyrolysis and oxidation in flow reactors”, *Int. J. Chem. Kinet*, 32, 713–740
- Fisher E.M., Pitz W.J. Curran H.J., Westbrook C.K., **2000b**, “Detailed Chemical Kinetic Mechanisms for Combustion of Oxygenated Fuels”, *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 28, 1579-1586
- Folgueras M.B., Díaz R.M., Xiberta J., **2004**, “Pyrolysis of blends of different types of sewage sludge with one bituminous coal”, *Energy*, 30, 7, 1079–1091.
- Frandsen F., Dam-Johansen K., Rasmussen P., **1994**, “Trace elements from combustion and gasification of coal—an equilibrium approach”, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 20, pp.115–138.
- Franco C., **2000**, “Gasificação de Biomassa com Vapor em Leito Fluidizado”, Dissertação para prestação de provas de acesso à categoria de investigador auxiliar, INETI, Lisboa.
- Franco C., Gulyurtlu I., Cabrita I., **1992**, *Erdol & Khole–Erdgas–Petrochemie/Hydrocarbon Technology*, 45, 158–160.
- Franco C., Pinto F., André R.N., Tavares C., Dias M., Gulyurtlu I., Cabrita I., **2001**, “Experience Using INETI Experimental Facilities in Co-Gasification of Coal and Wastes”,

- Workshop on Co-processing of different waste materials with coal for energy”, 43rd International Energy Agency–Fluidized Bed Conversion (IEA-FBC) Meeting, Novembro, Lisboa, Portugal.
- Franco C., André R.N., Pinto F., Tavares C., Dias M., Gulyurtlu I., Cabrita I., **2002**, “12th European Biomass Conference- Biomass for Energy Industry and Climate Protection”, Amsterdam, Holland, 2002. W. Palz, J. Spitzer, K. Maniatis, K. Kwant, P. Helm, A. Grassi (edit.) ETA, Vol. I, p. 560–563.
  - Franco C., André R., Pinto F., Tavares C., Dias M., Gulyurtlu I., Cabrita I., **2002**, “Biomass Energetic Valorisation Through Co-Gasification”, “12<sup>th</sup> European Biomass Conference- Biomass for Energy Industry and Climate Protection”, Amesterdão, Holanda, Junho, 2002. W. Palz, J. Spitzer, K. Maniatis, K. Kwant, P. Helm, A. Grassi (edit.) ETA, Vol. I, p. 560–563.
  - Franco C., Pinto F., Gulyurtlu I., Cabrita I., **2003**, “The Study of Reactions Influencing the Biomass Steam Gasification Process”, *Fuel*, 82, 7, 835–842.
  - Franco C., Pinto F., André R., Tavares C., Dias M., Gulyurtlu I., Cabrita I., **2003** “Fluidised-Bed Gasification for Thermal Improvement of Coal Mixed with Edible Oil Wastes”, “5th International Conference on Coal Science”, Queensland, Austrália, Novembro.
  - Franco C., Pinto F., André R., Tavares C., Dias M., Gulyurtlu I., Cabrita I., **2003**, “The Utilisation of Wastes to Produce Decentralised Energy Through Process Integration of Gasification of Wastes”, “First International Symposium on Process Intensification and Miniaturisation”, Newcastle, Grã-Bretanha, Agosto.
  - Franco C., Pinto Filomena, André R., Gulyurtlu I., Cabrita I., **2004**, “Thermal Improvement of Coal and Cooking Oil Wastes Mixtures in a Fluidised-Bed Gasifier”, “ASME Turbo Expo 2004–Land, Sea & Air”, Viena, Áustria, Junho, GT2004–54104.
  - Franco C., Pinto F., Lopes H., André R.N., Gulyurtlu I., Cabrita I., **2005**, “Energetic valorisation of sewage sludge through co-gasification”, “WasteEng 2005–1st International Conference on Engineering for Waste Treatment”, Albi, França, Maio.
  - Fu W. B., Zhang B. L., Zheng S. M., **1997**, “A relationship between the kinetic parameters of char combustion and the coal's properties”, *Combustion and Flame*, 109, 587–598.
  - Fushimi C., Araki K., Yamaguchi Y., Tsutsumi A., **2003**, “Effect of Heating Rate on Steam Gasification of Biomass. 1. Reactivity of Char”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 17, 3922–3928.
  - Fushimi C., Araki K., Yamaguchi Y., Tsutsumi A. **2003**, “Effect of Heating Rate on Steam Gasification of Biomass. 2. Thermogravimetric-Mass Spectrometric (TG-MS) Analysis of Gas Evolution”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 17, 3929–3936.
  - Fushimi C., Goto M., Tsutsumi A., Hayashi Jun-ichiro, Chiba T., **2004**, “Steam gasification characteristics of coal with rapid heating”, *J. Appl. Anal. Pyrolysis*, 70, 2, 185–197.
  - Galdámez J.R., García L., Bilbao R., **2005**, “Hydrogen Production by Steam Reforming of Bio-Oil Using Coprecipitated Ni-Al Catalysts. Acetic Acid as a Model Compound”, *Energy & Fuels*, 19, 3, 1133–1142.
  - Gale J.J., **1997**, A review of technology status for co-utilisation of coal and biomass/waste. Coal R119, Harwell, UK, Energy Technology Support Unit, p. 85.
  - García-García A., Gregório A., Franco C., Pinto F., Boavida D., Gulyurtlu I., **2003**, “Unconverted Chars Obtained During Biomass Gasification on a Pilot-scale Gasifier as a Source of Activated Carbon Production”, *Bioresource Technology*, 88, 1, 27–32.
  - Garcia L., Salvador M.L., Arauzo J., Bilbao R., **1998**, “Influence of calcinations and reduction conditions on the catalyst performance in the pyrolysis process of biomass”, *Energy & Fuels*, 12, 1, 139–143.
  - Garcia L., Salvador M.L., Arauzo J., Bilbao R., **1998**, “Influence of catalyst weight/biomass flow rate ratio on gas production in the catalytic pyrolysis of pine sawdust at low temperatures”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 3812–3819.
  - Garcia L., Savador M. L., Arauzo J., Bilbao R., **1999**, “Catalytic steam gasification of pine sawdust. Effect of catalyst weight/biomass flow rate and steam/biomass ratios on gas production and composition”, *Energy & Fuels*, 13, 4, 851–859.

- Garcia X.A., Alarcon N.A., Gordon A.L., **1999**, “Steam gasification of tars using a CaO catalyst”, *Fuel Processing Technology*, 58, 83–102.
- Garcia L., French R., Czernik S., Chornet E., **2000**, “Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: effects of catalyst composition”, *Applied Catalysis A: General*, 201, 225–239.
- Garcia L., Salvador M.L., Arauzo J., Bilbao R., **2001**, “CO<sub>2</sub> as a gasifying agent for gas production from pine sawdust at low temperatures using a Ni/Al coprecipitated catalyst”, *Fuel Processing Technology*, 69, 157–174.
- Garcia L., Salvador M. L., Arauzo J., Bilbao R., **2001**, “CO<sub>2</sub> gasification of pine sawdust. Effect of a coprecipitated Ni-Al catalyst”, “1st World Conference and Exhibition on Biomass for Energy and Industry”, Sevilha, Espanha, Junho de 2000. S. Kyritsis, A. A. C. M. Beenackers, P. Helm, A. Grassi, D. Chiaramonti, (edit.), James & James (Science Publishers) Ltd., Vol. II, p. 1677–1680, 2001.
- Garcia L., Salvador M. L., Arauzo J., Bilbao R., **2001**, “CO<sub>2</sub> as a gasifying agent for gas production from pine sawdust at low temperatures using a Ni/Al coprecipitated catalyst”, *Fuel Processing Technology*, 69, 2, 157–174.
- Garcia L., Salvador M. L., Arauzo J., Bilbao R., **2001**, “Influence of the reaction atmosphere on gas production and composition in the catalytic conversion of biomass”, “Progress in Thermochemical Biomass Conversion”, Ed. A. V. Bridgwater, Vol. 1, Blackwell Science, Oxford, 346–357.
- Garcia L., Benedicto A., Romeo E., Salvador M. L., Arauzo J., Bilbao R., **2002** “Hydrogen Production by Steam Gasification of Biomass Using Ni-Al Coprecipitated Catalysts Promoted with Magnesium”, *Energy & Fuels*, 16, 5, 1222–1230.
- García X.A., Alarcón N.A., Gordon A.L., **1999**, “Steam gasification of tars using a CaO catalyst”, *Fuel Processing Technology*, 58, 2–3, 83–102.
- Gavallas G.R, **1982**, “Coal Pyrolysis”, “Coal Science and Technology Vol. 4”, Elsevier, The Netherlands.
- Gea G., Sánchez J.L., Murillo M.B., Arauzo Jesús, **2005**, “Kinetics of CO<sub>2</sub> Gasification of Alkaline Black Liquor from Wheat Straw. 2. Evolution of CO<sub>2</sub> Reactivity with the Solid Conversion and Influence of Temperature on the Gasification Rate”, *Industrial and Engineering Chemical Research*, 44, No. 17, 6583–6590.
- Gebhard S.C., Wang D., Overend R.P., Paisley M.A., **1994**, “Catalytic conditioning of synthesis gas produced by biomass gasification”, *Biomass and Bioenergy*, 7, 1–6, 307–313.
- Geldart D., **1986**. “Gas Fluidization Technology” Chapter 2–Single Particles, Fixed and Quiescent Beds. John Wiley & Sons Ltd, New York.
- Ghosh S., De S., **2005**, “Energy analysis of a cogeneration plant using coal gasification and solid oxide fuel cell”, *Energy*, 31, 2–3, 345–363.
- Gil J., Aznar M.P., Caballero M.A., Francés Eva, Corella J., **1997**, “Biomass Gasification in Fluidised Bed at Pilot Scale with Steam-Oxygen Mixtures. Product Distribution for Very Different Operating Conditions”, *Energy & Fuels*, 11, 6, 1109–1118.
- Gil Javier, Martin Juan A., Aznar M-Pilar, Caballero M.-G., Corella J., **1999 a**, “Biomass Gasification with air in fluidised bed: effect of the in bed use of dolomite under different operation conditions”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 11, 4226–4235.
- Gil J, Corella J, Aznar MP, Caballero MA. **1999 b**, “Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: effect of the type of gasifying agent on the product distribution”, *Biomass and Bioenergy*, 17, 389–403.
- Glaude, P. A., Pitz, W. J. and Thomson, M. J., **2004**, “Chemical Kinetic Modeling of Dimethyl Carbonate in an Opposed-Flow Diffusion Flame,” *Proceedings of the Combustion Institute*, Volume 30, pp. 1095-1102

