### UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ-UNIFEI INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

## Avaliação de um Sistema de Limpeza integrado a um Conjunto Gaseificador de Biomassa/Célula SOFC.

Sandra Yamile Giraldo Restrepo

Itajubá, Março de 2013.

### UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ-UNIFEI INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Sandra Yamile Giraldo Restrepo

## Avaliação de um Sistema de Limpeza integrado a um Conjunto Gaseificador de Biomassa/Célula SOFC

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica como parte dos requisitos para obtenção do Titulo de Doutor em Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Conversão de Energía

Orientador: **Prof.Dr. Electo Eduardo Silva Lora** Co-orientador: **Prof.Dr. Vladimir Melian Cobas** 

> Itajubá, Março de 2013. MG – Brasil

•

### UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ-UNIFEI INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

### SANDRA YAMILE GIRALDO RESTREPO

## Avaliação de um Sistema de Limpeza integrado a um Conjunto Gaseificador de Biomassa/Célula SOFC.

Tese aprovada por banca examinadora em 5 de março de 2013, conferindo o título de **Doutor em Ciências em Engenharia Mecânica.** 

#### Banca examinadora

Prof.Dr. Electo Eduardo Silva Lora (orientador) Prof.Dr. Vladimir Melian Cobas (Coorientador) Prof.Dr. Edson Bazzo- UFSC Prof.Dr. Ednildo Andrade Torres - UFBA

Prof.Dr. Rubenildo Vieira Andrade - UNIFEI

Itajubá 2013

### Dedicatória

Ao Deus que sempre esta do meu lado.

A meus queridos pais Marina e Heriberto que com seu amor, apoio incondicional e exemplo de vida me deram fortaleça e seguridade.

A os meus irmãos Darley, Omar e Yeferson, por seu carinho, paciência e apoio.

A os meus sobrinhos Daniel, Samuel e Santiago por seu amor.

A minhas tias Margarita e Magnolia e minha prima-irmã Luisa pelo apoio, amor e confiança.

### Agradecimentos

A os meus orientadores, Prof. Dr. Electo Eduardo Silva Lora e o Prof. Dr. Vladimir Melian Cobas, pela paciência, colaboração e oportunidade de trabalho e aprendizado.

Ao Juan Daniel pela paciência no aprendizado da operação do gaseificador.

A Ana Galindo pelo apoio nos testes experimentais e pela amizade incondicional.

Ao Carlos Campos e Dimas Rua pela ajuda na simulação em Hysis e Gate Cycle.

Aos meus amigos Colombianos em Itajubá, pelos bons momentos compartilhados e pela ajuda recebida.

Ao Fernando, Arquimedes, Marcos e Natalino, técnicos do laboratório, pela grande ajuda na construção, montagem e execução dos testes experimentais.

A CAPES através do Programa de bolsas, á CEMIG no projeto 237 e convenio CAPES-NUFFIC pelo apoio financeiro.

Muito obrigada a todos.

Muchas gracias a todos

#### Resumo

GIRALDO, R.S.Y. (2013). Avaliação de um Sistema de Limpeza integrado a um Conjunto Gaseificador de Biomassa/Célula SOFC, Itajubá, 187p. Tese (Doutorado em Conversão de Energia) - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

Apresenta-se a avaliação experimental de um sistema de limpeza de gases operando a baixa temperatura (<400 °C), em um processo de gasificação de biomassa em reator cocorrente com duplo estágio de fornecimento de ar para uso do gás combustível em uma célula de oxido sólido (SOFC). Também é apresentada a metodologia de projeto dos equipamentos que fazem parte do sistema de limpeza, o conteúdo de impurezas (alcatrão, partículas, H<sub>2</sub>S, HCl e NH<sub>3</sub>), a composição dos gases (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) e os perfis de temperatura no interior do gaseificador. É feita a comparação de desempenho na remoção dos contaminantes quando é usado um tratamento primário (reator de duplo estágio) e um tratamento secundário (sistema de limpeza externo). Inicialmente, foi avaliada uma versão preliminar do sistema de limpeza para remover partículas e alcatrão, composto por filtros de leito fixo com carvão ativado e areia. Finalmente foi avaliada a versão final do sistema de limpeza composto por um filtro de areia, um lavador venturi, um lavador "spray", um reator de leito fixo de carvão ativado e um filtro cerâmico, para remover conjuntamente alcatrão, partículas, H<sub>2</sub>S, HCl e NH<sub>3</sub>.

A operação do gaseificador permitiu obter um gás combustível com teores de monóxido de carbono, hidrogênio e metano de 19,01; 16,21 e 1,50 %v respetivamente, com um poder calorífico inferior do gás de 4,61  $MJ/Nm^3$ . A distribuição de ar entre os dois estágios ( $R_a$ ) e a vazão total de ar no método primário têm efeito significativo na variação da temperatura,

permitindo reduzir até 87%, 70%, 89%, 43% e 54% o teor de alcatrão, partículas, H<sub>2</sub>S, HCl e NH<sub>3</sub> respectivamente. O uso do método secundário, sistema de limpeza externo permitiu reduzir o teor de alcatrão, partículas, H<sub>2</sub>S, HCl e NH<sub>3</sub> até 96%, 97%, 92%, 60% e 95% respectivamente. Os valores mínimos obtidos para alcatrão, partículas, H<sub>2</sub>S, HCl e NH<sub>3</sub> foram 12,51 mg/Nm<sup>3</sup>, 6,02 mg/Nm<sup>3</sup>, 2,85 mg/Nm<sup>3</sup>, 121,72 mg/Nm<sup>3</sup> e 18,09 mg/Nm<sup>3</sup> respectivamente, os quais de acordo com a informação disponível na literatura são suficientemente baixos para que o gás seja usado como combustível numa SOFC.

#### Palavras-chave:

Biomassa, Gaseificação de Duplo Estágio, Reator Co-corrente, limpeza de gases a baixa temperatura, SOFC.

#### Abstract

**GIRALDO, R.S.Y.** (2012). Operation of a Gas Cleaning System for set Biomass Gasifier/Solid Oxide Fuel Cell, Itajubá, 187p. Tese (Doutorado em conversão de energia) - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

The experimental evaluation of a cleaning gas system at low temperature (<400 °C) for conditioning the producer gas of biomass gasification in a two air supply stages co-corrente gasifier, as fuel to a Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) are presented. Design methodology for the cleaning gas system, analysis methodology for impurities composition (tar particles, H2S, NH3 and HCl) and permanent gases composition (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) and temperature profiles inside the gasifier are also presented. The comparison of impurities removal using a primary method (two air stages reactor) and secondary method (external cleaning gas system) was made. Initially, a preliminary version of a cleaning system to remove particles and tar, composed of fixed-bed filters with sand and activated carbon were evaluated. Finally, the final version of the gas cleaning system composed of a sand filter, a venturi scrubber, a spray scrubber, a fixed bed reactor with activated carbon and a ceramic filter to remove together tar, particles, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> and HCl was tested.

The concentrations of carbon monoxide, hydrogen and methane in the produced gas were of 19.01, 16.21 and 1.50% v, respectively, with a lower heating value around of 4.61 MJ/Nm<sup>3</sup>. Variations on the air ratio ( $R_a$ ) and the total airflow in the primary method have a significant effect on temperature, allowing a reduction of 87%, 70%, 89%, 43% and 54% at tar, particles, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> and HCl respectively. Secondary method, external cleaning gas system reduced the tar, particles, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> and HCl concentrations up to 96%, 97%, 92%,

60% and 95% respectively. The minimum values for tar, particles,  $H_2S$ ,  $NH_3$  and HCl were 12.51 mg/Nm<sup>3</sup>, 6.02 mg/Nm<sup>3</sup>, 2.85 mg/Nm<sup>3</sup>, 121.72 mg/Nm<sup>3</sup> and 9.18 mg/Nm<sup>3</sup> respectively. These results are low enough, and the gas will be used as fuel in a SOFC.

#### Keywords:

Biomass, Double stage gasification, downdraft reactor, Low temperature gas cleaning, SOFC.

