

VINICIUS EDUARDO RIBAS

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE CONCENTRADORES SOLARES PARA O
PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA – CONCEPÇÃO DE UM
REATOR QUÍMICO SOLAR**

São Paulo

2016

VINICIUS EDUARDO RIBAS

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE CONCENTRADORES SOLARES PARA O
PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA – CONCEPÇÃO DE UM
REATOR QUÍMICO SOLAR**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências**

São Paulo

2016

VINICIUS EDUARDO RIBAS

**ESTUDO DA UTILIZAÇÃO DE CONCENTRADORES SOLARES PARA O
PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA – CONCEPÇÃO DE UM
REATOR QUÍMICO SOLAR**

**Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências**

**Área de Concentração:
Engenharia Mecânica de Energia e
Fluidos**

**Orientador:
Prof. Dr. José Roberto Simões Moreira**

São Paulo

2016

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catlogação-na-publicação

Ribas, Vinicius

Estudo da Utilização de Concentradores Solares para o Processo de Gaseificação de Biomassa – Concepção de um Reator Químico Solar / V. Ribas -- versão corr. -- São Paulo, 2016.

100 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Mecânica.

1.Energia solar concentrada 2.Gaseificação 3.Biomassa 4.Reator
I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Mecânica II.t.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao meu professor orientador Dr. José Roberto Simões Moreira pelos anos de parceria que datam desde a graduação e, hoje, posso afirmar com convicção que ele possui grande impacto na minha formação como engenheiro, pesquisador e como pessoa. Sempre presente, colabora desde as deduções algébricas até apertando parafusos; ao mesmo tempo, estimula a criatividade e ambição dos orientandos.

Agradeço aos demais membros (e ex-membros) do Laboratório SISEA que contribuíram direta ou indiretamente ao projeto: Prof. Claudio Pacheco, Prof. Marcos Pimenta, Adrienne, Beethoven, Eli, Erik, Gustavo, Luciano, Rodrigo, Thyago Reynaldo e Tiago Goto.

Agradeço à Escola Politécnica, à USP e a seus funcionários de maneira geral por proporcionarem a infraestrutura e o ambiente agradável, o qual representou uma segunda casa pelo período de oito anos (incluindo a Graduação).

Agradeço à FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – pela bolsa de mestrado concedida (processo nº 2013/03722-7) que permitiu dedicação integral ao projeto.

Agradeço à família e amigos pelo apoio para enfrentar o conjunto de desafios que representa a busca pelo título de Mestre e pela compreensão pela minha ausência nos picos de demanda do projeto de Mestrado

Por fim, gostaria de agradecer à minha companheira Julia Howat pela inspiração que ela representa na minha vida, me estimulando sempre a buscar a excelência em todas as esferas da vida (acadêmica, profissional e pessoal).

“Você pode dizer que sou um sonhador,
mas eu não sou o único. Eu espero que
algum dia você junte-se a nós e o mundo
viverá como um só.”

(John Lennon - *Imagine*)

RESUMO

Há décadas a energia solar atrai pesquisadores de todo o planeta devido ao seu enorme potencial de aplicações como fonte de energia térmica. Com a crescente preocupação com o Meio Ambiente e a busca por fontes renováveis de energia, o interesse pelo aproveitamento da energia proveniente do Sol cresceu ainda mais. Apesar de desafios como a intermitência e a sazonalidade solares, e a dificuldade de transporte desta forma de energia, a busca por técnicas de armazenamento visa mitigar estes problemas. Uma alternativa termoquímica é a produção de combustíveis solares, ou seja, combustíveis obtidos por meio do uso da energia concentrada do Sol que possam ser estocados e transportados para onde e quando houver demanda de energia.

Uma aplicação de destaque neste tema é a gaseificação de biomassa para a produção de gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$). A gaseificação visa aumentar o potencial energético da biomassa sólida ou líquida ao realizar uma reação endotérmica que transfere a energia acumulada do Sol (por meio de concentradores) para as ligações químicas, com a recombinação dos átomos na forma de gás de síntese. Este gás, além do seu maior poder calorífico, é matéria-prima para muitos processos da indústria química. Desta forma, o objetivo desta reação é obter um combustível mais homogêneo e de fácil manuseio. A gaseificação é uma alternativa importante para o aproveitamento energético da biomassa, pois esta é normalmente bastante heterogênea. Sendo assim, o uso de gaseificadores viabiliza o uso de madeira, resíduos urbanos e agrícolas e outras matérias orgânicas como fontes de energia.

Assim, este trabalho apresenta um estudo da utilização de concentradores solares para o processo de gaseificação de biomassa e a concepção de um reator químico solar para operação em escala laboratorial para a sequência dos estudos neste campo de pesquisa. Por meio de uma modelagem térmica, o trabalho destaca a viabilidade técnica da gaseificação solar de biomassa, comprovando um ganho energético e uma redução das emissões de gás carbônico em comparação com a queima direta da biomassa. Por fim, são apresentados os parâmetros de construção e operação de um gaseificador de pequena escala.

Palavras chave: Energia solar concentrada. Gaseificação. Biomassa. Reator.

ABSTRACT

From decades, solar energy has instigated researchers worldwide due to its enormous potential. With raising concern for the environment and the search for renewable energy sources, the interest in using the Sun as a power supply grew even more. Despite challenges as the solar seasonality and intermittence, and difficulties transport its energy, innovative storage techniques aim to mitigate those issues. A thermochemical alternative is the production of solar fuels – fuels obtained from concentrated solar power (CSP) – which can be stocked and transported to the time and place there is demand.

A forthcoming application in this field is biomass steam-gasification for syngas production ($\text{CO} + \text{H}_2$). Gasification increases the thermal potential of liquid and solid biomass by means of an endothermic reaction that transfers solar energy (via radiation concentrators) to chemical bonds, re-combining the atoms as syngas (hydrogen and carbon monoxide). This gas mixture, besides its thermal potential, is a raw material for numerous processes in chemical industry. The purpose of this process is to obtain a fuel more homogenous and easy to manipulate. The gasification is an important alternative to biomass energy use, once it is generally heterogeneous. Thus, gasifiers enable the use of wood, algae, solid waste, agricultural byproducts, and other organic matter as power supplies.

Therefore, this project presents the study of solar concentrators use in the steam-gasification of biomass and the conception of a solar chemical reactor for laboratory-scale tests for the future steps of the research in this field. Models and bibliographic references points to the technical feasibility of solar steam-gasification of biomass, verifying a significant energy gain and carbon emission reduction comparing to direct burn of biomass. Ultimately, the dissertation presents the constructive and operational parameters of a small-scale gasifier.

Keywords: Concentrated solar energy. Gasification. Biomass. Reactor.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|--|----|
| Figura 2.1 – <i>Combustão parcial da biomassa</i> | 24 |
| Figura 2.2 – <i>Composição do gás de síntese de madeira (adaptado de Suani, 2014)</i> | 26 |
| Figura 2.3 – <i>Principais formas de utilização do gás de síntese (Boerrigter e Rauch, 2005)</i> | 27 |
| Figura 2.4 – <i>Perspectiva futura da produção de combustíveis líquidos (CHOREN Industries, 2009)</i> | 28 |
| Figura 2.5 – <i>Classificação dos gaseificadores por porte (adaptado de Soares, 2012)</i> | 29 |
| Figura 2.6 – <i>Representação esquemática do gaseificador contracorrente updraft (adaptado de Suani, 2014)</i> | 31 |
| Figura 2.7 – <i>Representação esquemática e imagem real de um gaseificador co-corrente downdraft (adaptado de Suani, 2014)</i> | 32 |
| Figura 2.8 – <i>Representação esquemática do gaseificador de leito fluidizado borbulhante (adaptado de Suani, 2014)</i> | 33 |
| Figura 2.9 – <i>Representação esquemática do gaseificador de leito fluidizado circulante (adaptado de Suani, 2014)</i> | 34 |
| Figura 2.10 – <i>Radiação solar global diária em MJ/m²dia, média anual (Atlas Solarimétrico do Brasil -Tiba et al, 2000)</i> | 36 |
| Figura 2.11 – <i>Configurações de concentradores solares (A) Sistema de calha parabólica (B) Sistema de torre (C) Sistema de prato (Steinfeld e Meier, 2004)</i> | 38 |
| Figura 2.12 – <i>Processos de produção de combustíveis solares (Steinfeld e Meier, 2004)</i> | 39 |
| Figura 2.13 – <i>Representação esquemática do processo de gaseificação de biomassa com energia solar concentrada (Steinfeld e Meier, 2004)</i> | 40 |
| Figura 2.14 – <i>Gaseificador de leito fixo de Gregg et al. (1980)</i> | 43 |
| Figura 2.15 – <i>Gaseificador de leito fixo de Taylor et al. (1983)</i> | 44 |
| Figura 2.16 – <i>Gaseificador de leito fluidizado de Taylor et al. (1983)</i> | 46 |
| Figura 2.17 – <i>Gaseificador de leito fluidizado de Kodama et al. (2002)</i> | 47 |
| Figura 2.18 – <i>Gaseificador de leito fluidizado de sal fundido de Adinberg et al. (2004)</i> | 48 |
| Figura 2.19 – <i>Gaseificador de fluxo em vórtice de Z’Graggen et al. (2006)</i> | 49 |

| | |
|--|----|
| Figura 2.20 – Gaseificador de leito fixo de Piatkowski et al. (2009) | 50 |
| Figura 2.21 – Gaseificador de fluxo arrastado de Melchior et al. (2009) | 51 |
| Figura 2.22 – Gaseificador de fluxo arrastado de Lichty et al. (2010) | 52 |
| Figura 2.23 – Gaseificador de fluxo arrastado em serpentina de Chen et al. (2010) | 53 |
| Figura 2.24 – Gaseificador de leito fluidizado de Kodama et al. (2010) | 54 |
| Figura 2.25 – Gaseificador de fluxo fluidizado de Gokon et al. (2012) | 55 |
| Figura 3.1 – Conceitos apresentados para o reator de gaseificação | 58 |
| Figura 3.2 – Modelo simplificado de cavidade..... | 59 |
| Figura 3.3 – Circuito elétrico equivalente à transmissão de calor no interior de uma cavidade..... | 60 |
| Figura 3.4 – Absortividade efetiva de uma cavidade em função do seu material e geometria | 61 |
| Figura 3.5 – Temperatura de equilíbrio da cavidade em função da concentração solar incidente (número de sóis) e da fração de energia absorvida pelo processo... .. | 63 |
| Figura 3.6 – Diagrama de perdas térmicas do gaseificador solar | 64 |
| Figura 3.7 – Representação do balanço térmico do gaseificador solar..... | 65 |
| Figura 3.8 – Representação do balanço térmico do gaseificador solar por analogia elétrica..... | 66 |
| Figura 3.9 – Dimensões consideradas na modelagem do balanço térmico do gaseificador solar | 66 |
| Figura 4.1 – Análise de sensibilidade da composição gasosa do equilíbrio em função da temperatura..... | 82 |
| Figura 4.2 – Análise de sensibilidade das perdas térmicas no reator em função da temperatura..... | 83 |
| Figura 4.3 – Análise de sensibilidade da composição do gás de síntese em função do tempo de residência da partícula de biomassa | 84 |
| Figura 4.4 – Análise de sensibilidade do tempo de consumo de 90% da biomassa em função do diâmetro médio da partícula de biomassa | 85 |
| Figura 4.5 – Análise de sensibilidade da composição gasosa do equilíbrio em função da quantidade de vapor injetada | 86 |
| Figura 4.6 – Diagrama quantitativo de perdas térmicas estimadas do gaseificador solar | 87 |
| Figura 4.7 – Configuração final do gaseificador solar proposto..... | 88 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.8 – <i>Análise de sensibilidade das perdas térmicas no reator em da espessura do revestimento isolante</i> | 90 |
| Figura A.1.1 – <i>Planilha de cálculo do Modelo do Balanço Térmico do Reator</i> | 98 |
| Figura A.2.1 – <i>Planilha de Cálculo do Modelo do Equilíbrio Químico da Gaseificação de Biomassa</i> | 99 |
| Figura A.3.1 – <i>Planilha de Cálculo do Modelo do Cinética Química da Gaseificação de Biomassa</i> | 100 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1.1 – <i>Dados de saída da gaseificação solar do coque de petróleo (Trommer et al, 2005)</i> | 20 |
| Tabela 1.2 – <i>Comparação entre os gases de síntese de diferentes processos de gaseificação (baseado em Pellegrini e Oliveira, 2005, e Kruesi et al, 2013)</i> | 21 |
| Tabela 2.1 – <i>Gaseificadores solares existentes e suas características</i> | 42 |
| Tabela 3.1 – <i>Parâmetros das reações utilizados para a solução da cinética da reação de gaseificação (adaptada de Godinez et al, 2012)</i> | 75 |
| Tabela 4.1 – <i>Caracterização e propriedades de diferentes tipos de biomassa (baseado em Luz et al (2015) e de Nio et al (2013))</i> | 78 |
| Tabela 4.2 – <i>Composição média dos resíduos sólidos urbanos do Brasil (Luz et al (2015))</i> | 79 |
| Tabela 4.3 – <i>Caracterização do bagaço de cana (Luz et al,2015)</i> | 80 |
| Tabela 4.4 – <i>Parâmetros de operação do gaseificador solar</i> | 81 |
| Tabela 4.5 – <i>Parâmetros geométricos definidos para o reator químico</i> | 90 |

LISTA DE SÍMBOLOS E GRANDEZAS

COP – Conferência das partes (*conference of parties*, em inglês)

CPC – Concentrador secundário parabólico

ONU – Organização das nações unidas

PCI – Poder calorífico inferior

SISEA – Laboratório de sistemas energéticos alternativos

C – Carbono

CH₄ – Metano

CO – Monóxido de carbono

CO₂ – Dióxido de carbono

H₂ – Hidrogênio

H₂O – Água

$A_{ABERTURA}$ – Área da abertura

$A_{CAVIDADE}$ – Área interna da cavidade

A_i - fator pré-exponencial da reação i

$a_0, a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6, a_7$ – Coeficientes da curva de aproximação do calor específico de cada uma das substâncias

$\Delta a_0, \Delta a_1, \Delta a_2, \Delta a_3, \Delta a_4, \Delta a_5, \Delta a_6, \Delta a_7$ – Coeficiente auxiliar para solução do equilíbrio químico

$\alpha_{CAVIDADE}$ – Absortividade do material da superfície interna da cavidade

$\alpha_{CAVIDADE_{ef}}$ – Absortividade efetiva da cavidade para uma dada condição de operação

$C_{p i}$ – Calor específico da substância i

C_T – Número total de regiões ativas da superfície da biomassa

D_{BIO} – Diâmetro médio inicial da partícula de biomassa

D_{EXT} – Diâmetro externo do reator

D_{INT} – Diâmetro interno do reator

$E_{ABERTURA}$ – Potencial emissivo de radiação da abertura

$E_{a i}$ – Energia de ativação da reação i

e_{ISO} – Espessura média da parede do reator (material isolante)

$\varepsilon_{CAVIDADE}$ – Emissividade do material da superfície interna da cavidade

ε_{REATOR} – Emissividade da parede externa do reator

$E_{CAVIDADE}$ – Potencial emissivo de radiação da cavidade

η_{CONC} – Eficiência de concentração

$F_{ABERT-CAVIDADE}$ – Fator de forma da área de abertura para a área interna da cavidade

ΔG^0 – Função de formação de Gibbs

H_f^0 – Entalpia de formação da substância i

H_{vap} – Entalpia de vaporização

h_{AR} – Coeficiente de convecção do ar

I, J – Constantes auxiliares de integração

K_i – Constante de adsorção do elemento i

$K_{p i}$ – Constante de equilíbrio da reação i

k_i – Constante de equilíbrio da reação i

k_{ISO} – Condutividade do material isolante do reator

K_{solar} – Valor de radiação de sol pleno

$k_{v i}$ – Constante de velocidade da reação i

L_{REATOR} – Comprimento do reator

m – Razão molar de vapor injetado no reator (H_2O_{vapor}/C)

μ – Razão entre as potências consumidas e fornecidas à cavidade

N – Valor de concentração de radiação (expresso em número de sóis)

v_i – Taxa de ocorrência da reação i

p_i – Pressão parcial da substância i

Q_{CONC} – Potência térmica desperdiçada por ineficiência de concentração

Q_{CONV} – Potência térmica perdida por convecção natural na parede externa do reator

Q_{IN} – Calor externo adicional fornecido para o acontecimento da reação

$Q_{RE-IRRAD}$ – Potência térmica perdida por re-irradiação na parede externa do reator

Q_{REF} – Potência térmica desperdiçada por reflexão na janela de entrada do reator

\dot{Q}_{SOLAR} – Potência térmica de radiação solar concentrada incidente

$Q_{REAÇÃO}$ – Potência térmica consumida pela reação de gaseificação

$\dot{q}''_{CONSUMIDO}$ – Potência térmica consumida pela cavidade por unidade de área

$\dot{q}''_{FORNECIDO}$ – Fluxo térmico de radiação por unidade de área

R – Constante universal dos gases

$R_{CAV-ABERT}$ – Resistência equivalente da troca térmica radiativa entre a área interna da cavidade e sua abertura

$R_{COND_{FUNDO}}$ – Resistência térmica equivalente de condução total no fundo do reator

$R_{COND_{LATERAL}}$ – Resistência térmica equivalente de condução na parede lateral do reator

$R_{COND_{TOTAL}}$ – Resistência térmica equivalente de condução total nas paredes do reator

R_{CONV} – Resistência térmica equivalente de convecção nas paredes externas do reator

$R_{RE-IRRAD}$ – Resistência térmica equivalente de re-irradiação nas paredes externas do reator

σ – Constante de proporcionalidade de Stefan-Boltzmann (emissividade de um corpo negro)

T_{AMB} – Temperatura do ambiente externo

$T_{CAVIDADE}$ – Temperatura interna de equilíbrio da cavidade

$T_{EQ AD}$ – Temperatura de equilíbrio adiabático da cavidade

τ_{JANELA} – Transmitância da janela de quartzo

T_{PAREDE} – Temperatura da parede externa do reator

T_{REATOR} – Temperatura de operação do reator

x_i – Coeficiente molar da substância i

$x_{i,j}$ – Coeficiente molar da substância i

w – Razão molar de umidade presente na biomassa ($H_2O_{umidade}/C$)

X – Razão molar H/C presente na biomassa

SUMÁRIO

| | | |
|---------|---|----|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 17 |
| 1.1 | Motivação..... | 17 |
| 1.2 | Justificativa – Benefícios..... | 19 |
| 1.2.1 | Ganho de Potência Elétrica Gerada | 19 |
| 1.2.2 | Melhoria da Qualidade do Gás de Síntese | 20 |
| 1.3 | Macroprojeto | 21 |
| 1.4 | Objetivos..... | 21 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 23 |
| 2.1 | Gaseificação | 23 |
| 2.1.1 | Pirólise..... | 24 |
| 2.1.2 | Etapas da Gaseificação..... | 25 |
| 2.1.3 | Gás-Combustível Resultante..... | 26 |
| 2.1.4 | Potencial de Aproveitamento para Gaseificação de Biomassa | 27 |
| 2.1.5 | Tipos de Gaseificadores | 29 |
| 2.1.5.1 | Gaseificadores de Leito Fixo..... | 30 |
| 2.1.5.2 | Gaseificadores de Leito Fluidizado | 32 |
| 2.1.6 | Limpeza do Gás..... | 34 |
| 2.2 | Energia Solar Concentrada..... | 36 |
| 2.2.1 | Coletores Solares | 37 |
| 2.2.2 | Hidrogênio solar..... | 39 |
| 2.3 | Estado da arte em reatores químicos solares..... | 40 |
| 2.3.1 | Gregg et al. (1980)..... | 42 |
| 2.3.2 | Taylor et al. (1983) – 1..... | 43 |
| 2.3.3 | Taylor et al. (1983) – 2..... | 44 |
| 2.3.4 | Kodama et al. (2002) | 46 |
| 2.3.5 | Adinberg et al. (2004) | 47 |

| | | |
|--------|--|----|
| 2.3.6 | Z'Graggen et al. (2006)..... | 48 |
| 2.3.7 | Piatkowski et al. (2009)..... | 49 |
| 2.3.8 | Melchior et al. (2009)..... | 51 |
| 2.3.9 | Lichty et al. (2010)..... | 51 |
| 2.3.10 | Chen et al. (2010)..... | 52 |
| 2.3.11 | Kodama et al. (2010)..... | 53 |
| 2.3.12 | Gokon et al. (2012)..... | 54 |
| 3 | MODELAGEM DO REATOR..... | 56 |
| 3.1 | Conceito do reator..... | 56 |
| 3.2 | Modelagem do receptor de cavidade..... | 58 |
| 3.2.1 | Absortividade efetiva..... | 59 |
| 3.2.2 | Temperatura da Cavidade..... | 62 |
| 3.3 | Balço Energético..... | 63 |
| 3.3.1 | Analogia elétrica..... | 65 |
| 3.4 | Análise do equilíbrio químico..... | 68 |
| 3.5 | Análise cinética da gaseificação..... | 71 |
| 4 | RESULTADOS DE ESTUDOS DE CASOS E ANÁLISES..... | 77 |
| 4.1 | Definição da biomassa..... | 77 |
| 4.2 | Parâmetros de operação..... | 81 |
| 4.2.1 | Definição da temperatura do reator..... | 81 |
| 4.2.2 | Definição do tempo de residência da biomassa..... | 83 |
| 4.2.3 | Definição da granulometria da biomassa injetada..... | 84 |
| 4.2.4 | Definição da razão de vapor injetada..... | 85 |
| 4.2.5 | Definição da potência solar..... | 87 |
| 4.2.6 | Definição da vazão de biomassa..... | 87 |
| 4.2.7 | Definição da concentração de radiação..... | 88 |
| 4.3 | O gaseificador..... | 88 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 4.3.1 | Definição da geometria do gaseificador..... | 88 |
| 4.3.2 | Definição das dimensões..... | 89 |
| 5 | CONCLUSÃO | 91 |
| 6 | REFERÊNCIAS..... | 92 |
| A.1 | Planilha de Cálculo do Modelo do Balanço Térmico do Reator | 98 |
| A.2 | Planilha de Cálculo do Modelo do Equilíbrio Químico da Gaseificação de Biomassa..... | 99 |
| A.3 | Planilha de Cálculo do Modelo de Cinética Química da Gaseificação de Biomassa..... | 100 |

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

Energia é um fator extremamente estratégico para qualquer país ou sociedade; ela é indispensável para o desenvolvimento de uma economia e está quase sempre relacionada à qualidade de vida da população. A preocupação mundial com a escassez da disponibilidade energética no futuro se deve a três razões principais: o inevitável esgotamento dos combustíveis fósseis, o crescimento acentuado do consumo de energia mundial e a preocupação com os impactos ambientais da matriz energética mundial, enfatizadas mais uma vez na recente Conferência de Mudanças Climáticas da ONU (COP 21, 2015).

Na busca por um uso mais consciente da energia e por novas fontes energéticas, uma atenção especial é dada a combustíveis renováveis que possam fornecer energia segura a partir de processos com menos impactos ambientais. Assim, o sol se destaca como uma das principais fontes de energia limpa e muitos pesquisadores e centros de estudos tecnológicos têm se empenhado em desenvolver diferentes maneiras de se aproveitar a energia solar e superar a sua característica intermitente.

Apesar da existência e da evolução dos painéis fotovoltaicos e dos coletores planos de aquecimento de água para uso doméstico, a indústria energética tem focado atenção no uso da energia solar concentrada. Esta energia heliotérmica pode ser utilizada como a fonte de calor (uso térmico) para produção de energia eletromecânica por meio de ciclos Rankine, ciclo Stirling ou ciclo Brayton, entre outros. Pode-se também produzir refrigeração ou ar condicionado com o emprego de ciclos de absorção de calor ou, ainda, como uma fonte de energia térmica para a ativação de reações endotérmicas (uso termoquímico) para produzir os chamados combustíveis solares. Desta forma, a gaseificação solar de biomassa surge com um grande potencial de utilização da energia solar, haja visto este grande potencial energético no país, principalmente na questão de resíduos sólidos urbanos, aparas de madeira, palha, bagaço e outras fontes de biomassa.

Neste contexto, esta pesquisa (1) apresenta uma revisão dos benefícios tecnológicos da gaseificação solar de biomassa com vapor de água, (2) levanta o

estado da arte dos gaseificadores solares de materiais carbonáceos e (3) apresenta um estudo teórico conceitual de um reator solar identificando parâmetros ótimos de construção e operação.

Por meio da reação de gaseificação, é possível se obter gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) ou *syngas*, na literatura inglesa, a partir de diferentes combustíveis ricos em carbono; o gás de síntese resultante apresenta maior conteúdo energético devido à conversão de energia solar em ligações químicas, aumentando a entalpia de formação do gás de saída. Este gás produzido é uma *commodity* da indústria química e, por isso, possui grande aplicabilidade, tanto como combustível quanto como matéria-prima em processos químicos.

A gaseificação solar de biomassa com vapor de água permite o armazenamento e aproveitamento da energia solar, possibilitando a produção de eletricidade em plantas de geração quando houver demanda, mesmo à noite. Além disso, o gás de síntese possui transporte e manipulação muito mais práticos do que a biomassa sólida original, ampliando o seu mercado consumidor. Estudos iniciais apontam para um ganho energético de geração significativo quando este processo é comparado com a queima direta da biomassa (segundo Trommet et al, 2005, e salientado na Tabela 1.1, a gaseificação dobra a geração específica de matérias primas carbonáceas). Por fim, a gaseificação solar, por não utilizar o ar como agente oxidante, resulta em um gás de síntese muito mais rico (apresentando frações baixas de CO_2 , N_2 e alcatrão).

A gaseificação é uma tecnologia utilizada há mais de 180 anos para o enriquecimento de combustíveis e, recentemente, com a procura de fontes de energia alternativa e renovável, este processo surgiu como uma opção para a utilização de diversas formas de biomassa. O potencial de aplicação dos produtos da gaseificação e a eficiência energética teórica destes processos são conhecidos (Steinfeld et al, 2004), porém ainda existem barreiras técnicas e econômicas para a aplicação da gaseificação na geração de eletricidade, quando comparada à queima de combustíveis fósseis ou mesmo a outras fontes renováveis. O desafio das pesquisas futuras é desenvolver um reator solar otimizado e um aparato técnica e economicamente eficiente.

Os institutos de pesquisa reconhecem o potencial dos processos de gaseificação e, por isso, muitas plantas-pilotos seguem em operação no mundo, já que os pesquisadores compreendem que a viabilização destes processos em escala comercial (o que não aconteceu até o momento) pode representar uma revolução na engenharia. As principais dificuldades encontradas pela gaseificação de biomassa atualmente são: o pré-tratamento dos combustíveis sólidos (trituração, homogeneização e secagem), o controle da produção de alcatrão, o desenvolvimento de materiais resistentes a altas temperaturas e os processos de limpeza do gás-combustível produzido.

O Brasil é um país privilegiado em termos de recursos naturais e renováveis. Recentemente, companhias europeias deram os primeiros passos para inserir a energia heliotérmica na matriz energética brasileira (AHK Brasilien, 2014). O clima seco e ensolarado do nordeste brasileiro é extremamente favorável para plantas heliotérmicas. Adicionalmente, o Brasil é um grande produtor de bens primários, e muitos subprodutos indesejáveis da agricultura são elegíveis para serem gaseificados. Alguns desses importantes rejeitos de bom potencial energético (desde que tratados/preparados) são provenientes das culturas de milho, soja, madeira e cana-de-açúcar, como caracterizado em Vieira (2012).

1.2 Justificativa – Benefícios

Os dois principais parâmetros de comparação para a avaliação da viabilidade técnica da gaseificação solar são: (1) o potencial de geração de energia elétrica e (2) o aprimoramento da qualidade de gaseificação. No primeiro, serão avaliados o ganho energético e a redução da emissão de gás carbônico específicos entre a gaseificação solar e a queima direta da biomassa. A qualidade da gaseificação, por sua vez, será dada pela comparação entre o gás de síntese solar e o gás resultante de outros processos tradicionais de gaseificação.

1.2.1 Ganho de Potência Elétrica Gerada

No processo estudado, o sol fornece energia gratuita que é adicionada à biomassa e produz um gás de síntese com conteúdo energético superior ao do combustível original. Desta forma, espera-se que a potência de geração específica (kW de eletricidade por kg de matéria-prima) seja maior. Da mesma forma, as emissões

específicas de gás carbônico (kg de CO₂ por kWh de eletricidade gerada) devem ser menores. No seu estudo, Trommer et al (2005) apresentou um modelo comparando a queima direta do coque de petróleo em ciclo Rankine com a potência gerada em um ciclo combinado com gás de síntese resultante da gaseificação (Tabela 1.1).