- Gokarn A. N., Pradhan S. D., Pathak G., Kulkarni S. S., **2000**, “Vanadium-catalysed gasification of carbon and its application in the carbothermic reduction of barite”, *Fuel*, 79, 7, 821–827.
- Goldstein I. S., *Organic Chemicals from Biomass*, CRC Press, Inc., **1981**
- Gómez-Barea A., Arjona R., Ollero P., **2005a**, “Pilot-Plant Gasification of Olive Stone: a Technical Assessment”, *Energy & Fuels*, 19, 2, 598–605.
- Gómez-Barea A., Ollero P., Arjon R., **2005b**, “Reaction-diffusion model of TGA gasification experiments for estimating diffusional effects”, *Fuel*, 84, 12–13, 1695–1704.
- González J.F., Gañán J., Ramiro A., González-García C.M., Encinar J.M., Sabio E., Román, S. **2006**, “Almond residues gasification plant for generation of electric power. Preliminary study”, *Fuel Processing Technology*, 87, 2, 149–155.
- Gorbaty M.L., **1994**, “Prominent Frontiers of Coal Science: Past, Present and Future”, *Fuel*, 73, 11, 1819.
- Grzyb B., Machnikowski J., Weber J. V., Koch A., Heintz O., **2003**, “Mechanism of co-pyrolysis of coal-tar pitch with polyacrylonitrile”, *J. Appl. Anal. Pyrolysis*, 67, 1, 77–93.
- Grzyb B., Machnikowski J., Weber J. V., **2004**, “Mechanism of co-pyrolysis of coal-tar pitch with polyvinylpyridine”, *J. Appl. Anal. Pyrolysis*, 72, 1, 121–130.
- Gryglewicz G., Rutkowski P., Yperman J., **2004**, “Characterization of Sulfur Functionalities of Supercritical Extracts from Coals of Different Rank, Using Reductive Pyrolysis”, *Energy & Fuels*, 18, 5, 1595–1602.
- Guan R., Li Wen, Li B., **2003**, “Effects of Ca-based additives on desulfurization during coal pyrolysis”, *Fuel*, 82, 15–17, 1961–1966.
- Gulyurtlu I., Franco C., Frade E., Cabrita I. **1996**, *Proceedings of 9th European Bioenergy Conference*, Elsevier Applied Science, vol. II, p.1324.
- Gulyurtlu I., Franco C., Pinto Filomena, André R., Dias M., Tavares C., Cabrita I., **2002**, “The Study of the Gasification of Municipal Wastes in a Fluidised Bed Reactor”, “Pyrolysis and Gasification of Biomass and Wastes”, Estrasburgo, Setembro de 2002. A. V. Bridgwater (edit.), Blackie Academic & Professional.
- Gulyurtlu, I., Franco Carlos, Pinto Filomena, André Rui, Cabrita I., **2004**, *Proceedings of 2nd World Conf. and Techn. Exhib. on Biom. for Energ., Ind. and Climate Change*, Rome, Italy, May, 2004. W. P. M. van Swaij, T. Fjallstrom, P. Helm, A. Grassi (edit.) ETA, Vol. I, p. 1000–1003.
- Gulyurtlu I., Franco Carlos, Pinto Filomena, André Rui, Cabrita I., **2004**, “Processing of Edible Oil Wastes for Upgrade by Gasification Technology”, “2<sup>nd</sup> World Conf. and Techn. Exhib. on Biom. for Energ., Ind. and Climate Change”, Roma, Itália, Maio, **2004**. W. P. M. van Swaij, T. Fjallstrom, P. Helm, A. Grassi (edit.) ETA, Vol. I, p. 1000–1003.
- Guo Ruixia, Yang Jianli, Liu Dongyan, Liu Zhenyu, **2004**, “The fate of As, Pb, Cd, Cr and Mn in a coal during pyrolysis”, *J. Appl. Anal. Pyrolysis*, 70, 2, 555–562.
- Gürtüz Güniz A., Üçtepe Ünalp, Durusoy Tülay, **2004**, “Mathematical modeling of thermal decomposition of coal”, *J. Appl. Anal. Pyrolysis*, 71, 2, 537–551.
- Gutierrez L.A., Watkinson A.P., **1982**, “Fluidized-bed gasification of some western Canadian coals”, *Fuel*, 61, 2, 133–138.
- Haenel M.W., **1992**, “Recent Progress in Coal Structure Research”, *Fuel*, 71, 1211.
- Halmann M., Frei A., Steinfeld A., **2002**, “Thermo-neutral production of metals and hydrogen or methanol by the combined reduction of the oxides of zinc or iron with partial oxidation of hydrocarbons”, *Energy*, 27, 12, 1069–1084.
- Hanaoka T., Yoshida T., Fujimoto S., Kamei K., Harada M., Suzuki Y., Hatano H., Yokoyama S., Minowa T., **2005**, “Hydrogen production from woody biomass by steam gasification using a CO<sub>2</sub> sorbent”, *Biomass and Bioenergy*, 28, 1, 63–68.
- Hanaoka T., Inoue S., Uno S., Ogi T., Minowa T., **2005**, “Effect of woody biomass components on air-steam gasification”, *Biomass and Bioenergy*, 28, 1, 69–76.

- Hanson S., Patrick J. W., Walker A., **2002**, “The effect of coal particle size on pyrolysis and steam gasification”, *Fuel*, 81, 5, 531–537.
- Hansson K.-M., Samuelsson J., Tullin C., Åmand L.-E., **2004**, “Formation of HNCO, HCN, and NH<sub>3</sub> from the pyrolysis of bark and nitrogen-containing model compounds”, *Combustion and Flame*, 137, 3, 265–277.
- Harris D.J., Roberts D.G., Henderson D.G., **2006**, “Gasification behaviour of Australian coals at high temperature and pressure”, *Fuel*, 85, 2, 134–142.
- Hasler P., Nussbaumer T., **1999**, “Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification”, *Biomass and Bioenergy*, 16, 385–395.
- Hata T., Bronsveld P.M., Vystavel T., Kooi B.J., Hosson J., Kakitani T., Otono A., Imamura Y., **2003**, “Electron microscopic study on pyrolysis of CCA (chromium, copper and arsenic oxide)-treated wood”, *J. Appl. Anal. Pyrolysis*, 68–69, 1, 635–643.
- Hauserman W.B., **1994**, “High-yield hydrogen production by catalytic gasification of coal or biomass”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 19, 5, 413–419.
- Hayashi J.-I., Iwatsuki M., Morishita K., Tsutsumi A., Li Chun-Zhu, Chiba T., **2002**, “Roles of inherent metallic species in secondary reactions of tar and char during rapid pyrolysis of brown coals in a drop-tube reactor”, *Fuel*, 81, 15, 1977–1987.
- Haynes B.S., **2001**, “A Turnover Model for Carbon Reactivity I. Development”, *Combustion and Flame*, 126, 1-2, 1421–1432.
- Helble J.J., Mojtahedi W., Lyranem J., Jokiem J., Kauppinen E., **1996**, “Trace Element Partitioning During Coal Gasification”, *Fuel*, 75, 8, 931–939.
- Hepola J., Simell P., **1997a**, “Sulfur poisoning of nickel-based hot gas cleaning catalysts in synthetic gasification gas. I. Effect of different process parameters”, *Applied Catalysis, B: Environmental*, 14, 3–4, 287–303.
- Hepola J., Simell P., **1997b**, “Sulfur poisoning of nickel-based hot gas cleaning catalysts in synthetic gasification gas. II. Chemisorption of hydrogen sulfide”, *Applied Catalysis, B: Environmental*, 14, 3–4, 305–321.
- Herguido J., Corella J., González-Saiz J., **1992**, Steam gasification of lignocellulosic residues in a fluidised bed at a small pilot scale. Effect of the type of feedstock”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 1274–1282.
- Hernandez J., Lapuerta M., Serrano C., Melgar A., **2005**, “Estimation of the Laminar Flame Speed of Producer Gas from Biomass Gasification”, *Energy & Fuels*, 19, 5, 2172–2178.
- Hoeven T.A. van der, Lange H.C. de, Steenhoven A.A. van, **2006**, “Analysis of hydrogen-influence on tar removal by partial oxidation”, *Fuel*, 85, 7–8, 1101–1110.
- Hofbauer H., Rauch R., **2001**, “Stoichiometric water consumption of steam gasification by the FICFB gasification process”, “Progress in Thermochemical Biomass Conversion”, A. V. Bridgwater, D. G. B. Boocok (editores), Blackie Academic & Professional, 199–208.
- Hoque M. M., Bhattacharya S. C., **2001**, “Fuel characteristics of gasified coconut shell in a fluidized and a spouted bed reactor”, *Energy*, 26, 1, 101–110.
- Hoque M. M., Bhattacharya S. C., **2001**, “Fuel characteristics of gasified coconut shell in a fluidized and a spouted bed reactor”, *Energy*, 26, 1, 101–110.
- Houben M.P., Lange H.C. de, Steenhoven A.A. van, **2005**, “Tar reduction through partial combustion of fuel gas”, *Fuel*, 84, 7, 817–824.
- Hu Guan, Xu Shaoping, Li Shiguang, Xiao Changrui, Liu Shuqin, **2006**, “Steam gasification of apricot stones with olivine and dolomite as downstream catalysts”, *Fuel Processing Technology*, 87, 5, 375–382.
- Hughes K. J., Turányi T., Clague A. R., Pilling M. J., **2001**, “Development and testing of a comprehensive chemical mechanism for the oxidation of methane”, *International Journal of Chemical Kinetics*, 33, 9, 513–538
- Hurt R., Sun J.-K., Lunden M., **1998**, “A kinetic model of carbon burnout in pulverized coal combustion”, *Combustion and Flame*, 113, 181–197.

- Ichikawa K., Kajitani S., Oki Y., Inumaru J., **2004**, “Study on char deposition characteristics on the heat exchanger tube in a coal gasifier—relationship between char formation and deposition characteristics”, *Fuel*, 83, 7, 1009–1017.
- IEA, **2003**, “Solutions for the 21st Century - 1- Zero Emissions Technologies for Fossil Fuels: Energy Security, Environmental Protection and Economic Development”, International Energy Agency, Working party on Fossil Fuels
- IEA, **2005a**, “Key World Energy Statistics”, Organisation for Economic Cooperation and Development/International Energy Agency, Paris.
- IEA, **2005b**, “World Energy Report 2005”, Organisation for Economic Cooperation and Development/International Energy Agency, Paris.
- Inaba M., Murata K., Saito M., Takahara I., **2006**, “Hydrogen Production by Gasification of Cellulose over Ni Catalysts Supported on Zeolites”, *Energy & Fuels*, 20, 2, 432–438.
- Ishihara A., Qian E.W., Finahari I.N., Sutrisna I.P., Kabe T., **2005**, “Addition effect of ruthenium on nickel steam reforming catalysts”, *Fuel*, 84, 12, 1462–1468.
- Jaakko J., Conesa J.A., Font R., Martín-Gullón I., **2004**, “Kinetics of the pyrolysis and combustion of olive oil solid waste”, *J. Appl. Anal. Pyrolysis*, 72, 1, 9–15.
- Jamil K., Hayashi Jun-ichiro, Li Chun-Zhu, **2004**, “Pyrolysis of a Victorian brown coal and gasification of nascent char in CO<sub>2</sub> atmosphere in a wire-mesh reactor”, *Fuel*, 83, 7, 833–843.
- Jand N., Brandani V., Foscolo P.U., **2006**, “Thermodynamic Limits and Actual Product Yields and Compositions in Biomass Gasification Processes”, *Industrial and Engineering Chemical Research*, 45, 2, 834–843.
- Järvinen M. P., Zevenhoven R., Vakkilainen E. K., **2002**, “Auto-Gasification of a Biofuel”, *Combustion and Flame*, 131, 357–370.
- Jasięńko-Hałat M., Kędzior K., **2005**, “Comparison of molecular sieve properties in microporous chars from low-rank bituminous coal activated by steam and carbon dioxide”, *Carbon*, 43, 5, 944–953.
- Jazbec M., Sendt K., Haynes B.S., **2004**, “Kinetic and thermodynamic analysis of the fate of sulphur compounds in gasification products”, *Fuel*, 83, 16, 2133–2138.
- Jiang H., Zhu, X., Guo, Q., Zhu, Q. **2003**, “Gasification of Rice Husk in a Fluidized-Bed Gasifier without Inert Additives”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 23, 5745–5750.
- Jin G., Iwaki H., Arai N., Kitagawa K., **2004**, “Study on the gasification of wastepaper/carbon dioxide catalyzed by molten carbonate salts”, *Energy*, 30, 7, 1192–1203.
- Jin H., Ishida M., **2004**, “A new type of coal gas fueled chemical-looping combustion”, *Fuel*, 83, 17–18, 2411–2417.
- Jong W. de, Andries J., Hem Klaus R.G., 1999, “Coal/biomass co-gasification in a pressurised fluidised bed reactor”, *Renewable Energy*, 16, 1110–1113.
- Juniper Consultancy Services Ltd, **2001**, “Pyrolysis & Gasification of Wastes: A Worldwide Review”, Vol. 2, 2<sup>nd</sup> Edition.
- Kaiser E.W., Wallington T.J., Hurley M.D., Platz J., Curran H.J., Pitz W.J., and Westbrook C.K., **2000**, “Experimental and Modeling Study of Premixed Atmospheric-Pressure Dimethyl Ether-Air Flames”, *Journal of Physical Chemistry, A* 104, No. 35, 8194-8206,
- Kajitani S., Hara S., Matsuda H., **2000**, “Gasification rate analysis of coal char with a pressurized drop tube furnace”, *Fuel*, 79, 1, 69–77.
- Kajitani Shiro, Suzuki Nobuyuki, Ashizawa Masami, Hara Saburo, **2006**, “CO<sub>2</sub> gasification rate analysis of coal char in entrained flow coal gasifier”, *Fuel*, 85, 2, 163–169.
- Katalambula Hassan, Takeda Shohei, **2002**, “Hydrogasified Coal Char's Reactivity Improvement Technique through H<sub>2</sub>/Coal Feed Ratio, Coal Loading, and Slip Velocity Control”, *Energy & Fuels*, 16, 2, 428–435.
- Kee R.J., Rupley F.M., Miller J.A., Coltrin M.E., Grear J.F., Meeks E., Moffat H.K., Lutz A.E., Dixon-Lewis G., Smooke M.D., Warnatz J., Evans G.H., Larson R.S., Mitchell R.E., Petzold L.R., Reynolds W.C., Caracotsios M., Stewart W.E., Glarborg P., Wang C., Adigun O.,