## Sumário

DEDICATÓRIA 4   AGRADECIMENTOS 5   RESUMO 6   ABSTRACT 8   SUMÁRIO 1   LISTA DE FIGURAS V   LISTA DE FIGURAS V   LISTA DE TABELAS VIII   SIMBOLOGIA X   CAPÍTULO 1. 1   INTRODUÇÃO 1   1.1. Objetivos 3   1.1. Objetivos 3   1.1. Objetivos Específicos. 3   1.2. Objetivos Específicos. 3   1.2. ESTRUTURA DA TESE. 4   CAPÍTULO 2. 6   FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA, ESTADO DA ARTE E DA TÉCNICA: SISTEMAS DE   LIMPEZA DE GASES, GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA E CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE   ÓXIDO SÓLIDO. 6   2.1. Geralidades. 9   2.1.3. Gaseificaçõe do gás. 15   2.1.4. Composição do gás. 15   2.1.5. Aplicações do gás. 16   2.2. Classificação es cubustível DE óXIDO SÓLIDO-SOFC. 20   2.2.1. Geralidades a combustível 20		
AGRADECIMENTOS       5         RESUMO       6         ABSTRACT       8         SUMÁRIO       1         LISTA DE FIGURAS       V         LISTA DE TABELAS       VIII         SIMBOLOGIA       X         CAPÍTULO 1.       1         INTRODUÇÃO       1         1.1. OBJETIVOS.       3         1.1. Objetivo Geral.       3         1.2. Objetivos Específicos.       3         1.2. Objetivos Específicos.       3         1.2. ESTRUTURA DA TESE.       4         CAPÍTULO 2.       6         FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA, ESTADO DA ARTE E DA TÉCNICA: SISTEMAS DE         LIMPEZA DE GASES, GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA E CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE         ÓXIDO SÓLIDO.       6         2.1. GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA.       6         2.1.1. Geralidades.       6         2.1.2. Classificação dos gaseificadores.       9         2.1.3. Gaseificação dos gaseificadores.       9         2.1.4. Composição do gás.       15         2.1.5. Aplicações do gás.       16         2.2. CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO-SOFC.       20         2.2.1. Geralidades a cúlulas a combustível.       20	DEDICATÓRIA	4
RESUMO       6         ABSTRACT       8         SUMÁRIO       I         LISTA DE FIGURAS       V         LISTA DE TABELAS       VIII         SIMBOLOGIA       X         CAPÍTULO 1.       1         INTRODUÇÃO       1         1.1. OBJETIVOS.       3         1.1. OBJETIVOS.       3         1.1. Objetivo Geral.       3         1.2. Objetivos Específicos.       3         1.2. Objetivos Específicos.       3         1.2. ESTRUTURA DA TESE.       4         CAPÍTULO 2.       6         FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA, ESTADO DA ARTE E DA TÉCNICA: SISTEMAS DE       1         IMPEZA DE GASES, GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA E CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE       6         ÓXIDO SÓLIDO.       6       6         2.1. GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA.       6         2.1.1. Geraildades.       9         2.1.2. Classificação dos gaseificadores.       9         2.1.3. Gaseificação do gás.       15         2.14. Composição do gás.       15         2.15. Aplicações do gás.       16         2.2. CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO-SOFC.       20         2.3. Ciculades das células a combustível.       20	AGRADECIMENTOS	5
ABSTRACT       8         SUMÁRIO       I         LISTA DE FIGURAS       V         LISTA DE TABELAS       VIII         SIMBOLOGIA       X         CAPÍTULO 1.       1         INTRODUÇÃO       1         1.1. OBJETIVOS.       3         1.1.1. OBJETIVOS.       3         1.1.2. Objetivo Geral.       3         1.1.2. Objetivos Específicos.       3         1.1.2. Objetivos Específicos.       3         1.2. ESTRUTURA DA TESE.       4         CAPÍTULO 2.       6         FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA, ESTADO DA ARTE E DA TÉCNICA: SISTEMAS DE       1         IMPEZA DE GASES, GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA E CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE       6         ÓXIDO SÓLIDO.       6       6         2.1.3. Gaseificação dos gaseificadores.       9         2.1.3. Gaseificação do gás.       15         2.1.4. Composição do gás.       15         2.1.5. Aplicações do gás.       16         2.2. CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO-SOFC.       20         2.2.1. Gerailidades das células a combustível       20	RESUMO	6
SUMÁRIO       I         LISTA DE FIGURAS       V         LISTA DE TABELAS       VIII         SIMBOLOGIA       X         CAPÍTULO 1.       1         INTRODUÇÃO       1         1.1. OBJETIVOS.       3         1.1. OBJETIVOS.       3         1.1. Objetivo Geral.       3         1.1. Objetivos Específicos.       3         1.2. Objetivos Específicos.       3         1.2. ESTRUTURA DA TESE.       4         CAPÍTULO 2.       6         FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA, ESTADO DA ARTE E DA TÉCNICA: SISTEMAS DE       LIMPEZA DE GASES, GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA E CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE         ÓXIDO SÓLIDO.       6         2.1. GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA.       6         2.1. Gaseificação dos gaselficadores.       9         2.1.3. Gaseificação do gás.       12         2.1.4. Composição do gás.       12         2.1.5. Aplicações do gás.       16         2.2. CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO-SOFC.       20         2.2. 1. Geralidades das células a combustível.       20	ABSTRACT	8
LISTA DE FIGURAS       V         LISTA DE TABELAS       VIII         SIMBOLOGIA       X         CAPÍTULO 1.       1         INTRODUÇÃO       1         1.1. OBJETIVOS.       3         1.1. Objetivo Geral.       3         1.1. Objetivos Específicos.       3         1.2. Objetivos Específicos.       3         1.2. ESTRUTURA DA TESE.       4         CAPÍTULO 2.       6         FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA, ESTADO DA ARTE E DA TÉCNICA: SISTEMAS DE         LIMPEZA DE GASES, GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA E CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE         ÓXIDO SÓLIDO.       6         2.1. GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA.       6         2.1. Gaselificação dos gaseificadores.       9         2.1. Gaselificação do gás.       12         2.1. Gaselificação do gás.       12         2.1. Composição do gás.       15         2.1. S. Aplicações do gás.       16         2.2. CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO-SOFC.       20         2.2. Cientidades das células a combustíve!       20	SUMÁRIO	I
LISTA DE TABELAS       VIII         SIMBOLOGIA       X         CAPÍTULO 1.       1         INTRODUÇÃO       1         1.1. OBJETIVOS.       3         1.1. ODJETIVOS.       3         1.1. CONDUCADO       4         CAPÍTULO 2.       6         FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA, ESTADO DA ARTE E DA TÉCNICA: SISTEMAS DE         LIMPEZA DE GASES, GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA E CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE         ÓXIDO SÓLIDO.       6         2.1. GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA.       6         2.1. GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA.       6         2.1. Geralidades.       9         2.1. Gaseificação em duplo estágio.       12         2.1. Ceralidades.       15         2.1. Geralidades das células a c	LISTA DE FIGURAS	V
SIMBOLOGIA       X         CAPÍTULO 1.       1         INTRODUÇÃO       1         1.1. OBJETIVOS.       3         1.1. Objetivo Geral.       3         1.1. Objetivos Específicos.       3         1.2. Objetivos Específicos.       3         1.2. ESTRUTURA DA TESE.       4         CAPÍTULO 2.       6         FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA, ESTADO DA ARTE E DA TÉCNICA: SISTEMAS DE         LIMPEZA DE GASES, GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA E CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE         ÓXIDO SÓLIDO.       6         2.1. GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA.       6         2.1. Geralidades.       9         2.1.3. Gaseificação de gaseificadores.       9         2.1.4. Composição do gás.       15         2.1.5. Aplicações do gás.       16         2.2. CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO-SOFC.       20         2.2. Célula a combustível.       20	LISTA DE TABELAS	VIII
SINDOLOGIA       1         CAPÍTULO 1.       1         INTRODUÇÃO       1         1.1. OBJETIVOS.       3         1.1. Objetivo Geral.       3         1.1. Objetivos Específicos.       3         1.1. Objetivos Específicos.       3         1.2. Objetivos Específicos.       3         1.2. ESTRUTURA DA TESE.       4         CAPÍTULO 2.       6         FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA, ESTADO DA ARTE E DA TÉCNICA: SISTEMAS DE         LIMPEZA DE GASES, GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA E CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE         ÓXIDO SÓLIDO.       6         2.1. GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA.       6         2.1.1. Geralidades.       9         2.1.3. Gaseificação dos gaseificadores.       9         2.1.4. Composição do gás.       12         2.1.5. Aplicações do gás.       16         2.2. CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO-SOFC.       20         2.2.1. Geralidades das células a combustível       20		VIII V
CAPITULO 1.       1         INTRODUÇÃO       1         1.1. OBJETIVOS.       3         1.1. Objetivo Geral.       3         1.1. Objetivos Específicos.       3         1.2. ESTRUTURA DA TESE.       4         CAPÍTULO 2.       6         FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA, ESTADO DA ARTE E DA TÉCNICA: SISTEMAS DE         LIMPEZA DE GASES, GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA E CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE         ÓXIDO SÓLIDO.       6         2.1. GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA.       6         2.1.1. Geralidades.       9         2.1.3. Gaseificação dos gaseificadores.       9         2.1.4. Composição do gás.       12         2.1.5. Aplicações do gás.       16         2.2. CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO-SOFC.       20         2.2.1. Geralidades das células a combustível       20	SIMBULUGIA	Л
INTRODUÇÃO	CAPÍTULO 1	1
1.1. OBJETIVOS.       3         1.1.1. Objetivo Geral.       3         1.1.2. Objetivos Específicos.       3         1.2. ESTRUTURA DA TESE.       4         CAPÍTULO 2.       6         FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA, ESTADO DA ARTE E DA TÉCNICA: SISTEMAS DE         LIMPEZA DE GASES, GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA E CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE         ÓXIDO SÓLIDO.       6         2.1. Geralidades.       6         2.1.1. Geralidades.       9         2.1.3. Gaseificação dos gaseificadores.       9         2.1.4. Composição do gás.       12         2.1.5. Aplicações do gás.       16         2.2. CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO-SOFC.       20         2.1.1. Geralidades das células a combustível       20	INTRODUÇÃO	1
1.1.1. Objetivo Geral.       3         1.1.2. Objetivos Específicos.       3         1.2. ESTRUTURA DA TESE.       4         CAPÍTULO 2.       6         FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA, ESTADO DA ARTE E DA TÉCNICA: SISTEMAS DE         LIMPEZA DE GASES, GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA E CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE         ÓXIDO SÓLIDO.       6         2.1. Gaseificação de BIOMASSA.       6         2.1.1. Geralidades.       6         2.1.2. Classificação dos gaseificadores.       9         2.1.3. Gaseificação em duplo estágio.       12         2.1.4. Composição do gás.       15         2.1.5. Aplicações do gás.       16         2.2. Célula A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO-SOFC.       20         2.1. Geralidades das células a combustível       20	1.1. OBJETIVOS	3
1.1.2. Objetivos Específicos.       3         1.2. ESTRUTURA DA TESE.       4         CAPÍTULO 2.       6         FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA, ESTADO DA ARTE E DA TÉCNICA: SISTEMAS DE         LIMPEZA DE GASES, GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA E CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE         ÓXIDO SÓLIDO.       6         2.1. GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA.       6         2.1.1. Geralidades.       6         2.1.2. Classificação dos gaseificadores.       9         2.1.3. Gaseificação do gás.       12         2.1.4. Composição do gás.       15         2.1.5. Aplicações do gás.       16         2.2. CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO-SOFC.       20         2.1. Geralidades das células a combustível       20	1.1.1. Objetivo Geral	3
1.2. ESTRUTURA DA TESE.       4         CAPÍTULO 2.       6         FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA, ESTADO DA ARTE E DA TÉCNICA: SISTEMAS DE         LIMPEZA DE GASES, GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA E CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE         ÓXIDO SÓLIDO.       6         2.1. GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA.       6         2.1.1. Geralidades.       6         2.1.2. Classificação dos gaseificadores.       9         2.1.3. Gaseificação em duplo estágio.       12         2.1.4. Composição do gás.       15         2.1.5. Aplicações do gás.       16         2.2. CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO-SOFC.       20         2.1.1. Geralidades das células a combustível       20	1.1.2. Objetivos Específicos	3
CAPÍTULO 2.       6         FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA, ESTADO DA ARTE E DA TÉCNICA: SISTEMAS DE         LIMPEZA DE GASES, GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA E CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE         ÓXIDO SÓLIDO.       6         2.1. GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA.       6         2.1.1. Geralidades.       6         2.1.2. Classificação dos gaseificadores.       9         2.1.3. Gaseificação em duplo estágio.       12         2.1.4. Composição do gás.       15         2.1.5. Aplicações do gás.       16         2.2. CéLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO-SOFC.       20         2.2.1. Geralidades das células a combustível       20         2.2.2. Classificação dos gas células a combustível       20	1.2. ESTRUTURA DA TESE	4
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA, ESTADO DA ARTE E DA TÉCNICA: SISTEMAS DE         LIMPEZA DE GASES, GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA E CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE         ÓXIDO SÓLIDO.       6         2.1. GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA.       6         2.1.1. Geralidades.       6         2.1.2. Classificação dos gaseificadores.       9         2.1.3. Gaseificação em duplo estágio.       12         2.1.4. Composição do gás.       15         2.1.5. Aplicações do gás.       16         2.2. CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO-SOFC.       20         2.1.1. Geralidades das células a combustívei.       20	CAPÍTULO 2	6
LIMPEZA DE GASES, GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA E CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA, ESTADO DA ARTE E DA TÉCNICA: SISTE	EMAS DE
ÓXIDO SÓLIDO.       6         2.1. GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA.       6         2.1.1. Geralidades.       6         2.1.2. Classificação dos gaseificadores.       9         2.1.3. Gaseificação em duplo estágio.       12         2.1.4. Composição do gás.       15         2.1.5. Aplicações do gás.       16         2.2. CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO-SOFC.       20         2.1.1. Geralidades das células a combustível       20	LIMPEZA DE GASES, GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA E CÉLULAS A COMBUST	ΓÍVEL DE
2.1. GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA.       6         2.1.1. Geralidades.       6         2.1.2. Classificação dos gaseificadores.       9         2.1.3. Gaseificação em duplo estágio.       12         2.1.4. Composição do gás.       15         2.1.5. Aplicações do gás.       16         2.2. CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO-SOFC.       20         2.2.1. Geralidades das células a combustível       20         2.2.2. Classificação dos gás.       20	ÓXIDO SÓLIDO	6
2.1.1. Geralidades.       6         2.1.2. Classificação dos gaseificadores.       9         2.1.3. Gaseificação em duplo estágio.       12         2.1.4. Composição do gás.       15         2.1.5. Aplicações do gás.       16         2.2. CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO-SOFC.       20         2.2.1. Geralidades das células a combustível       20         2.2.2. Classificação dos gás.       20         2.2.3. Classificação das sélulas a combustível       20	2.1. GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA	6
2.1.2. Classificação dos gaseificadores.       9         2.1.3. Gaseificação em duplo estágio.       12         2.1.4. Composição do gás.       15         2.1.5. Aplicações do gás.       16         2.2. CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO-SOFC.       20         2.2.1. Geralidades das células a combustível       20         2.2.2. Classificação dos gás.       20         2.2.3. Classificação dos gás.       20         2.2.4. Geralidades das células a combustível       20	2.1.1. Geralidades	6
2.1.3. Gaseificação em duplo estágio.       12         2.1.4. Composição do gás.       15         2.1.5. Aplicações do gás.       16 <b>2.2. CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO-SOFC.</b> 20         2.2.1. Geralidades das células a combustível       20         2.2.2.2.1. Geralidades das células a combustível       20	2.1.2. Classificação dos gaseificadores	9
2.1.4. Composição do gás.       -15         2.1.5. Aplicações do gás.       -16 <b>2.2. CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO-SOFC.</b> -20         2.2.1. Geralidades das células a combustível       -20         2.2.2. Classificação das sélulas a combustível       -20	2.1.3. Gaseificação em duplo estágio	12
2.1.5. Aplicações do gás16         2.2. CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO-SOFC20         2.2.1. Geralidades das células a combustível20         2.2.2. Classificação das células a combustível20	2.1.4. Composição do gás	15
2.2. CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO-SOFC.       20         2.2.1. Geralidades das células a combustível       20         2.2.2. Classificação das células a combustíveis       22	2.1.5. Aplicações do gás	16
2.2.1. Geralidades das células a combustível20         2.2.2. Classificação das células a combustíveis	2.2. CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO-SOFC	20
2.2.2. Classificação dos sólulos o combustívois	2.2.1. Geralidades das células a combustível	20
2.2.2. Classificação das celulas a compustiveis23	2.2.2. Classificação das células a combustíveis	23