Tabela 1.1 – Dados de saída da gaseificação solar do coque de petróleo (Trommer et al, 2005)

| Parâmetros | Queima direta em Ciclo Rankine | Gasificação Solar + Ciclo Combinado | Ganho |
|---|--------------------------------|-------------------------------------|--------|
| Geração Elétrica (kWh _e /kg) | 3,21 | 6,45 | 100,9% |
| Emissões de CO ₂ (kg CO ₂ /kWh _e) | 1,09 | 0,93 | 14,7% |

Analisando a Tabela 1.1, conclui-se que o uso da energia solar concentrada potencialmente mais que dobra a geração de energia elétrica a partir de uma quantidade específica de biomassa e apresenta uma redução de 14,7% nas emissões específicas de CO₂. Assim, espera-se comprovar benefícios da gaseificação de biomassa similares aos resultados da Tabela 1.1, obtidos da gaseificação do coque de petróleo.

1.2.2 Melhoria da Qualidade do Gás de Síntese

A fonte térmica solar elimina a combustão parcial da biomassa no interior do reator de gaseificação que normalmente ocorre como fonte de calor, o que aumenta consideravelmente a fração de gás hidrogênio no gás de síntese. Sendo assim, a gaseificação solar agrega mais valor econômico e energético ao seu produto. Para quantificar este aumento, a Tabela 1.2 mostra a composição do gás de síntese deste processo, como apontado por Kruesi et al (2013). Estes valores são confrontados com outros oriundos de gaseificação tradicional com dois diferentes agentes oxidantes: (1) ar (retirado de Pellegrini e Oliveira, 2005) e (2) oxigênio (retirado de Kruesi et al, 2013).

Tabela 1.2 – Comparação entre os gases de síntese de diferentes processos de gaseificação (baseado em Pellegrini e Oliveira, 2005, e Kruesi et al, 2013).

| Composição (% base seca) | Ar | O ₂ | SOLAR |
|---------------------------|------|----------------|-------|
| CO | 21,7 | 42,4 | 46,1 |
| H ₂ | 17,3 | 45,5 | 53,7 |
| CH ₄ | 2,0 | 0,1 | 0,1 |
| CO ₂ | 11,0 | 12,0 | 0,2 |
| N ₂ | 48,0 | <0,1 | <0,1 |
| PCI (MJ/Nm ³) | 5,1 | 10,7 | 15,7 |

Nota-se um ganho significativo em comparação ao caminho no qual se utiliza a combustão com oxigênio puro e uma grande melhoria entre a gaseificação solar e a gaseificação com combustão a ar. É importante mencionar que, apesar dos resultados técnicos favoráveis, nenhum processo de gaseificação alimentado pela combustão de oxigênio se mostrou viável e lucrativo, uma vez que o oxigênio puro é uma substância de custo elevado (Higman e van der Burgt, 2008).

1.3 Macroprojeto

O interesse por fontes de energia renováveis e limpas é cada vez maior nos dias de hoje. Esta busca por combustíveis sustentáveis possui reflexo no mundo acadêmico, sendo que a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo segue esta tendência. O laboratório SISEA (Laboratório de Sistemas Energéticos Alternativos) mobilizou uma equipe de estudantes de pós-graduação em um macroprojeto sobre o estudo do aproveitamento da energia solar. Neste contexto, se desenvolve esta dissertação, que conta com infraestrutura e fundos levantados pelo próprio laboratório, e com seus técnicos para a construção dos protótipos.

1.4 Objetivos

O projeto visa o estudo aprofundado das tecnologias de aproveitamento da radiação solar através de concentradores para o processo de gaseificação de biomassa conduzido por altas temperaturas provenientes da radiação solar e proposição de

um reator químico para operar no simulador solar construído no laboratório SISEA para dar sequência às descobertas neste ramo de pesquisa. Como objetivos específicos, foram definidas as seguintes tarefas:

- ✓ Consolidar os conhecimentos sobre gaseificação e uso da energia solar concentrada
- ✓ Levantar o estado da arte em reatores solares
- ✓ Definir os parâmetros construtivos e de operação de gaseificador de pequena escala que opere com energia solar concentrada
- ✓ Analisar a sensibilidade da composição final do gás de síntese frente aos principais parâmetros do reator

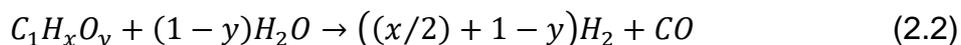
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Gaseificação

O processo de gaseificação consiste no enriquecimento energético de um combustível sólido ou líquido, transformando-o em uma mistura de gases com maior poder calorífico, o que pode acarretar também em diversas outras vantagens logísticas e de utilização energética. Este é um processo endotérmico que requer altas temperaturas de ativação e no qual o combustível é aquecido na presença de oxigênio em quantidades inferiores à estequiométrica de combustão, ou na presença de outro agente oxidante. No caso da gaseificação solar, o vapor de água é a substância mais indicada e utilizada. O produto deste processo é uma mistura de gases rica em hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO), conhecida como *gás de síntese*, que possui conteúdo energético significativo (dependendo de sua fonte e composição, pode chegar a 19 MJ/kg), além de aplicabilidade em diversos processos industriais. A reação de gaseificação com vapor de água pode ser simplificada pela equação 2.1:



O termo “biomassa” pode ser substituído pela composição elementar de carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O). Outros compostos também podem ser incluídos, mas não foram considerados nesta análise. Disto resulta a equação 2.2.



onde a composição do gás de síntese depende da especificação do teor de hidrogênio (x) e de oxigênio (y) do combustível.

Nos processos tradicionais de gaseificação, a fonte de calor é a combustão, que pode ser interna ou externa ao reator. No caso da combustão externa, a eficiência térmica é muito baixa devido às irreversibilidades associadas à transferência indireta de calor. Por outro lado, a combustão interna, mais utilizada atualmente, é iniciada através da queima de uma fração dos reagentes no reator na presença de oxigênio em quantidades inferiores à estequiométrica. Apesar da maior eficiência energética, segundo Zedtwitz e Steinfeld (2003) este método consome até 30% do combustível

introduzido e gera a contaminação dos produtos gasosos com altas frações de gás carbônico, nitrogênio e outros particulados, conforme esquematizado na Figura 2.1.

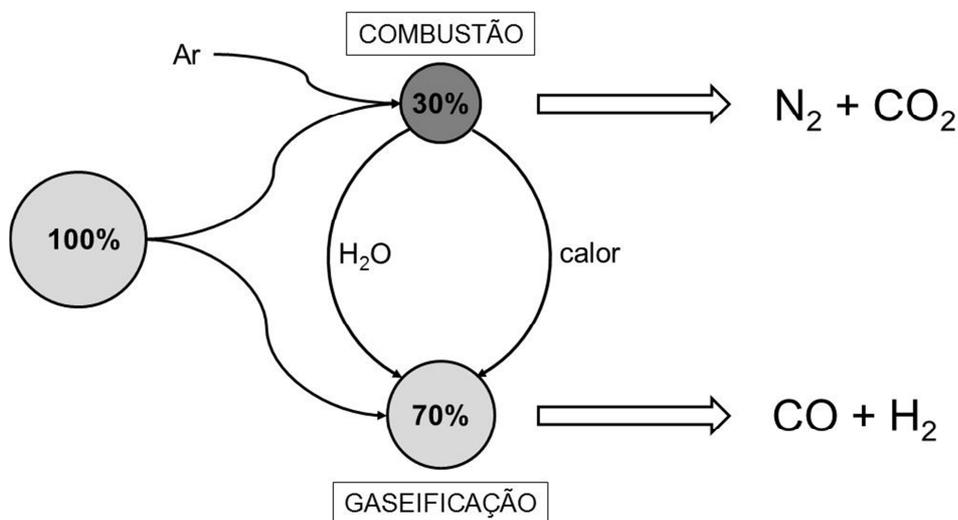


Figura 2.1 – Combustão parcial da biomassa

2.1.1 Pirólise

Antes de iniciada a gaseificação de um combustível, este passa pelo processo de pirólise e, por isso, é de extrema importância para o estudo em questão, compreender as particularidades desta reação. Segundo Sánchez (2010), a pirólise é a decomposição térmica sofrida pela matéria orgânica sólida quando esta é exposta a temperaturas na faixa de 280 a 450 °C na ausência de oxigênio e que precede a gaseificação propriamente dita. O processo de pirólise ocorre em três etapas:

1. Evaporação da água
2. Decomposição dos carboidratos (hemicelulose, celulose, lignina)
3. Produção de alcatrão e ácidos leves

A matéria-prima da pirólise é necessariamente um combustível sólido rico em carbono que pode ter origem fóssil ou renovável. São exemplos: carvão mineral, bagaço de cana de açúcar, casca de arroz, madeira, dejetos plásticos, resíduos sólidos urbanos, pneus, etc.

Os produtos da pirólise são:

- Gases não condensáveis (CO, CO₂, H₂, CH₄, O₂)
- Resíduos sólidos ricos em carbono (coque ou carvão)
- Condensados (alcatrão e ácidos)

A pirólise como um todo é representada simplificada pela expressão:



2.1.2 Etapas da Gaseificação

A gaseificação de fato é um conjunto de reações muito mais complexo do que a versão simplificada apresentada na equação 3.1. Na sequência, são destacadas as principais reações contidas na gaseificação:

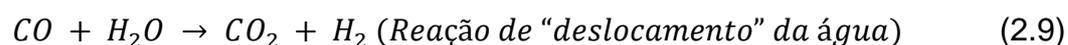
- Oxidação do Carbono: constitui a fonte de energia térmica para o processo de volatilização e gaseificação



- Reações Heterogêneas (diferentes fases químicas)



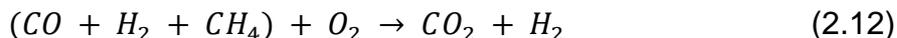
- Reações Homogêneas (apenas na fase gasosa)



- Craqueamento do Alcatrão: é o processo de destruição térmica das moléculas dos compostos que formam o alcatrão com a obtenção de CO, CO₂, CH₄ e outros gases como produtos



- Oxidação Parcial dos Produtos da Pirólise



2.1.3 Gás-Combustível Resultante

Como apresentado anteriormente, o gás de síntese é caracterizado por ser uma mistura rica em hidrogênio e monóxido de carbono, porém as parcelas destes e de outros gases na composição do *syngas* dependem da matéria-prima a ser gaseificada e do processo de gaseificação ao qual o combustível será submetido.

O termo “biomassa” abrange uma gama farta de substâncias que vão desde a madeira e o bagaço de cana-de-açúcar ou laranja até os resíduos sólidos urbanos (RSU). Por definição, este material possui um conteúdo energético significativo que varia consideravelmente de espécie para espécie. Como abordado previamente, a composição final do gás de síntese possui forte dependência do teor de carbono, hidrogênio e oxigênio da matéria-prima, além do agente de oxidante, temperatura e pressão da reação, tempo de residência e muitos outros fatores.

Dessa forma, a eficiência de geração de cada planta de gaseificação deve ser analisada conforme o tipo de matéria orgânica que ela utiliza como matéria-prima. Além disso, por se tratar de um material de composição não uniforme ou padronizada, a eficiência de geração pode variar sazonalmente para a mesma planta, utilizando o mesmo tipo de biomassa.

Como referência, a Figura 2.2 (adaptado de Coelho, 2014) apresenta a composição aproximada do gás de síntese obtido a partir da gaseificação tradicional de madeira (combustão com ar em frações inferiores à estequiométrica).

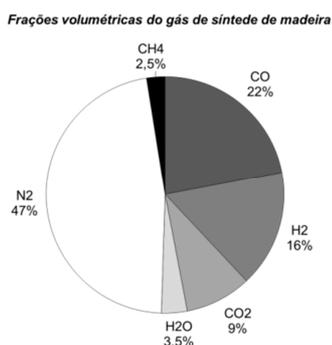


Figura 2.2 – Composição do gás de síntese de madeira (adaptado de Coelho, 2014)

O poder calorífico do gás de síntese produzido na gaseificação de madeira está entre 4 e 5MJ/Nm³, valor baixo se comparado com o gás natural que apresenta PCI em torno de 40MJ/Nm³. Apesar de seu poder calorífico inferior ao do gás natural, o gás de síntese é importante em diversos processos industriais e sua obtenção a partir da biomassa tem muitas vezes caráter sócio ambiental, por representar uma fonte de reciclagem de matéria orgânica.

Como esperado e demonstrado na sequência deste estudo, a gaseificação solar aumenta significativamente os teores de hidrogênio e monóxido de carbono do gás resultante e, conseqüentemente, confere um maior poder calorífico ao combustível gasoso (gás de síntese) produzido, ampliando o seu mercado consumidor.

2.1.4 Potencial de Aproveitamento para Gaseificação de Biomassa

O gás de síntese é uma substância altamente versátil e importante em diversos setores da indústria química, dentre outras aplicações. As formas de aproveitamento deste gás são diversas e, geralmente, é utilizado como fonte de energia elétrica ou mecânica de forma direta ou indireta. Assim, a energia disponível no gás produto será convertida em energia útil na forma de calor, em fornos ou aquecedores, ou em energia mecânica, em máquinas térmicas operando ciclos de potência.

Segundo Boerrigter e Rauch (2005), os usos principais do gás de síntese são a produção de amônia, produção/separação de hidrogênio, produção de metanol, geração de calor e eletricidade e síntese de combustíveis líquidos via síntese de Fischer-Tropsch. A Figura 2.3 mostra quantitativamente os processos que atualmente demandam a produção de gás de síntese.

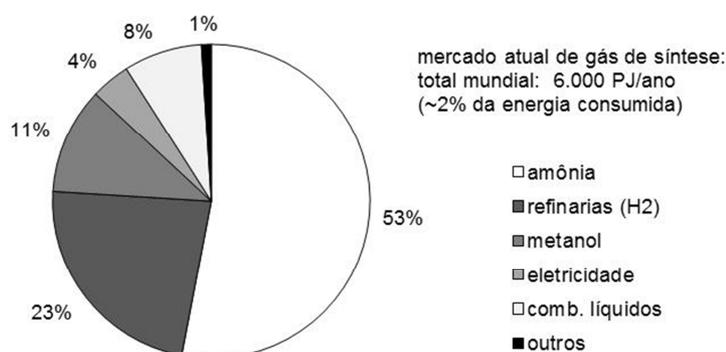


Figura 2.3 – Principais formas de utilização do gás de síntese (Boerrigter e Rauch, 2005)

Uma aplicação de grande destaque atualmente é a síntese de Fischer-Tropsch, que é um método de conversão do gás de síntese em hidrocarbonetos líquidos (gasolina, querosene, gasóleo, aditivos e lubrificantes). A perspectiva futura de redução da oferta de petróleo e o conseqüentemente aumento do seu preço (no médio e longo prazo), aliado a razões ambientais, fomenta os estudos de sintetização de hidrocarbonetos líquidos, contexto no qual a síntese de Fischer-Tropsch está inserida. Dessa forma, estes combustíveis artificiais substituiriam os combustíveis fósseis, aproveitando a mesma infraestrutura hoje instalada, baseada no uso de diesel, gasolina e querosene. A perspectiva favorável para os métodos de sintetização de hidrocarbonetos líquidos como a síntese de Fischer-Tropsch é ilustrada na Figura 2.4. É importante citar que este processo enfrenta dificuldades técnicas atualmente.

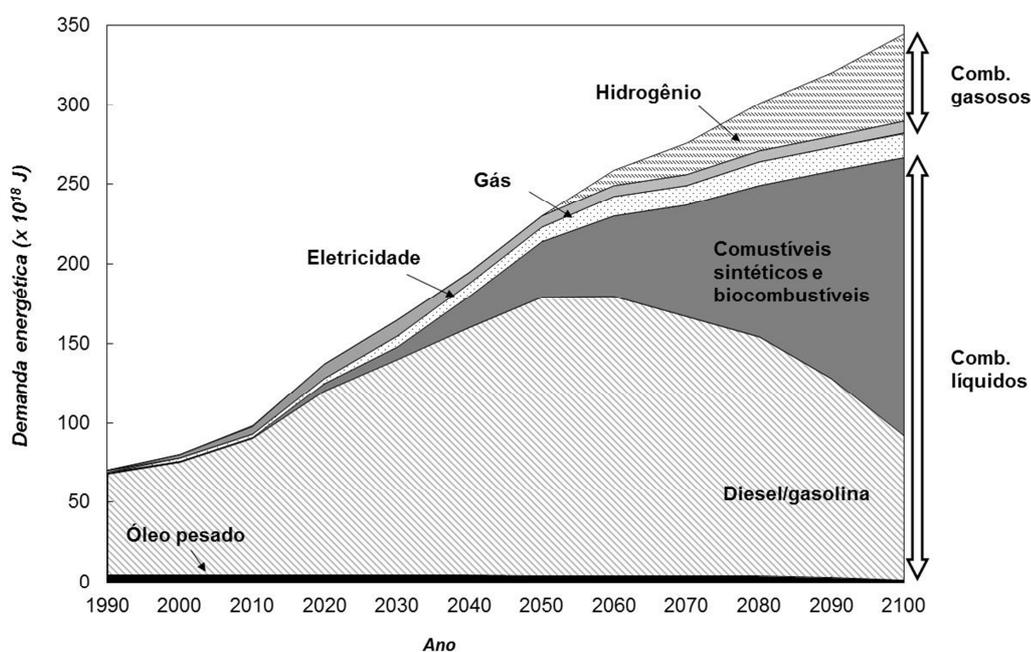


Figura 2.4 – *Perspectiva futura da produção de combustíveis líquidos (CHOREN Industries, 2009)*

Considerando o uso do próprio gás de síntese como combustível, ele pode ser queimado diretamente em um ciclo combinado Otto, Diesel ou Brayton-Rankine, ou então submetido a uma reação em que o gás de síntese é convertido em uma mistura de H_2 e CO_2 . Apesar do gasto energético desta reação, estes dois gases podem ser separados e o CO_2 capturado, de forma que não haja qualquer emissão deste gás em todo o processo, enquanto o hidrogênio é utilizado em células-combustíveis para geração de energia elétrica. Em um cenário em que o hidrogênio

é apontado como uma das soluções essenciais para alcançarmos, no longo prazo, uma economia livre de carbono, este é um processo que demanda atenção especial dos pesquisadores.

Estudos análogos a este foram realizados abordando a gaseificação de outras matérias-primas ricas em carbono como o carvão e o coque de petróleo. Para o carvão, por exemplo, os resultados iniciais de Piatkowski et al (2009) apontam uma redução significativa das emissões específicas de gás carbônico, ou seja, da quantidade de CO₂ emitido por unidade de energia produzida (kg CO₂/kW.h), da ordem de 50%, e um ganho energético em relação à queima direta do combustível em um ciclo Rankine em torno de 90%.

2.1.5 Tipos de Gaseificadores

Os equipamentos utilizados na gaseificação da matéria orgânica ou combustíveis fósseis são chamados *gaseificadores*. Os gaseificadores podem ser de leito fixo ou de leito fluidizado, e a aplicação dos diferentes tipos de gaseificadores atuais está diretamente ligada ao porte da planta a ser instalada, conforme Figura 2.5.

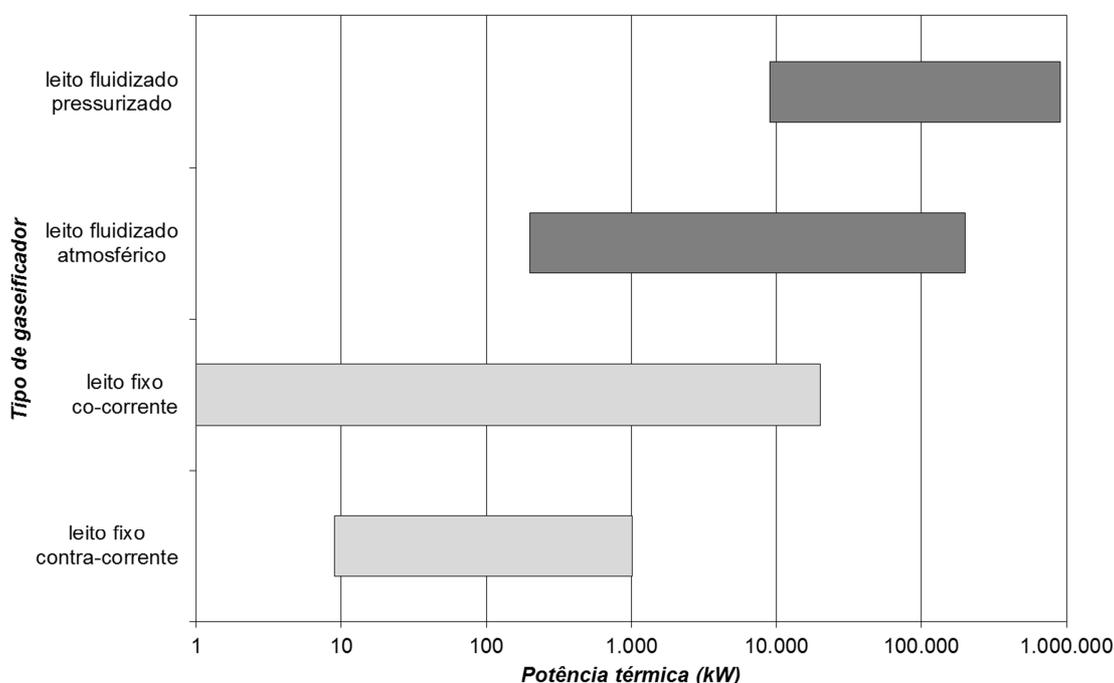


Figura 2.5 – Classificação dos gaseificadores por porte (adaptado de Soares, 2012)

É importante ressaltar que grande parte das teorias e estudos consolidados abordam gaseificadores tradicionais a combustão. Desta forma, apesar de grande parte deste conhecimento ser necessária para a concepção de um reator solar, alguns conceitos construtivos clássicos necessitam ser adaptados. Como exemplo, não existe uma zona de combustão nos reatores solares; nos reatores solares, esta região equivale à região de máxima temperatura. Adicionalmente, o agente oxidante que é tradicionalmente o ar, corresponde ao gás carbônico ou vapor de água nos reatores solares. Após a descrição dos tipos de gaseificadores tradicionais, reatores solares de gaseificação e outras aplicações serão analisados detalhadamente na seção 2.3.

2.1.5.1 Gaseificadores de Leito Fixo

O gaseificador de leito fixo é o mais antigo e o mais simples (usado desde a 2ª Guerra Mundial no Brasil). É uma tecnologia utilizada para gaseificação de pequeno porte (até 200 kW), onde a matéria somente se move por ação da gravidade.

Contracorrente (Updraft)

Os gaseificadores contracorrente tendem a ter uma eficiência térmica alta, devido aos gases provenientes da região de alta temperatura pré-aquecerem o combustível que será gaseificado. Porém, possuem a desvantagem de produzirem um gás extremamente carregado principalmente de alcatrão, devido ao fato de os produtos resultantes da volatilização da biomassa (etapa da pirólise) não serem craqueados na zona de alta temperatura.

Suas principais características são:

- Gaseificador mais simples
- Fluxo de gás contrário à alimentação de biomassa
- Permite utilização de biomassa com elevado teor de umidade e material inorgânico
- Alta eficiência térmica
- Gás contaminado com alcatrão (100g/Nm³)

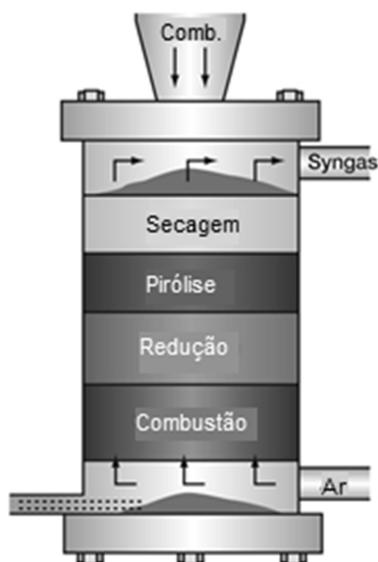


Figura 2.6 – Representação esquemática do gaseificador contracorrente updraft (adaptado de Coelho, 2014)

Co-corrente (Downdraft)

No gaseificador co-corrente, as zonas de combustão (alta temperatura) e de redução estão posicionadas de forma oposta aos gaseificadores contracorrente. Com a alimentação de combustível pelo topo, a alimentação de ar (agente oxidante) é feita em fluxo descendente (mesmo sentido do fluxo de combustível) passando pelas zonas de alta temperatura e de redução.

Seu tipo de arranjo e funcionamento lhe permite uma produção de gás de síntese menor teor de alcatrão, pois os voláteis provenientes da zona de pirólise são direcionados a passar pela zona de alta temperatura onde, com condições de operação controladas, serão craqueados. Por outro lado, como o gás é liberado diretamente da zona de redução, tende a ter quantidades significativas de cinzas e fuligem, em contraste com o que acontece nos gaseificadores contracorrente, onde estas partículas são filtradas quando o gás passa pelo combustível.

Este tipo de gaseificador pode ser descrito pelas seguintes características principais:

- Requer a utilização de biomassa com baixa umidade e granulometria uniforme
- Gás relativamente livre de alcatrão ($1\text{g}/\text{Nm}^3$)

- Gás-produto com quantidades significativas de cinzas e fuligem (Carbono não convertido)
- Maior temperatura de saída dos gases

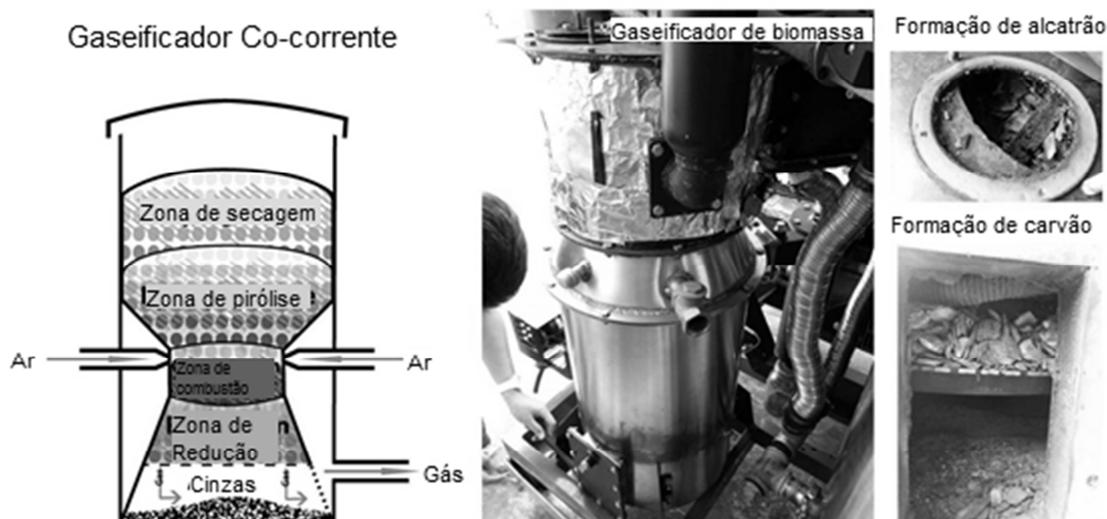


Figura 2.7 – Representação esquemática e imagem real de um gaseificador co-corrente downdraft (adaptado de Coelho, 2014)

2.1.5.2 Gaseificadores de Leito Fluidizado

Nos gaseificadores de leito fluidizado as partículas do combustível são mantidas suspensas em um leito de partículas inertes (areia, cinzas ou alumina) fluidizadas pelo fluxo do agente oxidante, criando melhores condições de transferência de calor e homogeneidade da temperatura na câmara de reação. Nestas condições, a maioria dos voláteis estará em contato com as partículas do leito aquecido, contribuindo para uma gaseificação possivelmente completa e limpa.

Leito Fluidizado Borbulhante

Um gaseificador com leito fluidizado borbulhante consiste em um recipiente com uma grelha ao fundo pelo qual o ar (agente oxidante) é introduzido, assim uma corrente de gás com sentido ascendente atravessa a grelha atingindo um leito de materiais de fina granulação onde se encontra a biomassa. O gás produzido possui baixa velocidade (menor que 3 m/s) e o sólido não é arrastado pelo gás.