- Houf W.G., Chou C.P., Miller S.F., Ho P., Young D.J., **2004**, "CHEMKIN Release 4.0.1", Reaction Design, Inc., San Diego, CA.
- Kenichi K., Suzuki A., Mochizuki T., Endo S., Imai E., Tanji Y., **1985**, "Ash-agglomerating gasification of coal in a spouted bed reactor", *Fuel*, 64, 368–372.
  - Khan M.R., **1989**: "Prediction of sulphur distribution in products during low temperature coal pyrolysis and gasification", *Fuel*, 68, 1439–1449.
  - Kiel J.H.A., Bos A. den Uil H., Plaum J.M., **1995**, "Coal/biomass cogasification and high temperature gas cleaning", In: "Third international conference on combustion technology for a clean environment. Volume I. Lisboa, Portugal, 3–6 Jun, 1995, paper 2.2, 11–20.
  - Kilpinen P., Hupa M., Aho M., Hämäläinen J., **1997**, In Proceedings of the 7th International Workshop on Nitrous Oxide Emissions, Apr 21–23, 1997, Wieser P., Ed: Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal: Cologne, Germany, April 21–23, 1997
  - Kim Y.J., Lee J.M., Kim S.D., **2000**, "Modeling of coal gasification in an internally circulating fluidized bed reactor with draught tube", *Fuel*, 79, 1, 69–77.
  - Kim Y.J., Lee S.H., Kim S.D., **2001**, "Coal gasification characteristics in a downer reactor", *Fuel*, 80, 13, 1915–1922.
  - Kinoshita C.M., Wang Y., Zhou J., **1994**, "Tar formation under different biomass gasification conditions", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 29, 169–81.
  - Kinoshita C.M., Wang Yue, Zhou Jiachun, **1995**, "Effect of reformer conditions on catalytic reforming of biomass-gasification tars", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 2949–2954.
  - Kistler R.C., Widmer Fritz, **1987**, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 704–708.
  - Kivisaari T., Björnbom P., Sylwan C., Jacquinet B., Jansen D., Groot A. de, **2004**, "The feasibility of a coal gasifier combined with a high-temperature fuel cell", *Chemical Engineering J.*, 100, 1–3, 167–180.
  - Klein A., **2002**, "Gasification: An Alternative Process for Energy Recovery and Disposal of Municipal Solid Wastes", degree of M.S. in Earth Resources Engineering, Columbia University.
  - Klose W., Wölki M., **2005**, "On the intrinsic reaction rate of biomass char gasification with carbon dioxide and steam", *Fuel*, 84, 7, 885–892.
  - Knoef H. **2002**, "State of the art review of biomass gasification in Europe", *GasNet Newsletter*, Issue 2, June, BTG, 7–9.
  - Kodama T., Funatoh A., Shimizu T., Kitayama Y., **2000**, "Metal-Oxide-Catalyzed CO<sub>2</sub> Gasification of Coal using a Solar Furnace Simulator", *Energy & Fuels*, 14, 6, 1323–1330.
  - Kodama T., Funatoh A., Shimizu K., Kitayama Y., **2001**, "Kinetics of Metal Oxide-Catalyzed CO<sub>2</sub> Gasification of Coal in a Fluidized-Bed Reactor for Solar Thermochemical Process", *Energy & Fuels*, 15, 5, 1200–1206.
  - Kodama T., Kondoh Y., Tamagawa T., Funatoh A., Shimizu K.-I., Kitayama Y., **2002**, "Fluidized Bed Coal Gasification with CO<sub>2</sub> under Direct Irradiation with Concentrated Visible Light", *Energy & Fuels*, 16, 5, 1264–1270.
  - Kobayashi H., Howard J.B., Sarofim A.F., **1976**, "Coal devolatilization at high temperatures" 16<sup>th</sup> Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, 411–425.
  - Konnov A.A., **2000**, "Development and validation of a detailed reaction mechanism for the combustion of small hydrocarbons", 28<sup>th</sup> Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, pp. 317.
  - Konnov A.A., **2003**, "Detailed reaction mechanism for small hydrocarbons combustion", Release 0.5, <http://homepages.vub.ac.be/~akonnov>.
  - Kouichi M., Mae K., Shimada M., Minami H., **2001**, "Analysis of Formation Rates of Sulfur-Containing Gases during the Pyrolysis of Various Coals", *Energy & Fuels*, 15, 3, 629–636.

- Kreutz T., Williams R., Consonni S., Chiesa P., **2005**, “Co-production of hydrogen, electricity and CO<sub>2</sub> from coal with commercially ready technology. Part B: Economic analysis”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30, 7, 769–784.
- Kumabe K., Moritomi H., Yoshida K., Yoshiie R., Kambara S., **2005**, “Characteristics of Hydrogen Production from Coal Tar with Subcritical Steam”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 6, 1950–1953.
- Kuramochi H., Wu Wei, Kawamoto K., **2005**, “Prediction of the behaviors of H<sub>2</sub>S and HCl during gasification of selected residual biomass fuels by equilibrium calculation”, *Fuel*, 84, 4, 377–387.
- Kurkela E., Laatikainen J., Stahberg P., **1995**, “Co-gasification of biomass and coal”, “Clean Coal Technology Programme Vol. III”, In: J. M. Bemtgen et al. (eds.), University of Stuttgart, Paper C9: pg. 1–20.
- Laskin A., Wang H., **1999**, “On initiation reactions of acetylene oxidation in shock tubes”, *Chemical Physics Letters*, 303, 43–49
- Laskin A., Wang H., Law C.K., **2000**, “Detailed kinetic modeling of 1,3-butadiene oxidation at high temperatures”, *International Journal of Chemical Kinetics*, 32, 589–614.
- Lázaro M.-J., Moliner R., Suelves I., Herod A.A., Kandiyoti R., **2001**, “Characterisation of tars from the co-pyrolysis of waste lubricating oils with coal”, *Fuel*, 80, 2, 179–194.
- Lázaro M. J., Moliner R., Suelves I., Domeño C., Nerín C., **2002**, “Co-pyrolysis of a mineral waste oil/coal slurry in a continuous-mode fluidized bed reactor”, *J. Appl. Anal. Pyrolysis*, 65, 2, 239–252.
- Lee See H., Lee Jae G., Kim Jae Ho, Choi Y.C., **2006**, “Hydrogasification characteristics of bituminous coals in an entrained-flow hydrogasifier”, *Fuel*, 85, 5–6, 803–806.
- Legarreta J.A., Caballero B.M., Marco I. de, Chomón M.J., Uria P.M., **1997**, “Comparison of the effect of catalysts in coal liquefaction with tetralin and coal tar distillates”, *Fuel*, 76, 13, 1309–1313.
- Lemaigen L., Zhuo Y., Reed G.P., Dugwell D.R., Kandiyoti R., **2002**, “Factors governing reactivity in low temperature coal gasification. Part II. An attempt to correlate conversions with inorganic and mineral constituents”, *Fuel*, 81, 3, 315–326.
- Leppälahti J., Kilpinen P., Hupa M., **1998**, *Energy & Fuels*, 12, 758–766
- Lester E., Kingman S., **2004**, “The effect of microwave pre-heating on five different coals”, *Fuel*, 83, 14, 1941–1947.
- Levine D.G., Schlosberg R.H., Silbernagel B.G., **1982**, “Understanding the chemistry and physics of coal structure (A Review)”, *Proceedings of the National Academy of sciences of the United States of America*, 79, 10, 3365–3370.
- Li X., Grace J.R., Watkinson A.P., Lim C.J., Ergüdenler A., **2001**, “Equilibrium modeling of gasification: a free energy minimization approach and its application to a circulating fluidized bed coal gasifier”, *Fuel*, 80, 2, 195–207.
- Li Xiaojiang., Wu H., Hayashi Jun-ichiro, Chun-Zhu Li, **2004**, “Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part VI. Further investigation into the effects of volatile-char interactions”, *Fuel*, 83, 10, 1273–1279.
- Li Xiaojiang, Hayashi J.-I., Li Chun-Zhu, **2006**, “Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part VII. Raman spectroscopic study on the changes in char structure during the catalytic gasification in air”, *Fuel*, 85, 10–11, 1509–1517.
- Li Xiaojiang, Li C.Z., **2006**, “Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part VIII. Catalysis and change in char structure during gasification in steam”, *Fuel*, 85, 10–11, 1518–1525.
- Li Wen, Wang Na, Li Baoqing, **2003**, “Product analysis of catalytic multi-stage hydrolysis of lignite” *Fuel*, 82, 5, 569–573.

- Lin Shiyong, Harada M., Suzuki Y., Hatano H., **2002**, “Hydrogen production from coal by separating carbon dioxide during gasification”, *Fuel*, 81, 16, 2079–2085.
- Lin S., Harada M., Suzuki Y., Hatano H., **2003**, “Comparison of Pyrolysis Products between Coal, Coal/CaO, and Coal/Ca(OH)<sub>2</sub> Materials”, *Energy & Fuels*, 17, 3, 602–607.
- Lin S., Harada M., Suzuki Y., Hatano H., **2004**, “Gasification of Organic Material/CaO Pellets with High-Pressure Steam”, *Energy & Fuels*, 18, 4, 1014–1020.
- Lin S., Harada M., Suzuki Y., Hatano H., **2005**, “CO<sub>2</sub> separation during hydrocarbon gasification”, *Energy*, 30, 11–12, 2186–2193.
- Liu Gui-su, Tate A.G., Bryant G.W., Wall T.F., **2000**, “Mathematical modeling of coal char reactivity with CO<sub>2</sub> at high pressures and temperatures”, *Fuel*, 79, 1145–1154.
- Liu Gui-Su, Niksa S., **2004**, “Coal conversion submodels for design applications at elevated pressures. Part II. Char gasification”, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 30, 679–717.
- Liu G., Yang P., Peng Z., Wang G., Zhang Wei, **2003**, “Comparative study of the quality of some coals from the Zibo coal field”, *Energy*, 28, 10, 969–978.
- Liu Hao, Chen C., Kojima T., **2002**, Theoretical Simulation of Entrained Flow IGCC Gasifiers: Effect of Mixture Fraction Fluctuation on Reaction Owing to Turbulent Flow”, *Energy & Fuels*, 16, 5, 1280–1286.
- Liu Hao, Luo C., Toyota M., Kato S., Uemiya S., Kojima T., Tominaga H., **2003a**, “Mineral reaction and morphology change during gasification of coal in CO<sub>2</sub> at elevated temperatures”, *Fuel*, 82, 5, 523–530.
- Liu Hao, Gibbs Bernard M., **2003b**, “Modeling NH<sub>3</sub> and HCN emissions from biomass circulating fluidized bed gasifiers”, *Fuel*, 82, 13, 1591–1604.
- Liu Hao, Kojima Toshinori, **2004a**, “Theoretical Study of Coal Gasification in a 50 ton/day HYCOL Entrained Flow Gasifier. I. Effects of Coal Properties and Implications”, *Energy & Fuels*, 18, 4, 908–912.
- Liu Hao, Kojima Toshinori, **2004b**, “Theoretical Study of Coal Gasification in a 50 ton/day HYCOL Entrained Flow Gasifier. II. Effects of Operating Conditions and Comparison with Pilot-Scale Experiments”, *Energy & Fuels*, 18, 4, 913–917.
- Liu Hao, Kaneko Masahiro, Luo Chunhua, Kato Shigeru, Kojima Toshinori, **2004c**, “Effect of pyrolysis time on the gasification reactivity of char with CO<sub>2</sub> at elevated temperatures”, *Fuel*, 83, 7–8, 1055–1061.
- Liu Quanrun, Hu Haoquan, Zhou Qiang, Zhu Shengwei, Chen Guohua, **2004**, “Effect of inorganic matter on reactivity and kinetics of coal pyrolysis”, *Fuel*, 83, 6, 713–718.
- Longwell J.P., Rubint E.S., Wilso J., **1995**, “Coal: energy for the future”, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 21, 269–360.
- López M., Blanco C.G., Martínez-Alonso A., Tascón J.M.D., **2002**, “Composition of gases released during olive stones pyrolysis”, *J. Appl. Anal. Pyrolysis*, 65, 2, 313–322.
- Lu H., Chen H., Li Wen, Li B., **2003**, “Occurrence and volatilization behavior of Pb, Cd, Cr in Yima coal during fluidized-bed pyrolysis”, *Fuel*, 83, 1, 39–45.
- Lv Pengmei, Chang Jie, Xiong Z., Huang H., Wu C., Chen Y., Zhu J., **2003**, “Biomass Air-Steam Gasification in a Fluidized Bed to Produce Hydrogen-Rich Gas”, *Energy & Fuels*, 17, 3, 677–682.
- Lv Pengmei, Chang Jie, Wang T., Fu Yan, Chen Yong, Zhu J., **2004a**, “Hydrogen-Rich Gas Production from Biomass Catalytic Gasification”, *Energy & Fuels*, 18, 1, 228–233.
- Lv Pengmei, Xiong Z. H., Chang Jie, Wu C. Z., Chen Yong, Zhu Jingxu, **2004b**, “An experimental study on biomass air-steam gasification in a fluidized bed”, *Bioresource Technology*, 95, 1, 95–101.
- Ma L., Verelst H., Baron G.V., **2005**, “Integrated high temperature gas cleaning: Tar removal in biomass gasification with a catalytic filter”, *Catalysis Today*, 105, 3–4, 729–734.
- Malkow T., **2004**, “Novel and innovative pyrolysis and gasification technologies for energy efficient and environmentally sound MSW disposal”, *Waste Management*, 24, 1, 53–79.