2.2.3. Célula a combustível de óxido sólido (SOFC)	25
2.2.4. Combustíveis para SOFC	27
2.2.5. Influência das impurezas do combustível no desempenho da SOFC	28
2.4 . TECNOLOGIAS PARA A LIMPEZA DO GÁS	32
2.4.1. Material particulado	34
2.4.2. Compostos orgânicos – Alcatrão	38
2.4.3. Compostos inorgânicos – álcalis, halogênios e enxofre	42
2.5. SISTEMAS DE LIMPEZA ACOPLADOS A PROCESSOS DE GASEIFICAÇÃO E CÉLULAS A COM	MBUSTÍVEL DE
OXIDO SÓLIDO	46
2.5.1. Sistemas gaseificação - Células SOFC	47
2.5.2. Estado da técnica dos sistemas de limpeza	51
2.6. CONCLUSOES DA REVISÃO DA LITERATURA	54
CAPÍTULO 3	56
PROJETO E CONSTRUÇÃO DO SISTEMA DE LIMPEZA	56
3.1. DESCRIÇÃO GERAL DO SISTEMA	56
3.2. FILTRO DE AREIA E FILTRO CERÁMICO	59
3.2.1. Filtro de areia	60
3.2.2. Filtro cerâmico	62
3.3. REATORES DE LEITO FIXO	67
3.4. LAVADORES	69
3.5. COMPONENTES E EQUIPAMENTOS AUXILIARES DO SISTEMA DE LIMPEZA	70
3.5.1. Placa de orifício para medição de gás	71
3.6. CONSUMO ENERGÉTICO DO SISTEMA DE LIMPEZA	71
3.6.1. Considerações gerais da simulação	72
3.6.2. Cenário 1: Sistema de limpeza com reator catalítico de dolomita	73
3.6.3. Cenário 2: Sistema de limpeza sem o reator catalítico de dolomita	75
CAPÍTULO 4	78
MATERIAIS E MÉTODOS	78
4.1. DESCRIÇÃO DOS EQUIPAMENTOS E INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL	78
4.1.1. Sistema de gaseificação	79
4.1.2. Versão preliminar do sistema de limpeza	80
4.1.3. Versão final do Sistema de limpeza	80
4.2. CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA	82
4.2.1. Poder calorífico e umidade	83
4.2.2. Análise elementar e imediata	84
4.3. CARACTERIZAÇÃO DO GÁS POBRE	84
4.3.1. Composição do gás e poder calorífico	84
4.3.2. Composição de impurezas	86
4.4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	90

4.4.1. Testes do gaseificador	90
4.4.2. Testes do sistema de limpeza	91
4.4.3. Modificação ao carvão ativado no reator de leito fixo	92
CAPÍTULO 5	93
RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO	93
5.1. CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA	93
5.2. OPERAÇÃO DO GASEIFICADOR	94
5.2.1. Perfil de temperatura	94
5.2.2. Composição e poder calorífico do gás	97
5.2.3. Conteúdo de impurezas no gás	99
5.2.4. Outros parâmetros de operação do gaseificador	103
5.3. OPERAÇÃO DO SISTEMA DE LIMPEZA	104
5.3.1. Versão preliminar do sistema de limpeza de gases	104
5.3.2. Versão final do sistema de limpeza de gases	107
5.3.3. Comparação dos métodos de limpeza	123
5.3.4. Análise estatística dos resultados	124
5.3.5. Operação do sistema de limpeza com carvão ativado impregnado	125
5.4. PROBLEMAS OPERACIONAIS EVIDENCIADOS	127
5.4.1. Gaseificador de leito fixo co-corrente	127
5.4.2. Sistema de limpeza	128
5.4.3. Metodologia de análise	128
CAPÍTULO 6	130
CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	130
6.1. CONCLUSÕES	130
6.2. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHO FUTURO	132
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133
ANEXO A	145
CÁLCULOS DO PROJETO DOS EQUIPAMENTOS	145
A1. FILTRO DE AREIA	145
A2. REATORES E FILTRO CERÂMICO	146
Transferência de calor	146
A2. PLACA DE ORIFÍCIO	152
ANEXO B	154
PLANOS DO SISTEMA DE LIMPEZA	154
B1. FILTRO DE AREIA	154
B2. FILTRO CERÂMICO	155
B3. REATOR DE LEITO FIXO COM CARVÃO ATIVADO	156
B4. REATOR DE LEITO FIXO COM DOLOMITA	157

B5. LAVADOR VENTURI	158
B6. LAVADOR POR NEBULIZAÇÃO (SPRAY)	159
B7. PLACA ORIFÍCIO	160
ANEXO C	161
OPERAÇÃO DO GASEIFICADOR E SISTEMA DE LIMPEZA	161
ANEXO D	165
ARTIGOS DERIVADOS DO PRESENTE TRABALHO	165

## Lista de figuras

Figura 2.1. Diagrama processos de transformação energética da biomassa	7
Figura 2.2. Processo de gaseificação simplificado	9
Figura 2.3. Tipos de gaseificadores	12
Figura 2.4. Gaseificador de duplo estagio.	13
Figura 2.5. Aplicações do processo de gaseificação.	17
Figura 2.6. Esquema de uma célula a combustível	20
Figura 2.7. Resumo histórico do desenvolvimento das células a combustível	21
Figura 2.8. Eficiência das células a combustível e outras tecnologias de geração elétrica	22
Figura 2.9. Reações nas células a combustível	23
Figura 2.10. Configurações da SOFC	27
Figura 2.13. Classificação dos sistemas de limpeza de gases.	33
Figura 2.12. Classificação do alcatrão com a velocidade e temperatura de reação	38
Figura 3.1- Configuração do sistema de limpeza	58
Figura 3.2- Posição dos filtros de partículas no sistema de limpeza.	59
Figura 3.3. Queda de pressão no filtro de areia	60
Figura 3.4. Filtro de areia.	62
Figura 3.5- Queda de pressão para o filtro (d <sub>p</sub> )	64
Figura 3.6. Esquema 3D do filtro cerâmico	65
Figura 3.7. Fotografias do filtro cerâmico utilizado	66
Figura 3.8- Reator de leito fixo	67
Figura 3.9- Queda de pressão no leito para os reatores	68
Figura 3.10. Esquema dos lavadores de gases	69
Figura 3.11. Fotografia dos Lavadores	70
Figura 3.12. Diagrama do cenário 1 na simulação em GateCycle.	74