Em resumo, este tipo de gaseificador é definido pelas seguintes características:

- Permite utilização de biomassa com elevado teor de água e granulometria variada
- Taxas elevadas de produção e transferência de calor → uniformidade do leito
- Alta eficiência de conversão
- Gás com moderados níveis de alcatrão ($10\text{g}/\text{Nm}^3$)
- Alta concentração de particulado no gás
- Operação não trivial

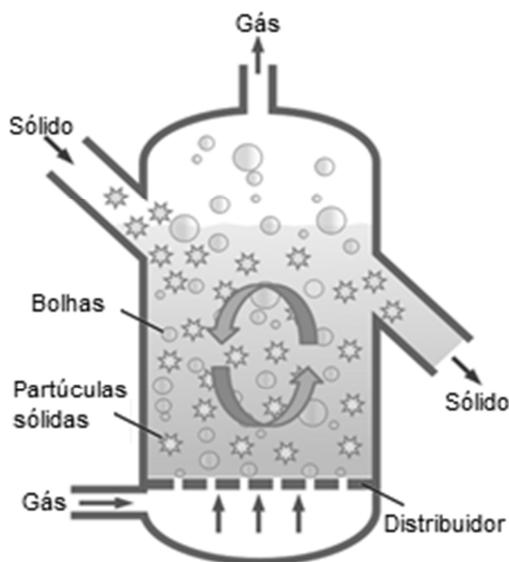


Figura 2.8 – Representação esquemática do gaseificador de leito fluidizado borbulhante (adaptado de Coelho, 2014)

Leito Fluidizado Circulante

A principal diferença entre o gaseificador borbulhante e circulante é que no último não há separação bem definida entre a zona de sólidos densos e diluídos, uma vez que o gás atinge velocidade suficiente para que pequenas partículas sejam arrastadas. Dessa forma, se faz necessário o reciclo, onde os sólidos são separados do gás e levados de volta ao leito.

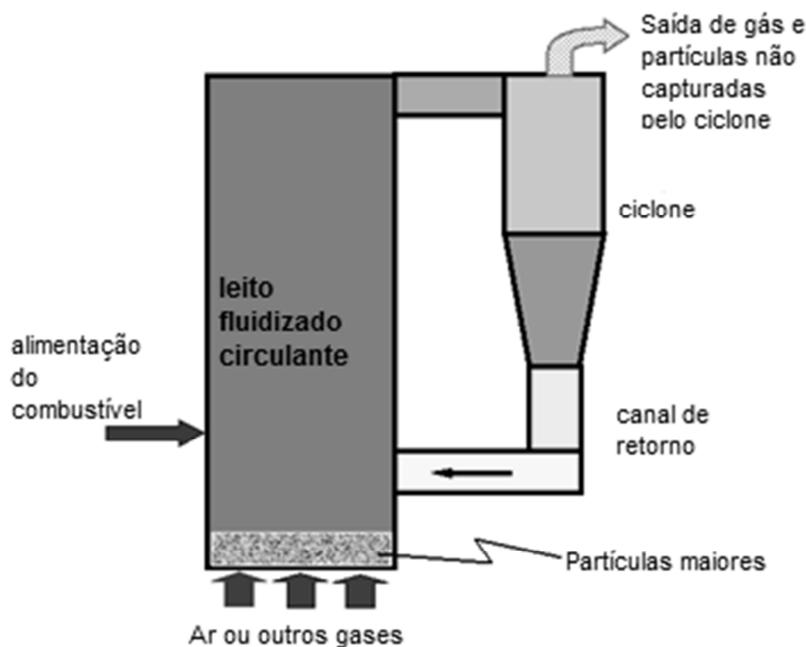


Figura 2.9 – Representação esquemática do gaseificador de leito fluidizado circulante (adaptado de Coelho, 2014)

2.1.6 Limpeza do Gás

O gás produto do reator de gaseificação de biomassa contém diversas impurezas como fuligem, cinzas, álcalis, minerais diversos, alcatrão, NH_3 , H_2S , HCl , etc. Essas impurezas podem ser classificadas como material particulado sólido, alcatrão e contaminantes gasosos e representam um dos principais empecilhos para o avanço da gaseificação. Devido à pequena quantidade de Cl e S que a biomassa possui, os contaminantes gasosos listados estão normalmente também em pequenas concentrações e não impõem preocupação em utilizações comuns como a combustão industrial ou em motores de combustão interna. Exceção é feita à utilização do gás produto como gás de síntese para a produção de espécies químicas, em processos como o Fischer-Tropsch, em que a presença de compostos sulfurosos e clorados não é aceitável. Sendo assim, os principais contaminantes que devem ser controlados em aplicações de pequena escala e para geração de energia são os particulados sólidos e o alcatrão.

O material particulado sólido é arrastado pelo gás produto do reator de gaseificação. Partículas de carvão são arrastadas quando o seu tamanho, dentro do reator, torna-se pequeno o suficiente para ser carregado aerodinamicamente pelos gases. Da

mesma maneira, as cinzas são formadas na medida em que a partícula de biomassa é consumida nas reações de gaseificação, sendo arrastadas pelo escoamento de gases. Em gaseificadores de leito fluidizado, borbulhante ou circulante, há também o arraste do material do leito, usualmente areia ou alumina. Estes particulados sólidos podem ser removidos com a utilização de ciclones (remoção de sólidos por aceleração centrípeta), filtros, lavadores úmidos de gases e precipitadores eletrostáticos.

Já o alcatrão, proveniente do processo de gaseificação de biomassa, é uma complexa mistura de hidrocarbonetos, oxigenados ou não, cuja composição pode variar em função do tipo de gaseificador, do tipo de biomassa, do fator de ar e da temperatura de operação do gaseificador, entre outros. Os principais componentes do alcatrão são as olefinas, os aromáticos, os poliaromáticos e os derivados da celulose e lignina.

De modo geral, a quantidade e o peso molecular médio da mistura de alcatrão diminuem com o aumento da temperatura de gaseificação. A formação dos compostos do alcatrão se dá, principalmente, na fase de pirólise entre 200 e 500°C. A minimização da produção de alcatrão, dessa forma, depende do projeto do gaseificador e das condições de operação do mesmo.

A utilização dos equipamentos clássicos para a coleta de particulados tem conseguido pequeno sucesso na remoção também do alcatrão.

O alcatrão formado em gaseificadores está normalmente na forma de vapor na saída do reator devido à alta temperatura. Com o resfriamento dos gases (no caso atmosférico), as frações pesadas do alcatrão tendem a se condensar, formando aerossóis, que eventualmente contêm também as partículas sólidas de cinzas ou carvão não gaseificado. Pouco se conhece, ainda, a respeito dos fenômenos físicos que colaboram para a formação desses aerossóis, e a aplicação do conhecimento dos mecanismos de coleta de particulados sólidos para a coleta de aerossóis de alcatrão não é imediata.

2.2 Energia Solar Concentrada

A energia solar vem ganhando destaque em linhas de pesquisa por todo o planeta. O ser humano reconhece o enorme potencial energético e a característica inesgotável desta fonte. Segundo Steinfeld e Meier (2004), “mais energia proveniente do Sol atinge a superfície da Terra em uma hora do que o total de energia útil consumida anualmente provinda de todos os combustíveis fósseis”. Entretanto, este recurso ainda é pouco explorado nos dias de hoje. Primeiramente porque a matriz energética mundial é baseada em plantas termelétricas e combustíveis fósseis como o petróleo e o carvão e, como toda reforma que envolve infraestrutura, a alteração da característica de uma matriz energética demanda gastos econômicos. Apesar deste desafio de competir com processos consolidados, o apelo ambiental do século 21 vem fomentando a busca por fontes de energia limpas e renováveis, na qual o Sol possui grande destaque.

O Brasil, apesar de não ser majoritariamente dependente de combustíveis fósseis devido à predominância das hidrelétricas, deve voltar atenções para a energia solar em vista ao seu enorme potencial, uma vez que 92% do território nacional se situa na região intertropical. No que se refere à radiação solar incidente, o Brasil apresenta um potencial quatro vezes maior do que países pioneiros e líderes no aproveitamento da energia solar, como Alemanha e França, além de possuir uma vasta extensão territorial que permite a instalação de plantas solares. O mapa da Figura 2.10, retirado do Atlas Solarimétrico do Brasil (Tiba et al, 2000) apresenta a distribuição da radiação incidente no país.

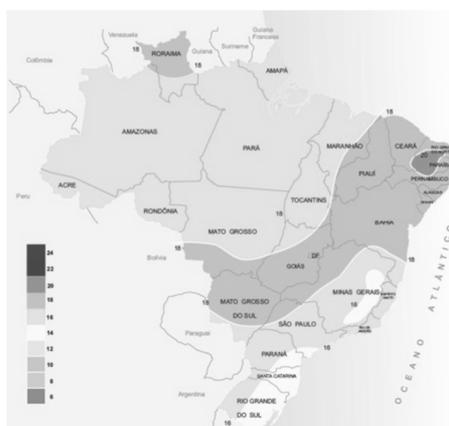


Figura 2.10 – Radiação solar global diária em MJ/m²/dia, média anual (Atlas Solarimétrico do Brasil - Tiba et al, 2000)

Além da dificuldade econômica, o aproveitamento da energia do Sol apresenta algumas dificuldades técnicas devido a três principais características da iluminação terrestre: (1) a radiação solar é diluída (em torno de 1 kW/m^2), (2) intermitente (indisponível a noite ou em condições de céu nublado) e (3) distribuída irregularmente ao longo do ano e das regiões do globo. Sendo assim, é necessário o desenvolvimento de métodos de armazenamento e transporte desta energia.

Atualmente, existem três categorias de processos que visam o aproveitamento da energia solar: (1) os eletroquímicos, através sistemas fotovoltaicos e processos eletrolíticos; (2) os fotoquímicos, pelo uso direto da energia dos fótons; e (3) os termoquímicos, em que o Sol é a fonte de calor que alimenta processos térmicos e químicos. O presente trabalho se encontra nesta última categoria.

É importante salientar que para o uso da energia solar concentrada, apenas a componente direta da radiação solar é aproveitada. Esta é uma característica que difere a energia heliotérmica dos coletores solares e dos painéis fotovoltaicos, que também usufruem da parcela difusa da radiação do sol. Isto se deve ao fato de que as técnicas de energia solar concentrada se baseiam na reflexão dos feixes de luz paralelos provenientes do sol e, desta forma, a parcela difusa que atinge o concentrador jamais atingirá o receptor localizado em seu foco. O grande impacto desta constatação no dimensionamento e na escolha do local de construção de uma planta é que, em dias nublados, o aproveitamento heliotérmico é anulado; nos sistemas fotovoltaicos, por exemplo, a geração é reduzida, porém não nula.

2.2.1 Coletores Solares

Os concentradores solares são equipamentos que incluem aparatos óticos com a finalidade de aumentar a densidade de radiação em uma região (foco), já que a energia proveniente do Sol apresenta baixa intensidade (em torno de 1 kW/m^2 ou menos, dependendo do horário, latitude e época do ano). Estes concentradores solares são compostos por espelhos ou outras películas refletoras responsáveis por direcionar a radiação recebida para um foco, a fim de se obter uma região de radiação intensa onde se deseja obter elevadas temperaturas. O fator de concentração é usualmente medido usando-se como referência a radiação solar e,

por isso, este fator (adimensional) é comumente expresso na unidade de “sóis”. A “constante solar” é definida como $1 \text{ sol} = 1 \text{ kW/m}^2$.

Os coletores de energia solar são geralmente compostos por um concentrador e um receptor, e podem ser concebidos em diferentes formas geométricas, cada uma com seu fator de concentração associado. Segundo Steinfeld e Meier (2004), os principais tipos são os apresentados na Figura 2.11 abaixo e descritos a seguir:

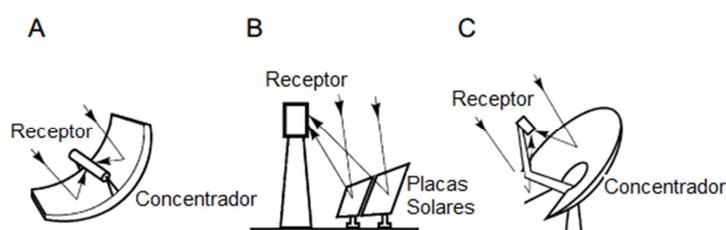


Figura 2.11 – Configurações de concentradores solares (A) Sistema de calha parabólica (B) Sistema de torre (C) Sistema de prato (Steinfeld e Meier, 2004)

- Sistema calha parabólica (concentração de 30 a 100 sóis)

Nesta configuração, a radiação que incide na calha de seção parabólica é direcionada para um tubo cilíndrico na linha de foco do concentrador.

- Sistema de torre (500 a 5.000 sóis)

Este sistema utiliza placas retangulares independentes posicionadas de modo que toda a radiação seja refletida para um receptor no alto de uma torre.

- Sistema de prato (1.000 a 10.000 sóis)

O sistema de prato emprega espelhos na disposição de um paraboloide e o receptor localizado em seu foco recebe toda a radiação.

Os sistemas de calha parabólica, como apontado acima, possuem níveis de concentração inferiores aos demais dispositivos e, por isso, apesar da facilidade construtiva, possuem limitações de aplicabilidade; algumas plantas ao redor do planeta utilizam este sistema para aquecimento de água (por vezes com aditivos que aumentam sua temperatura de ebulição) e sais fundidos para utilização em circuitos térmicos. Os coletores de torre ou prato atingem temperaturas superiores e, por isso,

vem sendo associados a circuitos termoquímicos (como a gaseificação). Para testes em pequena e média escala, a preferência é pelo sistema de prato. Os coletores solares de torre são os mais empregados ao redor do mundo para plantas comerciais já que, apesar desta não ser a geometria mais eficiente, sua facilidade construtiva implica em vantagens financeiras.

Com esta fonte extrema de calor, conhecida como energia heliotérmica, é possível se obter temperaturas de até 2.500 K, possuindo diversas aplicações na geração de energia elétrica, indústria metalúrgica, etc.

2.2.2 Hidrogênio solar

Uma das aplicações que demanda grande atenção nos centros de pesquisa e desenvolvimento atualmente é a produção de hidrogênio puro ou gás de síntese através da energia solar, como salientado em Simões-Moreira et al (2016). Este processo é bastante atraente para ambientalistas devido ao seu potencial de emissão nula de gás carbônico. O hidrogênio solar pode ser obtido por meio da simples decomposição térmica (hidrólise) ou através de combustíveis fósseis e biomassa por processos como reforma, craqueamento e gaseificação (Figura 2.12).

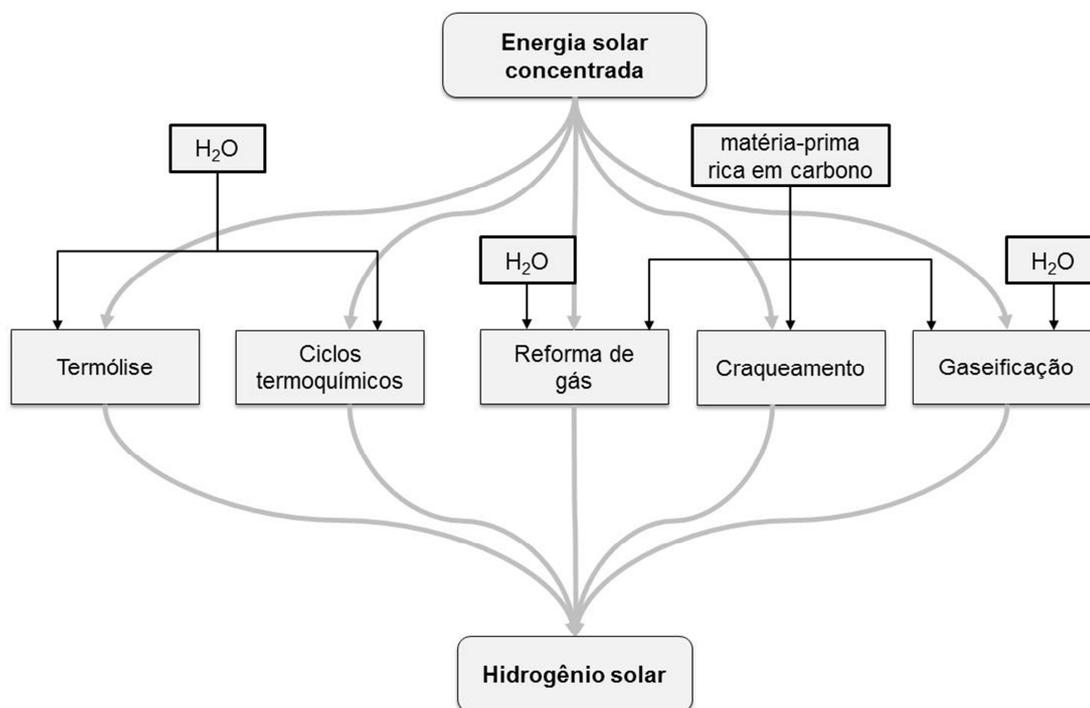


Figura 2.12 – Processos de produção de combustíveis solares (Steinfeld e Meier, 2004)

A produção de hidrogênio por decomposição térmica (hidrólise) consiste em um método livre de emissões, entretanto, a substituição da matriz energética atual, baseada na queima de substâncias carbonáceas, por este processo é um objetivo a ser alcançado em longo prazo. É preciso então estabelecer metas de curto e médio prazo que aproveitem as substâncias e processos já dominados pela sociedade. Neste intuito, este estudo aborda o processo de produção de gás de síntese por meio da gaseificação de biomassa utilizando energia solar concentrada.

Desta maneira, a gaseificação conduzida pela energia solar evita a queima extra de combustível para a obtenção das altas temperaturas e a contaminação do gás de síntese, já que não há combustão interna. Um fluxograma simplificado do processo de gaseificação de biomassa utilizando-se de energia solar concentrada é apresentado na Figura 2.13:

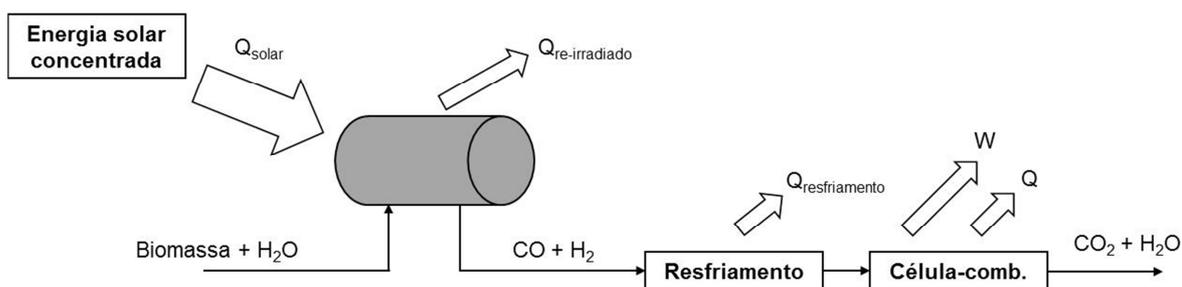


Figura 2.13 – Representação esquemática do processo de gaseificação de biomassa com energia solar concentrada (Steinfeld e Meier, 2004)

2.3 Estado da arte em reatores químicos solares

Vários dos conceitos da gaseificação tradicional são essenciais para a compreensão e para o projeto de um gaseificador solar. Entretanto, o aquecimento por absorção de luz solar envolve particularidades que devem ser estudadas com mais profundidade.

O reator químico solar para a gaseificação de biomassa deve permanecer exposto à radiação solar concentrada e desempenhar um comportamento próximo ao de um corpo negro (alta absorvidade). Para isso, a abertura que recebe os raios solares deve ser muito pequena em comparação com a área interna da câmara absorvedora, permitindo que os raios incidentes reflitam diversas vezes no interior da câmara até a que sejam totalmente absorvidos, com uma probabilidade muito

baixa de deixarem a cavidade, que é exatamente o princípio operacional de uma cavidade. Devido a essas características e à intermitência solar, os materiais empregados num gaseificador solar devem ser resistentes a altas temperaturas de operação e, principalmente, a choques térmicos. Além disso, a condutividade, a absorvidade e a inércia do componente às reações em questão devem ser consideradas.

Além disso, devido à característica intermitente da radiação solar, é esperada uma variação frequente na temperatura da câmara do reator. Desta maneira, os fluxos de entrada e saída do reator devem ser monitorados e controlados constantemente de modo a garantir a qualidade do gás de síntese resultante.

Apesar do interesse no uso da energia solar concentrada para a ativação de reações endotérmicas ser recente, vários modelos de reatores foram apresentados e se encontram na literatura deste tema. As diferentes linhas de pesquisas têm apresentado alternativas inovadoras que englobam conceitos diferentes de gaseificadores. Puig-Arnavat et al (2013) realizou uma revisão dos principais gaseificadores solares construídos e levantou os seis principais parâmetros que caracterizam o modo de operação do reator. São eles:

- Tipo de Irradiação
 - Direta: radiação incidente é absorvida pelo combustível (ou material catalizador) na própria câmara reativa, que deve ser transparente ou possuir uma janela para a incidência dos raios
 - Indireta: radiação é recebida em uma cavidade absorviva que se comporta como corpo negro e o calor é transmitido para a câmara reativa através de uma parede não transparente que transfere a energia por condução e/ou re-irradiação (apesar da menor eficiência de transferência de energia, o fato de eliminar dificuldade de manter as janelas de quartzo livre de particulados e condensados)
- Princípio do reator
 - Leito fixo
 - Leito fluidizado
 - Fluxo em vórtice
 - Fluxo arrastado

- Agente oxidante
 - Vapor de água (H₂O)
 - Gás carbônico (CO₂)
- Combustível
- Potência solar incidente
- Eficiência de conversão de energia (geralmente de 10 a 30 %)

Doze dos principais gaseificadores solares existentes que serão investigados a seguir estão apresentados na Tabela 2.1 em ordem cronológica.

Tabela 2.1 – Gaseificadores solares existentes e suas características

| Referência | Irradiação | Tipo de reator | Agente gaseificador |
|--------------------------|------------|------------------|------------------------|
| Gregg et al. (1980) | direta | leito fixo | CO ₂ /vapor |
| Taylor et al. (1983) | direta | leito fluidizado | vapor |
| Taylor et al. (1983) | direta | leito fixo | CO ₂ /vapor |
| Kodama et al. (2002) | direta | leito fluidizado | CO ₂ |
| Adinberg et al. (2004) | direta | leito fluidizado | CO ₂ |
| Z'Graggen et al. (2006) | direta | fluxo em vórtice | vapor |
| Piatkowski et al. (2009) | indireta | leito fixo | vapor |
| Melchior et al. (2009) | indireta | fluxo arrastado | vapor |
| Lichty et al. (2010) | indireta | fluxo arrastado | vapor |
| Chen et al. (2010) | indireta | fluxo arrastado | água supercrítica |
| Kodama et al. (2010) | direta | leito fluidizado | CO ₂ |
| Gokon et al. (2012) | direta | leito fluidizado | CO ₂ |

2.3.1 Gregg et al. (1980)

Este é um dos primeiros trabalhos publicados na área de gaseificação solar de materiais carbonáceos, no caso, misturas de carvão e biomassa. O reator é do tipo leito fixo com radiação direta. O reator tem geometria em formato “L” (para facilitar a alimentação do reator com o auxílio da gravidade), construído em tubo de aço inoxidável de 30 cm de diâmetro e revestido de tijolo refratário para proteção contra

superaquecimento e perda de calor, como ilustrado na Figura 2.14. Lateralmente, o reator apresenta uma janela de quartzo de 20 cm de diâmetro para permitir a incidência da radiação solar concentrada. Junto a esta janela, estão posicionados os injetores de vapor e gás carbônico. Durante os testes, observou-se perdas devido à refletividade da janela de quartzo. Como esperado, constatou-se um aumento da quantidade de gás produzido conforme o aumento da potência incidente.

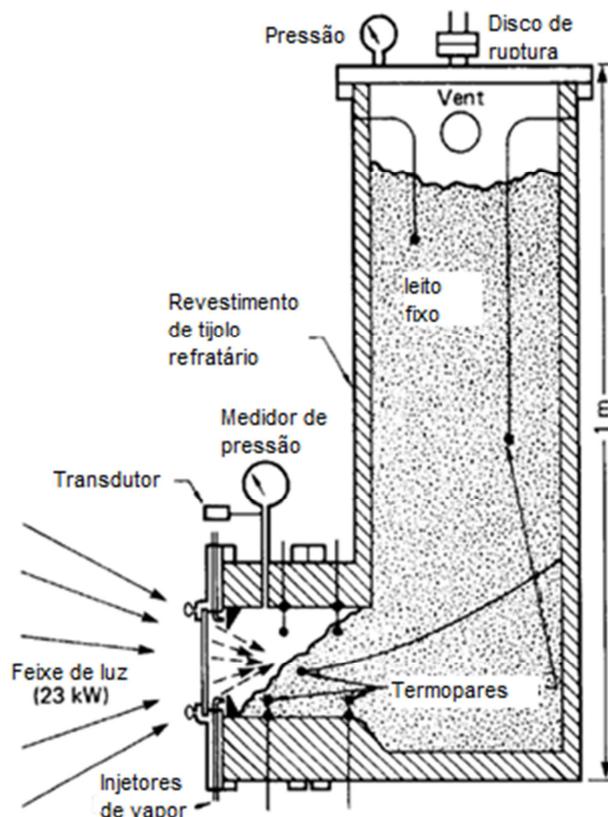


Figura 2.14 – Gaseificador de leito fixo de Gregg et al. (1980)

Este reator foi importante para a fomentação do tema, sendo que vários conceitos foram aproveitados nos trabalhos subsequentes. Pelos valores de irradiação e diâmetro apresentados pelo autor, estima-se uma concentração média de aproximadamente 700 sóis. O presente trabalho visa trabalhar com concentrações médias próximas de 2.000 sóis visando uma maior temperatura de operação para minimizar a concentração de alcatrão nos produtos.

2.3.2 Taylor et al. (1983) – 1

Outro estudo antigo sobre gaseificadores solares foi apresentado por Taylor et al. (1983). Nesta publicação consta um reator de leito fixo de irradiação direta

constituído de aço inoxidável que opera na posição vertical, com incidência de raios pela parte superior, na mesma região onde é injetado o agente gaseificador, e fluxo descendente de gases (Figura 2.15). Vale ressaltar a simplicidade de operação deste equipamento e a preocupação dos pesquisadores com o isolamento da câmara reativa.

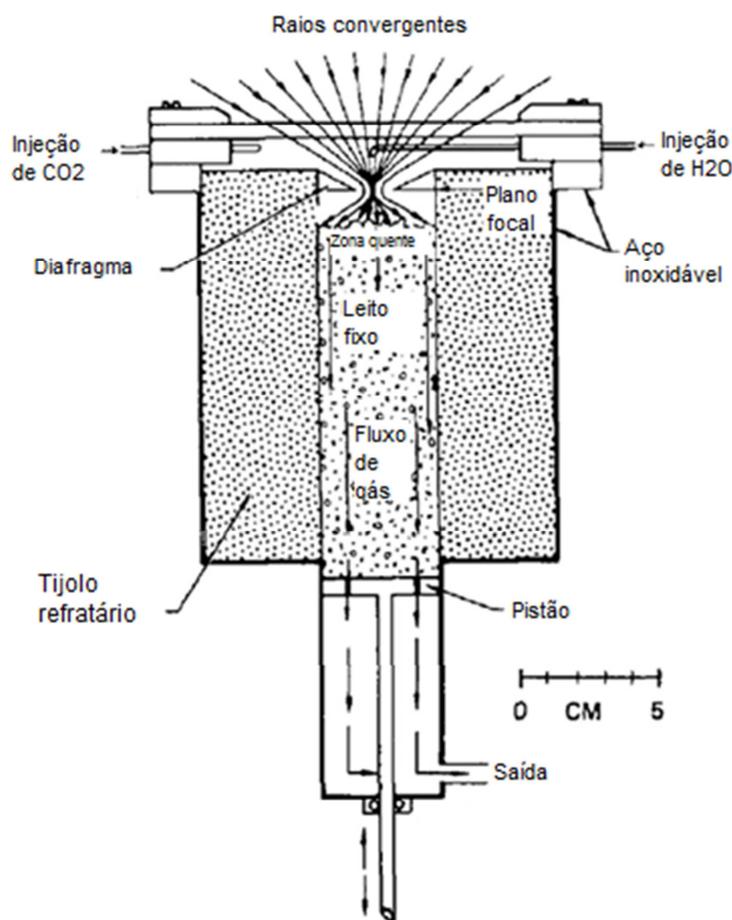


Figura 2.15 – Gaseificador de leito fixo de Taylor et al. (1983)

Este artigo ilustra bem a simplicidade que pode ser adotada na concepção de um gaseificador solar. As maiores atenções são voltadas para se evitar perdas de calor por condução, convecção e re-irradiação. Assim como o trabalho a ser desenvolvido neste trabalho, o reator de Taylor et al. (1983) é bastante compacto.