- Maniatis K., Guiu G., Riesgo J., **2003**, “The European Commission perspective in Biomass and Waste Thermochemical Conversion”, *Pyrolysis and Gasification of Biomass and Wastes*, Ed. Bridgwater A.V., CPL Press, UK, 1-18
- Mann M.D., Knutson R.Z., Erjavec J., Jacobsen J.P., **2004**, “Modeling reaction kinetics of steam gasification for a transport gasifier”, *Fuel*, 83, 11–12, 1643–1650.
- Manyà Joan J., Sánchez José L., Gonzalo A., Arauzo J., **2005**, “Air Gasification of Dried Sewage Sludge in a Fluidized Bed: Effect of the Operating Conditions and In-Bed Use of Alumina”, *Energy & Fuels*, 19, 2, 629–636.
- MAPF, **2005**, “Biomassa e Energias Renováveis na Agricultura, Pescas e Florestas–Ponto da situação, Junho de 2005”, Grupo de Trabalho de “Energias Alternativas”, Despacho de 12/10/2004 do Senhor Ministro da Agricultura, Pescas e Florestas.
- Marinov, N. M., **1999**, “A Detailed Chemical Kinetic Model for High Temperature Ethanol Oxidation” *Int. J. Chem. Kinet.* 31:183-220
- Marinov, N. M., Pitz, W.J., Westbrook, C.K., Hori, M., and Matsunaga, N., **1998a**, “An Experimental and Kinetic Calculation of the Promotion Effect of Hydrocarbons on the NO-NO<sub>2</sub> Conversion in a Flow Reactor”, *Proceedings of the Combustion Institute*, Volume 27, pp. 389-396
- Marinov, N. M., Pitz, W. J., Westbrook, C. K., Vincitore, A. M., Castaldi, M. J., Senkan, S. M., **1998b**, “Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in a Laminar Premixed n-Butane Flame” *Combustion and Flame*, 114, 192-213
- Mark Frank E., Kayen A. H. M., **1994**, “MSW combustion. Effects of mixed plastics waste addition on solid residues and chlorinated organic compounds” *Technical Paper, APME*.
- Markevich M., Coll R., Montané D., **2000**, “Steam reforming of sunflower oil for hydrogen production”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 2140–2147.
- Markevich M., Medina F., Montané D., **2001**, “Hydrogen production via steam reforming of Sunflower Oil over Ni/Al Daniel catalyst from hydrotalcite materials”, *Catalysis Communications*, 2, 119–124.
- Marquez-Montesinos F., Cordero T., Rodríguez-Mirasol J., Rodríguez J. J., **2002**, “CO<sub>2</sub> and steam gasification of a grapefruit skin char”, *Fuel*, 81, 4, 423–429.
- Martín-Gullón I., Gómez-Rico M.F., Fullana A., Font R., **2003**, “Interrelation between the kinetic constant and the reaction order in pyrolysis”, *J. Appl. Anal. Pyrolysis*, 68–69, 1, 645–655.
- Martínez R., Romero E., García L., Bilbao R., **2004**, “The effect of lanthanum on Ni–Al catalyst for catalytic steam gasification of pine sawdust”, *Fuel Processing Technology*, 85, 2–3, 201–214.
- Matsumura Y., Minowa T., Potic B., Kersten S.R.A., Prins W., Swaaij W.P.M. van, Beld B. van de, Elliott D.C., Neuenschwander G.G., Kruse A., Antal Jr.M.J., **2005**, “Biomass gasification in near- and super-critical water: Status and prospects”, *Biomass and Bioenergy*, 29, 4, 269–292.
- Matsuo Y., Yoshinaga Y., Sekine Y., Tomishige K., Fujimoto K., **2000**, “Autothermal CO<sub>2</sub> reforming of methane over NiO–MgO solid solution catalysts under pressurized condition. Effect of fluidized bed reactor and its promoting mechanism”, *Catalysis Today* 63, 439–445.
- Maurer R.E., Pooler A.R., Repetto F., Pratola F., Wellhausen P., Wikle J., Clavelli M., DeHaan T.E., **2002**, “Clean and economical utilization of coal and/or coal/biomass fuels for industrial energy and power requirements in 2002 and beyond”, *CCT 2002–International Conf. on Clean Coal for our Future*, Outubro 2002, Sardenha, Itália.
- Milne T.A., Evans R.J., Abatzoglou N., **1998**, “Biomass Gasifier ‘Tars’: Their Nature, Formation, and Conversion”, *National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-570-25357*
- Méndez-Vigo I., **2002**, “Operational experience of the Puertollano IGCC plant”, *CCT 2002–International Conf. on Clean Coal for our Future*, Outubro 2002, Sardenha, Itália.

- Meng X., Xu C., Gao J., Zhang Q., **2004**, “Effect of catalyst to oil weight ratio on gaseous product distribution during heavy oil catalytic pyrolysis”, *Chemical Engineering and Processing*, 43, 8, 965–970.
- Mermoud F., Salvador S., Steene L. Van de, Golfier F., **2006**, “Influence of the pyrolysis heating rate on the steam gasification rate of large wood char particles”, *Fuel*, 85, 10–11, 1473–1482.
- Milne T.A., Evans R.J., Abatzoglou N., **1998**, “Biomass Gasifier ‘Tars’: Their Nature, Formation, and Conversion, National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-570-25357
- Min T.J., Yoshikawa K., Murakami K., **2005**, “Distributed gasification and power generation from solid wastes”, *Energy*, 30, 11–12, 2219–2228.
- Minchener A.J., **2005**, “Coal gasification for advanced power generation”, *Fuel*, 84, 2222–2235.
- Minowa T., Ogi T., **1998**, “Hydrogen production from cellulose using a reduced nickel catalyst”, *Catalysis Today*, 45, 1–4, 411–416.
- Moghtaderi B., Meesri C., Wall T.F., **2004**, “Pyrolytic characteristics of blended coal and woody biomass”, *Fuel*, 83, 6, 745–750.
- Mojtahedi W., Abbasian J., **1995**, “Catalytic decomposition of ammonia in a fuel gas at high temperature and pressure”, *Fuel*, 74, 11, 1698–703.
- Mondal K., Piotrowski K., Dasgupta D., Hippo E., Wiltowski T., **2005**, “Hydrogen from Coal in a Single Step”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 15, 5508-5517.
- Morf P., Hasler P., Nussbaumer T., **2002**, “Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips”, *Fuel*, 81, 7, 843–853.
- Morley C., **2003**, GASEQ: A chemical equilibrium program for Windows, Ver 0.76.
- Müller-Hagedorn M., Bockhorn H., Krebs L., Müller U., **2003**, “A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species”, *J. Appl. Anal. Pyrolysis*, 68–69, 1, 231–249.
- Murakami K., Arai M., Shirai M., **2002**, “Pyrolysis Behavior of Nickel-Loaded Loy Yang Brown Coals: Influence of Calcium Additive”, *Energy & Fuels*, 16, 3, 752–755.
- Murata K., Wang L., Saito M., Inaba M., Takahara I., Mimura N., **2004**, “Hydrogen Production from Steam Reforming of Hydrocarbons over Alkaline-Earth Metal-Modified Fe- or Ni-Based Catalysts”, *Energy & Fuels*, 18, 1, 122–126.
- Nair S. A., Yan K., Pemen A. J. M., Heesch E. J. M., Ptasinski K. J., Drinkenburg A. A. H., **2005**, “Tar Removal from Biomass Derived Fuel Gas by Pulsed Corona Discharges: Chemical Kinetic Study II”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 6, 1734–1741.
- Nakagawa H., Namba A., Böhlmann M., Miura K., **2004**, “Hydrothermal dewatering of brown coal and catalytic hydrothermal gasification of the organic compounds dissolving in the water using a novel Ni/carbon catalyst”, *Fuel*, 83, 6, 719–725.
- Narváez I., Orió A., Aznar M-Pilar, Corella J., **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, 2110–2120.
- Narváez I., Corella J., Orió A., **1997**, “Fresh tar (from a biomass gasifier) elimination over a commercial steam-reforming catalyst. Kinetics and effect of different variables operation”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 317–327.
- Neef J.P.A., Knoef H.A.M., Zielke U., Sjöström K., Hasler P., Simell P.A., Dorrington M.A., Abatzoglou N., Deutch S., Greil C., Buffinga G.J., Brage C., Suomalainen M., **2002a**, “Guideline for Sampling and Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gases”, Energy project ERK6-CT1999-20002 (Tar protocol) (Version3.3) <http://www.tarweb.net><sup>o</sup>
- Neef J.P.A., Paasen S. van, Knoef H.A.M., Buffinga G.-J, Zielke U., Sjöström K., Brage C., Hasler P., Simell P.A., Suomalainen M., Dorrington M.A., Thomas L., **2002b**, “Tar Guideline. A standard method for measurement of tars and particles in biomass producer gases”, 12th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, 17-21 June 2002, Amsterdam

- Niksa S., Liu Gui-su, Hurt R.H., **2003**, “Coal conversion submodels for design applications at elevated pressures. Part I. devolatilization and char oxidation”, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 29, 425–477.
- Nordgreen T., Liliedahl T., Sjöström K., **2006**, “Metallic iron as a tar breakdown catalyst related to atmospheric, fluidised bed gasification of biomass”, *Fuel*, 85, 5–6, 689–694.
- Norman J., Pourkashanian M., Williams A., **1997**, “Modelling the formation and emission of environmentally unfriendly coal species in some gasification processes”, *Fuel*, 76, 13, 1201–1216.
- Norris A.T., **1997**, “Automated simplification of full chemical mechanisms”, NASA Contractor Report 204138, NASA.
- Norton G.A., Brown R. C., **2005**, “Wet Chemical Method for Determining Levels of Ammonia in Syngas from a Biomass Gasifier”, *Energy & Fuels*, 19, 2, 618–624.
- Novochinskii I.I., Song C., Ma Xiaoliang, Liu X., Shore L., Lampert J., Farrauto R.J., **2004a**, “Low-Temperature H<sub>2</sub>S Removal from Steam-Containing Gas Mixtures with ZnO for Fuel Cell Application. 1. ZnO Particles and Extrudates”, *Energy & Fuels*, 18, 2, 576–583.
- Novochinskii I.I., Song C., Ma Xiaoliang, Liu X., Shore L., Lampert J., Farrauto R.J., **2004b**, “Low-Temperature H<sub>2</sub>S Removal from Steam-Containing Gas Mixtures with ZnO for Fuel Cell Application. 2. Wash-Coated Monolith”, *Energy & Fuels*, 18, 2, 584–589.
- Ocampo A., Arenas E., Chejne F., Espinel J., Londoño C., Aguirre J., Perez J.D., **2003**, “An experimental study on gasification of Colombian coal in fluidised bed”, *Fuel*, 82, 2, 161–164.
- Ollero P., Serrera A., Arjona R., Alcantarilla S., **2002**, “Diffusional effects in TGA gasification experiments for kinetic determination”, *Fuel*, 81, 15, 1989–2000.
- Olivares Ana, Aznar M-Pilar, Caballero M.-A., Gil Javier, Francés Eva, Corella J., **1997**, “Biomass gasification: Produced gas upgrading by in-bed use of dolomite”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 5220–5226.
- Öhman Marcus, Linda Pommer, Anders Nordin, **2005**, “Bed Agglomeration Characteristics and Mechanisms during Gasification and Combustion of Biomass Fuels”, *Energy & Fuels*, 19, 4, 1742–1748.
- Orfão, J., Antunes J. M., F. J. A., Figueiredo, J. L. **1999**, “Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials—three independent reactions model”, *Fuel*, 78, 3, 349–358.
- Orikasa H., Tomita A., **2003a**, “NO and N<sub>2</sub> Formation Behavior during the High-Temperature O<sub>2</sub> Gasification of Coal Char”, *Energy & Fuels*, 17, 2, 405–411.
- Orikasa H., Tomita A., **2003b**, “A Study of the HCN Formation Mechanism during the Coal Char Gasification by O<sub>2</sub>”, *Energy & Fuels*, 17, 6, 1536–1540.
- Orío A., Corella J., Narváez I., **1997**, “Performance of Different Dolomites on Hot Raw Gas Cleaning from Biomass Gasification with Air”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 9, 3800–3808.
- Osada M., Sato T., Watanabe M., Adschiri T., Arai K., **2004**, “Low-Temperature Catalytic Gasification of Lignin and Cellulose with a Ruthenium Catalyst in Supercritical Water”, *Energy & Fuels*, 18, 2, 327–333.
- Paasen S.V.B. van, Kiel J.H.A., 2004, “Tar formation in fluidised-bed gasification - Impact of gasifier operating conditions”, 2<sup>nd</sup> World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection”, Rome, Italy, 10-14 May 2004
- Pan Y.G., Roca X., Velo E., Puigjaner L., **1999**, “Removal of tar by secondary air in fluidised bed gasification of residual biomass and coal”, *Fuel*, 78, 14, 1703–1709.
- Pan Y.G., Velo E., Roca X., Manyá J.J., Puigjaner L., **2000**, “Fluidized-bed co-gasification of residual biomass/poor coal blends for fuel gas production”, *Fuel*, 79, 11, 1317–1326.
- Panigrahi S., Dalai A. K., Chaudhari S. T., Bakhshi N. N., **2003**, “Synthesis Gas Production from Steam Gasification of Biomass-Derived Oil”, *Energy & Fuels*, 17, 3, 637–642.
- Paterson, N., Reed G. P., Dugwell D. R., Kandiyoti R., **2002**, “Investigation of Ammonia Formation During Gasification in an Air Blown Spouted Bed”, ASME Turbo Expo 2002–Land, Sea & Air, Amsterdam, June, GT-2002–30012.