Figura 3.13. Diagrama do cenário 2 na simulação em GateCycle	76
Figura 4.1. Gaseificador co-corrente instalado no laboratório do NEST/UNIFEI	79
Figura 4.2. Esquema do gaseificador com sistema preliminar de limpeza	80
Figura 4.3. Esquema do sistema de limpeza	81
Figura 4.4. Fotografias do sistema de limpeza	82
Figura 4.5. Eucalipto utilizado nos testes experimentais	83
Figura 4.6. Equipamentos de análise de PCS e umidade da biomassa	83
Figura 4.7. Equipamento de análise da biomassa	84
Figura 4.8. Sistema de análise continua do gás	85
Figura 4.9. Equipamentos de Cromatografia gasosa	85
Figura 4.10. Diagrama da metodologia de análise das impurezas	86
Figura 4.11. Amostragem das impurezas e tratamento do alcatrão	87
4.12. Amostragem pelo método SPE	88
Figura 5.1. Perfil de temperatura para RA=0%, 20 Nm <sup>3</sup> /h	95
Figura 5.2. Perfis de temperatura para RA=40%, 20 Nm <sup>3</sup> /h	95
Figura 5.3. Perfil de temperatura para RA=80%, 20 Nm <sup>3</sup> /h	96
Figura 5.4. Perfil de temperatura para RA=120%, 20 Nm <sup>3</sup> /h	96
Figura 5.5. Perfil de concentração e PCI para diferentes R <sub>a</sub>	98
Figura 5.6. Perfil de concentração e PCI para ar total 20 Nm <sup>3</sup> /h	98
5.7. Conteúdo de impurezas no gás em dependência do Ra. Ar total 20 Nm <sup>3</sup> /h	100
5.8. Conteúdo de alcatrão e partículas no gás de gaseificação para diferente Ra	101
Figura 5.9. Conteúdo de alcatrão e partículas no gás	101
5.10. Conteúdo de HCl, $H_2S$ e NH <sub>3</sub> em dependência da temperatura	102
Figura 5.11. Conteúdo de alcatrão em função do RA antes e depois da versão preliminar.	105
Figura 5.12. Conteúdo de partículas em função do RA antes e depois da versão preliminar	r.105
Figura 5.13. Fotografia comparativa do material do leito antes e depois dos testes	106
Figura 5.14. Conteúdo de partículas em função da vazão de água no Venturi	108
Figura 5.15. Conteúdo de partículas em função da temperatura no filtro cerâmico	109
Figura 5.16. Conteúdo de alcatrão e $H_2S$ em função da temperatura no reator de carvão	110
Figura 5.17. Concentração de HCl e NH $_3$ em função da vazão de água no lavador spray	110
Figura 5.18. Cor da chama na saída da chaminé antes e depois do sistema de limpeza	112
Figura 5.19. Conteúdo de Alcatrão em função das condições de operação	114
5.20. Cromatograma SPE-FID. Teste A9	115
Figura 5.21. Cromatograma SPE-FID. Teste A16	116
Figura 5.22. Conteúdo de Partículas em função das condições de operação	118

Figura 5.23. Filtro de amostragem de partículas antes e depois da utilização de	o sistema de
limpeza	119
Figura 5.24. Conteúdo de $H_2S$ em função das condições de operação	
Figura 5.25. Conteúdo de HCl em função das condições de operação	
Figura 5.26. Conteúdo de $NH_3$ em função das condições de operação	
Figura 5.27. Comparação do conteúdo de contaminates de acordo com o método	de remoção.
Figura 5.28. Conteúdo de impurezas para diferentes características do carvão	
Figura 4.14. Partida do gaseificador	

## Lista de tabelas

Tabela 2.1. Características dos gaseificadores.	11
Tabela 2.2. Estudos de gaseificação de biomassa usando reatores de duplo estágio	14
Tabela 2.3. Composição do gás na gaseificação de madeira	15
Tabela 2.4. Impurezas no gás produto da gaseificação	16
Tabela 2.5. Conteúdo de partículas e alcatrão no gás	16
Tabela 2.6. Qualidade do gás para diferentes aplicações	19
Tabela 2.7. Emissões de diferentes tecnologias de geração de energia	22
Tabela 2.8. Características gerais das células a combustível	24
Tabela 2.9. Classificação das SOFCs	25
Tabela 2.10. Vantagens e desvantagens da SOFC plana e tubular	26
Tabela 2.12. Composição dos combustíveis gasosos possíveis de ser usados em SOFC	28
Tabela 2.12. Degradação da SOFC pela exposição a algumas impurezas	31
Tabela 2.13. Limites da concentração de impurezas permissíveis no combustível para S	OFC.
	31
Tabela 2.14. Classificação do alcatrão de acordo com o peso molecular	38
Tabela 2.15. Eficiência de remoção de alcatrão em lavadores úmidos	40
Tabela 2.16. Comparação da eficiência de remoção em lavadores	42
Tabela 2.17. Resumo das tecnologias de remoção de enxofre	46
Tabela 2.18. Sistema de limpeza da usina Amergas	49
Tabela 2.19. Sistema de limpeza no sistema Vermont	50
Tabela 2.20. Sistema de limpeza no projeto "Prime Energy"	51
Tabela 2.21. Algumas patentes disponíveis de equipamentos e sistemas de limpeza	51
Tabela 3.1- Configuração do sistema de limpeza	57
Tabela 3.2. Composição do gás, usado para o projeto dos equipamentos	58

Tabela 3.3. Dados de projeto do filtro de areia.	61
Tabela 3.4- Dados da vela - Pyrotex KE85, BWF Alemanha	62
Tabela 3.5- Dados de projeto do filtro cerâmico	66
Tabela 3.6. Dados de projeto dos reatores.	68
Tabela 3.7. Componentes e equipamentos auxiliares	71
3.8. Resultados da simulação cenário 1	74
3.9. Dados e resultados da simulação cenário 2	76
Tabela 3.10. Comparação dos resultados da simulação para os dois sistemas no cenário 1.	77
Tabela 4.1. Características e parâmetros nominais do gaseificador	79
Tabela 4.2. Características gerais dos equipamentos do sistema de limpeza.	81
Tabela 4.3. Reagentes, materiais e condições para amostragem das impurezas	87
Tabela 4.4. Reagentes para a titulação por Yodometría	89
Tabela 4.5. Planejamento experimental operação gaseificador	90
Tabela 4.6. Testes sistema preliminar de limpeza.	91
Tabela 4.7. Planejamento experimental operação sistema limpeza	92
Tabela 5.1. Análise elementar e imediata da biomassa usada	93
5.2. Temperaturas no interior do gaseificador	94
5.3. Composição e PCI do gás	97
5.4. Conteúdo de impurezas no gás	99
5.5. Parâmetros da operação do gaseificador.	. 103
Tabela 5.6. Resultados da operação da versão preliminar do sistema de limpeza	. 104
Tabela 5.7. Resultados testes preliminares sistema completo de limpeza	. 107
Tabela 5.8. composição do gás antes do sistema de limpeza	.111
Tabela 5.9. Resultados experimentais da operação do sistema de limpeza	.113
Tabela 5.10. Análise qualitativo das amostras pelo método SPE	.116
Tabela 5.11. Comparação dos resultados obtidos com o limite para uso do gás na SOFC	.123
Tabela 5.12. Análise da variância ANOVA na remoção de cada contaminante	.124
Tabela 5.13. Análise dos componentes da variância.	.124
Tabela 5.14. Resultados de operação do sistema de limpeza com carvão ativado modific	ado.
-	.125
Tabela A.1. Propriedades do gás de síntese	.147
Tabela A.2. Dados adicionais para os cálculos de transferência de calor no projeto	. 148
Tabela A.3. Resultados dos cálculos da transferência de calor.	.151

## Simbologia

#### Letras Latinas

А	$m^2$	Área
Aorifício	m	Área do orifício (m).
b	m	Espessura
С	-	Coeficiente de Descarga
C <sub>p</sub>	kJ/kg.K	Calor especifico a pressão constante
Cu	-	Fator de correção Cunningham's
C <sub>in</sub>		Concentração de partículas na entrada do filtro areia
$C_{\text{eff}}$		Concentração partículas na saída do filtro areia
D	m	Diâmetro do reator, do filtro, tubulação
d	m	Diâmetro do tubo "downcomer", placa orificio
da	m	Diâmetro partícula leito de areia
d <sub>p</sub>	m	Diâmetro das partículas no gás
e		Expansibilidade do gás.
EI	%	Eficiência por interceptação
Es	%	Eficiência por assentamento gravitacional
E <sub>D</sub>	%	Eficiência por difusão browniana
$E_{N}$	%	Eficiência por impactação inercial
f	-	Fator de atrito
FA	-	Fator de ar
g	m/s2	Aceleração da gravidade
Gr	-	Número de Grasshof
Н	m	Comprimento
Κ		Expoente isotrópico do gás
K <sub>m</sub>		Coeficiente de perda menor
L,l	m	Comprimento
Nu	-	Número de Nusselt
$N_R$	-	Parâmetro de interceptação

Ra	-	Número de Rayleigh
RA	-	Relação de ar entre os dois estágios
Re	-	Número de Reynolds
Р	mbar	Pressão
Q	W	Calor
Q <sub>m</sub>		vazão mássica do fluido
Qs		Vazão volumétrica a condiciones estándar
r	m	Radio
R		Constante dos gases = 8312/W N.m/kg. K
St	-	Número de Stockes
Т	Κ	Temperatura
u	cm/s	Velocidade superficial
U	W/m2.K	Coeficiente de transferência de calor
v	m/s	Velocidade
W	g/mol	Peso molecular do gás

#### Subscritos

aço	Aço inoxidável 304
ext	externo
in	interno
iso	Isolante
g	gás
0	ar
p,w	Parede
prato	Flange
std	Valor absoluto estándar, 288.9 K, 14.73 psia = $1.016 \times 10^5$
tc	"downcomer"