2.3.3 Taylor et al. (1983) – 2

No mesmo trabalho, Taylor et al. (1983) apresentou uma configuração de reator químico completamente diferente (Figura 2.16). Neste caso, o gaseificador é

composto basicamente de um tubo de vidro de quartzo transparente que irradia diretamente as partículas de carvão/biomassa. Devido à injeção de CO_2 pela parte inferior, as partículas do combustível são agitadas (leito fluidizado) promovendo uma maior homogeneidade de temperatura no reator. Na região inferior, onde se depositam as partículas, existe um isolamento cerâmico e, mais acima, próximo ao foco dos raios incidentes existe uma superfície cerâmica refletora. No topo do reator, o gás de síntese resultante é extraído.

O conceito apresentado é bastante simples e inovador. Apesar disso, o reator concebido majoritariamente por quartzo possui alguns malefícios. Julgou-se que a re-irradiação neste tipo de gaseificador seria elevada e, também, que a transparência da parede pode ser prejudicada com pouco tempo de operação. Uma característica buscada em reatores solares é a geometria de cavidade, em que o comportamento de corpo negro é mais facilmente obtido; no projeto da Figura 2.16, nota-se que não há uma abertura minimizada que promoveria este comportamento.

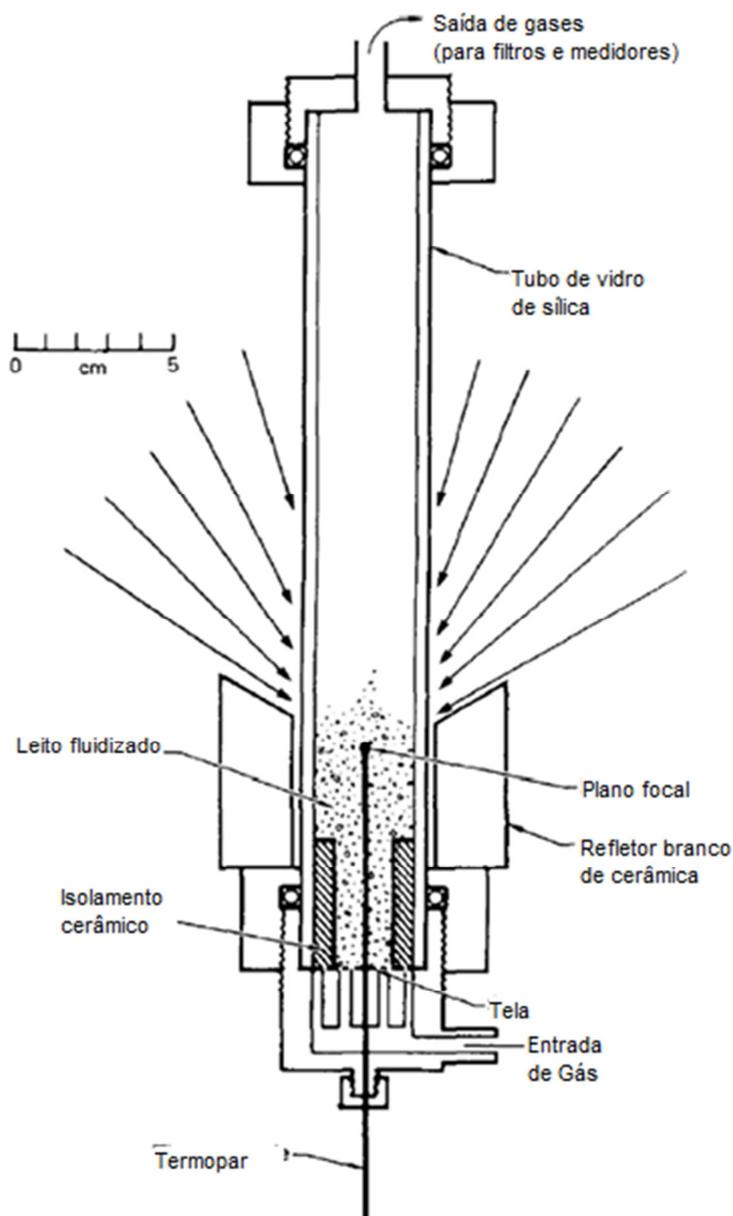


Figura 2.16 – Gaseificador de leito fluidizado de Taylor et al. (1983)

2.3.4 Kodama et al. (2002)

Kodama et al. (2002) apresentou um pequeno reator de leito fluidizado de tubo de quartzo irradiado diretamente que processava 5 g de carvão, como ilustrado na Figura 2.17. Apesar da redução de escala e diferente método de irradiação, o conceito deste equipamento é bastante similar ao apresentado por Taylor et al. (1983).

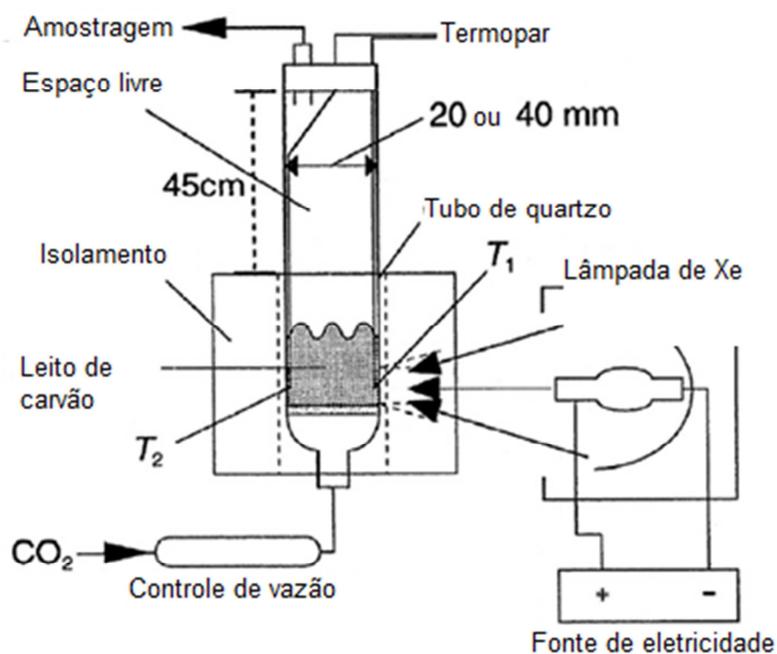


Figura 2.17 – Gaseificador de leito fluidizado de Kodama et al. (2002)

Reatores com alta simplicidade, como o da Figura 2.17, possuem a finalidade maior de estudar a reação de gaseificação e a viabilidade do emprego da energia solar neste processo. Entretanto, não há grande preocupação em se desenvolver um reator que otimize o aproveitamento da radiação. Desta forma, a configuração apresentada não se encaixa nos moldes do trabalho a ser desenvolvido.

2.3.5 Adinberg et al. (2004)

Outra possibilidade investigada por Adinberg et al. (2004) foi a gaseificação em um tanque de sal fundido no interior de uma cavidade absorvedora (Figura 2.18). Neste caso, os sais fundidos (carbonatos de potássio e sódio) formam o leito fluidizado e são responsáveis por intensificar as trocas de calor, catalisar a reação permitindo menores temperaturas de operação, aumentar a estabilidade nos transientes de insolação e estender o período de operação devido à sua capacidade térmica.

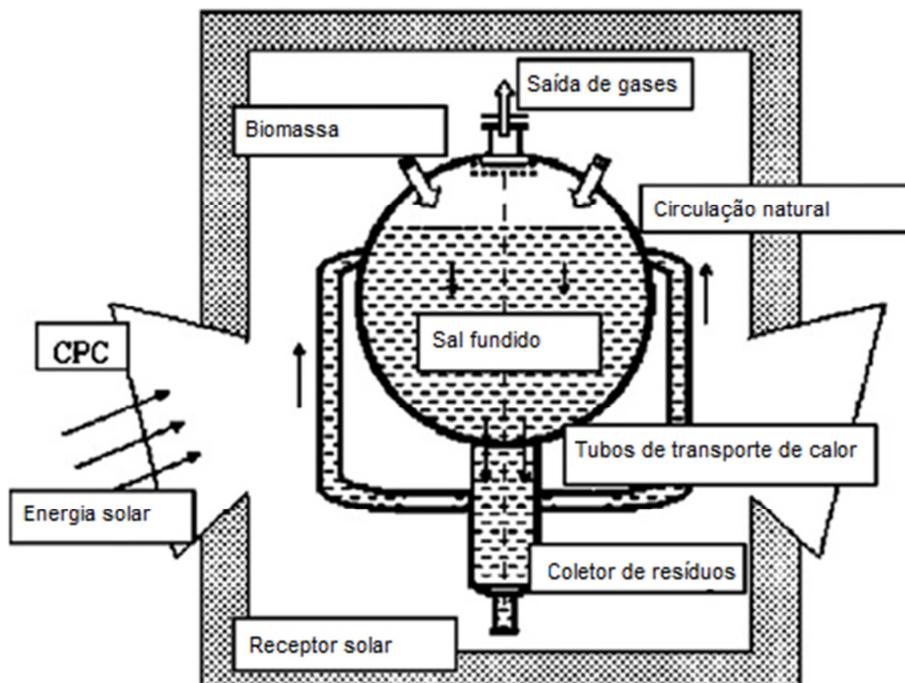


Figura 2.18 – Gaseificador de leito fluidizado de sal fundido de Adinberg et al. (2004)

A principal característica detectada neste tipo de gaseificador é a homogeneidade de temperatura no leito. Entretanto, isto é obtido reduzindo-se a temperatura máxima no reator. No processo de gaseificação, é importante que o processo de pirólise e gaseificação ocorram de forma abrupta a altas temperaturas como forma de mitigar a formação de alcatrão e aumentar o fator de hidrogênio extraído da biomassa.

2.3.6 Z'Graggen et al. (2006)

Z'Graggen et al. (2006) apresentou um modelo inovador de gaseificador que opera com um fluxo constante de vapor em vórtice onde a reação ocorre, como mostrado na Figura 2.19. O reator químico para gaseificação solar apresenta uma janela de quartzo, que permite a incidência da luz solar, e um cone (CPC), que irá direcionar os feixes para a câmara do reator (Figura 2.19); nota-se que esta janela é mantida livre de particulados e condensados por bocais de limpeza a fim de preservar sua transparência.

O reator químico possui oito canais que injetam o vapor de forma tangencial à parede do gaseificador de forma a promover um vórtice contínuo de partículas desta mistura em sua câmara, fazendo com que a reação seja ativada e se obtenha gás de síntese a alta temperatura em sua saída. O reator foi testado com fluxos de

coque de petróleo de 1,85 a 4,45 g/min, vapor de 3,68 a 9,04 g/min e em temperaturas de 1296 a 1818 K.

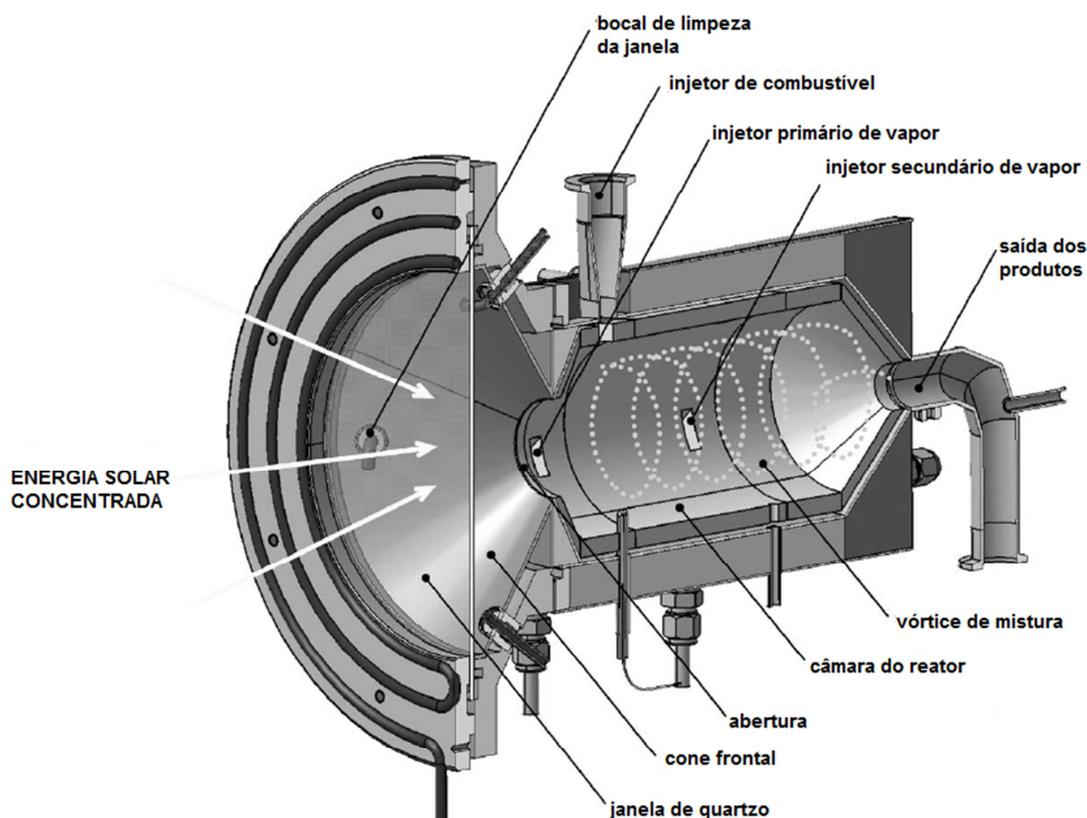


Figura 2.19 – Gaseificador de fluxo em vórtice de Z'Graggen et al. (2006)

Esta configuração apresentada é bastante distinta e demonstrou grande potencial. Entretanto, a operação do aparato não é trivial e dificuldades na limpeza da janela de quartzo foram relatadas. Apesar do vórtice constante dos reagentes, nota-se que não há nenhum material que ajude a promover a absorção da radiação; neste caso, as próprias partículas de material carbonáceo recebem esta energia, o que implica em ineficiência.

2.3.7 Piatkowski et al. (2009)

Piatkowski et al. (2009) apresenta um modelo consistente de gaseificador de leito fixo de 250 kW com irradiação indireta (Figura 2.20). Desta forma, a janela de quartzo que recebe os raios incidentes é mantida limpa já que não possui qualquer contato com os reagentes. O reator opera na posição vertical, sendo que a câmara superior é responsável pela absorção. Um concentrador secundário (CPC) direciona

os raios incidentes para a câmara absorptiva através da janela de quartzo de 6,5 cm de diâmetro. As câmaras absorptiva e reativa são separadas por um disco emissor de grafite revestido de carbeto de silício (SiC). A câmara reativa, por sua vez, possui paredes de SiC e isolamento de óxido de alumínio (Al_2O_3). O leito fixo de material carbonáceo tem altura de 16 cm e diâmetro de 14,3 cm e é inserido no gaseificador antes do processo se iniciar e o conteúdo é consumido lentamente até o fim da amostragem. O vapor de água adentra o reator por baixo e o gás de síntese produzido deixa o reator por uma saída lateral.

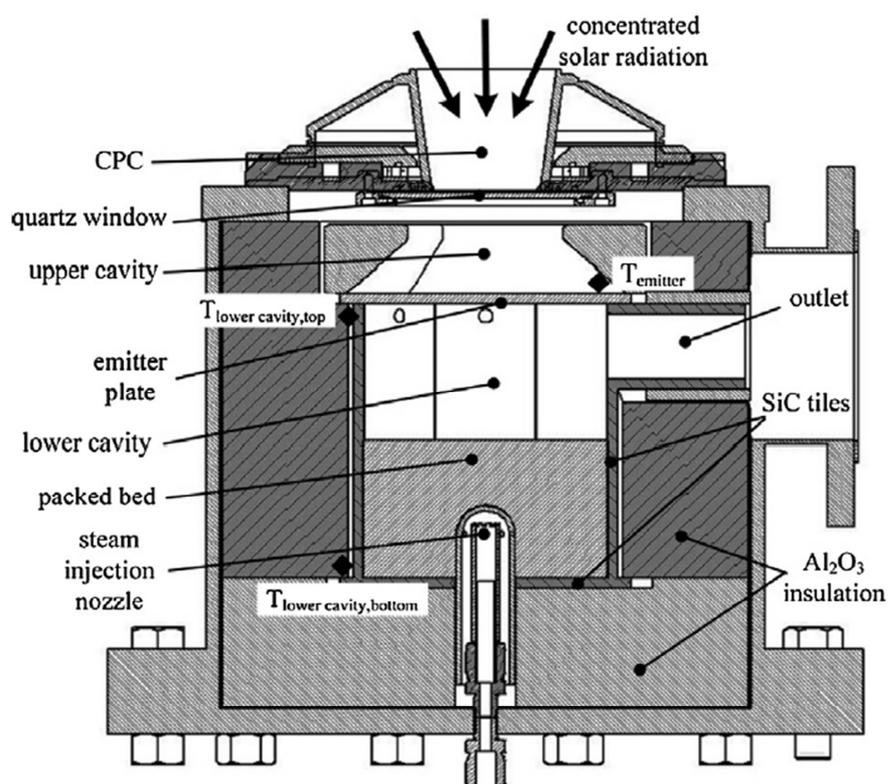


Figura 2.20 – Gaseificador de leito fixo de Piatkowski et al. (2009)

A disposição deste reator é bastante otimizada e eficiente. A separação entre câmara de absorção e de reação faz com que cada uma destas duas etapas seja melhor executada. Desta forma, este gaseificador inspirou em diversos momentos o presente trabalho. Entretanto, este reator opera gaseificando uma quantidade pré-determinada de biomassa até que todo o seu conteúdo seja consumido, exigindo que a mesma seja reposta frequentemente. Detecta-se, então, a necessidade de um mecanismo constante de injeção de biomassa.

2.3.8 Melchior et al. (2009)

Melchior et al. (2009) apresenta um gaseificador de geometria bastante diferente, porém de fácil entendimento, como esquematizado na Figura 2.21. O reator é composto por dois tubos concêntricos com uma abertura de 1,414 cm de largura e 15 cm de comprimento, sendo que o tudo menor é um absorvedor de SiC onde ocorre a reação. Diferentemente dos demais concentradores, este opera com foco de concentração solar linear, ao invés de pontual. Em teoria, esta característica diminui consideravelmente a temperatura de operação do gaseificador e, por isso, é raramente empregada.

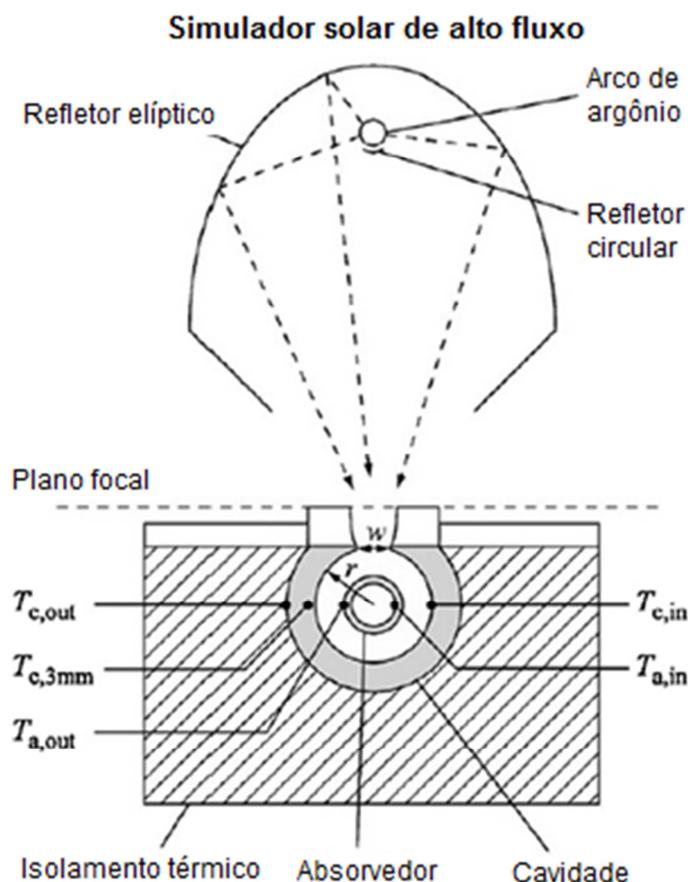


Figura 2.21 – Gaseificador de fluxo arrastado de Melchior et al. (2009)

2.3.9 Lichty et al. (2010)

Lichty et al. (2010) apresenta uma configuração de gaseificador de fluxo arrastado onde cinco tubos de 2,5 cm de diâmetro feitos de óxido de alumínio são posicionados no interior de uma cavidade de 15 cm de diâmetro com comportamento próximo ao de um corpo negro que recebe a radiação concentrada

através de um concentrador secundário (CPC). Na região do foco de incidência dos raios, forma-se uma pequena região de altíssima temperatura (1660 K) onde ocorre a gaseificação de forma rápida, evitando a formação de alcatrão, como mostrado na Figura 2.22.

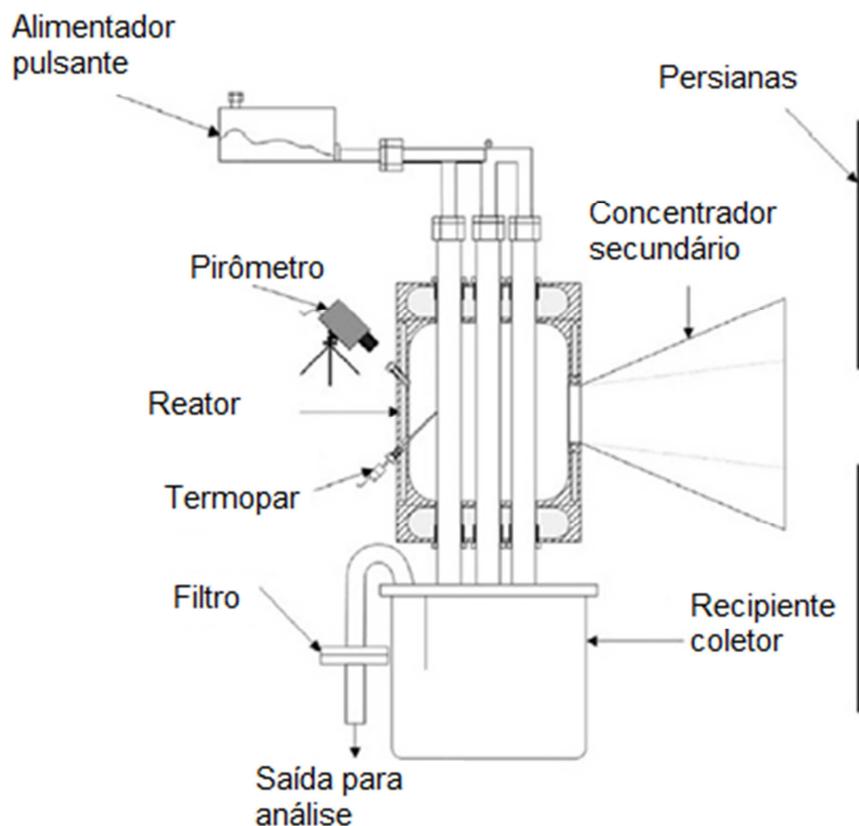


Figura 2.22 – Gaseificador de fluxo arrastado de Lichty et al. (2010)

Este reator consiste em tubos simples que possuem uma seção transversal de altíssima temperatura, em que o choque térmico causa a rápida gaseificação da biomassa. Nota-se um potencial para a utilização em escala comercial deste tipo de equipamento devido a sua simplicidade de operação.

2.3.10 Chen et al. (2010)

O gaseificador proposto em Chen et al. (2010) possui um conceito diferenciado que envolve a gaseificação da biomassa em água no estado supercrítico. Uma serpentina com comprimento total de 18 m e 6 mm de diâmetro de aço inoxidável projetada para suportar até 927 K e 30 MPa é disposta no interior de uma grande cavidade absorvedora. No trecho inicial da serpentina, ocorre o pré-aquecimento da

água e em uma seção intermediária ocorre a injeção da biomassa. A principal vantagem de um gaseificador com água supercrítica é que a completa gaseificação ocorre em temperaturas bem menores que usualmente (Figura 2.23). Esta linha de pesquisa é mais recente e, por isso, deverá se mostrar mais madura em alguns anos.

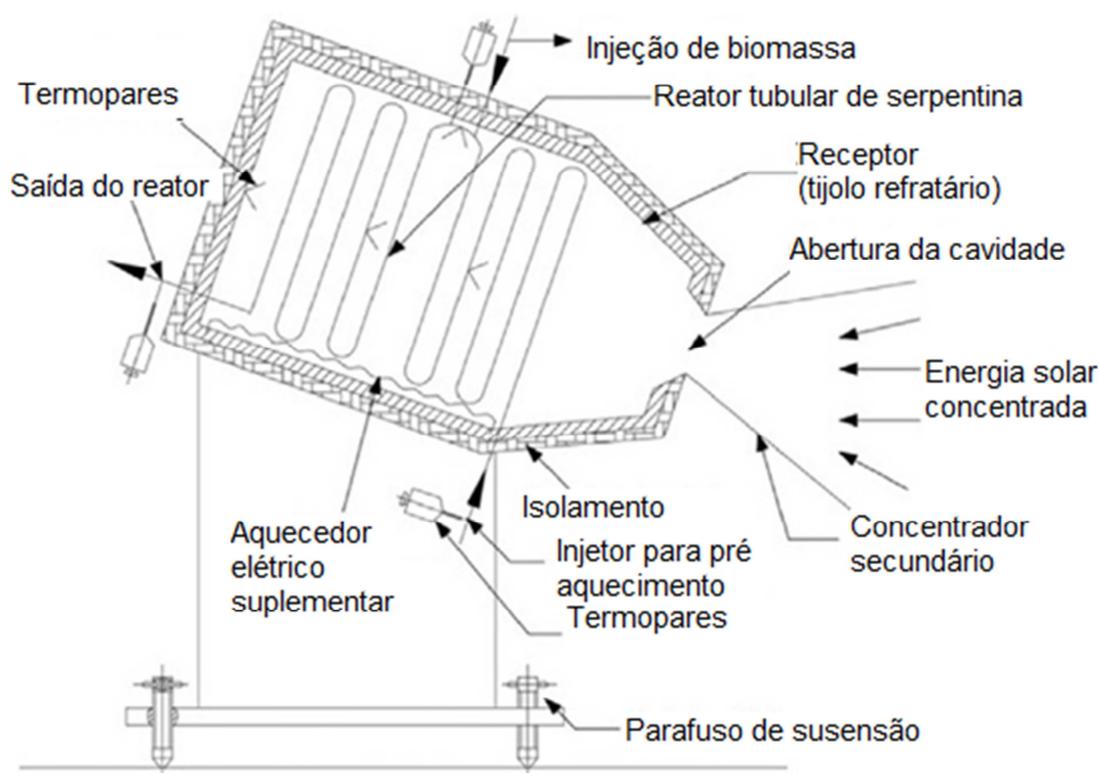


Figura 2.23 – Gaseificador de fluxo arrastado em serpentina de Chen et al. (2010)

2.3.11 Kodama et al. (2010)

Kodama et al. (2010) desenvolveu um gaseificador de leito fluidizado de radiação direta de carvão com CO_2 como agente gaseificador. Como conclusões do estudo foram o aumento da eficiência de gaseificação com o uso de partículas menores de combustível, o inconveniente da deposição de cinzas na janela de quartzo e a não homogeneidade de temperatura neste tipo de reator (já que apenas a região da superfície é aquecida), como indicado na Figura 2.24.