- Paterson, N., Reed G. P., Dugwell D. R., Kandiyoti R., **2002**, “Gasification Tests with Sewage Sludge and Coal/Sewage Sludge Mixtures in a Pilot Scale, Air Blown, Spouted Bed Gasifier”, ASME Turbo Expo 2002–Land, Sea & Air, Amsterdam, June, GT-2002–30013.
- Paterson N., Zhuo Y., Dugwell D. R., Kandiyoti R., **2002**, “Investigation of Ammonia Formation During Gasification in an Air-Blown Spouted Bed: Reactor Design and Initial Tests”, *Energy & Fuels*, 16, 1, 127–135.
- Peralta D., Paterson N., Dugwell D., Kandiyoti R., **2005**, “Pyrolysis and CO<sub>2</sub> Gasification of Chinese Coals in a High-Pressure Wire-Mesh Reactor under Conditions Relevant to Entrained-Flow Gasification”, *Energy & Fuels*, 19, 2, 532–537.
- Pérez M., Granda M., Santamaría R., Morgan T., Menéndez R., **2004**, “A thermoanalytical study of the co-pyrolysis of coal-tar pitch and petroleum pitch”, *Fuel*, 83, 9, 1257–1265.
- Pérez P., Aznar M-Pilar, Caballero M.-A., Gil Javier, Martín J. A., Corella J., **1997**, “Hot gas clearing and up-grading with calcined dolomite located downstream a biomasa fluidised bed gasifier operating with steam-oxygen mixtures”, *Energy & Fuels*, 11, 6, 1194-1203.
- Peters Bernhard, Bruch Christian, **2004**, “Drying and pyrolysis of wood particles: experiments and simulation”, *J. Appl. Anal. Pyrolysis*, 70, 2, 233–250.
- Pfeifer C., Rauch R., Hofbauer H., **2004a**, “Hydrogen-rich Gas Production with a Catalytic Dual Fluidized Bed Biomass Gasifier”, 2<sup>nd</sup> World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Rome 10-14 May
- Pfeifer C., Rauch R., Hofbauer H., Swierczynski D., Courson C., Kiennemann A., **2004b**, “Hydrogen-rich Gas Production with a Ni-catalyst in a Dual Fluidized Bed Biomass Gasifier”, Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion, Victoria, Canada, 30<sup>th</sup> August to 2<sup>nd</sup> September 2004
- Pinto F., André R.N., Franco C., Gulyurtlu I., Cabrita I., **1999**, “Gasification of Waste Materials and Their Co-processing with Biomass”, “International Energy Agency Workshop on Fluidised Processing of Unconventional Fuels”, Madrid, Espanha, Novembro de 1999. A. Cabanillas, M. Miccio (editores), “CIEMAT-Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas”, p. 125–135.
- Pinto F., André R.N., Franco C., Gulyurtlu I., Cabrita I., **2000**, “Gasification Study of Biomass Mixed with Plastics Wastes”, “Progress in Thermochemical Biomass Conversion”, Tyrol, Austria, Setembro. A. V. Bridgwater, D. G. B. Boocok (editores), Blackie Academic & Professional, 2000.
- Pinto Filomena, André Rui Neto, Franco Carlos, Gulyurtlu I., Cabrita I., **2001**, Proceedings of the 1st World Conference and Exhibition on Biomass for Energy and Industry, Seville, Spain, June 2000. Kyritsis S et al. (eds.), James & James (Science Publishers) Ltd., 1709–1712.
- Pinto F., Carlos F., Rui Neto André, Miguel Miranda, I. Gulyurtlu, I. Cabrita,, **2002**, “Co-Gasification Study of Biomass Mixed with Plastic Wastes”, *Fuel*, 81, 3, 291–297.
- Pinto F., André R.N., Franco C., Tavares C., Dias M., Gulyurtlu I., Cabrita I., **2003**, “Effect of Experimental Conditions on Co-gasification of Coal Biomass and Plastic Wastes with Air/Steam Mixtures in a Fluidised Bed”, *Fuel*, 82, 15–17, 1967–1976.
- Pinto F., Franco C., André R.N., Gulyurtlu I., Cabrita I., **2004**, “Co-Gasification of Waste Fuels in Fluid Bed Gasifiers”, “ENERGEX 2004–10<sup>th</sup> International Conference on Energy & Society”, Lisboa, Portugal, Maio.
- Pinto F., Franco C., Lopes H., André Rui Neto, Gulyurtlu I., Cabrita I., **2005**, “Effect of Used Edible Oils in Coal Fluidised Bed Gasification”, *Fuel*, 84, 17, 2236–2247.
- Plastics Europe, **2004a**, “An analysis of plastic consumption and recovery in Europe”, Association of Plastics Manufactures in Europe, Brussels.
- Plastics Europe, **2004b**, “Plastics Business Data and Charts”, Association of Plastics Manufactures in Europe, Brussels.

- Ponzio A., Kalisz S., Blasiak W., **2006**, “Effect of operating conditions on tar and gas composition in high temperature air/steam gasification (HTAG) of plastic containing waste”, *Fuel Processing Technology*, 87, 3, 223–233.
- Porada S., **2004a**, “The influence of elevated pressure on the kinetics of evolution of selected gaseous products during coal pyrolysis”, *Fuel*, 83, 7–8, 1071–1078.
- Porada S., **2004b**, “The reactions of formation of selected gas products during coal pyrolysis”, *Fuel*, 83, 9, 1191–1196.
- Postuma A., Zuideveld P.L., Ploeg J.E., **2002**, “The Shell Coal Gasification Process”, CCT 2002–International Conf. on Clean Coal for our Future, Outubro 2002, Sardenha, Itália.
- Prasad B.V., Prasad R.K., Kuester J.L., **1988**, “Process analysis of a dual fluidized bed biomass gasification system”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 304–310.
- Pratola F., Pellizza M.L., Repetto F., Maggio E., Amorino C., **2002**, “Integration of biomass gasification in a gas-engine cogeneration system”, CCT 2002–International Conf. on Clean Coal for our Future, Outubro 2002, Sardenha, Itália.
- Prins M.J., Ptasiński K.J., **2004**, “Energy and exergy analyses of the oxidation and gasification of carbon”, *Energy*, 30, 7, 982–1002.
- Probst, R.F., Hicks R.E., **1982**, “Synthetic Fuels”, Mc Graw Hill International Edition, ISBN 0-0706-6489-7.
- Pröll Tobias, Siefert Ingmar G., Friedl Anton, Hofbauer Hermann, **2005**, “Removal of NH<sub>3</sub> from Biomass Gasification Producer Gas by Water Condensing in an Organic Solvent Scrubber”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 5, 1576–1584.
- Pütün A. E., Özcan A., Gerçel H. F., Pütün E., **2001**, “Production of biocrudes from biomass in a fixed-bed tubular reactor: product yields and compositions”, *Fuel*, 80, 10, 1371–1378.
- Qader, Shaik A., **1988**, “Natural Gas Substitutes From Coal And Oil”, “Coal Science and Technology Vol. 8”, Elsevier, The Netherlands
- Qi Yongqin, Li Wen, Chen Haokan, Li Baoqing, **2004**, “Sulfur release from coal in fluidized-bed reactor through pyrolysis and partial oxidation with low concentration of oxygen”, *Fuel*, 83, 16, 2189–2194.
- Qin Z., Lissianski V.V., Yang H., Gardiner W.C., Davis S.G., and Wang H., **2000**, “Combustion chemistry of propane: A case study of detailed reaction mechanism optimization”, *Proceedings of the Combustion Institute*, Volume 28, 1663-1669
- Quyn D.M., Wu H., Hayashi J.-i., Li C.-Z., **2003**, “Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part IV. Catalytic effects of NaCl and ion-exchangeable Na in coal on char reactivity”, *Fuel*, 82, 5, 587–593.
- Rabou L.P.L.M., **2005**, “Biomass tar recycling and destruction in a CFB gasifier”, *Fuel*, 84, 5, 577–581.
- Ranzi E., Dente M., Goldaniga A., Bozzano G., Faravelli T., **2001**, “Lumping procedures in detailed kinetic modeling of gasification, pyrolysis, partial oxidation and combustion of hydrocarbon mixtures”, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 27, 99–139.
- Rao T. R., Bheemarasetti J. V. Ram., **2001**, “Minimum fluidization velocities of mixtures of biomass and sands”, *Energy*, 26, 6, 633–644.
- Rapagná S., Jand N., Foscolo P. U., **1998a**, “catalytic gasification of biomass to produce hydrogen rich gas”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 23; 7, 551–557.
- Rapagná S., Jand N., Foscolo P. U., **1998b**, “Catalytic gasification of biomass to produce hydrogen rich gas”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 23, 7, 551–557.
- Rapagná S., Jand N., Kiennemann A., Foscolo P.U., **2000**, “Steam-gasi cation of biomass in a fluidized-bed of olivine particles”, *Biomass and Bioenergy*, 19, 187–197.
- Rapagná S., Provendier H., Petit C., Kiennemann A., Foscolo P.U., **2002**, “Development of catalysts suitable for hydrogen or syn-gas production from biomass gasification”, *Biomass and Bioenergy*, 22, 377–388.