### Letras Gregas

Ø	Nm <sup>3</sup> /h	Vazão equivalente
3	-	Porosidade do leito
η	%	Eficiência do filtro de areia.
σ	-	Relação volume partículas retidas/ volume do leito
μ	N.s/m <sup>2</sup>	Viscosidade dinâmica
α	1-ε	Densidade de empacotamento
Κ	W/m.K	Condutividade térmica
ρ	kg/m <sup>3</sup>	Densidade
Φ	Nm <sup>3</sup> /min.	Vazão
В		Coeficiente de expansão
θ	min.	Tempo de saturação

λ	μm	$6,53 \times 10^{-8}$
k <sub>B</sub>	J/K	$1.38 \times 10^{-23}$
ξ		Fator da aleta
β	-	Cociente d/D
ν	Pa/s	Viscosidade cinemática do gás
k	-	Rugosidade equivalente do material da tubulação
Δ	-	Diferencial
W		Perdida de Pressão estática

### Siglas

AFC	Célula a combustível alcalina
AIT	Instituto Asiático de tecnologia
ANOVA	Análise de variância
CHP	Sistema combinado de calor e potência
DTU	Universidade Técnica de Dinamarca
ESP	Precipitador eletrostático
EPA	Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos
FA	Fator de ar
HPD	Alta densidade de potencia
IISc	Instituto indiano de ciência
IGCC	Sistema integrado de gaseificação e potência.
IGFC	Sistema integrado de gaseificação e célula a combustível
LFB	Gaseificador de leito fluidizado borbulhante
LFCB	Gaseificador de leito fluidizado circulante
MCFC	Célula a combustível de carbonato fundido
NEST	Núcleo de Excelência em Geração Termelétrica e Distribuída
OLGA	sigla holandesa: lavagem de gases à base de óleo
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
PEMFC	Célula a combustível de eletrólito de membrana polimérica
RPS	Separadores rotativos de partículas
SOFC	Célula a combustível de oxido solido
UNIFEI	Universidade federal de Itajubá

### Capítulo 1.

## INTRODUÇÃO

Atualmente, a demanda global de energia, a diminuição das reservas de combustíveis fósseis, as mudanças climáticas e a influência das emissões de  $CO_2$  como gás de efeito estufa de grande impacto são à base da necessidade de pesquisa no uso de fontes de energia renováveis, como a biomassa. Do ponto de vista energético a biomassa é definida como todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica (de origem animal ou vegetal) que pode ser utilizada na produção de energia (Chiradeja, et al., 2004). Assim como a energia hidráulica e outras fontes renováveis, a biomassa é uma forma indireta de energia solar, na qual, esta é convertida em energia química, através da fotossíntese, base dos processos biológicos de todos os seres vivos.

Brasil é líder mundial no uso de fontes renováveis de energia. De acordo com dados do (EPE, 2011), em 2011, as fontes renováveis representaram o 47,3% de toda a energia da matriz energética brasileira, enquanto que a média mundial foi apenas 13% (IBF, 2010). De acordo com o banco de informações de geração da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), atualmente, o Brasil tem 446 usinas movidas à biomassa, correspondente a um total de 9.7 GW instalados. Deste total, 14 utilizam o licor negro (resíduo da produção de celulose), 39 a madeira, 20 o biogás, 8 a casca de arroz e 358 o bagaço de cana (ANEEL, 2011).

Nos anos 80 e 90s, no mundo, foram construídas algumas usinas para a geração de eletricidade a partir da gaseificação da biomassa. As mais representativas são a Usina Varnamo na Suécia (gaseificação e ciclo combinado), o Projeto ARBRE na Inglaterra (10

MW com gaseificação), a Usina no Havaí (6 MW com gaseificação de bagaço de cana) e o projeto "Battelle Colombus" em Vermont, EUA. No entanto, hoje a maioria delas,

A gaseificação, definida como a conversão termoquímica da biomassa em um gás combustível mediante a oxidação parcial a alta temperatura, é considerada uma tecnologia promissora para a conversão da biomassa em energia (Athanasiou, et al., 2007; Hofmann, et al., 2008). Os sistemas integrados de gaseificação de biomassa e células a combustível têm vantagens para a geração de energia elétrica no futuro, uma vez que pode combinar alta eficiência e fonte de energia limpa e renovável (Dondi, et al., 2002; Chiradeja, et al., 2004). O fato de transformar a energia química contida no combustível diretamente em energia elétrica faz com que as células a combustível sejam mais eficientes que os dispositivos tradicionais de geração elétrica como os motores de combustão interna e as turbinas (Nagel, et al., 2009). O uso de células a combustível à alta temperatura, como as SOFCs são mais atraentes devido, principalmente a: i) maior eficiência na produção de energia, ii) flexibilidade no uso de combustíveis (hidrogênio, hidrocarbonetos leves, gás de síntese, etc), iii) baixa poluição ambiental, e iv) baixo ruído na operação (Williams, 2004).

especialmente na Europa não está em operação devido principalmente à disponibilidade de

biomassa e custos (FAPESP, 2012).

No entanto, a maior limitação para a comercialização da gaseificação de biomassa em aplicações como a geração de energia elétrica, produção de hidrogênio e produtos Fischer Tropsch (FT) é a limpeza do gás. O gás produzido na gaseificação é uma mistura de compostos combustíveis como H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> (Higman, et al., 2003) e outros compostos considerados impurezas como material particulado, alcatrão, H<sub>2</sub>S, COS, NH<sub>3</sub>, HCl, álcalis, etc. Sendo que estas impurezas, dependendo da aplicação do gás, devem ser removidas (Rapagnà, et al., 2000; de Jong, et al., 1999). No caso da SOFC, a presença de certas impurezas pode gerar problemas de desempenho e eficiência na célula e nos equipamentos auxiliares e tubulações, devido a entupimento, corrosão, envenenamento e deposição de carbono (Skoblia, et al., 2005).

Uma análise detalhada da literatura disponível permitiu identificar que não existe uma especificação exata com relação aos indicadores de qualidade do combustível e os níveis de tolerância das impurezas no gás para uso em sistemas de geração elétrica com SOFC (Aravind, 2007). No entanto, é evidente que o  $H_2S$ , representa a impureza mais problemática na operação da célula já que afeta diretamente a eficiência de geração de eletricidade, ao atuar como contaminante no anodo, mesmo em baixa concentração.

O grupo de pesquisa NEST, tem desenvolvido vários trabalhos na gaseificação de biomassa e células SOFC, que incluem estudos experimentais (Martinez, 2009; Andrade, 2007; Martinez, et al., 2011) e teóricos (Centeno, 2010; Gualdrón, 2009) de desempenho de gaseificadores de leito fixo e fluidizado, e estudos teóricos de desempenho da SOFC (Cobas, 2006; Gonzalez, 2007). O foco destes estudos foi a determinação das condições de operação dos gaseificadores e qualidade do gás mesmo como a metodologia de projeto, e aplicação teórica em SOFC e recentemente o estudo do conteúdo de alcatrão e partículas no gás (Galindo, 2012). Os estudos atuais limitam-se à determinação dos teores de alcatrão e particulados visando o uso do gás principalmente em motores de combustão interna (Martínez, et al., 2012; Lesme-Jaen, et al., 2011). No entanto ainda falta uma completa caracterização do gás, incluindo o teor de outras impurezas, a avaliação de sistemas de limpeza a jusante para condicionamento, e a própria aplicação deste gás na célula.

Neste contexto, esta tese de doutorado apresenta a avaliação experimental de um sistema de limpeza operando a baixa-média temperatura para o condicionamento do gás produto da gaseificação de biomassa em um reator de leito fixo co-corrente de duplo estágio de fornecimento de ar para seu uso como combustível em uma SOFC. O sistema de limpeza permitiu remover alcatrão, material particulado, H<sub>2</sub>S, HCl e NH<sub>3</sub> presente no gás produzido através do processo de gaseificação.

#### 1.1. OBJETIVOS.

#### 1.1.1. Objetivo Geral.

Fazer uma análise experimental de um sistema de limpeza para o gás produto da gaseificação de biomassa com ar em um reator de leito fixo co-corrente de duplo estágio, operando na faixa de baixa-média temperatura, que permita atingir os requerimentos de uso como combustível em uma célula de óxido sólido -SOFC.

#### 1.1.2. Objetivos Específicos.

Adequar e aplicar metodologias e protocolos de caracterização para determinar a composição das impurezas presentes no gás presentes .

Determinar a composição das impurezas presentes no gás produzido no gaseificador, incluindo material partículado, alcatrão, H<sub>2</sub>S, HCl e NH<sub>3</sub> utilizando metodologias de analise químico e protocolos de caracterização disponíveis na literatura.

Definir a configuração de um sistema de limpeza que permita condicionar o gás produto da gaseificação de biomassa, operando a baixa-média temperatura (< 400 °C).

Projetar e construir o sistema de limpeza proposto.

Fazer testes experimentais do sistema de limpeza e determinar a concentração das impurezas na saída do sistema (Alcatrão, material particulado, H<sub>2</sub>S, HCl e NH<sub>3</sub>).

#### 1.2. ESTRUTURA DA TESE.

No capítulo 2 apresentam-se a fundamentação teórica relacionada com gaseificação de biomassa e qualidade do gás, tendo em conta trabalhos disponíveis na literatura científica internacional. Inclui-se o estado da arte da limpeza de gases a baixa temperatura nos processos de gaseificação de biomassa para a geração de energia elétrica usando células a combustível, fazendo ênfase nas SOFCs,

No Capítulo 3 apresentam-se detalhes da configuração, desenho e construção do sistema de limpeza do gás, além de uma modelagem simples para identificar o potencial energético do sistema de limpeza.

No capítulo 4 mostram-se os materiais e métodos analíticos considerados no desenvolvimento da presente tese. O que inclui a descrição dos equipamentos usados na experimentação, caracterização e análise do gás, tais como o gaseificador, os analisadores de gases, o sistema de limpeza, o sistema de amostragem das impurezas e a metodologia de quantificação delas. Inclui também a descrição das características da biomassa e os equipamentos de análise usados. Apresentam-se o planejamento experimental com as variáveis consideradas como parâmetros de entrada para a realização dos testes e as variáveis de saída objetivo da análise da tese.

No capítulo 5 apresentam-se os resultados dos testes experimentais. Mostram-se os resultados de operação do gaseificador, o balanço de massa e energia para determinar a concentração dos compostos gasosos que não foram medidos diretamente, resultados de

composição das impurezas e resultados de potência e eficiência do gaseificador. Apresentamse resultados comparativos da operação de duas versões preliminares do sistema de limpeza usadas para remover alcatrão e material particulado e finalmente os resultados de operação após da versão final do sistema de limpeza acoplado ao gaseificador. Apresentam-se ainda as principais dificuldades encontradas no processo.