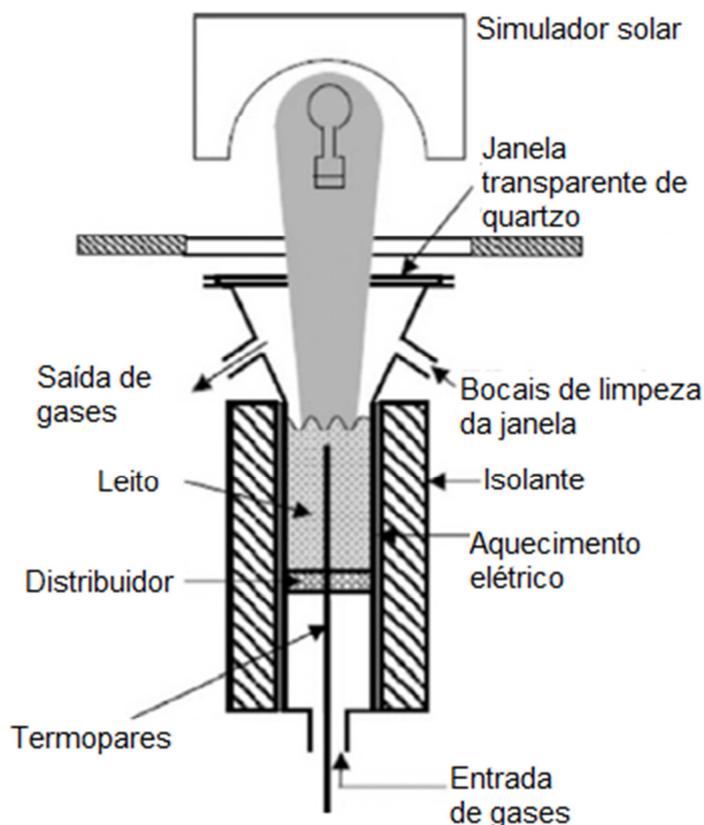


Figura 2.24 – Gaseificador de leito fluidizado de Kodama et al. (2010)

A configuração deste reator remete aos primeiros desenvolvimentos do setor. Um recurso simples, porém de grande utilidade, que foi empregado neste reator é o aquecimento elétrico suplementar. A operação de reatores solares é complexa devido a intermitência do Sol e uma das maneiras de contornar este problema é monitorando a temperatura corrente e ajustando a vazão de reagentes ou, neste caso, fornecendo calor extra através de aquecedores elétricos. Vale lembrar, que esta solução deve ser apenas para períodos curtos de intermitência, pois o aquecimento elétrico é ineficiente econômica e energeticamente.

2.3.12 Gokon et al. (2012)

O gaseificador (Figura 2.25) apresentado recentemente por Gokon et al. (2012) possui um leito fluidizado com circulação interna. A radiação incidente atravessa uma janela de quartzo na parte superior e é absorvida diretamente pelo leito fluidizado com as partículas reativas. O espaçamento entre a janela e o fluido visa garantir que não haja interação entre esses componentes. Devido à sua concepção, o fluxo do fluido se dá de forma que as partículas sobem pelo canal central e

desçam pela região anular. Esta característica assegura temperaturas altas e homogêneas por todo o leito conferindo uma taxa de gaseificação superior a outros reatores, segundo o próprio autor.

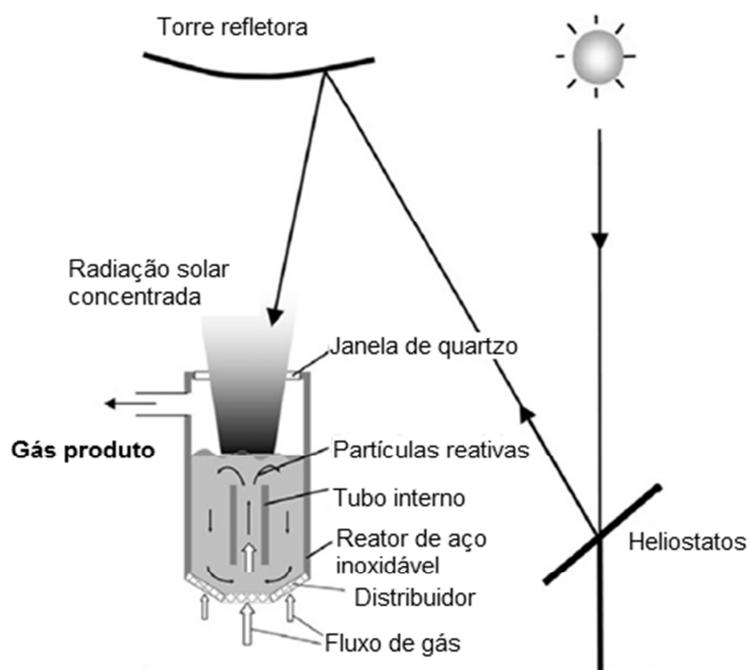


Figura 2.25 – Gaseificador de fluxo fluidizado de Gokon et al. (2012)

3 MODELAGEM DO REATOR

Esta seção apresenta toda a teoria consolidada e desenvolvida na busca pela configuração otimizada do gaseificador solar. As subseções deste capítulo apresentam abordagens complementares que serão consolidadas na seção 4. De maneira geral, este capítulo documenta as diretrizes e modelos que preveem o comportamento dos parâmetros do gaseificador.

3.1 Conceito do reator

O reator solar de gaseificação idealizado neste projeto visa incorporar o conhecimento publicado e referenciado na literatura e visa à prevenção dos erros detectados previamente nos experimentos documentados. Os componentes básicos do reator são: (1) bicos de injeção de vapor, (2) bicos de injeção da biomassa, (3) saída dos produtos e (4) cavidade receptora da radiação concentrada do sol.

Como mencionado na seção 2.3, o reator químico solar para a gaseificação de biomassa deve permanecer exposto à radiação solar concentrada e desempenhar um comportamento próximo ao de um corpo negro (alta absortividade). Para isso, a abertura que recebe os raios solares deve ser muito pequena em comparação com a área interna da câmara absorvedora, permitindo que os raios incidentes reflitam diversas vezes no interior da câmara até a que sejam totalmente absorvidos, com uma probabilidade muito baixa de deixarem a cavidade, o que consiste o princípio de funcionamento de cavidades.

Na frente da cavidade receptora, é comumente acoplado um refletor secundário parabólico (CPC, em inglês). Este refletor é um concentrador secundário que direciona os raios incidentes para o interior do reator. Este incremento é de extrema importância já que elimina a necessidade de alta precisão no concentrador primário, representando uma redução de custos. Devido às imperfeições da superfície refletora do concentrador primário, este promove um círculo de alta densidade de energia, ao invés de um único ponto. Sendo assim, a inclusão do CPC amplia a captura de radiação.

O primeiro grande aprendizado foi o de que a região de reação não deveria permanecer aberta à atmosfera. O reator opera com temperaturas de até 1.000 K e esta característica acarretaria grandes perdas térmicas por convecção. A solução inicial de Z'Graggen et al (2006) foi o posicionamento de uma janela de quartzo no orifício de abertura, com a função de permitir a passagem da radiação incidente e barrar as perdas convectivas. Contudo, foram detectadas dificuldades para a manutenção da limpeza e transparência desta lâmina devido à deposição de partículas e condensados. Frente a estas evidências mencionadas, este projeto propõe um arranjo que abrange duas câmaras separadas; uma responsável por absorver a radiação térmica e consiste em um vácuo; e a outra é a câmara reativa propriamente dita. Como esperado, existe um mecanismo indireto de transferência de calor envolvido neste tipo de reator.

A Figura 3.1 apresenta os dois conceitos de gaseificadores solares de fluxo de arraste propostos, que seguem os conceitos expostos acima. A grande diferença está na disposição das câmaras no interior do reator. No modelo (A), as câmaras absorptivas e reativas são consecutivas; já no modelo (B), a interface entre as câmaras é ampliada por meio do uso de uma câmara de reação em formato de serpentina.

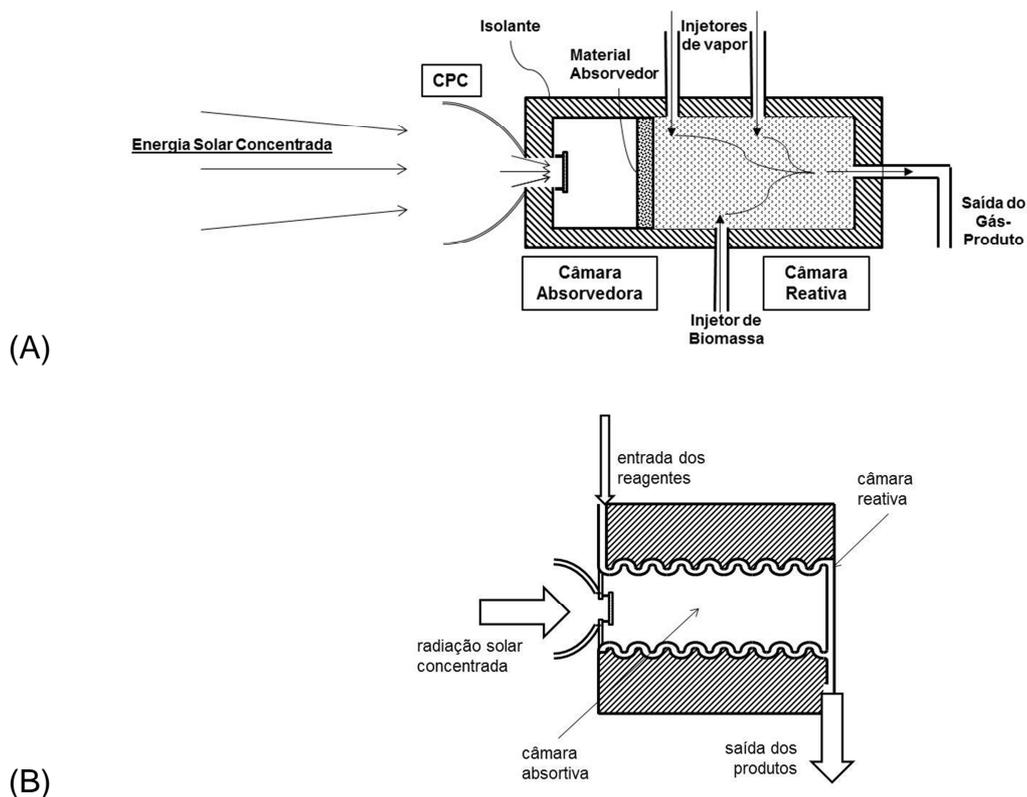


Figura 3.1 – Conceitos apresentados para o reator de gaseificação

Devido à intermitência solar, espera-se que a temperatura da câmara reativa apresente flutuações frequentes. Sendo assim, há a necessidade de se monitorar constantemente esta temperatura, juntamente com a composição do gás de saída, para controlar as vazões de entrada dos reagentes através de atuadores e, desta maneira, fornecer o tempo de residência suficiente para que a biomassa inicial seja completamente consumida, assegurando a boa qualidade do gás de síntese resultante.

3.2 Modelagem do receptor de cavidade

Em busca de se mapear os principais parâmetros a serem otimizados no reator solar a ser proposto, foi identificada a necessidade de se modelar uma cavidade de corpo negro. As deduções da absortividade efetiva da cavidade, $\alpha_{CAVIDADE_{ef}}$, e da temperatura de equilíbrio da cavidade, $T_{CAVIDADE}$, elaboradas em conjunto com Simões-Moreira (2014) são expostas a seguir.

3.2.1 Absortividade efetiva

Como mostrado anteriormente, a cavidade é uma forma geométrica que visa otimizar a absorção de radiação. Para isso, uma pequena abertura permite a entrada de radiação térmica para dentro de uma cavidade (considerada adiabática na modelagem), fazendo com que a radiação incidente seja absorvida e refletida diversas vezes no interior da cavidade até que seja totalmente absorvida. Neste processo, uma temperatura (adiabática) de equilíbrio é estabelecida.

Como demonstrado abaixo, a absortividade efetiva da cavidade tende para unidade, independentemente do material construtivo da cavidade, desde que a razão entre a área de abertura e a área interna total da cavidade seja muito pequena. Isto é, uma cavidade com orifício reduzido (frente a sua área interna total) se comporta como um corpo negro.

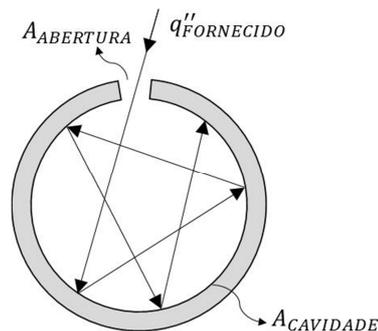


Figura 3.2 – Modelo simplificado de cavidade

Onde:

- Fator de forma da área de abertura para a área interna da cavidade:

$$F_{ABERT-CAVIDADE} = 1$$
- Fluxo total de calor incidente: $\dot{Q}_{SOLAR} = q''_{FORNECIDO} A_{ABERTURA}$
- $q''_{FORNECIDO}$ – Fluxo de radiação incidente na cavidade por unidade de área
- $A_{ABERTURA}$ – Área da abertura
- $A_{CAVIDADE}$ – Área interna da cavidade
- $\alpha_{CAVIDADE}$ – Absortividade do material da superfície interna da cavidade
- $\varepsilon_{CAVIDADE}$ – Emissividade do material da superfície interna da cavidade

Pela Lei de Kirchoff, tem-se que $\alpha_{CAVIDADE} = \varepsilon_{CAVIDADE}$

A troca de calor entre a cavidade e ambiente externo é representada pelo circuito elétrico equivalente da Figura 3.3.

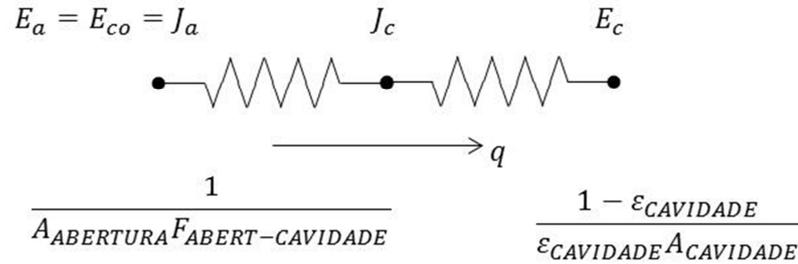


Figura 3.3 – Circuito elétrico equivalente à transmissão de calor no interior de uma cavidade

Onde

$$\dot{Q}_{SOLAR} = q''_{FORNECIDO} A_{ABERTURA} = \frac{E_{CAVIDADE} - E_{ABERTURA}}{R_{CAV-ABERTURA}} \quad (3.1)$$

e

$$R_{CAV-ABERT} = \frac{1 - \varepsilon_{CAVIDADE}}{\varepsilon_{CAVIDADE} A_{CAVIDADE}} + \frac{1}{A_{ABERTURA} F_{ABERT-CAVIDADE}} \quad (3.2)$$

Ou rearranjando

$$R_{CAV-ABERT} = \frac{1}{A_{ABERTURA}} \left[1 + \frac{A_{ABERTURA}}{A_{CAVIDADE}} \left(\frac{1 - \alpha_{CAVIDADE}}{\alpha_{CAVIDADE}} \right) \right] \quad (3.3)$$

Substituindo a equação 3.3 na 3.1:

$$q''_{FORNECIDO} A_{ABERTURA} = \frac{E_{CAVIDADE} - E_{ABERTURA}}{\frac{1}{A_{ABERTURA}} \left[1 + \frac{A_{ABERTURA}}{A_{CAVIDADE}} \left(\frac{1 - \alpha_{CAVIDADE}}{\alpha_{CAVIDADE}} \right) \right]} \rightarrow q''_{FORNECIDO} = \frac{\sigma(T_{CAVIDADE}^4 - T_{AMB}^4)}{1 + \frac{A_{ABERTURA}}{A_{CAVIDADE}} \left(\frac{1 - \alpha_{CAVIDADE}}{\alpha_{CAVIDADE}} \right)} \quad (3.4)$$

seja,

$$\alpha_{CAVIDADE} E_{ef} = \frac{1}{1 + \frac{A_{ABERTURA}}{A_{CAVIDADE}} \left(\frac{1 - \alpha_{CAVIDADE}}{\alpha_{CAVIDADE}} \right)} \quad (3.5)$$

Logo,

$$q''_{FORNECIDO} = \alpha_{CAVIDADE} E_{ef} \sigma(T_{CAVIDADE}^4 - T_{AMB}^4) \quad (3.6)$$

Com

$$\alpha_{CAVIDADE_{ef}} = \frac{1}{1 + \frac{A_{ABERTURA}}{A_{CAVIDADE}} \left(\frac{1 - \alpha_{CAVIDADE}}{\alpha_{CAVIDADE}} \right)} \quad (3.7)$$

Independentemente da absorvidade do material interno da cavidade, $\alpha_{CAVIDADE}$, se a razão das áreas da abertura para a cavidade $\frac{A_{ABERTURA}}{A_{CAVIDADE}}$ for muito pequena, então $\alpha_{CAVIDADE_{ef}} \approx 1$, como pode ser visto pela análise da equação anterior por meio do gráfico a seguir. Isto significa que a cavidade se comporta como um corpo negro tendo toda a radiação térmica incidente na área de abertura sendo absorvida.

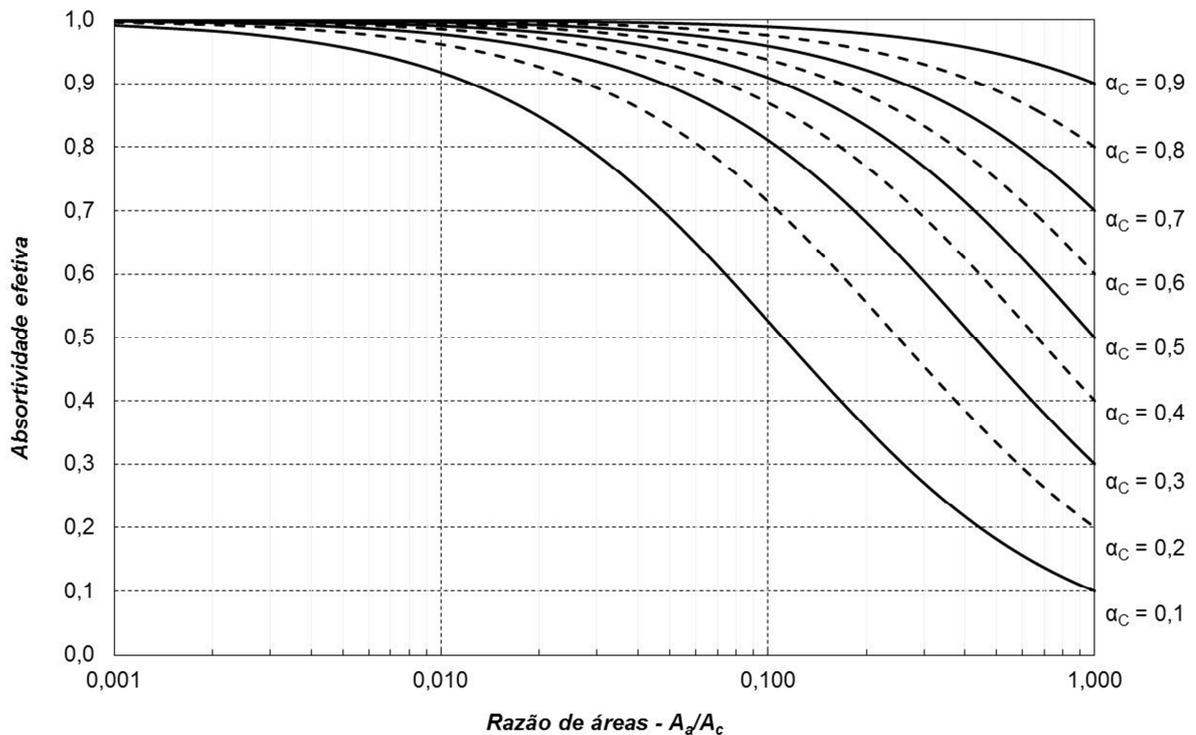


Figura 3.4 – Absortividade efetiva de uma cavidade em função do seu material e geometria

A conclusão trazida por este gráfico é extremamente rica, já que ela orienta a forma com que a busca pelo melhor gaseificador solar de energia concentrada será abordada. O gráfico indica que a preocupação com a absorvidade do material não é, como muitos esperam, o fator principal na construção de um reator do tipo cavidade. Com isto em mente, podem-se priorizar outras características do material (como resistência a altas temperaturas, resistência a choque térmicos e preço).

3.2.2 Temperatura da Cavidade

A temperatura de equilíbrio adiabático da cavidade, T_a , é a máxima temperatura que a cavidade pode alcançar que identifica a situação em que a cavidade é completamente adiabática, isto é, sem qualquer perda de calor. Esta temperatura é dada por:

$$T_{EQ AD} = \sqrt[4]{\frac{q''_{FORNECIDO}}{\alpha_{CAVIDADE_{ef}} \sigma} + T_{AMB}^4} \quad (3.8)$$

definindo $K_{solar} = 1000 \text{ W/m}^2$ (radiação de sol pleno) e N – número de sóis concentrado, tem-se que

$$q''_{FORNECIDO} = N \cdot K_{solar} \quad (3.9)$$

Então, a temperatura de equilíbrio adiabático será:

$$T_{EQ AD} = \sqrt[4]{\frac{1000}{\alpha_{CAVIDADE_{ef}} \sigma} \frac{N}{\sigma} + T_{AMB}^4} \quad (3.10)$$

É possível ainda prever a temperatura de equilíbrio da cavidade, $T_{CAVIDADE}$, considerando que uma fração μ do fluxo de calor incidente, $q''_{FORNECIDO}$, será perdida por condução e/ou convecção, ou mesmo fornecendo uma taxa de calor para uma reação, $q''_{CONSUMIDO}$, no caso de um reator químico solar. Isto é:

$$\mu = \frac{q''_{CONSUMIDO}}{q''_{FORNECIDO}} \quad (3.11)$$

Substituindo esta definição, podemos encontrar a temperatura de equilíbrio da cavidade, $T_{CAVIDADE}$, considerando essa perda ou “uso” do fluxo de calor. Isto é:

$$T_{CAVIDADE} = \sqrt[4]{(1 - \mu) \frac{q''_{FORNECIDO}}{\alpha_{CAVIDADE_{ef}} \sigma} + T_{AMB}^4} = \sqrt[4]{(1 - \mu) \frac{1000}{\alpha_{CAVIDADE_{ef}} \sigma} \frac{N}{\sigma} + T_{AMB}^4} \quad (3.12)$$

O gráfico da figura seguinte indica as temperaturas de equilíbrio da cavidade como função da fração μ para diversos números de sois. A curva de $\mu = 0\%$ representa o caso da temperatura de equilíbrio adiabático, enquanto que a curva de $\mu = 100\%$ indica o caso em que todo o fluxo de calor incidente é totalmente absorvido ou

usado, o que faz com que a cavidade tenha a temperatura de equilíbrio igual à do ambiente.

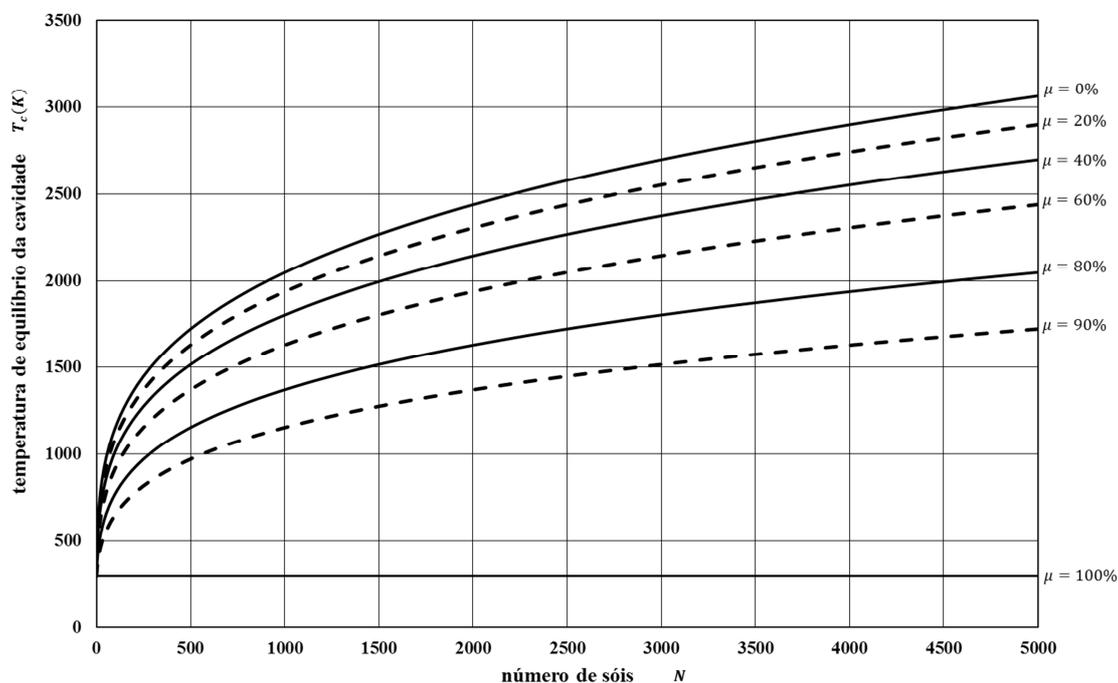


Figura 3.5 – Temperatura de equilíbrio da cavidade em função da concentração solar incidente (número de sóis) e da fração de energia absorvida pelo processo

3.3 Balanço Energético

Ao longo do projeto, identificou-se a necessidade de se elaborar um balanço energético do reator químico que previsse o comportamento do gaseificador e identificasse as perdas térmicas do reator para parâmetros de operação de interesse. Investigando as principais perdas de reatores solares, foi possível estimar a perda total e, desta forma, dimensionar os requisitos mínimos do concentrador necessário para fornecer energia ao reator projetado e calcular a relação entre a potência térmica incidente e a vazão mássica de reagentes.

Na análise qualitativa do fenômeno estudado, identificou-se que as principais perdas do processo são as representadas no diagrama da Figura 3.6.

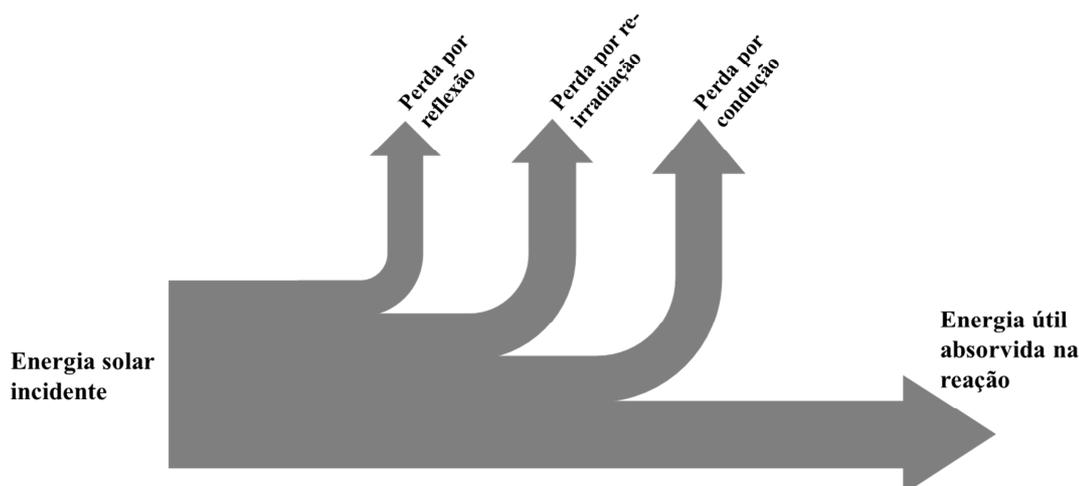


Figura 3.6 – Diagrama de perdas térmicas do gaseificador solar

Em detalhe, as principais perdas são:

- **Ineficiência de concentração** – alguns dos raios luminosos solares (ou do simulador solar) que incidem sobre a superfície do concentrador nunca atingirão o interior do reator. Isto acontece por (1) imperfeições da superfície do concentrador, ao (2) não paralelismo dos raios solares e (3) a possíveis erros de posicionamento que fazem com que o foco do concentrador não seja perfeitamente pontual, mas uma região um pouco mais ampla com alta densidade de energia. Apesar do uso do recurso do refletor secundário CPC, parte dos raios não adentra a câmara de reação
- **Reflexão da radiação incidente na entrada do gaseificador** – A janela de quartzo posicionada na entrada da câmara reativa visa mitigar a perda de energia térmica por convecção na entrada do gaseificador. Em contrapartida, há uma pequena perda associada à refletância (baixa, porém não desprezível) do quartzo fundido
- **Re-irradiação** – uma vez que o reator opera em temperaturas bastante altas, há uma perda considerável por irradiação do mesmo a ser estimada pelo modelo
- **Condução/convecção** – devido ao alto gradiente entre a temperatura ambiente e a temperatura interna do reator, espera-se que uma quantidade considerável de energia deixe as paredes do reator por convecção

Desta forma, a Figura 3.7 ilustra bem o balanço energético no gaseificador.