- Reddy S., Farrell A., Stanford T., **1995**, “Evaluation and implementation of control strategies for moving-bed coal gasifiers using MGAS”, *Chem. Eng. J.*, *57*, 133–141.
  - Reed, G. P., Dugwell D. R., R. Kandiyoti, **2001**, “Control of trace element in gasification: distribution of the output streams of a pilot scale gasifier”, *Energy & Fuels*, *15*, 4, 794–800.
  - Reed G. P., Ergüdenler A., Grace J. R., Watkinson A. P., Herod A. A., Dugwell D., Kandiyoti R., **2001**, “Control of gasifier mercury emissions in a hot gas filter: the effect of temperature”, *Fuel*, *80*, 5, 623–634.
  - Reed, G. P., Dugwell D. R., Kandiyoti R., **2002**, “Modelling trace element emissions in co-gasification of sewage sludge with coal”, *ASME Turbo Expo 2002–Land, Sea & Air*, Amsterdam, June, GT-2002–30672.
  - Rei Min-Hon, Su Tien-Bau, Lin Fwu-Shing, **1987**, “Catalytic gasification of rice hull. 3. measurement of reaction efficiency in the steam reforming of carbonaceous material”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, *26*, 383–386.
  - Reich E. A., **2002**, “ChevronTexaco Coal Gasification—the production of chemicals and clean electric power via the Integrated”, *CCT 2002–International Conf. on Clean Coal for our Future*, Outubro 2002, Sardenha, Itália.
  - Reinoso C., A. Cuevas, K. Janssen, M. Morris, K. Lassing, T. Nilsson, H. P. Grimm, L. Puigjaner, P. Ying Gang, E. Velo, M. Zaplana, J. T. McMullan, B. C. Williams, E. P. Sloan, D. McIlveen-Wright, **1995**, “Fluidized bed combustion and gasification of low-grade coals and biomass in different mixtures in pilot plants aiming to high efficiency and low emissions processes”, *Clean Coal Technology Programme Vol. III*. In: J. M. Bemtgen et al. (eds.), University of Stuttgart, Paper C5, 1–45.
- Rensfelt E., Blomkvist G., Ekstrom S., Espenos B.G., Liinanki L. 1978, *Symposium–Energy from Biomass and Wastes*, Institute of Gas Technology, 465–494.
- Report 2EWAB01.26, **2001**, “Status of gasification in countries participating in the IEA bioenergy gasification activity”, November–July.
  - Richaud R., Lachas H., Healey A.E., Reed G.P., Haines J., Jarvis K.E., Herod A.A., Dugwell D. R., Kandiyoti R., **2000**, “Trace element analysis of gasification plant samples by I.C.P.–M.S.: validation by comparison of results from two laboratories”, *Fuel* *79*, 9, 1077–1087.
  - Richardson S.M., Gray M.R., **1997**, “Enhancement of residue hydroprocessing catalysts by doping with alkali metals”, *Energy & Fuels*, *11*, 6, 1119–1126.
  - Risnes H., Fjellerup J., Henriksen U., Moilanen A., Norby P., Papadakis K., Posselt D., Sørensen L. H., **2003**, “Calcium addition in straw gasification”, *Fuel*, *82*, 6, 641–651.
  - Robert H. Hurt, Joseph M. Calo, **2001**, “Semi-Global Intrinsic Kinetics for Char Combustion Modeling”, *Combustion and Flame*, *125*, 1138–1149.
  - Roberts D. G., Harris D. J., Wall T. F., **2003**, “On the Effects of High Pressure and Heating Rate during Coal Pyrolysis on Char Gasification Reactivity”, *Energy & Fuels*, *17*, 4, 887–895.
  - Rodrigues M., Faaij A.P.C., Walter A., **2003**, “Techno-economic analysis of co-fired biomass integrated gasification/combined cycle systems with inclusion of economies of scale”, *Energy*, *28*, 12, 1229–1258.
  - Rodriguez J.C., Romeo E., Fierro J.L.G., Santamaria J., Monzón A., **1997**, “Deactivation by coking and poisoning of spinel-type Ni catalysts”, *Catalysis Today*, *37*, 255–265.
  - Rose G., Zabranski R. **1985**, “Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion”, Elsevier Applied Science Publishers, pp. 345.
  - Ross D.P., Yan H.M., Zhang D.K., **2001**, “An experimental study of propane combustion in a fluidized-bed gasifier”, *Combustion and Flame*, *124*, 1–2156–164.
  - Ross D.P., Heidenreich C.A., Zhang D.K., **2000**, “Devolatilisation times of coal particles in a fluidised-bed”, *Fuel*, *79*, 873–883.
  - Ross D.P., Yan H.-M., Zhang D., **2004**, “Modelling of a laboratory-scale bubbling fluidised-bed gasifier with feeds of both char and propane”, *Fuel*, *83*, 14–15, 1979–1990.

- Ross D.P., Yan H.-M., Zhong Z., Zhang D., **2005**, “A non-isothermal model of a bubbling fluidised-bed coal gasifier”, *Fuel*, 84, 12–13, 1469–1481.
- Sadaka S.S., Ghalyb A.E., Sabbahc M.A., **2002a**, "Two phase biomass air-steam gasification model for fluidized bed reactors: Part I— model development", *Biomass and Bioenergy*, 22, 6, 439-462
- Sadaka S.S., Ghalyb A.E., Sabbahc M.A., **2002b**, "Two phase biomass air-steam gasification model for fluidized bed reactors: Part II—model sensitivity", *Biomass and Bioenergy*, 22, 6, 463-477
- Sadhukhan J., Zhu X.X., **2002**, “Integration Strategy of Gasification Technology: A Gateway to Future Refining”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 6, 1528–1544.
- Salam P.A., Bhattacharya S.C., **2005**, “A comparative study of charcoal gasification in two types of spouted bed reactors”, *Energy*, 31, 2–3, 228–243.
- Sakurovs R., **2003**, “Interactions between coking coals and plastics during co-pyrolysis”, *Fuel*, 82, 15–17, 1911–1916.
- Sánchez J.L., Gea G., Gonzalo A., Bilbao R., Arauzo J., **2004**, “Kinetic study of the thermal degradation of alkaline straw black liquor in nitrogen atmosphere”, *Chemical Engineering J.*, 104, 1–3.
- Sánchez J.L., Gonzalo A., Gea G., Bilbao R., Arauzo J., **2005**, “Straw Black Liquor Steam Reforming in a Fluidized Bed Reactor. Effect of Temperature and Bed Substitution at Pilot Scale”, *Energy & Fuels*, 19, 5, 2140–2147.
- Schiffer H.-P., Adlhoeh W., **1995**, “Co-gasification of used plastics at the HTW demonstration plant: results from R&D activities”, *Braunkohle*, 47 (3): 19–25.
- Schwer D.A., Tolsma J.E., Green W.H.Jr., Barton P.I., **2002**, “On Upgrading the Numerics in Combustion Chemistry Codes”, *Combustion and Flame*, 128, 170–291.
- Sciazko M., Kubica K., **2002**, “The effect of dolomite addition on sulphur, chlorine and hydrocarbons distribution in a fluid-bed mild gasification of coal”, *Fuel Processing Technology*, 77–78, 20, 95–102.
- Scott D.S., Paterson L., Piskorz J., Radlein D., **2001**, “Pretreatment of poplar wood for fast pyrolysis: rate of cation removal”, *J. Appl. Anal. Pyrolysis*, 57, 1, 169–176.
- Seiser H., Pitsch H., Seshadri K., Pitz W.J., and Curran, H. J., **2000**, “Extinction and Autoignition of n-Heptane in Counterflow Configuration”, *Proceedings of the Combustion Institute*, Volume 28, p. 2029-2037
- Sekine Y., Ishikawa K., Kikuchi E., Matsukata M., **2005**, “New Evaluation Method of Carbonaceous Structure on Coal Steam Gasification”, *Energy & Fuels*, 19, 1, 326–327.
- Sekine Y., Ishikawa K., Kikuchi E., Matsukata M., Akimoto A., **2006**, “Reactivity and structural change of coal char during steam gasification”, *Fuel*, 85, 2, 122–126.
- Seshadri K.S., **1998**, “Effects of temperature, pressure, and carrier gas on the cracking of coal tar over a char–dolomite mixture and calcined dolomite in a fixed-bed reactor”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37, 3830–3837.
- Shadle L.J., Monazam E.R., Swanson, M.L., **2001**, “Coal Gasification in a Transport Reactor”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 13, 2782–2792.
- Sharma A., Kadooka H., Kyotani T., Akira T., **2002**, Effect of Microstructural Changes on Gasification Reactivity of Coal Chars during Low Temperature Gasification”, *Energy & Fuels*, 16, 1, 54–61.
- Sharypov V.I., Beregovtsova N.G., Kuznetsov B.N., Membrado L., Cebolla V. L., Marin N., Weber J.V., **2003**, “Co-pyrolysis of wood biomass and synthetic polymers mixtures. Part III: Characterisation of heavy products”, *J. Appl. Anal. Pyrolysis*, 67, 2, 325–340.
- Sheth A., Yeboah Y.D., Godavarty A., Xu Y., Agrawal P.K., **2003**, “Catalytic gasification of coal using eutectic salts: reaction kinetics with binary and ternary eutectic catalysts”, *Fuel*, 82, 3, 305–317.

- Sheth A.C., Sastry C., Yeboah Y.D., Xu Y., Agarwal P., **2004**, “Catalytic gasification of coal using eutectic salts: reaction kinetics for hydrogasification using binary and ternary eutectic catalysts”, *Fuel*, 83, 4–5, 557–572.
- Shie J.L., Lin J.-P., Chang C.-Y., Shih S.-M., Lee D.-J., Wu C.-H., **2004**, “Pyrolysis of oil sludge with additives of catalytic solid wastes”, *J. Appl. Anal. Pyrolysis*, 71, 2, 695–707.
- Simell P.A., Bredenberg J.B., **1990**, “Catalytic purification of tarry fuel gas”, *Fuel*, 69, 10, 1219–1225.
- Simell P.A., Leppälähti J.K., Bredenberg J.B.S., **1992**, “Catalytic purification of tarry fuel gas with carbonate rocks and ferrous materials”, *Fuel*, 71, 2, 211–218.
- Simell P.A., Leppälähti J.K., Kurkela E.A., **1995**, “Tar-decomposing activity of carbonate rocks under high CO<sub>2</sub> partial pressure”, *Fuel*, 74, 6, 938–945.
- Simell P., Kurkela E., Ståhlberg P., Hepola J., **1996**, “Catalytic hot gas cleaning of gasification gas”, *Catalysis Today*, 27, 1–2, 55–62.
- Simell P.A., Hepola J.O., Krause A. Outi I., **1997**, “Effects of gasification gas components on tar and ammonia decomposition over hot gas cleanup catalysts”, *Fuel*, 76, 12, 1117–1127.
- Simmie J.M., **2003**, “Detailed chemical kinetic models for the combustion of hydrocarbon fuels”, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 29, 599–634.
- Singh K., Prasad K., Mohan C., **1995**, “Comprehensive models for computation of the specific energy of coals”, *Chem. Eng. J.*, 57, 295–298.
- Singh S.K., Walawender W.P., Fan L.T., Geyer W.A., **1986**, “Wood and Fiber Science”, Pergamon Press Ltd., Vol. 6, pp. 53–119.
- Sjoberg M., Dec J.E., **2004a**, “An Investigation into Lowest Acceptable Combustion Temperatures for Hydrocarbon Fuel in HCCI Engines”, *Proceedings of the Combustion Institute*, Volume 30
- Sjoberg M., Dec J.E., **2004b**, “Isolating the Effects of Fuel Chemistry on Combustion Phasing in an HCCI Engine and the Potential of Fuel Stratification for Ignition Control”, *SAE 2004 World Congress & Exhibition*, March 2004, Detroit, USA, 2004, Paper no. 2004-01-05
- Sjostrom K., E. Bjornborn, G. X. Chen, C. Brage, C. Rosén, Q. Z. Yu, **1995**, “Synergetic effects in co-gasification of coal and biomass”, *Clean Coal Technology Programme Vol. III*. In: J. M. Bemtgen et al. (eds.), University of Stuttgart, Paper C3: p. 1–28.
- Skodras G., Kaldis S. P., Sakellaropoulos G. P., Sofialidis D., Faltsi O., **2003**, “Simulation of a molten bath gasifier by using a CFD code”, *Fuel*, 82, 15–17, 2033–2044.
- Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M., Moriarty N.W., Eiteneer B., Goldenberg M., Bowman C.T., Hanson R.K., Song So., Gardiner W.C.Jr., Lissianski V.V., Qin Z., **1999**, *GRI-Mech Home Page*—[http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/).
- Smoot, L. Douglas and Smith, P. J., **1985**, “Coal Combustion and Gasification”, Plenum Press, New York, USA
- Snoeck J.-W., Froment G.F., Fowles M., **2002**, “Steam/CO<sub>2</sub> Reforming of Methane. Carbon Formation and Gasification on Catalysts with Various Potassium Contents”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 15, 3548–3556.
- Snoeck J.-W., Froment G.F., Fowles M., **2002**, “Steam/CO<sub>2</sub> Reforming of Methane. Carbon Filament Formation by the Boudouard Reaction and Gasification by CO<sub>2</sub>, by H<sub>2</sub>, and by Steam: Kinetic Study”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 17, 4252–4265.
- Song X., Guo Z., **2005**, “A new process for synthesis gas by co-gasifying coal and natural gas”, *Fuel*, 84, 5, 525–531.
- Souza-Santos M.L., **2004**, *Solid Fuels Combustion and Gasification—Modelling, Simulation, and Equipment operation*, Marcel Dekker Inc, New-York. ISBN 0-8247-0971-3
- Srivastava R.C., Sinha J., Srivastava S.K., Tripathi S.C., **2002**, “Nickel catalysed steam gasification of chars obtained from coal–alkali reaction at 600 °C”, *Fuel*, 82, 1, 93–96.