Finalmente, no capitulo 6, mostram-se as conclusões, recomendações e propostas de pesquisas futuras a partir da experiência obtida no desenvolvimento da presente tese. Os cálculos descritos, desenhos dos equipamentos projetados e informações adicionais podem ser encontrados nos Anexos..

Capítulo 2.

# FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA, ESTADO DA ARTE E DA TÉCNICA: SISTEMAS DE LIMPEZA DE GASES, GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA E CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO.

### 2.1. GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA.

#### 2.1.1. Geralidades.

A biomassa é a matéria orgânica de origem biológico gerada direta ou indiretamente da fotossíntese, cujo uso contribui na redução das emissões de gases efeito estufa e da dependência dos combustíveis fósseis. Para aplicações de energia renovável, a definição é limitada a os derivados de plantas, tais como resíduos agrícolas (palha de trigo, palha de milho), os subprodutos de processos industriais (serragem, bagaço de cana, resíduos de celulose), ou as culturas energéticas ("switchgrass", sorgo, "miscanthus", culturas lenhosas de curta rotação) (Hames, 2009).

A rotas de conversão da biomassa para aproveitamento energético podem ser divididos em processos físicos como a densificação, redução granulométrica e prensagem mecânica; processos termoquímicos como a combustão, pirólise e gaseificação e bioquímicos como a fermentação e digestão anaeróbia (Kirubakarana, et al., 2009). A seleção da alternativa depende das características físico-químicas da biomassa (tamanho de partícula, umidade, textura, etc.), assim como da aplicação (calor, gás combustível, óleos de pirólise, carvão vegetal, etanol, biodiesel, etc.). Na Figura 2.1 é apresentado um esquema dos processos de transformação da biomassa.



Figura 2.1. Diagrama processos de transformação energética da biomassa (Kirubakarana, et al., 2009).

A gaseificação tem sido usada por mais de 100 anos, na produção de combustíveis e produtos químicos (Rezaiyan, et al., 2005), porém com pouco sucesso, devido à disponibilidade de fontes de combustíveis fósseis, além do insuficiente desenvolvimento tecnológico. Durante a segunda guerra mundial foram construídos ao redor de um milhão de gaseificadores para seu uso no setor civil, en quanto o setor militar usava toda a gasolina. Finalmente a partir dos 80s o interesse mundial na pesquisa, desenvolvimento e construção de instalações de gaseificação foi renovado, em particular, nos processos de gaseificação de biomassa devido à diminuição das fontes de combustíveis fósseis no mundo e o aumento no aquecimento global e a contaminação ambiental (Higman, et al., 2003).

A gaseificação é definida como a conversão termoquímica de qualquer combustível sólido em um gás energético, através de reações químicas sub estequiométricas complexas, ainda não bem conhecidas em sua totalidade e que ocorrem a altas temperaturas mediante o

uso de ar, oxigênio, vapor de água ou uma mistura dos mesmos. O processo de gaseificação pode ser dividido em quatro etapas físico-químicas, secagem, pirólise (volatilização), redução (gasificação) e oxidação (combustão).

Na secagem a temperatura é suficientemente alta para garantir a eliminação da umidade em forma de vapor de água, porém suficientemente baixa para evitar a decomposição da biomassa (100-200 °C). O processo acontece pela transferência de calor proveniente da zona de combustão, com uma redução no teor de umidade da biomassa de < 5% (Puig-Arnavat, et al., 2010).

Na pirólise a biomassa é aquecida a temperaturas relativamente baixas ( $400^{\circ}C - 800^{\circ}C$ ) em atmosfera não oxidante, dando lugar à formação de um resíduo sólido rico em carbono (carvão) e uma fração volátil composta de gases orgânicos condensáveis (água, alcatrão) (Lv, et al., 2007; Bridgwater, 1995).

Na combustão acontece um conjunto de reações homogêneas e heterogêneas exotérmicas de oxidação, que liberam o calor necessário para favorecer os estágios de secagem e de pirólise e as reações endotérmicas onde acontece a transformação e oxidação dos produtos condensáveis gerados na zona de pirólise (Basu, 2010).

Finalmente, na etapa de gaseificação, reações secundárias dão lugar ao craqueamento, reforma e decomposição dos alcatrões e os resíduos de carbono (char) reagem com vapor de água, dióxido de carbono e hidrogênio para produzir os gases combustíveis (Lv, et al., 2007). A seguir são mostradas as reações que acontecem no processo de gaseificação e na Figura 2.2 um esquema do processo.

Pirólise	Biomassa +Calor $\rightarrow$ Cari	vão + alcatrão + gases	(2.1)
Reação de oxidação	$C+O_2\leftrightarrow CO_2$	– 408 kJ/kmol	(2.2)
Reação de oxidação parcial	$2C + O_2 \leftrightarrow CO$	— 246 kJ/kmol	(2.3)
Reação de Boudouard	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	+ 172 kJ/kmol	(2.4)
Reação de Shift	$C + \mathrm{H}_2\mathrm{O} \leftrightarrow \mathrm{CO} + \mathrm{H}_2$	+ 131 kJ/kmol	(2.5)
Reação de Shift água/gás	$CO + \mathrm{H_2O} \leftrightarrow \mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2}$	– 41 kJ/kmol	(2.6)
Reação de metanação	$\mathcal{C} + 2\mathrm{H}_2 \leftrightarrow \mathrm{CH}_4$	— 75 kJ/kmol	(2.7)



Figura 2.2. Processo de gaseificação simplificado (Gómez-Barea, et al., 2010)

#### 2.1.2. Classificação dos gaseificadores.

Os reatores de leito fixo, leito fluidizado e fluxo arrastado são hoje as principais configurações consideradas (Rezaiyan, et al., 2005). A diferença entre eles esta no modo de contato entre a biomassa e os gases produzidos.

Gaseificador de Leito Fixo. De acordo com o movimento relativo da corrente gasosa através do reator estes são classificados em reatores de corrente ascendente (updraft) e corrente descendente (co-corrente). Também, de acordo com a direção do fluxo de combustível e do gás gerado, em contracorrente, co-corrente e fluxo cruzado. Dado que a biomassa é usualmente alimentada pelo topo destes reatores, é comumente aceito que a gaseificação de corrente gasosa ascendente e descendente seja chamada como contracorrente e co-corrente respectivamente. Estes reatores apresentam zonas diferenciadas de reação no interior do reator; secagem, pirólise, oxidação e redução. A temperatura na zona de combustão pode alcançar valores até de 1000 °C (Belgiorno, et al., 2003). A grande vantagem desse tipo de gaseificador é sua alta eficiência na conversão de carbono, além de produzir um gás com baixo teor de alcatrão e cinzas (Midilli, et al., 2001; Zuberbühler, 2007).

Gaseificador de Leito Fluidizado. Este tipo de gaseificador não apresenta zonas diferenciadas de reação como os reatores de leito fixo. Os reatores de leito fluidizado têm um leito isotérmico que opera usualmente em temperaturas na faixa de 700–900 °C. Estes gaseificadores, dependendo da velocidade de fluidização, são classificados em leito borbulhante (BFBG) (velocidade superficial do gás na faixa de 1 até 2 m/s) e leito circulante (CFBG) (velocidade maior de 5 m/s) (Belgiorno, et al., 2003). A fluidização promove um íntimo contato entre partículas e gases, assim como uma intensa circulação e mistura das

partículas. Isso resulta em altas taxas de reação e boa transferência de calor gás-sólido, devido à uniformidade da temperatura, a qual está limitada ao valor da sinterização das partículas que compõem a mistura fluidizada, que geralmente não supera os 900 °C. O tipo de biomassa a alimentar pode ser de granulometria fina sem ser briquetada. Uma desvantagem e o alto teor de alcatrão no gás produzido devido às baixas temperaturas de operação e combustão incompleta do carvão (Fernandez, 2004; FAO, 1986). Os gaseificadores de leito fluidizado são usados em instalações que estão tipicamente na faixa de 5-100 MW<sub>th</sub>, (Zuberbühler, 2007).

<u>Gaseificador de leito arrastado.</u> Foram desenvolvidos para aplicações de gaseificação de coque de petróleo e carvão mineral em plantas IGCC de grande capacidade (50-500 MW<sub>th</sub>) (Zuberbühler, 2007). O gaseificador de leito arrastado, é um reator em co-corrente que consiste em um sistema de duas fases de sólidos finamente divididos dispersos em um gás; assim, o combustível é arrastado pelo fluxo do agente de gaseificação, a alta velocidade. Consiste num reator autotérmico de transporte pneumático que opera a alta temperatura (1100-1600 °C), acima da temperatura de fusão das cinzas, o que permite a remoção destas em estado líquido e que o alcatrão seja completamente craqueado, obtendo-se um gás com alto poder calorífico e limpo (Higman, et al., 2003; Olofsson, et al., 2005). Geralmente o agente de gaseificação é oxigênio puro ou misturado com vapor. A maior dificuldade na utilização deste tipo de tecnologia com biomassa está no alto custo da trituração, já que precisa de material finamente pulverizado (Soetaert, et al., 2009).

A seguir na Tabela 2.1, são apresentadas as características dos gaseificadores e na Figura 2.3 o esquema de cada um deles.

	Co-corrente	Contracorrente	Fluxo cruzado	Circulante	Borbulhante	Arrastado
Temperatura no reator, °C	900 - 1000	300-1000	300-900	600 - 1000	650 - 950	1100 - 1600 °C
Pressão	Atmosférica	Atmosférica	Atmosférica	1 - 19 bar	1 - 35 bar	20- 50 bar
Tempo de partida (min)	10 - 30	15 - 60	10 - 20	-	45-120	-
Granulometria biomassa (mm)	20 - 100	5 - 100	40 - 80	13 - 20	50	$< 100 \mu m$
Vazão biomassa (ton./dia) base seca	<10	<15	<1	5-180	10-110	-
Velocidade superficial	-	-	-	> 5 m/s	1 - 2 m/s	-
Umidade (% w)	< 15 - 20	< 50	< 7	-	<15	-
Temperatura gás, °C	700	200 - 400	-	-	300;800	900
Eficiência a frio (%)	70	-	-	> 80	75 - 80	-
Eficiência a quente	85-90%	90 - 95%	75 - 90%	-	-	-
Escala de aplicação	$1 \text{ kW}_{\text{th}}$ - $1 \text{ MW}_{\text{th}}$	1 - 10 MW <sub>th</sub>	-	20 - 100 MW <sub>th</sub>	10 - 100 MW <sub>th</sub>	> 100 MWth

Tabela 2.1. Características dos gaseificadores.