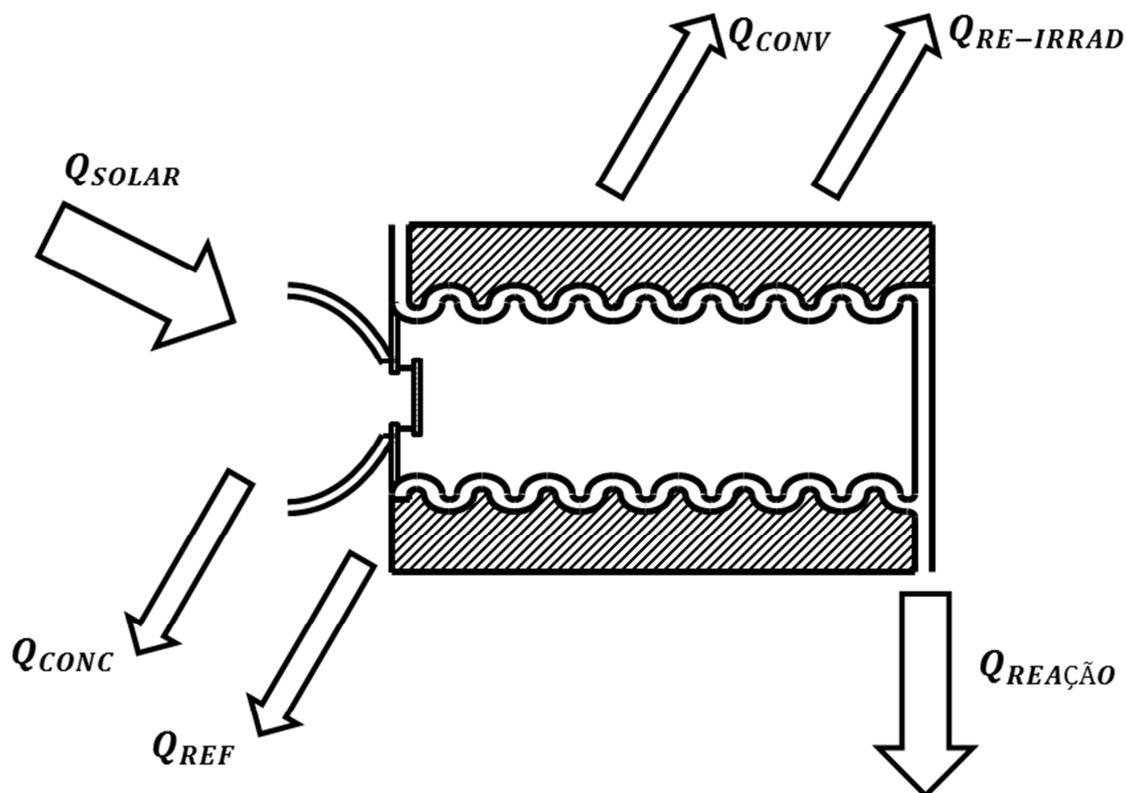


Figura 3.7 – Representação do balanço térmico do gaseificador solar

Assim, temos:

$$Q_{SOLAR} = Q_{CONC} + Q_{REF} + Q_{CONV} + Q_{RE-IRRAD} + Q_{REAÇÃO} \quad (3.13)$$

3.3.1 Analogia elétrica

Uma maneira de prever o comportamento do reator em regime permanente é utilizar o recurso da analogia de circuito elétrico para estimar as perdas térmicas.

Com esta técnica, os fluxos térmicos são representados como correntes elétricas; as temperaturas são incluídas nos circuitos como um potencial elétrico; por fim, cada forma de troca térmica possui uma “resistência elétrica” associada que será explicada durante a solução do problema. O circuito elétrico equivalente da Figura 3.7 é dado na Figura 3.8.

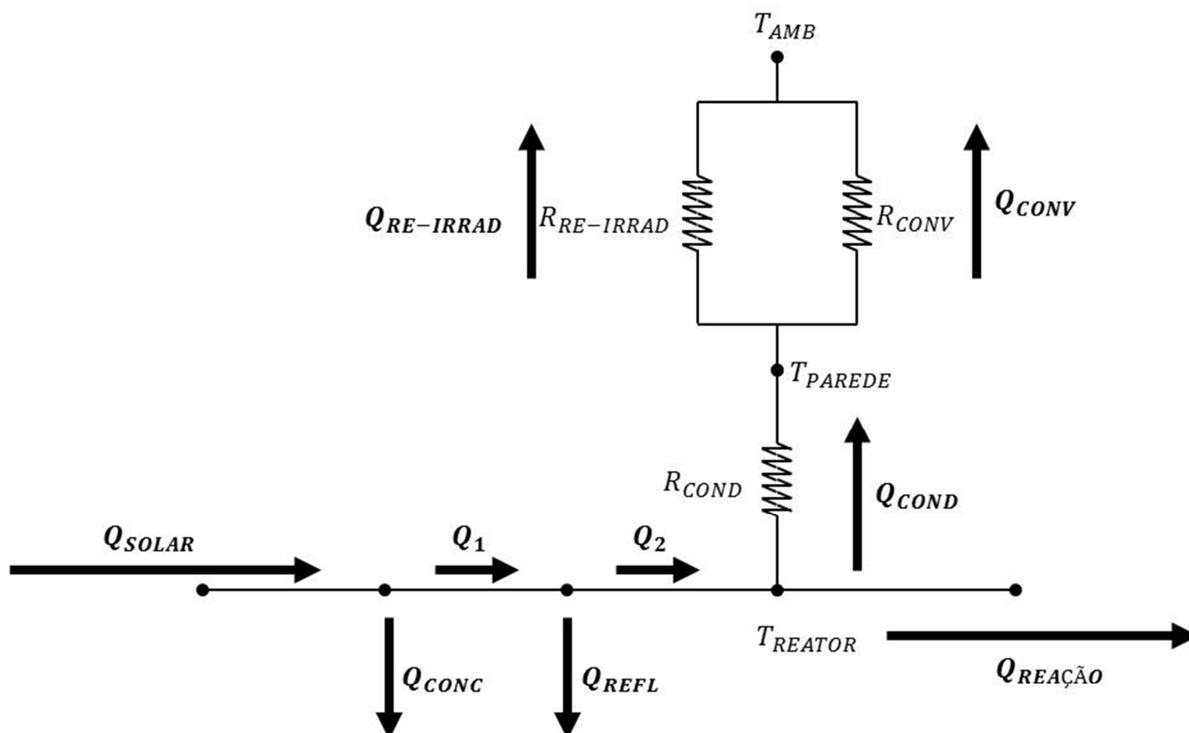


Figura 3.8 – Representação do balanço térmico do gaseificador solar por analogia elétrica

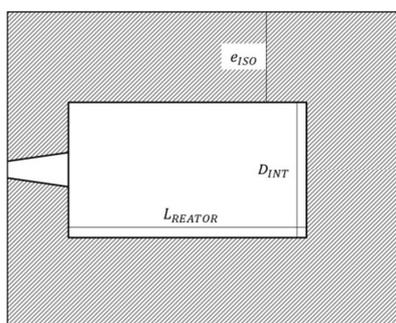


Figura 3.9 – Dimensões consideradas na modelagem do balanço térmico do gaseificador solar

A metodologia adotada nesta seção consiste em estimar a quantidade de energia solar concentrada necessária para uma determinada demanda energética da reação. O sistema descrito acima foi elaborado em uma planilha excel, onde o usuário pode variar os parâmetros de entrada conforme interesse da pesquisa.

Os parâmetros de entrada do modelo são:

- Parâmetros geométricos:
 - Diâmetro interno do reator – D_{INT}
 - Espessura média da parede do reator – e_{ISO}

- Comprimento do reator – L_{REATOR}
- Parâmetros dos materiais
 - Transmitância do quartzo – τ_{JANELA}
 - Condutividade do material isolante – k_{ISO}
 - Emissividade da parede externa do reator – ε_{REATOR}
- Parâmetros de operação
 - Potência térmica consumida na reação – $\dot{Q}_{REACÃO}$
 - Eficiência de concentração – η_{CONC}
 - Temperatura de operação do reator – T_{REATOR}
 - Temperatura do ambiente – T_{AMB}
 - Coeficiente de convecção do ar – h_{AR}
 - Constante de Stefan-Boltzman – σ

Em estudo orientado pelo professor doutor Cláudio Pacheco, as equações das resistências térmicas equivalentes são dadas pelas fórmulas a seguir:

- Resistência térmica condutiva total

$$R_{COND_{TOTAL}} = R_{COND_{LATERAL}} + R_{COND_{FUNDO}} \quad (3.14)$$

$$R_{COND_{TOTAL}} = \frac{\ln(D_{EXT}/D_{INT})}{k_{ISO} \cdot 2 \pi L_{REATOR}} + \frac{e_{ISO}}{k_{ISO} \cdot 2 \pi D_{INT}^2/4} \quad (3.15)$$

- Resistência térmica convectiva

$$R_{CONV} = \frac{1}{h_{AR} \cdot \text{ÁREA}} = \frac{1}{h_{AR} (\pi D_{EXT} L_{REATOR} + 2 \pi D_{EXT}^2/4)} \quad (3.16)$$

- Resistência térmica de irradiação

$$R_{RE-IRRAD} = \frac{1}{\varepsilon (\pi D_{EXT} L_{REATOR} + 2 \pi D_{EXT}^2/4) \sigma (T_{PAREDE}^2 + T_{AMB}^2) (T_{PAREDE} + T_{AMB})} \quad (3.17)$$

As análises quantitativas embasaram o dimensionamento do reator de cavidade e estão expressas na seção 4.

3.4 Análise do equilíbrio químico

Uma análise de extrema importância para a modelagem de um reator químico é analisar o equilíbrio químico das reações envolvidas no processo. Desta forma, é possível identificar os principais fatores que interferem na composição final do gás de síntese que é o produto final da gaseificação solar.

No equilíbrio químico, um conjunto de substâncias atinge sua composição mais estável. Isto acontece quando a entropia total é maximizada e a energia livre de Gibbs total, minimizada. Um dos métodos existentes para a modelagem do equilíbrio de um dado sistema é o chamado “método não estequiométrico”; esta formulação é bastante utilizada quando o conjunto exaustivo de reações não é conhecido ou quando as espécies envolvidas não são tão claras. Como a entrada exigida é apenas a composição elementar dos reagentes, esta metodologia é amplamente recomendada para reações que envolvem a biomassa (matéria orgânica rica em energia, a qual geralmente se conhece as frações mássicas aproximadas de cada elemento químico, mas a composição química precisa é complexa e desconhecida).

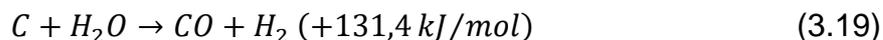
Na modelagem de equilíbrio seguida (baseada no estudo de Karmakar-2011), o reator opera em condições de regime permanente e os produtos da reação são dados pelo equilíbrio químico de reações do sistema. Neste modelo, o alcatrão (em suas diversas composições) não foi incluído como um produto e a fórmula da biomassa é dada por CH_XO_Y . Neste caso, a reação de gaseificação é dada pela equação 3.18.



onde X e Y são, respectivamente, o número de átomos de hidrogênio e oxigênio para cada átomo de carbono na biomassa; w representa a quantidade de água presente na biomassa (umidade) e m representa a quantidade de vapor inserida no reator. Do lado direito da equação química, os x_i 's representam a concentração molar de cada espécie i no equilíbrio.

A equação global representada na equação 3.1 é sabidamente uma simplificação de um conjunto de reações, das quais as principais estão representadas abaixo:

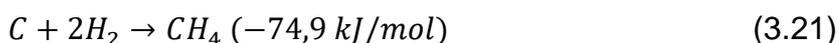
- Gaseificação (com vapor de água)



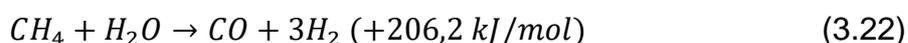
- Reação de Boudouard



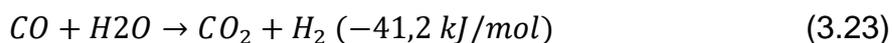
- Reação de Metanização



- Reação de reforma de vapor de água



- Reação de mudança de vapor



Para se encontrar os valores de x_{H_2} , x_{CO} , x_{CO_2} , x_{H_2O} e x_{CH_4} da mistura gasosa resultante, são necessárias cinco equações. Para a abordagem proposta, serão consideradas três equações de balanço químico dos elementos C , H e O e, adicionalmente, duas equações de equilíbrio químico para as equações 3.21 e 3.23:

- Equilíbrio químico do elemento Carbono

$$x_{CO} + x_{CO_2} + x_{CH_4} - 1 = 0 \quad (3.24)$$

- Equilíbrio químico do elemento Hidrogênio

$$2x_{H_2} + 2x_{H_2O} + 4x_{CH_4} - X - 2w - 2m = 0 \quad (3.25)$$

- Equilíbrio químico do elemento Oxigênio

$$x_{CO} + 2x_{CO_2} + x_{H_2O} - w - m - Y = 0 \quad (3.26)$$

- Constante de equilíbrio da Metanização

$$k_1 = \frac{x_{CH_4}}{x_{H_2}^2} \quad (3.27)$$

- Constante de equilíbrio da reação de mudança de vapor

$$k_2 = \frac{x_{CO_2} \cdot x_{H_2}}{x_{CO} \cdot x_{H_2O}} \quad (3.28)$$

O Balanço térmico de reagentes e produtos da reação global é dado por:

$$H_{fBiomassa}^0 + w(H_{fH_2O}^0 + H_{vap}) + mH_{vap} + Q_{IN} = x_{H_2}H_{fH_2}^0 + x_{CO}H_{fCO}^0 + x_{CO_2}H_{fCO_2}^0 + x_{H_2O}H_{fH_2O}^0 + x_{CH_4}H_{fCH_4}^0 + \Delta T(x_{H_2}C_{pH_2} + x_{CO}C_{pCO} + x_{CO_2}C_{pCO_2} + x_{H_2O}C_{pH_2O} + x_{CH_4}C_{pCH_4}) \quad (3.29)$$

onde os C_p 's são os calores específicos das espécies gasosas; a entalpia de formação da biomassa, H_{fRH}^0 é obtida experimentalmente; Q_{IN} é o calor externo adicional fornecido para o acontecimento da reação e os ΔH^0 's são obtidos de tabelas termodinâmicas.

Segundo Gibbs a constante de equilíbrio k pode ser escrita como:

$$-RT \ln k = \Delta G^0 \quad (3.30)$$

onde ΔG^0 é a função de formação de Gibbs.

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (3.31)$$

Integrando a equação acima, obtém-se:

$$\ln k = \int \frac{\Delta H^0}{RT^2} dT + I \quad (3.32)$$

Onde I é uma constante de integração.

Segundo a termodinâmica clássica, o valor de ΔH^0 também pode ser dado por:

$$\frac{\Delta H^0}{R} = \frac{J}{R} + \Delta a_0 T + \frac{\Delta a_1 T^2}{2} + \frac{\Delta a_2 T^3}{3} + \frac{\Delta a_3 T^4}{4} + \frac{\Delta a_4 T^5}{5} + \frac{\Delta a_5 T^6}{6} + \frac{\Delta a_6 T^7}{7} \quad (3.33)$$

Onde os Δa_i 's são os coeficientes da expressão de calor específico dos gases e J é uma constante de integração.

Substituindo as equações acima:

$$\ln k = -\frac{J}{RT} + I + \Delta a_0 \ln T + \frac{\Delta a_1 T}{2} + \frac{\Delta a_2 T^2}{6} + \frac{\Delta a_3 T^3}{12} + \frac{\Delta a_4 T^4}{20} + \frac{\Delta a_5 T^5}{30} + \frac{\Delta a_6 T^7}{42} \quad (3.34)$$

Por fim,

$$\Delta G^0 = J - RT \left[I + \Delta a_0 \ln T + \frac{\Delta a_1 T}{2} + \frac{\Delta a_2 T^2}{6} + \frac{\Delta a_3 T^3}{12} + \frac{\Delta a_4 T^4}{20} + \frac{\Delta a_5 T^5}{30} + \frac{\Delta a_6 T^7}{42} \right] \quad (3.35)$$

Os valores de J e I são calculados por meio das equações acima para a temperatura de 298 K para as duas equações químicas a terem o seu equilíbrio analisados. Já os coeficientes Δa_i 's são os seguintes:

- Reação de Metanização

$$\Delta a_i = a_{i,C} + 2a_{i,H_2} - a_{i,CH_4} \quad (3.36)$$

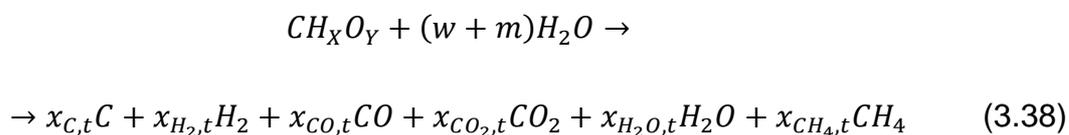
- Reação de mudança de vapor

$$\Delta a_i = a_{i,CO_2} + a_{i,H_2} - a_{i,CO} - a_{i,H_2O} \quad (3.37)$$

Desta forma, é possível se obter a concentração molar esperada de cada um dos componentes para diversos cenários de interesse e, além disso, analisar a sensibilidade do equilíbrio frente a alguns parâmetros de entrada.

3.5 Análise cinética da gaseificação

A modelagem da cinética da reação utilizada neste estudo segue a formulação apresentada por Wang e Kinoshita (1993) e simplifica a gaseificação da biomassa pela seguinte equação:



Na formulação da equação 3.38, observa-se que as composições molares são função do tempo. Assim, esta formulação tem grande importância na determinação do tempo de residência necessário para a obtenção uma gaseificação satisfatória e um gás de síntese de qualidade na saída do reator.

A hipótese adotada é que, a partir do instante zero, todos os reagentes injetados no gaseificador são convertidos nas seis espécies químicas descritas no lado direito da equação 3.38, sendo que, inicialmente não há gás de síntese (H_2 e CO inexistentes) e este é formado a partir de então. Assim, as condições iniciais são:

$$x_{H_2,0} = 0 \quad (3.39)$$

$$x_{CO,0} = 0 \quad (3.40)$$

$$x_{C,0} + x_{CO_2,0} + x_{CH_4,0} = 1 \quad (3.41)$$

$$2x_{H_2O,0} + 4x_{CH_4,0} = X + 2w \quad (3.42)$$

$$x_{H_2O,0} + 2x_{CO_2,0} = Y + w \quad (3.43)$$

$$x_{H_2O,0} = x_{CO_2,0} + w \quad (3.44)$$

Assim como na modelagem do equilíbrio, a gaseificação é dividida nas cinco reações expressas dadas pelas reações de 3.19 a 3.23, sendo que a reação de mudança de vapor (equação 3.23), utilizada no modelo de equilíbrio químico, foi posteriormente descartada para a análise da cinética. Isto porque, segundo Binford e Eyring (1956), análises prévias de sensibilidade mostraram que esta reação interfere pouco na velocidade da reação para biomassas com menos de 20% de umidade. Dado que não serão selecionadas biomassas de alta umidade (idealmente, 10% será o índice máximo tolerado neste estudo), a mesma hipótese será adotada.

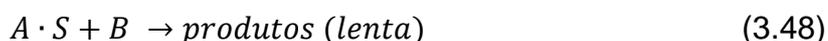
Outra hipótese assumida no modelo é a de que a reação ocorre apenas na superfície externa da molécula de carbono oriunda da biomassa. Esta hipótese se baseia no estudo de Standish e Tanjung (1988) que descobriram que, para temperaturas acima $900^\circ C$, a gaseificação de carvão ocorre principalmente na camada externa da partícula, com o interior do carvão permanecendo não reagido em sua grande maioria, e que o processo global pode ser bem representado por um modelo de controle de consumo do carbono sólido. Ainda que o modelo atual seja voltado à gaseificação e que a temperatura de operação seja ligeiramente inferior a $900^\circ C$, esta hipótese foi importante para viabilizar o modelo.

Para as reações de superfície (que possuem o carbono sólido como um dos reagentes), os mecanismos de Langmuir-Hinshelwood e Langmuir-Rideal são aplicados:

- Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood



- Mecanismo de Langmuir-Rideal



onde A denota a molécula de gás, S uma região da superfície ativa, $A \cdot S$ uma molécula adsorvida e B denota outra molécula de gás que reage com a molécula adsorvida $A \cdot S$.

Como diversas espécies de gás estão envolvidas nestas reações de superfície, ocorre a adsorção competitiva. A equação da taxa da reação 3.20 (reação de Boudouard) pode ser formulada com base no mecanismo Langmuir-Hinshelwood:

$$-v_{+1} = k_1 K_{CO_2} C_T p_{CO_2} / (1 + \sum K_i p_i) \quad (3.49)$$

onde

$$\sum K_i p_i = K_{H_2} p_{H_2} + K_{CO} p_{CO} + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{H_2O} p_{H_2O} + K_{CH_4} p_{CH_4} \quad (3.50)$$

v_{+1} é a taxa da reação para a reação de Boudouard (equação 3.20) direta, p_i é a pressão parcial das espécies de gás i , K_i é a constante de adsorção para as espécies i , C_T é o total de regiões ativas da superfície do carvão, e k_1 é a constante de velocidade da reação de Boudouard no sentido direto.

A taxa da reação líquida pode ser obtida ao se estender a equação (5) a fim de incluir também a taxa da reação reversa, de acordo com o equilíbrio químico. A taxa líquida para a reação de Boudouard, v_1 , pode então ser expressa como:

$$-v_1 = \frac{k_1 K_{CO_2} C_T (p_{CO_2} - p_{CO}^2 / K_{p1})}{1 + \sum K_i p_i} \quad (3.51)$$

onde K_{p1} é a constante de equilíbrio para a reação de Boudouard. A pressão parcial das espécies de gás i , p_i , pode ser determinada por meio de:

$$p_i = x_i / P_X \quad (3.52)$$

onde

$$P_X = \frac{1}{p} \sum_{i=2}^7 x_i \quad (3.53)$$

e p é a pressão no gaseificador. Assume-se que as partículas de carvão na zona de redução são esferas de tamanho uniforme, e todas as esferas de carvão encolhem à mesma taxa durante o processo de redução. As regiões ativas da superfície do carvão são proporcionais à área da superfície, e elas podem ser determinadas através da seguinte equação:

$$C_T = \frac{72k_s}{\rho D_{BIO}} \left(\frac{x_{C,0}}{x_C} \right)^{1/3} x_1 \quad (3.54)$$

onde ρ é a densidade da biomassa, k_s é o número de mols das regiões ativas por unidade de área superficial de biomassa, e D_{BIO} é o diâmetro inicial das esferas de biomassa do modelo. Inserindo as equações 3.46 e 3.48 na equação 3.45, é dado que:

$$-v_1(X) = k_{a1} \frac{x_5 - x_3^2 / (P_X K_{p1})}{\sum (k_i + 1/p) x_i} \left(\frac{x_{1,0}}{x_1} \right)^{1/3} \frac{x_1}{\rho D_{BIO}} \quad (3.55)$$

onde $k_{a1} = 72k_s k_1 K_5$ é a constante de velocidade aparente, e v_1 é escrita como $v_1(X)$ para enfatizar sua dependência em $X = (x_C, x_{H_2}, x_{CO}, x_{CO_2}, x_{H_2}, x_{CH_4})$.

De forma similar, as equações das taxas das reações de gaseificação com vapor de água (equação 3.19), de Metanização (equação 3.21) e de reforma de vapor de água (equação 3.22) são dadas respectivamente por:

$$-v_2(X) = k_{a2} \frac{x_{H_2O} - x_{CO} x_{H_2} / (P_X K_{p2})}{\sum (K_i + 1/p) x_i} \left(\frac{x_{C,0}}{x_C} \right)^{1/3} \frac{x_C}{\rho D_{BIO}} \quad (3.56)$$

$$-v_3(X) = k_{a3} \frac{x_{H_2}^2 - x_{CH_4} P_X / K_{p3}}{P_X \sum (K_i + 1/p) x_i} \left(\frac{x_{C,0}}{x_C} \right)^{1/3} \frac{x_C}{\rho D_{BIO}} \quad (3.57)$$

$$-v_4(X) = k_{a4} \frac{x_{H_2O} x_{CH_4} - x_{CO} x_{H_2}^3 / (P_X^2 K_{p4})}{P_X \sum (K_i + 1/p) x_i} \left(\frac{x_{C,0}}{x_C} \right)^{1/3} \frac{x_C}{\rho D_{BIO}} \quad (3.58)$$

onde $v_i(X)$'s são as taxas líquidas de cada reação, K_{pi} 's são as constantes de equilíbrio das mesmas, e k_{ai} 's são as constante de velocidade aparente para as reações. A constante de velocidade aparente é o produto de um fator pré-exponencial A_i e um fator exponencial, de acordo com a equação de Arrhenius:

$$k_{ai} = A_i \cdot \exp(-E_{ai}/RT) \quad (3.59)$$

onde R é a constante universal dos gases, E_{ai} é a energia de ativação para a reação i , e T é a temperatura absoluta na zona de redução do carvão.

O modelo apresentado foi solucionado com os parâmetros contidos na Tabela 3.1, retirados de Godínez et al (2012).

Tabela 3.1 – Parâmetros das reações utilizados para a solução da cinética da reação de gaseificação (adaptada de Godínez et al, 2012)

| Constante cinética $k_{ai} = A_i \cdot \exp(-E_{ai}/RT)$ | | | | | |
|--|-------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------|---------------------------|
| Reação | | A (s^{-1}) | | E_{ai} (kJ/mol) | |
| Gaseificação com vapor | | 3,616 x 10 ¹ | | 77,39 | |
| Reação de Boudouard | | 1,517 x 10 ⁴ | | 121,6 | |
| Metanização | | 4,189 x 10 ⁻³ | | 19,21 | |
| Reforma de vapor de água | | 7,301 x 10 ⁻² | | 36,15 | |
| Constante de equilíbrio $K_{pi} = A + B/T + C \ln(T) + dT$ | | | | | |
| Reação | Unidade | A | B | C | D |
| Gaseificação com vapor | atm | -9,4730 | -1,980 x 10 ⁴ | 5,201 | -8,110 x 10 ⁻³ |
| Reação de Boudouard | atm | -3,1755 | -1,505 x 10 ⁴ | 3,036 | -1,548 x 10 ⁻³ |
| Metanização | atm ⁻¹ | -1,0892 | 8,209 x 10 ³ | -0,562 | -1,169 x 10 ⁻² |
| Reforma de vapor | atm ² | -2,0863 | -2,326 x 10 ⁴ | 3,598 | 1,014 x 10 ⁻² |
| Constante de adsorção K_i (atm ⁻¹) | | | | | |
| CO | CO ₂ | H ₂ | | H ₂ O | |
| 23,37 | 2,34 | 33,0 | | 2,34 | |

A partir do consumo ou produção de cada uma das substâncias nas quatro reações incluídas no modelo, é possível se obter as equações diferenciais a seguir se aplicam às reações na zona de redução da biomassa:

$$\frac{dx_C}{dt} = v_1(X) + v_2(X) + v_3(X) \quad (3.60)$$

$$\frac{dx_{H_2}}{dt} = -v_2(X) + 2v_3(X) - 3v_4(X) \quad (3.61)$$

$$\frac{dx_{CO}}{dt} = -2v_1(X) - v_2(X) - v_4(X) \quad (3.62)$$

$$\frac{dx_{H_2O}}{dt} = v_2(X) + v_4(X) \quad (3.63)$$

$$\frac{dx_{CO_2}}{dt} = v_1(X) \quad (3.64)$$

$$\frac{dx_{CH_4}}{dt} = -v_3(X) + v_4(X) \quad (3.65)$$

Pode-se deduzir das equações acima que a composição do gás-produto depende da pressão e da temperatura do gaseificador p e T , da razão umidade:biomassa, w , (incluindo a umidade da matéria-prima e do vapor injetado), do tamanho da partícula de biomassa D_{BIO} , e do tempo de residência t , isso é:

$$X = f(p, T, w, d_p, t) \quad (3.66)$$

As implicações da variação dos parâmetros de entrada e a sensibilidade da composição final do gás de síntese para cada grandeza será abordada na seção 4.

4 RESULTADOS DE ESTUDOS DE CASOS E ANÁLISES

4.1 Definição da biomassa

Como estabelecido nas diretrizes deste trabalho, seu escopo inclui a seleção de um tipo específico de biomassa. A pesquisa e a escolha foram baseadas em dois critérios:

- Disponibilidade no Brasil
- Adequação à gaseificação solar

A partir destes critérios, chegou-se a quatro tipos de biomassa para a escolha:

- Madeira de eucalipto
- Bagaço de cana
- Fibra de coco
- Resíduo sólido urbano

A Tabela 4.1 expõe a composição elementar e propriedades para quatro categorias de biomassa a partir dos dados compilados por Luz et al (2015) e de Nio et al (2013).