- Stanmore B. R., Visona S. P., **1998**, “The contribution of char burnout from gasification by H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> during pulverized-coal flame combustion”, *Combustion and Flame*, 113, 181–197.
- Stevens D.J., **2001**, “Hot Gas Conditioning: Recent Progress With Larger-Scale Biomass Gasification Systems”, NREL/SR-510-29952, National Renewable Energy Laboratory, Colorado, USA
- Straka P., Náhunková J., Brozová Z., **2004**, “Kinetics of copyrolysis of coal with polyamide 6”, *J. Appl. Anal. Pyrolysis*, 71, 1, 213–221.
- Stephen Niksa, Gui-su Liu and Robert H. Hurt, **2003**, “Coal conversion submodels for design applications at elevated pressures. Part I. devolatilization and char oxidation”, *Progress Energ. Comb. Science*, 29, 5, 425–477.
- Stiegel Gary J., Maxwell Russell C., **2001**, “Gasification technologies: the path to clean, affordable energy in the 21st century”, *Fuel Processing Technology*, 71, 1–3, 79–97.
- Sugiyama S., Suzuki N., Kato Y., Yoshikawa K., Omino A., Ishii T., Yoshikawa K., Kiga T., **2004**, “Gasification performance of coals using high temperature air”, *Energy*, 30, 2–4, 399–413.
- Sun Q., Li Wen, Chen H., Li B., **2004**, “The CO<sub>2</sub>-gasification and kinetics of Shenmu maceral chars with and without catalyst”, *Fuel*, 83, 13, 1787–1793.
- Sutton D., Kelleher B., Ross J.R.H., **2001a**, “Review of literature on catalysts for biomass gasification”, *Fuel Processing Technology*, 73, 155–173.
- Sutton D., Kelleher B., Doyle A., Ross J.R.H., **2001b**, “Investigation of nickel-supported catalysts for the upgrading of brown peat derived gasification products”, *Bioresource Technology*, 80, 111–116.
- Sutton D., Parle S.M., Ross J.R.H., **2002**, “The CO<sub>2</sub> reforming of the hydrocarbons present in a model gas stream over selected catalysts”, *Fuel Processing Technology*, 75, 1, 45–53.
- Syred C., Fick W., Griffiths A.J., Syred N., **2004**, “Cyclone gasifier and cyclone combustor for the use of biomass derived gas in the operation of a small gas turbine in cogeneration plants”, *Fuel*, 83, 17–18, 2381–2392.
- Takagi H., Isoda T., Kusakabe K., Morooka S., **2002**, “Catalytic Hydrogenation of Extracts from Coal and Their Thermal Reactivity”, *Energy & Fuels*, 16, 1, 12–17.
- Takenaka S., Tomikubo Yo, Kato Emi, Otsuka K., **2003**, “Sequential production of H<sub>2</sub> and CO over supported Ni catalysts”, *Fuel*, 83, 1, 47–57.
- Tan Li Lian, Li Chun-Zhu, **2000**, “Formation of NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> precursors during the pyrolysis of coal and Biomass. I Effects of reactor configuration on the determined yields of HCN and NH<sub>3</sub> during pyrolysis”, *Fuel* 79, 1883–1906.
- Tan Li Lian, Li Chun-Zhu, **2000**, “Formation of NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> precursors during the pyrolysis of coal and Biomass. II. Effects of experimental conditions on the yields of NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> precursors from the pyrolysis of a Victorian brown coal”, *Fuel* 79, 1891–1906.
- Tan Li Lian, Li Chun-Zhu, **2000**, “Formation of NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> precursors during the pyrolysis of coal and Biomass. III Further discussion on the formation of HCN and NH<sub>3</sub> during pyrolysis”, *Fuel* 79, 1899–1906.
- Tang H., Kitagawa K., **2005** “Supercritical water gasification of biomass: thermodynamic analysis with direct Gibbs free energy minimization”, *Chem. Eng. J.*, 106, 3, 261–267.
- Taralas G., Vassilatos V., Sjoestroem K., Delgado J., 1991, “Thermal and Catalytic Cracking of n-Heptane in Presence of Calcium Oxide, Magnesium Oxide and Calcined Dolomites”, *Can. J. Chem. Eng.*, 69, 6, 1413–1419.
- Taralas G., Kontominas M.G., **2004**, “Kinetic modelling of VOC catalytic steam pyrolysis for tar abatement phenomena in gasification/pyrolysis technologies”, *Fuel*, 83, 9, 1235–1245.
- Taralas G., Kontominas M.G., **2005**, “Thermochemical Treatment of Solid and Wastewater Effluents Originating from the Olive Oil Food Industry”, *Energy & Fuels*, 19, 3, 1179–1185.

- Thompson D., Argent B.B., **2002**, “Prediction of the distribution of trace elements between the product streams of the Prenflo gasifier and comparison with reported data”, *Fuel*, 81, 5, 555–570.
- Tian Fu-Jun, Yu Jiang-long, Mckenzie L.J., Hayashi Jun-ichiro, Chiba T., Li Chun-Zhu, **2005a**, “Formation of NO<sub>x</sub> precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part VII. Pyrolysis and gasification of cane trash with steam”, *Fuel*, 84, 4, 371–376.
- Tian Fu-Jun, Wu H., Yu Jiang-long, McKenzie L. J., Konstantinidis S., Hayashi Jun-ichiro, Chiba T., Li Chun-Zhu, **2005b**, “Formation of NO<sub>x</sub> precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part VIII. Effects of pressure on the formation of NH<sub>3</sub> and HCN during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal in steam”, *Fuel*, 84, 16, 2102–2108.
- Tomishige K., Yamazaki O., Chen Y., Yokoyama K., Li X., Fujimoto K., **1998**, “Development of ultra-stable Ni catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of methane”, *Catalysis Today* 45, 35–39.
- Tomishige K., Asadullah M., Kunimori K., **2004**, “Syngas production by biomass gasification using Rh/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts and fluidized bed reactor”, *Catalysis Today*, 89, 389–403.
- Tomishige K., Miyazawa T., Kimura T., Kunimori K., **2005**, “Novel catalyst with high resistance to sulfur for hot gas cleaning at low temperature by partial oxidation of tar derived from biomass”, *Catalysis Communications*, 6, 37–40.
- Tsubouchi N., Ohtsuka S., Hashimoto H., Ohtsuka Y., **2004**, “Several Distinct Types of HCl Evolution during Temperature-Programmed Pyrolysis of High-Rank Coals with Almost the Same Carbon Contents”, *Energy & Fuels*, 18, 5, 1605–1606.
- Tsubouchi N., Ohtsuka S., Nakazato Y., Ohtsuka Y., **2005**, “Formation of Hydrogen Chloride during Temperature-Programmed Pyrolysis of Coals with Different Ranks”, *Energy & Fuels*, 19, 2, 554–560.
- Tsuia H., Wu Chung-Hsing, **2003**, “Operating concept of circulating fluidized bed gasifier from the kinetic point of view”, *Powder Technology*, 132, 167–183.
- Turn S., Kinoshita C., Zhangt Z., Ishimura D., Zhou J., **1998**, “An experimental investigation of hydrogen production from biomass gasification”, *Int. J. Hydrogen Energy*, 23, 8, 64–648.
- Ulloa C., Gordon A.L., García X., **2004**, “Distribution of activation energy model applied to the rapid pyrolysis of coal blends”, *J. Appl. Anal. Pyrolysis*, 71, 2, 465–483.
- Uzun D., Özdo S., **2004**, “The behavior of sulphur forms of three lignites exposed to pyrolysis temperatures between 350 and 950 °C”, *Fuel*, 83, 7–8, 1063–1070.
- Valero A., Usón S., **2006**, “Oxy-co-gasification of coal and biomass in an integrated gasification combined cycle (IGCC) power plant”, *Energy*, 31, 10–11, 1643–1655.
- Vamvuka D., Kakaras E., Kastanaki E., Grammelis P., **2003**, “Pyrolysis characteristics and kinetics of biomass residuals mixtures with lignite”, *Fuel*, 82, 15–17, 1949–1960.
- Vassilatos V., Taralas G., Sjostrom K., Bjornbom E., **1992**, *Can. J. Chem. Eng.*, 70, 1008.
- Vriesman P., Heginuz E., Sjostrom K., **2000**, “Biomass gasification in a laboratory-scale AFBG: influence of the location of the feeding point on the fuel-N conversion”, *Fuel*, 79, 11, 1371–1778.
- Walawender W.P., Hoveland D.A., Fan L.T. **1985a**, *Ind. Eng. Chem. Proces Des. Dev.*, 24, 897.
- Walawender W.P., Hoveland D.A., Fan L.T., **1985b**, “Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion”, Elsevier Applied Science Pub., 813–817.
- Waldner M.H., Vogel F., **2005**, “Renewable Production of Methane from Woody Biomass by Catalytic Hydrothermal Gasification”, *Industrial and Engineering Chemical Research*, 44, 13, 4543–4551.
- Walendziewski J., **2002**, “Engine fuel derived from waste plastics by thermal treatment”, *Fuel*, 81, 4, 473–481.
- Wall T.F., Liu Gui-su, Wu Hong-wei, Roberts D.G., Benfell K.E., Gupta S., Lucas J.A., Harris D.J., **2002**, “The effects of pressure on coal reactions during pulverised coal combustion and gasification”, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 28, 405–433.

- Wang D., Montané D., Chornet E., **1996**, “Catalytic steam reforming of biomass-derived oxygenates: acetic acid and hydroxyacetaldehyde”, *Applied Catalysis A: General*, 143, 245–270.
- Wang D., Czernik S., Montane D., Mann M., Chornet E., **1997**, Biomass to hydrogen via fast pyrolysis and catalytic steam reforming of the pyrolysis oil or its fractions”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 1507–1518.
- Wang D., Czernik Stefan, Chornet Esteban, **1998**, “Production of hydrogen from biomass by catalytic steam reforming of fast pyrolysis oils”, *Energy & Fuels*, 12, 1, 19–24.
- Wang H., Dlugogorski B. Z., Kennedy E. M., **2002**, “Kinetic Modeling of Low-Temperature Oxidation of Coal”, *Combustion and Flame*, 131, 452–469.
- Wang H., Dlugogorski Bogdan Z., Kennedy Eric M., **2003**, “Coal oxidation at low temperatures: oxygen consumption, oxidation products, reaction mechanism and kinetic modeling”, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 29, 487–513.
- Wang H., Frenklach M., **1997**, “A detailed kinetic modeling study of aromatics formation, growth and oxidation in laminar premixed ethylene and acetylene flames”, *Combustion and Flame*, 110, 173–221.
- Wang H., Laskin A., **1998**, “A comprehensive kinetic model of ethylene and acetylene oxidation at high temperatures”, University of Southern California, relatório disponível no endereço: <http://ame-www.usc.edu/research/combustion/combustionkinetics/pdf/report.pdf>
- Wang Jie, Sakanishi K., Saito I., Takarada T., Morishita K., **2005**, “High-Yield Hydrogen Production by Steam Gasification of HyperCoal (Ash-Free Coal Extract) with Potassium Carbonate: Comparison with Raw Coal”, *Energy & Fuels*, 19, 5, 2114–2120.
- Wang Li, Chen Peng, **2004**, “Development of first-stage co-liquefaction of Chinese coal with waste plastics”, *Chemical Engineering and Processing*, 43, 2, 145–148.
- Wang Shaobin, Lu G. Q. (Max), **1996**, “Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: state of the art”, *Energy & Fuels*, 10, 4, 896–904.
- Wang Shaobin, Lu G. Q. (Max), **1998**, “Catalytic activities and coking characteristics of oxides-supported Ni catalysts for CH<sub>4</sub> reforming with carbon dioxide”, *Energy & Fuels*, 12, 2, 248–256.
- Wang T., Chang J., Lv Pengmei, Zhu Jingxu, **2005a**, “Novel Catalyst for Cracking of Biomass Tar”, *Energy & Fuels*, 19, 1, 22–27.
- Wang T., Chang J., Lv Pengmei, **2005b**, “Synthesis Gas Production via Biomass Catalytic Gasification with Addition of Biogas”, *Energy & Fuels*, 19, 2, 637–644.
- Wang T., Chang J., Wu C.Z., Fu Y., Y. Chen, **2005c**, “The steam reforming of naphthalene over a nickel–dolomite cracking catalyst”, *Biomass and Bioenergy*, 28, 5, 508–514.
- Wang T., Chang J., Cui Xiaoqin, Zhang Qi, Fu Yan, **2006**, “Reforming of raw fuel gas from biomass gasification to syngas over highly stable nickel–magnesium solid solution catalysts”, *Fuel Processing Technology*, 87, 5, 421–428.
- Wang W., Padban N., Ye Z., Olofsson G., Andersson A., Bjerle I., **2000**, “Catalytic hot gas cleaning of fuel gas from an air-blown pressurized fluidized-bed gasifier”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39, 4075–4081.
- Wang Xun, Xiao Yunhan, **2004**, “Analysis of sludge and coal co-gasification power plant”, *ASME Turbo Expo 2004–Land, Sea & Air*, Vienna, Austria, June, GT2004–54077.
- Wang Y., Kinoshita C. M., **1992**, “Experimental analysis of biomass gasification with steam and oxygen”, *Solar Energy*, Vol. 49, n° 3, 153–158.
- Wang Yi-Ning, Rodrigues Alirio E., **2005**, “Hydrogen production from steam methane reforming coupled with in situ CO<sub>2</sub> capture: Conceptual parametric study”, *Fuel*, 84, 14–15, 1778–1789.
- Watanabe H., Otaka M., **2006**, “Numerical simulation of coal gasification in entrained flow coal gasifier”, *Fuel*, 85, 12–13, 1935–1943.