(McKendry, 2002; Van der Drift, et al., 2004; Olofsson, et al., 2005; Abdul Salam, et al., 2010; Gómez-Barea, et al., 2010; Higman, et al., 2008; Rensfelt,



Figura 2.3. Tipos de gaseificadores (McKendry, 2002; Battacharya, et al., 1999; Olofsson, et al., 2005)

#### 2.1.3. Gaseificação em duplo estágio.

É considerado um método primário de redução de alcatrão, basicamente em gaseificadores de leito fixo, e considera duas configurações (Devi, et al., 2003). A primeira faz referência à existência de duas câmaras de reação separadas fisicamente desenvolvido pela Universidade Técnica da Dinamarca (DTU) (Henriksen, et al., 2006). Na primeira câmara é promovida a liberação dos voláteis contidos na biomassa usando aquecimento externo, a fim de que na segunda seja desenvolvida a gaseificação do carbono e dos gases pirolíticos (alcatrões) obtidos na etapa inicial. Este gaseificador pode diminuir o alcatrão até 45 mg/Nm<sup>3</sup>. E a segunda, mais simples, utiliza a injeção do agente de gaseificação em duas regiões do reator, desenvolvido pelo Instituto Asiático de Tecnologia (AIT) na Tailândia., criando duas zonas de alta temperatura, através das quais os voláteis da região de pirólise devem passar,

provocando o craqueamento térmico do alcatrão. O fornecimento do ar secundário aumenta a temperatura na zona de combustão, obtendo-se teores de alcatrão aproximadamente 40 vezes menor ao produzido num gaseificador convencional operado nas mesmas condições (Devi, et al., 2003). A figura 2,4 mostra o esquema das duas configurações.



Vários estudos tem mostrada avaliação experimental de sistemas de gaseificação em duplo estágio. Segundo Bhattacharya *et al* (1999), para um valor fixo da vazão de ar no primeiro estágio, o acréscimo da vazão de ar no segundo estágio resulta em uma diminuição do teor de alcatrão com aumento dos percentuais de CO e H<sub>2</sub> do gás gerado (Battacharya, et al., 1999). Este estudo reportou a obtenção de um gás com um conteúdo de alcatrão de 19 mg/Nm<sup>3</sup>. Em outro estudo foi testado um gaseificador de duplo estágio que consistiu numa combinação de um reator contracorrente e um reator de reforma desenvolvido no Instituto Tecnológico de Tóquio (Wang, et al., 2007). Os resultados obtidos nos testes mostraram que para a condição ótima de operação do sistema o teor de alcatrão no gás é de 1 g/m<sup>3</sup> com um poder calorífico de 3,9 MJ/m<sup>3</sup> e uma eficiência a frio de 66%.

Experimentos feitos por (Cao, et al., 2006) em um reator de leito fluidizado de duplo estágio utilizando ar como agente de gaseificação, e com recirculação parcial dos gases, permitiu observar que para uma temperatura constante de 750 °C na parte superior do reator e aumentando a temperatura na parte baixa de 651 °C até 839 °C, foi reduzido o teor de alcatrão de 1227 mg/Nm<sup>3</sup> até 338 mg/Nm<sup>3</sup>. Para temperaturas na parte superior e inferior do reator de 934 °C e 650 °C respectivamente foi obtido um teor de alcatrão de 12,34 mg/Nm<sup>3</sup> (Cao, et al., 2006). Na Tabela 2.2 apresentam-se um resumo de alguns dos estudos feitos com sistemas de duplo estágio.

Biomassa	Reator	Agente de gaseificação	Temperatura de operação	Alcatrão	PCI do gás	Referência	
Madeira	DTU	Ar e vapor	950-1000 °C	$15 \text{ mg/Nm}^3$	6 MJ/Nm <sup>3</sup>	(Brandt, et al., 2000)	
Grãos de café	Leito Fluidizado (TDFBG)	Ar - Vapor	820°C	$7 \text{ g/m}^3$	3750 kcal/m <sup>3</sup>	(Xu, et al., 2009)	
Eucalipto	Co-corrente	Ar	842°C	114,4 mg/Nm <sup>3</sup>	5,45 MJ/Nm <sup>3</sup>	(Inciemaly et al. 2011)	
Eucalipto	Co-corrente	Ar-gás segundo estágio	954°C	43,2 mg/Nm <sup>3</sup>	6,47 MJ/Nm <sup>3</sup>	(Jaojaruek, et al., 2011)	
Resíduo de Madeira	Leito Fluidizado	Ar pré-aquecido	763 - 873 °C	25g/Nm <sup>3</sup>	10 MJ/Nm <sup>3</sup>	(Mun, et al., 2010)	
Eucalipto	Multi estágio	Ar	1000-1100°C	78,24 mg/Nm <sup>3</sup>	4,30 – 5,13 MJ/Nm <sup>3</sup>	(Jarungthammachote, et al., 2010)	
Madeira	AIT	Ar	-	45 mg/Nm <sup>3</sup>	-	(Battacharya, et al., 1999)	
Bagaço de cana	Duplo estágio separado por alimentação	Oxigênio - Vapor	800 - 850	-	-	(Filippis, et al., 2004)	
Madeira	Leito fluidizado	Ar	898 - 934 °C	12,34 mg/Nm <sup>3</sup>	5 MJ/Nm <sup>3</sup>	(Cao, et al., 2006)	

Tabela 2.2. Estudos de gaseificação de biomassa usando reatores de duplo estágio.

#### 2.1.4. Composição do gás.

O gás produzido pela gaseificação de biomassa contém tanto componentes combustíveis como não combustíveis. Os gases combustíveis incluem CH<sub>4</sub>, CO e H<sub>2</sub>, e os não combustíveis CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub>, além de impurezas orgânicas e inorgânicas (Dayton, 2001). A composição e as propriedades do gás produzido na gaseificação dependem de fatores como o tipo de gaseificador, condições de operação (temperatura de trabalho, tempo de residência, pressão), agente de gaseificação (ar, vapor, oxigênio ou combinação deles) e combustível usado (carvão, biomassa, etc.) (Balat, et al., 2009; Korens, et al., 2002). Sendo que o tipo de agente de gaseificação influi consideravelmente no desempenho do gaseificador e na composição do gás. Altos teores de CO e H<sub>2</sub> são possíveis apenas quando é usado vapor e/ou oxigênio, no entanto que com o uso de ar se obtém um gás com alto conteúdo de nitrogênio. A gaseificação com água supercrítica (pressão acima de 221 bar e temperatura superior a 374 °C) é uma nova tecnologia ainda em desenvolvimento que permite a obtenção de um gás com alto teor de H<sub>2</sub>. Alguns resultados são mostrados na Tabela 2.3.

Destor	Agente	Composição (%vol.)						Doforoncio
Reator	gaseificação	CO	<b>CO</b> <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	$H_2$	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	Kelerencia
$LFC^{1}$	Vapor	10,99	14,00	2,14	5,24	12,59	54,38	(Aravind, 2007)
DFB <sup>2</sup>	Vapor	16,5	12,3	12,92	50,6	-	I	(Koppatz, et al., 2009)
Co-corrente	Ar	20	13	1,50	17	11,5	37	(Martinez, 2009)
Co-corrente	Vapor/O <sub>2</sub>	39,21	25,75	0,28	30,51	-	-	(Lv, et al., 2007)
Contra corrente	Ar/vapor	29,5	6,1	-	6,9	-	35	(Rezaiyan, et al., 2005)
LFB <sup>3</sup>	Vapor	23	16,9	7,9	52,2	0,27	-	(Rapagná, et al., 2002)
Arrastado	O <sub>2</sub>	39- 45						(Hasler, et al., 1999)

Tabela 2.3. Composição do gás na gaseificação de madeira.

<sup>1</sup>Fluidizado circulante. <sup>2</sup>Fluidizado duplo estágio. <sup>3</sup>Fluidizado borbulhante

As impurezas presentes no gás podem ser classificadas em: material particulado, compostos de enxofre (H<sub>2</sub>S, COS), compostos de nitrogênio (HCN, NH<sub>3</sub>), halogênios (HCl, HBr, HF), compostos alcalinos, alcatrão, (aromáticos pesados e/ou hidrocarbonetos insaturados com peso molecular maior que o benzeno e com ponto de ebulição relativamente alto) (Bridgwater, 1995). Na tabela 2.4 são apresentadas algumas das impurezas presentes no gás obtido do processo de gaseificação, os problemas que originam e os métodos de remoção e na Tabela 2.5 a faixa de alcatrão e partículas produzidos em diferentes gaseificadores.
Contaminante	Descrição	Problemas	Método remoção
Partículas	Cinzas, carvão e materiais do leito.	Erosão e poluição ambiental.	Filtração, lavagem
Metais Alcalinos	Metais alcalinos (sódio e potássio).	Corrosão.	Resfriamento, condensação, filtração e adsorção.
Nitrogênio do combustível	Amônia e HCN	Emissões de NO <sub>X</sub>	Lavagem, redução catalítica seletiva.
Enxofre e cloro	H <sub>2</sub> S e HCl	Emissão, corrosão e envenenamento.	Adsorção, lavagem
Alcatrão	Mistura hidrocarbonetos	Entupimento, corrosão,	Craqueamento,
	aromaticos e oxigenados.	ucposição.	lavagem

Tabela 2.4. Impurezas no gás produto da gaseificação (Bridgwater, 1995; Belgiorno, et al., 2003).

Tabela 2.5. Conteúdo de partículas e alcatrão no gás (Stevens, 2001; Hasler, et al., 1999).