Tabela 4.1 – Caracterização e propriedades de diferentes tipos de biomassa (baseado em Luz et al (2015) e de Nio et al (2013))

| Propriedade | Madeira de eucalipto | Bagaço de cana | Fibra de coco | Resíduo sólido urbano |
|---|----------------------|----------------|---------------|-----------------------|
| Composição elementar (% mássica em base seca) | | | | |
| N | 0,1 | 0,7 | 0,2 | 0,8 |
| C | 49,2 | 50,6 | 53,6 | 49,7 |
| H | 5,9 | 6,1 | 5,8 | 7,2 |
| S | 0,0 | 0,1 | 0,0 | 0,4 |
| O | 44,8 | 42,6 | 40,4 | 41,6 |
| Razões molares de interesse para gaseificação | | | | |
| H/C | 1,43 | 1,43 | 1,29 | 1,74 |
| O/C | 0,68 | 0,63 | 0,57 | 0,63 |
| Fases presentes na biomassa (% mássica) | | | | |
| Umidade | 11,2 | 11,9 | 10,2 | 6,5 |
| Cinzas | 0,2 | 6,7 | 1,2 | 14,3 |
| Voláteis | 76,9 | 70,4 | 74,8 | 74,1 |
| Carbono fixado | 11,7 | 11,0 | 13,8 | 5,1 |
| Propriedades | | | | |
| Densidade (kg/m³) | 539,8 | 131,0 | 348,0 | não avaliado |
| PCI (MJ/kg) | 18,5 | 19,1 | 19,9 | 19,6 |

O resíduo sólido urbano apresentado na Tabela 4.1 é referente aos dejetos típicos brasileiros já após a separação do conteúdo com potencial energético e tratamento mecânico para sua secagem, uma vez que os resíduos urbanos possuem umidade original acima de 50%. A origem média do resíduo considerado para este levantamento consta na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – *Composição média dos resíduos sólidos urbanos do Brasil (Luz et al (2015))*

| Componente | Fração média (% base seca) |
|---|-----------------------------------|
| Restos de alimentos | 52,6 |
| Papel e papelão | 15,0 |
| Plástico | 13,5 |
| Madeira | 4,3 |
| Restos de construção e demolição | 3,8 |
| Metal | 2,9 |
| Borracha, espuma e couro | 2,8 |
| Tecido | 2,7 |
| Vidro | 2,4 |

Muitos estudos recentes propõe o uso de técnicas para o aproveitamento energético dos resíduos sólidos urbanos, já que eles são obtidos a baixo custo e constituem soluções duplamente vantajosas. Primeiro, pela geração sustentável de energia e, segundo, pelo benefício que estas técnicas representam para a destinação do lixo urbano.

Entretanto, para os fins deste trabalho, o resíduo sólido urbano foi descartado como matéria-prima. Isto porque a sequência deste trabalho consiste em testes em escala laboratorial e a adoção deste combustível requer um pré-tratamento indesejado. Além disso, este tipo de biomassa apresenta altíssimo teor de cinzas (14,3%), quando, para fins de gaseificação, é desejado que este valor não ultrapasse 5%.

A fibra de coco é mencionada na bibliografia como uma biomassa de alta qualidade devido ao seu baixo teor de cinzas e a sua alta fração de carbono fixado. Por não ser uma substância de cultura intensiva, ela apresenta dificuldade logística de reabastecimento para uma potencial planta de geração e, por isso, foi descartada como a biomassa deste trabalho.

Neste caso, as biomassas com maiores viabilidades técnicas e financeiras para a gaseificação são a madeira e o bagaço de cana. Apesar de a madeira apresentar características mais vantajosas quando considerado apenas o processo de

gaseificação, já existe uma alta demanda por este produto, principalmente na indústria siderúrgica. Sendo assim, ela não pode ser considerada um subproduto agrícola/urbano, e sim uma cultura dedicada para um fim específico, neste caso a produção de gás de síntese. Já o bagaço de cana, é resíduo da produção de etanol e açúcar de alto conteúdo energético; hoje, ele é altamente utilizado em caldeiras para alimentar ciclos de cogeração nas próprias plantas sucro-alcooleiras. Entretanto, há potencial de ampliar a geração de energia a partir do bagaço de cana e tornar o ciclo do etanol ainda mais sustentável.

Desta forma, a biomassa selecionada para as simulações computacionais e futuros testes laboratoriais é o bagaço de cana. Suas propriedades são encontradas na Tabela 4.3

Tabela 4.3 – Caracterização do bagaço de cana (Luz et al,2015)

| Componente/Propriedade | Valor |
|-------------------------------------|--------------|
| N | 0,7% |
| C | 50,6% |
| H | 6,1% |
| S | 0,1% |
| O | 42,6% |
| H/C | 1,43 |
| O/C | 0,63 |
| Umidade | 11,9% |
| Cinzas | 6,7% |
| Voláteis | 70,4% |
| Carbono fixado | 11,0% |
| Densidade (kg/m³) | 131,0 |
| PCI (MJ/kg) | 19,1 |

4.2 Parâmetros de operação

A Tabela 4.4 consolida os parâmetros de operação do gaseificador solar após rodadas de otimização e integração dos modelos computacionais desenvolvidos. Na sequência, se encontram as análises que fundamentaram a escolha de cada um dos parâmetros.

Tabela 4.4 – *Parâmetros de operação do gaseificador solar*

| Grandeza | Unidade | Valor |
|-----------------------------------|---------|-------|
| Temperatura do reator | K | 1.100 |
| Tempo de residência (min) | s | 8 |
| Granularidade da biomassa (média) | mm | 1,0 |
| Razão de vapor injetada (vapor/C) | - | 1,0 |
| Potência térmica solar | W | 1.300 |
| Vazão mássica de biomassa | g/s | 0,11 |
| Concentração de radiação (mínima) | sóis | 400 |

4.2.1 Definição da temperatura do reator

De acordo com a bibliografia consultada e as próprias simulações realizadas, um dos principais fatores que influenciam a composição gasosa da gaseificação da biomassa no equilíbrio químico é a temperatura do reator. Sendo assim, foram realizadas simulações de análise de sensibilidade deste parâmetro com base na análise do equilíbrio demonstrada na seção 3.4.

A Figura 4.1 mostra uma simulação da composição do gás de síntese em função de diferentes temperaturas do reator (já removendo dos produtos a parcela correspondente ao vapor de água). Nesta simulação, foi considerada a relação molar de injeção de vapor de 1,0 para a gaseificação de bagaço de cana, ou seja, uma molécula de água injetada para cada átomo de carbono presente na biomassa.

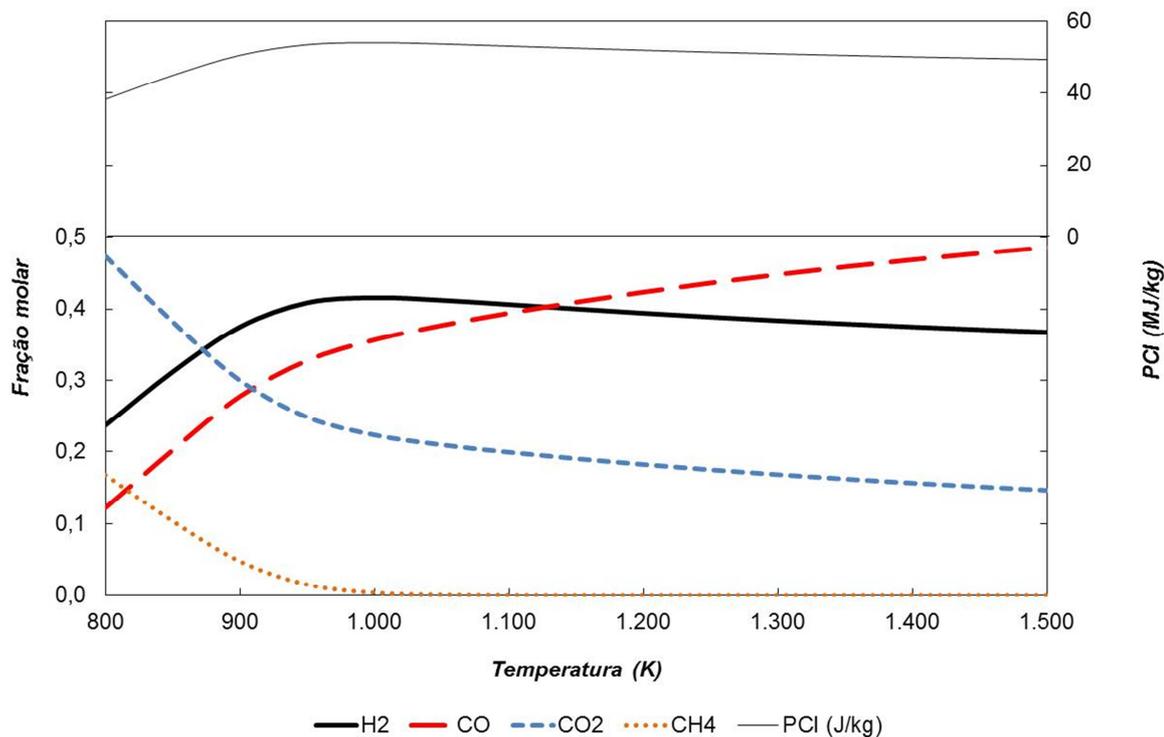


Figura 4.1 – Análise de sensibilidade da composição gasosa do equilíbrio em função da temperatura

Nota-se que os picos de concentração de hidrogênio e de poder calorífico específico (base mássica) do gás de síntese produzido ocorrem na região próxima ao patamar de 1.000 K de temperatura. Observa-se ainda que nesta região estabilizam-se as frações molares de metano (próximas de zero) e de dióxido de carbono (aproximadamente 20% do gás de síntese).

Além disso, apesar das temperaturas mais elevadas acelerarem a cinética da reação, é importante se considerar que quanto maior a temperatura de operação do reator, maior serão as perdas térmicas por radiação e convecção nas paredes externas do reator. Isto porque, mesmo com a aplicação de um isolante no entorno da cavidade, as temperaturas extremamente elevadas de operação provocam altas temperaturas também na parede externa do gaseificador e, quanto maior o gradiente entre esta temperatura e a temperatura ambiente, maior serão as perdas do reator. A Figura 4.2 mostra que as perdas térmicas (para uma dada geometria do reator) variam de 38% para temperaturas de 800 K até 64% para uma cavidade a 2.000 K. Sendo assim, não se recomenda a elevação indiscriminada da temperatura do reator.

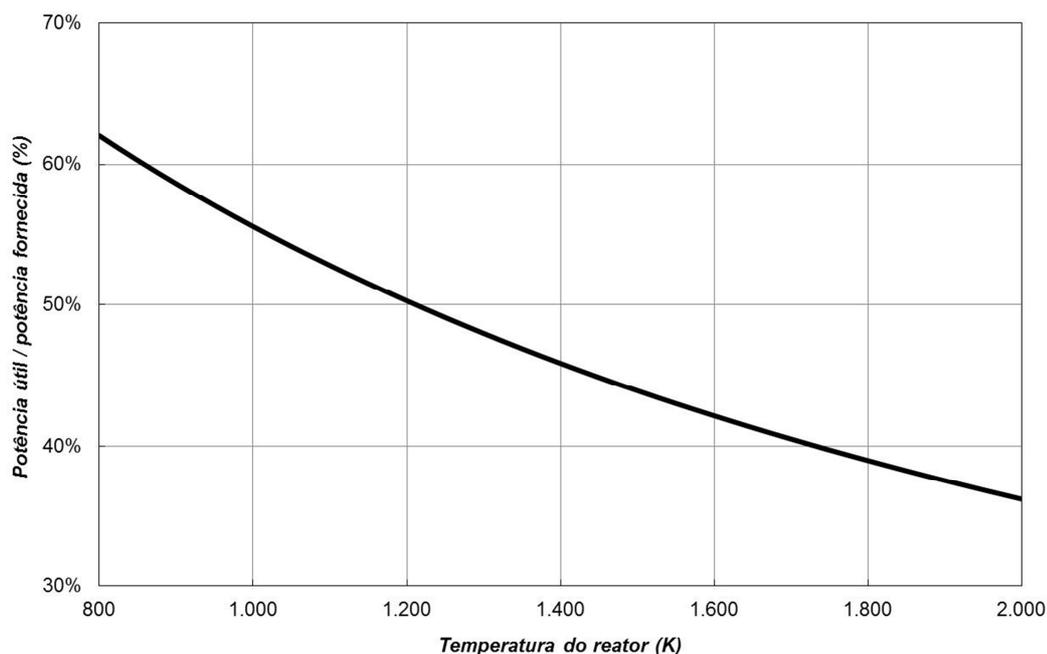


Figura 4.2 – Análise de sensibilidade das perdas térmicas no reator em função da temperatura

Deste conjunto de análises, deduziu-se que a região ótima de operação se encontra entre 1.000 e 1.100 K. Em conjunto com impacto de cinética, chegou-se à temperatura ótima de operação de 1.110 K para os fins considerados.

4.2.2 Definição do tempo de residência da biomassa

A determinação do tempo de residência da partícula de biomassa no interior da câmara reativa do gaseificador solar foi extraída da análise cinética da reação. Para isso, foram fixados os demais parâmetros operacionais do reator e analisado o comportamento da composição do gás de síntese. Os resultados de uma simulação feita a 1.100 K, com razão de injeção de vapor de 1,0 e granularidade média da partícula de 1 mm, estão ilustrados na Figura 4.3.

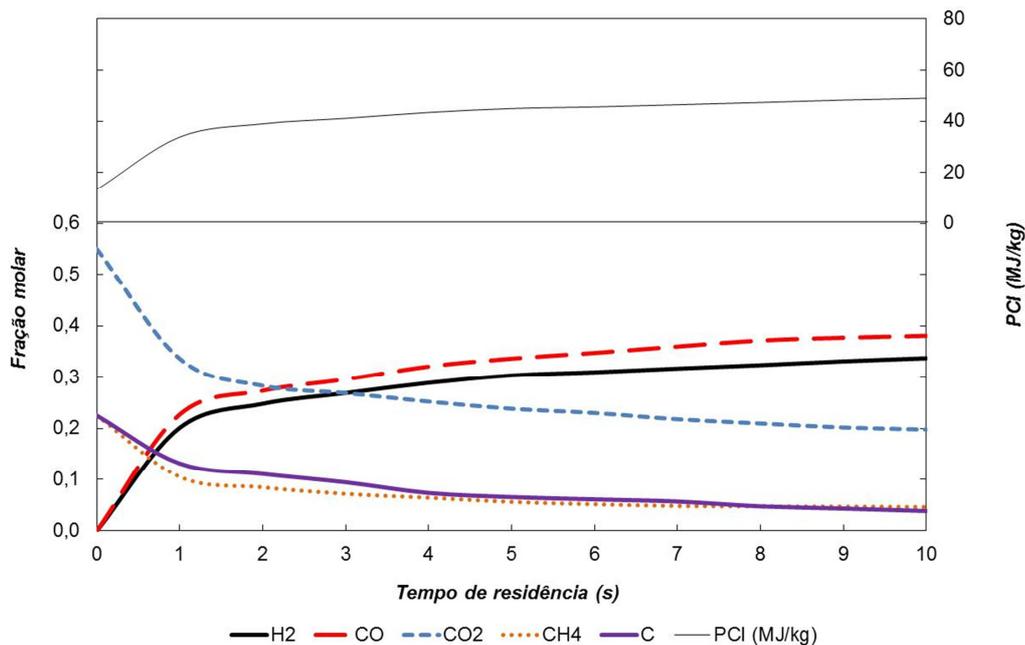


Figura 4.3 – Análise de sensibilidade da composição do gás de síntese em função do tempo de residência da partícula de biomassa

Nota-se na Figura 4.3, que a taxa de consumo da biomassa é bastante rápida e se aproxima da solução do equilíbrio dentro do período de 10 segundos. Neste ponto, pode-se salientar uma grande vantagem na comparação da gaseificação solar com os métodos tradicionais. Quando o agente oxidante é o ar (tipo de gaseificação mais comum), há uma presença grande de nitrogênio que, apesar de inerte, retarda a reação, já que suas moléculas diluem as concentrações dos reagentes e ocupam sítios ativos do carbono da biomassa, inibindo a reação.

Desta análise, infere-se que para tempos de residência acima de 8 segundos, é possível se extrair um gás de síntese com alto conteúdo energético e alto teor de hidrogênio.

4.2.3 Definição da granulometria da biomassa injetada

Neste estudo, notou-se que é necessário um controle bastante rígido com a granularidade da biomassa a ser gaseificada. Isto porque identificou-se que o diâmetro médio das partículas de biomassa possuem grande impacto na cinética da reação. Assim, mesmo com altíssimas temperaturas, há grandes dificuldades de se obter uma gaseificação completa para partículas maiores. Isto reforça a importância

do pré-tratamento da biomassa com processos de moagem e trituração deste combustível.

A Figura 4.4 mostra aumento do tempo necessário para o consumo de 90% da biomassa em função do diâmetro médio inicial da partícula de biomassa. Nota-se que o gráfico é praticamente linear, o que está coincidente com os resultados experimentais apresentados por Standish and Tanjung (1988).

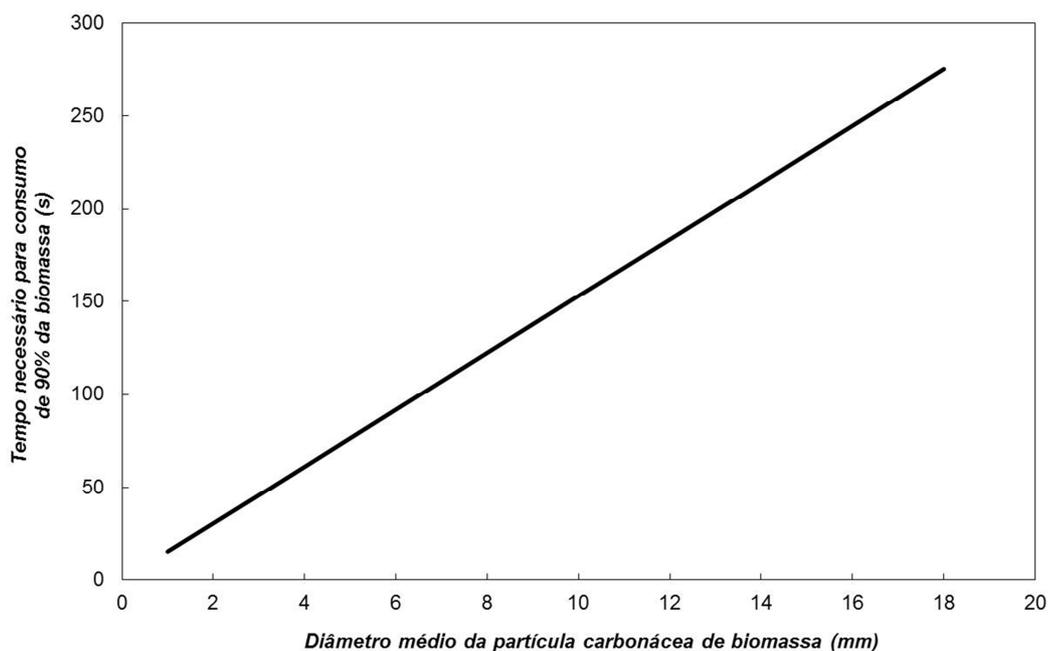


Figura 4.4 – *Análise de sensibilidade do tempo de consumo de 90% da biomassa em função do diâmetro médio da partícula de biomassa*

Tendo em vista a criticidade deste parâmetro, a diretriz é trabalhar com os valores mais reduzidos possíveis. O valor adotado para este estudo é de 1 mm, uma vez que, devido à não uniformidade da biomassa, valores inferiores a este teriam grandes custos.

4.2.4 Definição da razão de vapor injetada

Para a simulação de variação de injeção de vapor de água, foi considerada a temperatura de 1.100 K para a câmara reativa. A Figura 4.5 mostra o resultado da simulação realizada, já removendo dos produtos a parcela correspondente ao vapor de água:

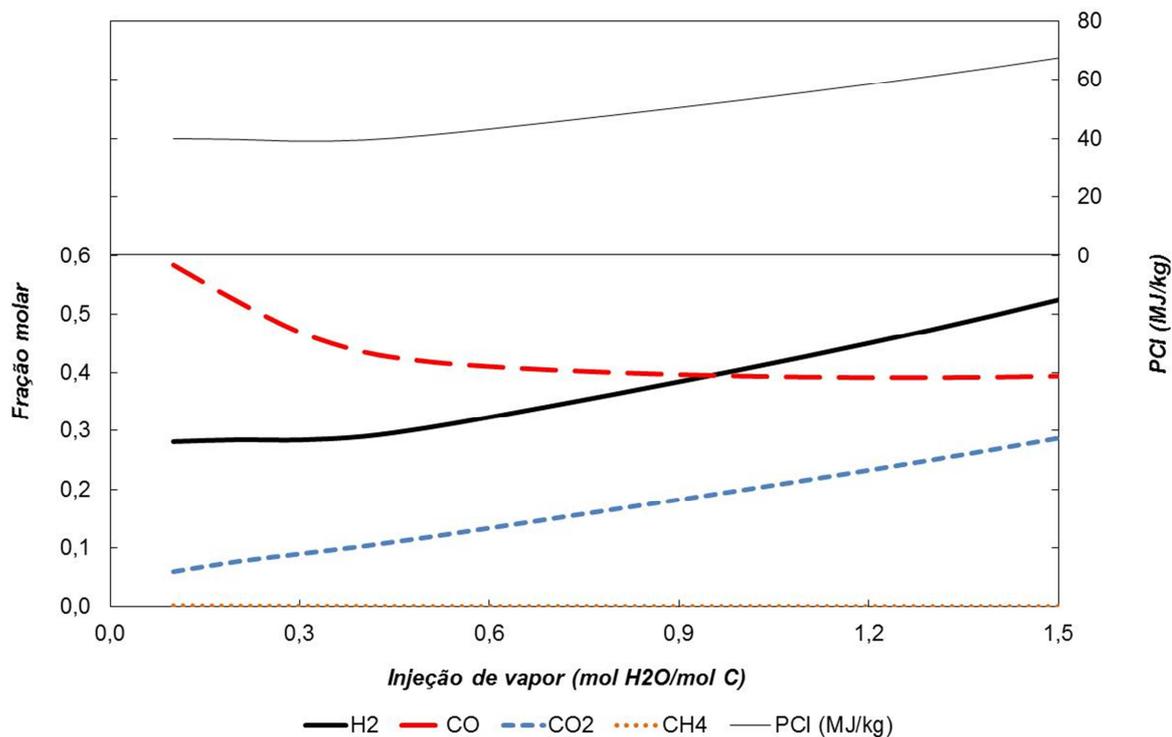


Figura 4.5 – Análise de sensibilidade da composição gasosa do equilíbrio em função da quantidade de vapor injetada

Nota-se, por meio da Figura 4.5 que a fração mássica de hidrogênio, substância com maior valor energético e econômico do gás de síntese, se torna a mais significativa a partir da razão vapor/carbono de 0,9. Observa-se ainda que o PCI tende a aumentar com a quantidade de vapor injetado. Entretanto, há que ser cauteloso com esta informação, uma vez que existem dois prejuízos ao processo quando as quantidades de vapor são muito altas:

1. A fração molar de gás carbônico no gás de síntese aumenta (como observado na Figura 4.5)
2. A energia desperdiçada para aquecer uma quantidade cada vez maior de água torna o ciclo completo menos vantajoso (efeito este não mostrado na Figura 4.5)

Sendo assim, o gaseificador solar desenvolvido irá operar com injeção de vapor de água em relações vapor/carbono iguais a 1,0.

4.2.5 Definição da potência solar

A potência a ser recebida pelo reator solar pode variar conforme a escala de teste ou produção vislumbrada pelo operador do gaseificador. Para este trabalho, utilizou-se como referência o simulador solar concentrador disponível no laboratório SISEA que disponibiliza aproximadamente 1.300 W de potência térmica na região do seu foco. Sendo assim, esta é a potência escolhida para o reator.

4.2.6 Definição da vazão de biomassa

A partir da potência solar de 1.300 W estabelecida na seção 4.2.5, da temperatura do reator de 1.100 K escolhida no capítulo 4.2.1 e da modelagem do balanço térmico apresentada anteriormente na seção 3.3, é possível se estimar as perdas que ocorrerão no gaseificador para as condições escolhidas.

A Figura 4.6 apresenta quantitativamente, as principais perdas identificadas para o gaseificador solar.

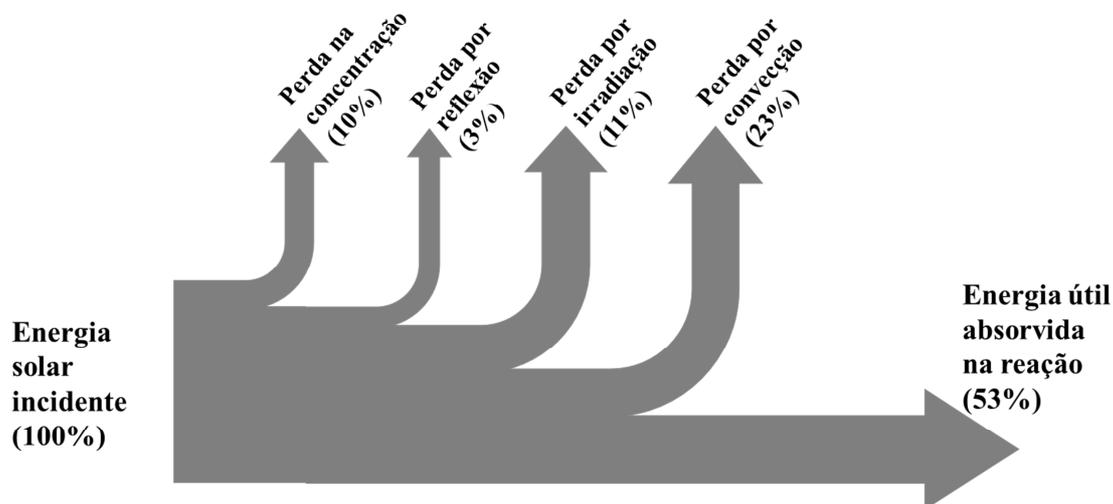


Figura 4.6 – Diagrama quantitativo de perdas térmicas estimadas do gaseificador solar

Desta forma, nota-se que, dos 1.300 W recebidos na câmara de absorção, apenas 53%, ou seja, 689 W são consumidos pela reação. As perdas identificadas, em ordem de relevância são: convecção na parede externa do reator (23%), re-irradiação na parede externa do gaseificador (11%), ineficiência de concentração (10%) e reflexão na janela de quartzo posicionada na abertura da cavidade (3%).

Por fim, esta potência útil de 689 W equivale à gaseificação de uma vazão mássica de 0,11 gramas de bagaço de cana por segundo, dado que para as condições de operação definidas, a variação da entalpia total da reação é de 6.053 kJ/kg.

4.2.7 Definição da concentração de radiação

A partir do estudo de modelagem de cavidade desenvolvido na seção 3.2 e da eficiência térmica do reator, apresentada no capítulo 4.2.6, estimou-se que a concentração de radiação necessária para se atingir a temperatura de 1.100 K estabelecida é de, aproximadamente, 400 sóis (equivalente a 400 kW/m²).

4.3 O gaseificador

4.3.1 Definição da geometria do gaseificador

Ao longo dos três anos de projeto, buscou-se propor uma geometria de cavidade que conciliasse benefícios apresentados em toda a bibliografia. A Figura 4.7 apresenta o modelo final proposto.