- Watanabe Masaru, Inomata Hiroshi, Osada Mitsumasa, Sato Takafumi, Adschiri Tadafumi, Arai Kunio, **2003**, “Catalytic effects of NaOH and ZrO<sub>2</sub> for partial oxidative gasification of n-hexadecane and lignin in supercritical water”, *Fuel*, 82, 5, 545–552.
- Witton J. J., Noordally E., Przybylski J. M., **2003**, “Clean catalytic combustion of low heat value fuels from gasification processes”, *Chemical Engineering J.*, 91, 2–3, 115–121.
- Wu Hongwei, Quyn Dimple M., Li Chun-Zhu, **2002**, “Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part III. The importance of the interactions between volatiles and char at high temperature”, *Fuel*, 81, 1033–1039.
- Wu H., Hayashi Jun-ichiro, Chiba T., Takarada T., Li Chun-Zhu, **2003**, “Volatilisation and catalytic effects of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis and gasification of Victorian brown coal. Part V. Combined effects of Na concentration and char structure on char reactivity”, *Fuel*, 83, 1, 23–30.
- Wu J., Fang Y., Wang Y., Zhang Dong-ke, **2005**, “Combined Coal Gasification and Methane Reforming for Production of Syngas in a Fluidized-Bed Reactor”, *Energy & Fuels*, 19, 2, 512–516.
- Wu Z., Sugimoto Y., Kawashima H., **2002**, “The Influence of Mineral Matter and Catalyst on Nitrogen Release during Slow Pyrolysis of Coal and Related Material: A Comparative Study”, *Energy & Fuels*, 16, 1, 451–456.
- Wu Z., Sugimoto Y., Kawashima H., **2003**, “Effect of demineralization and catalyst addition on N<sub>2</sub> formation during coal pyrolysis and on char gasification”, *Fuel*, 82, 15–17, 2057–2064.
- Wu Z., Wu C., Huang H., Zheng S., Dai X., **2003**, “Test results and operation performance analysis of a 1-mw biomass gasification electric power generation system”, *Energy & Fuels*, 17, 2, 619–624.
- Xiao Rui, Zhang M., Jin B., Huang Y., Zhou H., **2006**, “High-Temperature Air/Steam-Blown Gasification of Coal in a Pressurized Spout-Fluid Bed”, *Energy & Fuels*, 20, 2, 715–720.
- Xie Ke-Chang, Lin Jian-Ying, Li Wen-Ying, Chang Li-Ping, Feng Jie, Zhao Wei, **2005**, “Formation of HCN and NH<sub>3</sub> during coal macerals pyrolysis and gasification with CO<sub>2</sub>”, *Fuel*, 84, 2–3, 271–277.
- Xie Z., Feng Jie, Zhao Wei, Xie Ke-Chang, Pratt Kerry C., Li Chun-Zhu, **2001**, “Formation of NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part IV. Pyrolysis of a set of Australian and Chinese coals”, *Fuel*, 80, 15, 2131–2138.
- Xu Guangwen, Murakami Takahiro, Suda Toshiyuki, Kusama Shigeru, Fujimori Toshiro, **2005**, “Distinctive Effects of CaO Additive on Atmospheric Gasification of Biomass at Different Temperatures”, *Industrial and Engineering Chemical Research*, 44, 15, 5864–5868.
- Xu Guangwen, Murakami Takahiro, Suda Toshiyuki, Matsuzawa Yoshiaki, Tani Hidehisa, **2006**, “The Superior Technical Choice for Dual Fluidized Bed Gasification”, *Industrial and Engineering Chemical Research*, 45, 7, 2281–2286.
- Xu Long, Yang Jianli, Li Yunmei, Liu Zhenyu, **2004**, “Dynamic and simultaneous analyses of gaseous sulfur and hydrocarbon compounds released during pyrolysis of coal”, *J. Appl. Anal. Pyrolysis*, 71, 2, 591–600.
- Yamada O., Yasuda H., Zhang A., Nakano K., Makino M., Kaiho M., **2002**, Studies on coal conversion to methane using waste plastics as co-feedstock in hydrogasification process, CCT2002–International conference on Clean Coal Technologies for our Future, Sardinia, Italy, October.
- Yamaguchi T., Yamasaki K., Yoshida O., Kanai Y., Ueno A., Kotera Y., **1986**, “Deactivation and regeneration of catalyst for steam gasification of wood to methanol synthesis gas”, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 25, 239–243.
- Yamazaki T., Kozu H., Yamagata S., Murao N., Ohta S., Shiya S., Ohba T., **2005**, “Effect of Superficial Velocity on Tar from Downdraft Gasification of Biomass”, *Energy & Fuels*, 19, 3, 1186–1191.

- Yang L., Liang J., Yu Li, **2003**, “Clean coal technology—Study on the pilot project experiment of underground coal gasification”, *Energy*, 28, 14, 1445–1460.
- Yang L., **2004**, “Study on the model experiment and numerical simulation for underground coal gasification”, *Fuel*, 83, 4–5, 573–584.
- Yardim M. F., Ekinçi E., Minkova V., Razvigorova M., Budinova T., Petrov N., Goranova M., **2003**, “Formation of porous structure of semicokes from pyrolysis of Turkish coals in different atmospheres”, *Fuel*, 82, 4, 459–463.
- Yasuda H., Yamada O., Zhang A., Nakano K., Kaiho M., **2004**, “Hydrogasification of coal and polyethylene mixture”, *Fuel*, 83, 17–18, 2251–2254.
- Yeboah Yaw D., Xu Yong, Sheth Atul, Godavarty Anuradha, Agrawal Pradeep K., **2003**, “Catalytic gasification of coal using eutectic salts: identification of eutectics”, *Carbon*, 41, 2, 203–214.
- Yi K. B., Harrison D. P., **2005**, “Low-Pressure Sorption-Enhanced Hydrogen Production”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 6, 1665–1669.
- Yoneyama Y., Okamura M., Morinaga K., Tsubaki N., **2002**, “Role of Water in Hydrogenation of Coal without Catalyst Addition”, *Energy & Fuels*, 16, 1, 48–53.
- Yoshida, T., Matsumura, Y., **2001**, “Gasification of Cellulose, Xylan, and Lignin Mixtures in Supercritical Water”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 23, 5469–5474.
- Yoshinori T., Yamaguchi T., Yamasaki K., Ueno A., Kotera Y., **1984**, “Catalyst for steam gasification of wood to methanol synthesis gas”, *Indust. Engineering Chem. Prod. Res. Develop.*, 23, 225–229.
- Yu Jianglong, Tian Fu-Jun, Chow Mee Chin, McKenzie Lachlan J., Li Chun-Zhu, **2006**, “Effect of iron on the gasification of Victorian brown coal with steam: enhancement of hydrogen production”, *Fuel*, 85, 2, 127–133.
- Yu Juan, Zhang M., **2003**, “A Simple Method for Predicting the Rate Constant of Pulverized-Coal Pyrolysis at Higher Heating Rate”, *Energy & Fuels*, 17, 4, 1085–1090
- Yu Q., Brage C., Chen G., Sjoström K., **1997**, “Temperature impact on the formation of tar from biomass pyrolysis in a free-fall reactor”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 40–41, 481–489.
- Yu Yong Ho, Kim Sang Done, Lee Jong Min, Lee Keun Hoo, **2002**, “Kinetic studies of dehydration, pyrolysis and combustion of paper sludge”, *Energy*, 27, 5, 457–469.
- Zajusz-Zubek Elwira, Konieczyski Jan, **2003**, “Dynamics of trace elements release in a coal pyrolysis process”, *Fuel*, 82, 10, 1281–1290.
- Zedtwitz P., Steinfeld A., **2005**, “Steam-Gasification of Coal in a Fluidized-Bed/Packed-Bed Reactor Exposed to Concentrated Thermal Radiation-Modeling and Experimental Validation”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 11, 3852–3861.
- Zevenhoven-Onderwater M., Backman R., Skrifvars B. -J., Hupa M., Liliendahl T., Rosén C., Sjöström K., Engvall K., Hallgren A., **2001**, “The ash chemistry in fluidised bed gasification of biomass fuels. Part II: Ash behaviour prediction versus bench scale agglomeration tests”, *Fuel*, 80, 10, 1503–1512.
- Zhang A., Kaiho M., Yasuda H., Zabat M., Nakano K., Yamada O., **2005**, “Fundamental studies on hydrogasification of Taiheiyo coal”, *Energy*, 30, 11–12, 2243–2250.
- Zhao H., Draelants D.J., Baron G.V., **2000 a**, “Performance of a Nickel-Activated Candle Filter for Naphthalene Cracking in Synthetic Biomass Gasification Gas”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, 9, 3195–3201.
- Zhao H., Draelants D.J., Baron, G.V., **2000 b**, “Preparation and characterization of nickel-modified ceramic filters”, *Catalysis Today*, 56, 1–3, 229–237.
- Zhao Z., Li Wen, Qiu J., Li B., **2003**, “Effect of Na, Ca and Fe on the evolution of nitrogen species during pyrolysis and combustion of model chars”, *Fuel*, 82, 15–17, 1839–1844.

- Zhaobin O., Zhancheng G., Dongping D., Xueping S., and Xianpu Yu, **2005**, “Experimental Study of Coal Gasification Coupling with Natural Gas Autothermal Re-Forming for Synthesis Gas Production” *Industrial and Engineering Chemical Research*, 44, 2, 279–284.
- Zhou H., Jing B., Zhong Z., Huang Y., Xiao Rui, **2005**, **2005**, “Air and Steam Coal Partial Gasification in an Atmospheric Fluidized Bed”, *Energy & Fuels*, 19, 4, 1619–1623.
- Zhou Q., Hu H., Liu Q., Zhu S., Zhao Rui, **2005**, “Effect of Atmosphere on Evolution of Sulfur-Containing Gases during Coal Pyrolysis”, *Energy & Fuels*, 19, 3, 892–897.
- Zhuo Y., Messenböck R., Collot A.-G., Megaritis A., Paterson N., Dugwell D.R., Kandiyoti R., **2000**, “Conversion of coal particles in pyrolysis and gasification: comparison of conversions in a pilot-scale gasifier and bench-scale test equipment”, *Fuel* 79, 7, 793–802.
- Zhuo Y., Paterson N., Avid B., Dugwell D.R., Kandiyoti R., **2002**, “Investigation of Ammonia Formation during Gasification in an Air Blown Spouted Bed: The Effect of the Operating Conditions on Ammonia Formation and the Identification of Ways of Minimizing Its Formation”, *Energy & Fuels*, 16, 3, 742–751.
- Zhu Z. H., Finnerty J., Lu G.Q., Yang R.T., **2003**, “A Comparative Study of Carbon Gasification with O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> by Density Functional Theory Calculations”, *Energy & Fuels*, 16, 6, 1359–1368.
- Zolin A., Jensen A., Dam J.K., Jensen L.S., **2001**, “Influence of experimental protocol on activation energy in char gasification: the effect of thermal annealing”, *Fuel*, 80, 7, 1029–1032.
- Zolin A., Jensen A.D., Jensen P.A., Dam-Johansen K., **2002**, “Experimental study of char thermal deactivation”, *Fuel*, 81, 8, 1065–1075.
- Zubtsov V.M., Pian Carlson C.P., Yoshikawa K., **2005**, “Potential applications of high-temperature air/steam-blown gasification and pyrolysis systems”, *Energy*, 30, 11–12, 2229–2242.