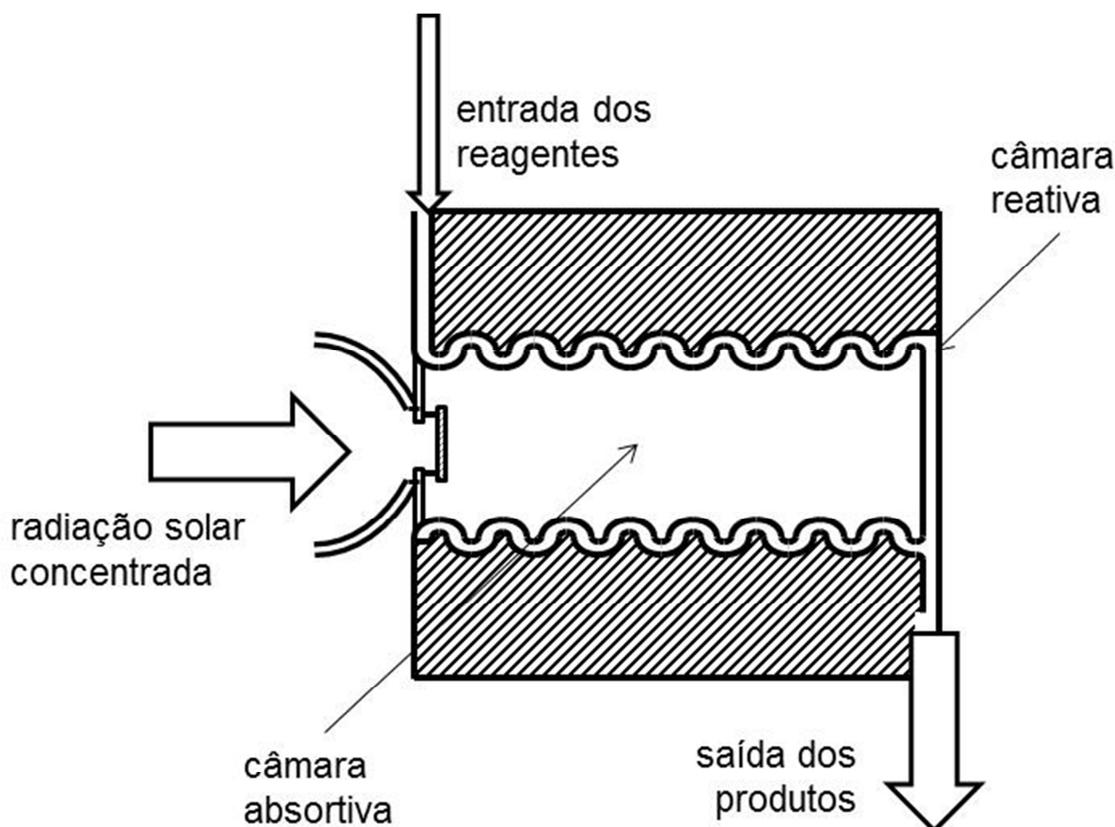


Figura 4.7 – Configuração final do gaseificador solar proposto

A geometria proposta priorizou alguns pontos:

- Concentrador secundário CPC – para ampliar a captura de radiação, um refletor adicional paraboloide é posicionado na abertura da cavidade e direciona os raios que por imprecisão na concentração, não atingiriam o foco
- Janela de quartzo – para evitar altas perdas por convecção, uma janela de quartzo deve ser posicionada na abertura da cavidade
- Câmara reativa separada da absorviva – experiências anteriores indicam que é preferível que a câmara reativa não possua contato com a janela de quartzo e por isso, que os reagentes sejam aquecidos de maneira indireta, por meio da condução na interface entre as câmaras
- Câmara reativa de fluxo arrastado em serpentina – a proposta mais inovadora deste reator consiste na câmara reativa em formato de serpentina, o acarreta 2 impactos positivos no resultado global do gaseificador: (1) o longo comprimento da serpentina proporciona tempo de residência suficiente para que a formação do gás de síntese ocorra em sua totalidade e (2) sua característica compacta permite que o reator seja, também, compacto e, assim, desempenhar uma temperatura de equilíbrio maior, uma vez que a mesma radiação irradiará em um volume menor
- Isolamento robusto de alumina – devido às altas temperaturas de operação, o revestimento com isolante térmico tem papel importantíssimo em minimizar a perda térmica para o ambiente (como será mostrado na seção 4.3.2)

4.3.2 Definição das dimensões

Dadas a vazão mássica de biomassa e a potência térmica do gaseificador, o reator químico solar é de pequeno porte. Diversas combinações foram testadas nos simuladores desenvolvidos para se encontrar uma geometria que aperfeiçoasse a operação do mesmo e minimizasse as perdas térmicas. A Figura 4.8, por exemplo, ilustra a variação das perdas térmicas em função da espessura do revestimento isolante do receptor (para o caso de reator com diâmetro interno de 80 mm e comprimento de 200 mm).

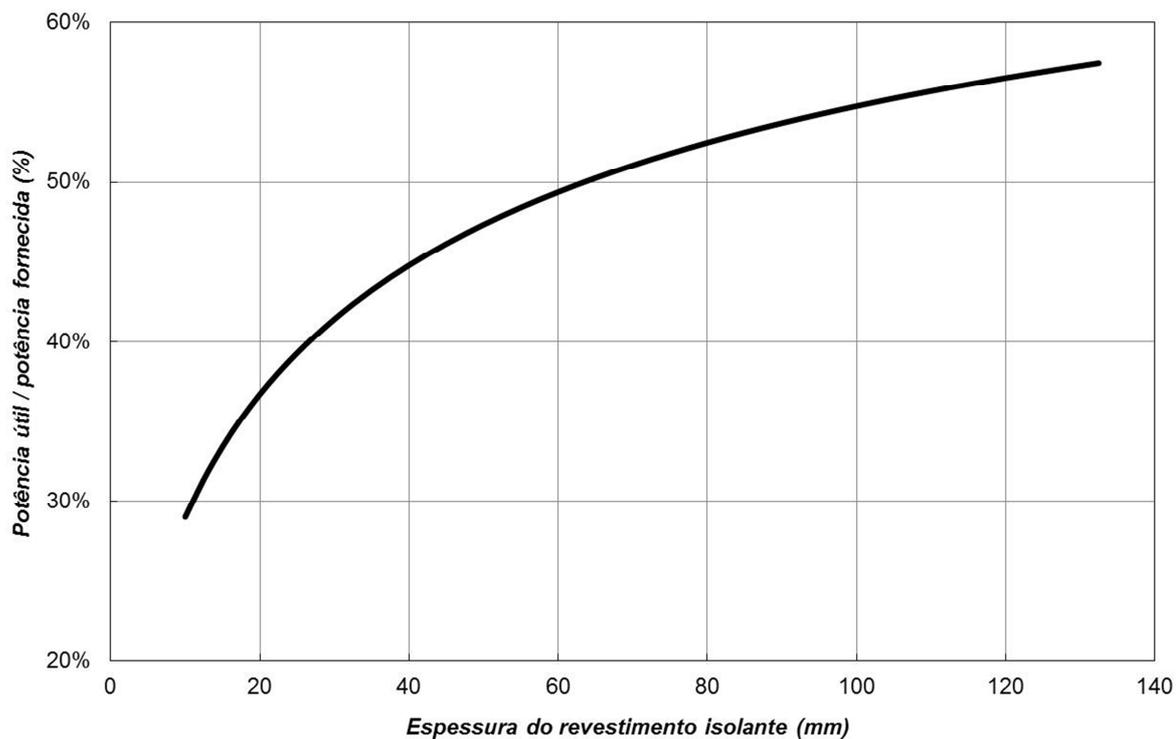


Figura 4.8 – *Análise de sensibilidade das perdas térmicas no reator em da espessura do revestimento isolante*

A combinação ótima de parâmetros encontrada para o gaseificador em questão é dada pela

Tabela 4.5 – *Parâmetros geométricos definidos para o reator químico*

| Grandeza | Valores (mm) |
|--|---------------------|
| Comprimento | 200 |
| Diâmetro interno | 80 |
| Espessura do isolamento | 80 |
| Diâmetro da abertura | 25 |
| Diâmetro do canal de passagem da biomassa | 10 |
| Comprimento do canal de passagem da biomassa | 300 |

5 CONCLUSÃO

Considerando a bibliografia levantada neste projeto e o conteúdo produzido em seu desencadeamento, pode-se afirmar que a gaseificação de biomassa com vapor de água a partir da radiação solar concentrada é um processo tecnicamente viável e que deve ser mais explorado no futuro academicamente e comercialmente. Para isso, o apanhado deste trabalho sugere que pesquisas e experimentos nesta área se intensifiquem.

O trabalho consolidou o conhecimento tanto na gaseificação, no uso da energia solar concentrada e no estado da arte de reatores solares, priorizando a ponte entre as distintas áreas de conhecimento e frisando o benefício que uma linha de pesquisa pode proporcionar à outra ao mostrar que o uso da energia solar melhora a qualidade do gás de síntese a partir da gaseificação tradicional e aumenta o potencial energético da biomassa.

Especificamente, o trabalho desenvolveu modelos de extrema importância para a continuidade do estudo em seu laboratório e que podem ser insumos para outros centros de pesquisa. Os modelos foram padronizados para a gaseificação de biomassa, mas grande parte das planilhas desenvolvidas é facilmente adaptável para prever o comportamento de cavidades de geometrias distintas operando com outras reações em seu interior.

Os parâmetros construtivos e operacionais do reator devem embasar a construção do mesmo para que, com testes laboratoriais, sejam confirmados os parâmetros de saída previstos e, assim, sejam validados os modelos elaborados nesta dissertação.

Por fim, salienta-se mais uma vez a importância do desenvolvimento desta tecnologia no Brasil, já que este é um país com grande oferta de radiação solar e biomassa. Sendo assim, há uma grande potencial do Brasil despontar como um dos líderes e pioneiros neste ramo, dado o grande aumento do interesse pela energia heliotérmica e pela economia do hidrogênio notado ao longo do período de elaboração deste trabalho.

6 REFERÊNCIAS

- ADINBERG, R., EPSTEIN, M., KARNI, J., 2004. **Solar gasification of biomass: a molten salt pyrolysis study**. J. Solar Energy Eng. 126, 850–857.
- AHK Brasilien. **Dia da Indústria Alemã de Energia Solar Heliotérmica**. São Paulo. 2014.
- BINFORD, J.S., EYRING, H. **Kinetics of the Steam-Carbon reaction**. J. Physical Chemistry 60. 1956.
- BOERRIGTER, H; RAUCH, R. **Handbook Biomass Gasification**. Cap. 10. Syngas production and utilization. Biomass Technology Group (BTG). Netherlands. 2005
- CHEN, J., LU, Y., GUO, L., ZHANG, X., XIAO, P., 2010. **Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water using concentrated solar energy: system development and proof of concept**. Int. J. Hydrogen Energy 35, 7134–7141.
- CHOREN Industries. **Commercial scale BTL production on the verge of becoming reality**. Biomass Gasification Seminar. Stockholm. 2009
- COELHO, Suani. Gaseificação de Biomassa. Notas de aula. 2013.
- DUFFIE J.A., BECKMAN W.A. **Solar Engineering of Thermal Processes**. John Wiley & Sons Inc., 4th edition. 2013.
- GODINEZ C., HERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, F.J., DE LOS RÍOS, A.P., LOZANO, L.J., ILLÁN, D. **Hydrogen generation in a downdraft moving bed gasifier coupled to a molten carbonate fuel cell**. Chemical Engineering Research and Design, 90. 2012. pp: 690–695.
- GOKON, N., ONO, R., HATAMACHI, T., LIUYUN, L., KIM, H., KODAMA, T., 2012. **CO₂ gasification of coal cokes using internally circulating fluidized bed reactor by concentrated Xe-light irradiation for solar gasification**. Int. J. Hydrogen Energy 37, 12128–12137.

GREGG, D.W., TAYLOR, R.W., CAMPBELL, J.H., TAYLOR, J.R., COTTON, A., 1980b. **Solar gasification of coal, activated carbon, coke and coal and biomass mixtures**. Solar Energy 25, 353–364.

HIGMAN, C., VAN DER BURGT, M. **Gasification**. Gulf Professional Publishing, 2nd edition. 2008.456 p.

KARMAKAR M.K., DATTA, A.B. **Generation of hydrogen rich gas through fluidized bed gasification of biomass**. Bioresource Technology 102. 2011. Pp 1907–1913.

KODAMA, T., GOKON, N., ENOMOTO, S., ITOH, S., HATAMACHI, T., 2010. **Coal coke gasification in a windowed solar chemical reactor for beamdown optics**. J. Solar Energy Eng. 132, 041004.

KODAMA, T., KONDOH, Y., TAMAGAWA, T., FUNATOH, A., SHIMIZU, K., KITAYAMA, Y., 2002. **Fluidized bed coal gasification with CO₂ under direct irradiation with concentrated visible light**. Energy Fuels 16, 1264–1270.

KRUESI, M. et al, 2013. **Solar-driven steam-based gasification of sugarcane bagasse in a combined drop-tube and fixed-bed reactor - Thermodynamic, kinetic, and experimental analyses**. Science Direct – Biomass and Bioenergy, Vol. 32, pp. 173–183.

LICHTY, P., PERKINS, C., WOODRUFF, B., BINGHAM, C., WEIMER, A.W., 2010. **Rapid high temperature solar thermal biomass gasification in a prototype cavity reactor**. J. Solar Energy Eng. 132, 011012.

LUZ, F.C., ROCHA, M.H., LORA E.E.S., VENTURINI O.J., ANDRADE R.V., LEME, M.M.V., OLMO, O.A. **Techno-economic analysis of municipal solid waste gasification for electricity generation in Brazil**. Energy Conversion and Management 103. 2015. 321–337

MELCHIOR, T., PERKINS, C., LICHTY, P., WEIMER, A.W., STEINFELD, A., 2009. **Solar-driven biochar gasification in a particle-flow reactor**. Chem. Eng. Process.: Process Intensificat. 48, 1279–1287.

NIGRO, L.G. **Concepção de um receptor de cavidade para concentração de energia solar para aplicação em reatores químicos**. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da USP. 2015.

PELLEGRINI, L.F., OLIVEIRA, S. **Exergy analysis of sugarcane bagasse gasification**. Science Direct – Energy. Vol. 32. 2007. pp. 314–327.

PERRY, R.H., GREEN, D.W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. McGraw Hill Company. 7th Edition. ISBN 0-07-049841-5. 1997. 660p.

PIATKOWSKI, N., WIECKERT, C., STEINFELD, A. **Experimental investigation of a packed-bed solar reactor for the steam-gasification of carbonaceous feedstocks**. Fuel Processing Technology 2009; 90:360-6

PUIG-ARNAVAT, M., TORA, E.A., BRUNO, J.C., CORONAS, A. **State of the art on reactor designs for solar gasification of carbonaceous feedstock**. Solar Energy 97 (2013) 67–84.

RIBAS, V.E., Rodrigues, J.R.H., SIMÕES-MOREIRA, J.R. **The Use of Concentrated Solar Power in the Steam-Gasification of Biomass**. ENCIT – 15th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering (ABCM), Belém. 2014.

ROCHA, E.P.A., GOMES, F.J.B., SERMYAGINA, e., CARDOSO, M., COLODETTE, J.L. **Analysis of Brazilian Biomass Focusing on Thermochemical Conversion for Energy Production**. ACS Publications. Energy and Fuels 29. 2015. 7975-7984.

RODRIGUES, J.R.H., RIBAS, V.E., SIMÕES-MOREIRA, J.R. **Design and Building of a Compact Solar Simulator with Radiation Concentration**. ENCIT – 15th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering (ABCM), Belém. 2014.

SÁNCHEZ, C.G. **Tecnologia da Gaseificação de Biomassa**. Campinas, SP. Editora Átomo. 2010.

STANDISH, N., TANJUNG, A.F.A. **Gasification of single wood charcoal particles in CO₂**. Fuel 67. 1988.

STEINFELD, A., MEIER, A. **Solar Fuels and Materials**. Encyclopedia of Energy. Volume 5. 2004. 623–37.

TAYLOR, R.W., BERJOAN, R., COUTURES, J.P., 1983. **Solar gasification of carbonaceous materials**. Solar Energy 30, 513–525.

TIBA, C. et al. **Atlas Solarimétrico do Brasil**. Banco de Dados Terrestres. Recife. Ed. Universitária da UFPE, 2000.

TROMMER, D. et al, 2005. **Hydrogen production by steam-gasification of petroleum coke using concentrated solar power - I. Thermodynamic and kinetic analyses**. Science Direct – Energy, Vol. 30, pp. 605–618.

SIMÕES-MOREIRA, J.R. et al. **Energias Renováveis, Geração Distribuída e Eficiência Energética**. LTC Editora. 1ª edição. 2016. No prelo.

SIMÕES-MOREIRA, J.R. RIBAS, V.R. **Dedução da absortividade efetiva de uma cavidade**. Notas de Aula. 2014.

SOARES, D.H. **Gaseificação de Biomassa de médio e grande porte para geração de eletricidade: uma análise da situação atual no mundo**. Monografia. PECE/EPUSP. 2012.

URNS, S.R. **Na Introduction to Combustion: Concepts and Applications**. McGraw Hill Company. 2nd Edition. ISBN 0-07-930096-5. 2000. 700p.

VAN DER DRIFT, A., VAN REE, R.; BOERRIGTER, H.; HEMMES, K.. **Bio-Syngas: Key Intermediate For Large Scale Production Of Green Fuels And Chemicals**. Presented at “The 2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection” in Rome, Italy, 10-14 May 2004

VIEIRA, A.C., 2012. **Agriculture waste biomass characterization (translated from Portuguese)**. Master thesis, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascável, PR, Brazil.

WANG, Y., KINOSHITA, C.M. **Kinetic Model of Biomass Gasification**. Solar Energy Vol. 51, No 1. 1993. Pp 19-25.

Z'GRAGGEN, A., HAUETER, P., TROMMER, D., ROMERO, M., DE JESUS, J.C., STEINFELD, A. **Hydrogen production by steam-gasification of petroleum coke using concentrated solar power—II. Reactor design, testing, and modeling.** Int J Hydrogen Energy 2006; 31:797–811.

ZEDTWITZ, P., STEINFELD, A. **The solar thermal gasification of coal – energy conversion efficiency and CO₂ mitigation potential.** Energy 2003. 28:441-56.

ANEXOS

A.1 Planilha de Cálculo do Modelo do Balanço Térmico do Reator

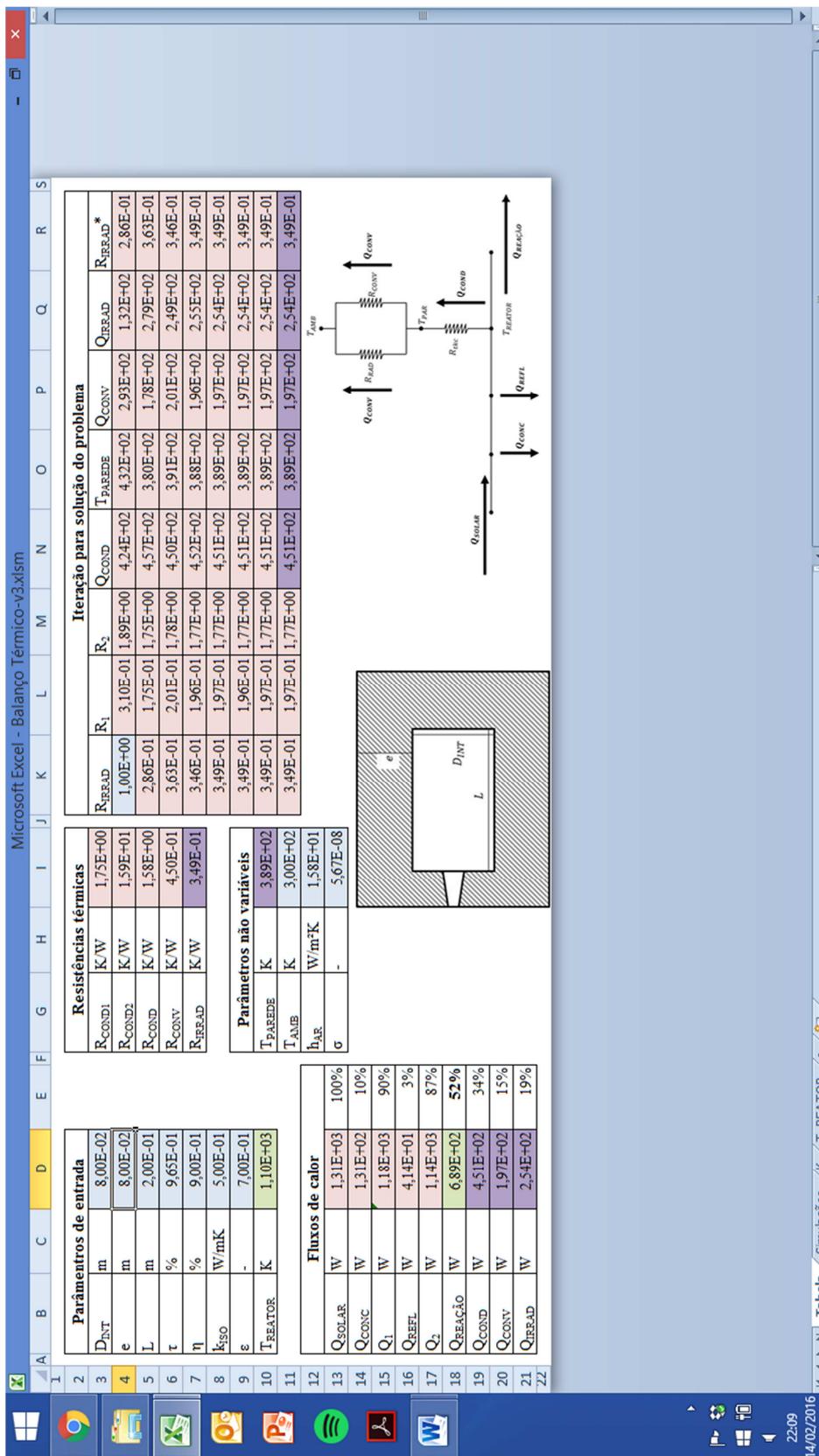


Figura A.1.1 – Planilha de cálculo do Modelo do Balanço Térmico do Reator

A.2 Planilha de Cálculo do Modelo do Equilíbrio Químico da Gaseificação de Biomassa

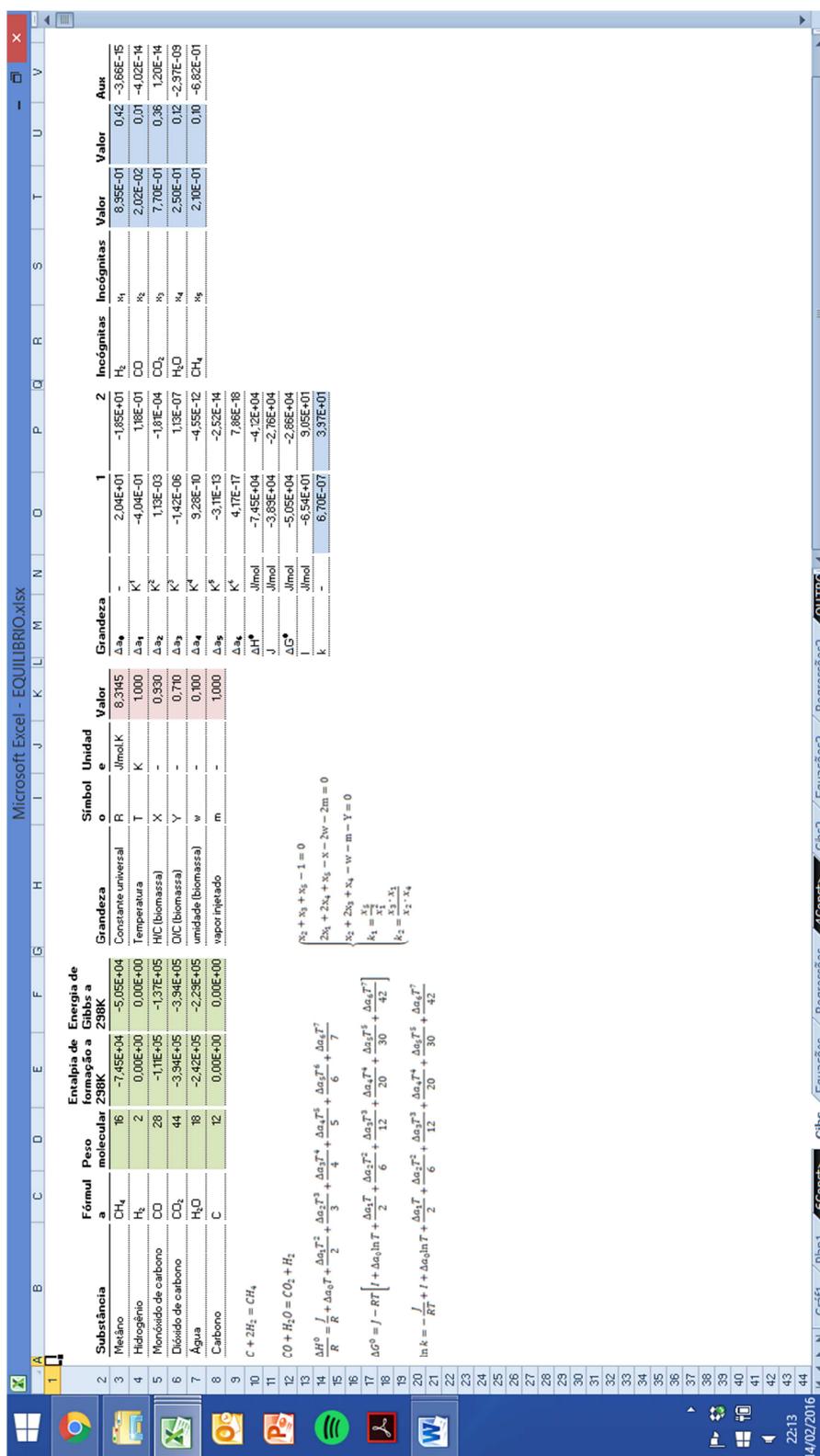


Figura A.2.1 – Planilha de Cálculo do Modelo do Equilíbrio Químico da Gaseificação de Biomassa

A.3 Planilha de Cálculo do Modelo de Cinética Química da Gaseificação de Biomassa

| Constantes | 2º termo | Unidade | Valor |
|-------------------|---|-------------------|-----------|
| α | razão H/C da biomassa | - | 7.23E-03 |
| β | razão O/C da biomassa | - | 9.92E-03 |
| γ | razão O_2/C_{gas} injetado | - | 0.00E+00 |
| z | razão N_2/C_{gas} injetado | - | 0.00E+00 |
| λ | razão vapor/ CO_2 formado | - | 1.00E+00 |
| W | razão H_2O/C_{gas} (umid.H ₂ O inj.) | - | 1.00E+00 |
| p | densidade da biomassa | kg/m ³ | 5.30E+02 |
| d_p | diâmetro inicial da part de biom | m | 6.00E-03 |
| P | pressão da câmara | atm | 1.00E+00 |
| R | constante geral dos gases | J/K.mol | 8.31E-03 |
| T | Temperatura da câmara | K | 1.30E+03 |
| E_1 | energia de ativ da reação 1 | kJ/mol | 7.74E+01 |
| E_2 | energia de ativ da reação 2 | kJ/mol | 1.22E+02 |
| E_3 | energia de ativ da reação 3 | kJ/mol | 1.92E+01 |
| E_4 | energia de ativ da reação 4 | kJ/mol | 3.62E+01 |
| A_1 | fator pré-exp da reação 1 | 1/s | 3.62E+01 |
| A_2 | fator pré-exp da reação 2 | 1/s | 1.52E+04 |
| A_3 | fator pré-exp da reação 3 | 1/s | 4.19E-03 |
| A_4 | fator pré-exp da reação 4 | 1/s | 7.30E-02 |
| k_1 | const aparente de reação 1 | 1/s | 2.81E-02 |
| k_2 | const aparente de reação 2 | 1/s | 1.97E-01 |
| k_3 | const aparente de reação 3 | 1/s | 7.08E-04 |
| k_4 | const aparente de reação 4 | 1/s | 2.58E-03 |
| ΔG_{CO} | Energia livre de Gibbs do CO | J/mol | -2.27E+02 |
| ΔG_{CO_2} | Energia livre de Gibbs do CO_2 | J/mol | -3.94E+02 |
| ΔG_{H_2O} | Energia livre de Gibbs do H_2O | J/mol | -1.76E+02 |
| ΔG_{CH_4} | Energia livre de Gibbs do CH_4 | J/mol | 5.26E+01 |
| K_1 | const de equi da reação 1 | ? | 2.08E+00 |
| K_2 | const de equi da reação 2 | ? | 5.00E+00 |
| K_3 | const de equi da reação 3 | ? | -1.40E+01 |
| K_4 | const de equi da reação 4 | ? | 1.90E+01 |
| K_{H_2} | const de adsorção da subst H_2 | ? | 3.30E+01 |
| K_{CO} | const de adsorção da subst CO | ? | 2.34E+01 |
| K_{H_2O} | const de adsorção da subst H_2O | ? | 2.54E+00 |
| K_{CO_2} | const de adsorção da subst CO_2 | ? | 2.34E+00 |
| K_{CH_4} | const de adsorção da subst CH_4 | ? | 2.34E+00 |
| K_g | const de adsorção da subst N_2 | ? | 2.34E+00 |

Figura A.3.1 – Planilha de Cálculo do Modelo do Cinética Química da Gaseificação de Biomassa