Gaseificador	Alcatrão (g/Nm <sup>3</sup> )	Partículas (g/Nm <sup>3</sup> )
Conta corrente	10 - 150	0,1 - 3
Co-corrente	0,01 - 6	0,1 - 8
LFB	2 - 30	8 - 100
LFC	1-15	2 - 20

Da Tabela 2.5 é possível identificar que os gaseificadores de leito fixo contracorrente produzem um gás com maiores teores de alcatrão em comparação com os gaseificadores cocorrente e de leito fluidizado. Essas impurezas no gás originam uma série de problemas nos diferentes componentes onde vai ser usado, por esse motivo e dependo do requerimento do gás é necessário remover essas impurezas. No caso particular desta tese, o uso em células a combustível, o efeito das impurezas será apresentado mais na frente, de maneira específica para cada contaminante.

### 2.1.5. Aplicações do gás.

O gás produto da gaseificação pode ser usado tanto na produção de energia como na produção de produtos químicos. Na Figura 2.5 é apresentado um esquema geral do estado atual da tecnologia da gaseificação de biomassa, incluindo as aplicações de acordo com o tipo de gás obtido no processo.



Figura 2.5. Aplicações do processo de gaseificação (Gielen, 2012).

Sistemas para geração de calor e potência. A geração de eletricidade e calor são os principais usos da gaseificação de biomassa. A geração simultânea de eletricidade e calor é chamado de "cogeração" ou CHP (Demirbas, et al., 2009) e quando usada à gaseificação em um ciclo combinado refere-se a ciclos IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle). O principal desafio técnico nas usinas de cogeração e usinas IGCC é a remoção das impurezas presentes no gás, principalmente alcatrão (Boerrigter, et al., 2006). O gás produzido pode ser queimado num combustor para produzir calor e alimentado diretamente num motor a gás para geração de potência (Wang, et al., 2008; Rentizelas, et al., 2009). As células a combustível, em particular as células de carbonato fundido (MCFCs) e SOFCs, tem um grande potêncial para aplicações CHP, devido a maior eficiência de conversão quando usadas estas células (Karellas, et al., 2007; Fryda, 2008).

O sistema IGCC é formado por um gaseificador, uma turbina a gás, uma caldeira de recuperação e uma turbina a vapor. Estes sistemas são usados na geração elétrica em grande escala. Trata-se de uma tecnologia atualmente em desenvolvimento para biomassa e em demonstração para gaseificação de carvão (Kim, et al., 2011). Países como USA, Japão, Alemanha e Holanda já têm usinas IGCC na fase de demonstração comercial (Yun, et al., 2007). Vários projetos de aplicação IGCC foram iniciados na última década; sendo os mais representativos, a usina SYDKRAFT em Värnamo na Suécia (Boerrigter, et al., 2006), a usina ARBRE baseada na tecnologia TPS (Thermal Process Studsvik) em Eggborough na UK (Morris, et al., 2002) e a Bio Elétrica na Itália. As primeiras duas com turbinas a gás e um gaseificador de biomassa de leito fluidizado circulante (Fardy, 2002) e a terceira como um gaseificador de leito fixo (Rezaiyan, et al., 2005). Miccio reporta que a eficiência total dos

sistemas integrados com gaseificação de biomassa está em torno de 80%, sendo que a eficiência elétrica é superior a 30%. O desafio de hoje dos sistemas IGCC é reduzir os custos de capital, melhorar a seguridade operacional e elevar a flexibilidade do combustível em combinação com o aumento na eficiência e a redução das emissões.

**Produção de Hidrogênio e outros produtos da indústria química.** Hoje aproximadamente 95% do hidrogênio é produzido a partir de combustíveis fósseis (Chiesa, et al., 2005). O refino de petróleo e produção de amônia são duas das principais aplicações, sendo o gás natural a principal matéria-prima, porém, o carvão mineral também esta sendo usado (Kreutz, et al., 2005). O gás do processo de gaseificação composto por uma mistura de CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, pode ser levado a H<sub>2</sub> puro, se transformado o metano e o CO em H<sub>2</sub> por reações de reforma e deslocamento com água respectivamente (Chiesa, et al., 2005). Também são usados catalisadores tais como Cu–Zn, e adsorção do CO<sub>2</sub> com materiais como CaO (Midilli, et al., 2002; Mahishi, et al., 2007).

O H<sub>2</sub> e o CO do gás de síntese podem ser usados na produção de metanol e outros produtos químicos oxigenados, precursores dos plásticos, dos combustíveis líquidos e outros produtos a través da síntese Fischer-Tropsch (Tijmensen, et al., 2002). Estes produtos do tipo hidrocarbonetos líquidos comparáveis aos derivados dos petróleo (Balat, et al., 2009). A maior parte do gás de síntese é usada na síntese de amônia para a produção de fertilizantes (Boerrigter, et al., 2006). O gás de síntese também pode ser transformado biologicamente em produtos que incluem ácidos orgânicos, álcoois e poliésteres (Wang, et al., 2008).

A Tabela 2.6 mostra-se os requerimentos na qualidade do gás de síntese para algumas aplicações.

	Produção					Geração de eletricidade				
Item	de Gasolina	Produção de Metanol	Produção de Hidrogânio	<b>C</b> 11 ·	<b>—</b> 1:		Célula a combustível			
	e diesel FT	ue metanoi	murogenio	Caldeira	Turbina	PAFC	MCFC	PEFC	SOFC	
Relação H <sub>2</sub> /CO	0,6 ou 2,0	~2.0	Alto	Não importante	Não importante	CO é veneno	Combustível	CO é veneno >10 ppm	Combustível	
CO <sub>2</sub>	Baixo	Baixo	Não importante	Não crítico	Diluente	Diluente	Diluente	Diluente	Diluente	
Hidrocarbonetos	Baixo	Baixo	Baixo	Alto	Alto	CH <sub>4</sub> diluente	CH <sub>4</sub> diluente	CH4 diluente	CH <sub>4</sub> é combustível	
N <sub>2</sub>	Baixo	Baixo	Baixo	Baixa o poder calorífico ou dilui a corrente de combustível, porém o nível não é import			o é importante.			
H <sub>2</sub> O	Baixo	Baixo	Alto	Baixo	Tolera alto nível de água	Diluente	Diluente	Diluente	Diluente	
Impurezas	< 1ppm enxofre e baixo teor partículas	< 1ppm enxofre e baixo teor partículas	< 1ppm enxofre e baixo teor partículas	Pequenas quantidades são toleradas	Baixas partículas e metais	H <sub>2</sub> S e COS são veneno >50 ppm	$H_2S$ e COS são veneno >0.5 ppm	Dados indisponíveis	H <sub>2</sub> S e COS são veneno >1.0 ppm	
Poder calorifico	Não importante	Não importante	Não importante	Alto	Alto	Não importante	Não importante	Não importante	Não importante	
Pressão, bar	~20-30	~50 (líquido) ~140	~28	Baixa	~400	>125 psi	Alto	Alto	216-441 psi	
Temperatura, °C	200-400	100-200	100-200	250	500-600	100-200	650	80	1000	

Tabela 2.6. Qualidade do gás para diferentes aplicações.

(Rezaiyan, et al., 2005)

## 2.2. CÉLULA A COMBUSTÍVEL DE ÓXIDO SÓLIDO-SOFC.

### 2.2.1. Geralidades das células a combustível

Uma célula a combustível é um dispositivo que converte diretamente a energia química de um combustível em energia elétrica (Williams, 2004). É composta por dois eletrodos, um anodo e um cátodo separados por um eletrólito como mostrado na Figura 2.6. O combustível oxida-se no anodo, e libera elétrons no circuito externo, e o oxidante se reduz no cátodo pela chegada dos elétrons. O fluxo dos elétrons, desde o anodo até o cátodo, constitui a corrente elétrica. O eletrólito é um filtro eletroquímico que permite só o transporte de íons entre os eletrodos.



Figura 2.6. Esquema de uma célula a combustível.

Os únicos produtos das reações na célula são água e energia elétrica, quando usado hidrogênio e oxigênio como combustível e oxidante, respectivamente. No entanto, dependendo do tipo de célula, qualquer combustível com hidrogênio na sua composição, como gás natural, hidrocarbonetos, alcoóis, gás pobre ou gás de síntese podem ser utilizados, diretamente ou após processamento e limpeza (Ellis, et al., 2001; Appleby, 1996).

A pesquisa das células a combustível inicia-se em 1839, ano no qual Sir William Robert Grove, demonstra a possibilidade de gerar corrente elétrica a partir da reação eletroquímica entre o hidrogênio e o oxigênio, usando ácido sulfúrico como eletrólito e operando a temperatura ambiente (Andújar, et al., 2009). O uso de materiais sólidos como a zircônia dopada com ítrio ( $ZrO_2/Y_2O_3$ ) como eletrólitos nas células é atribuído a Walther H. Nernst, que observou como estes materiais apresentaram variação da condutividade elétrica com a temperatura. Este descobrimento permitiu a construção da primeira célula a combustível de óxido sólido em 1937, usando hidrogênio e CO como combustível e ar como oxidante (Larminie, et al., 2003; Kordesh, et al., 1996). A substituição dos eletrólitos ácidos por eletrólitos básicos deu inicio ao desenvolvimento das células alcalinas (AFC), que logo foram usadas pela NASA em 1968 (Williams, 2004). As células de eletrólito polimérico (PEFC) nasceram em 1970 com o desenvolvimento pela Dupont das membranas Nafion<sup>™</sup>. Em 1993 foi testado pela empresa canadense Ballard o primeiro veículo usando célula a combustível e hoje podem ser encontrados veículos com sistemas baseados em células a combustível, mesmo como usinas com capacidade para gerar até dezenas de MW (Ruiz, 2009). A seguir na Figura 2.8 é apresentada a história das células a combustível.



Figura 2.7. Resumo histórico do desenvolvimento das células a combustível.

O fato das células a combustível converter diretamente o combustível em energia elétrica faz com que estes dispositivos sejam capazes de produzir mais eletricidade com a mesma quantidade a combustível e por tanto com maior eficiência da que se produz a partir de uma combustão tradicional. Dependendo da célula, é possível obter eficiências na faixa de 30 a 60%, 70% para sistemas híbridos e 85% para sistemas de cogeração (NFCRC, 2010). Na Figura 2.8 é apresentada uma comparação da eficiência para diferentes tecnologias de geração elétrica.



Figura 2.8. Eficiência das células a combustível e outras tecnologias de geração elétrica (Hassmann, 2001)

As emissões das células a combustível são muito inferiores comparadas com as produzidas pelos sistemas tradicionais de geração de energía. Devido a sua elevada eficiência e a capacidade de utilizar combustíveis renováveis, as células a combustível podem contribuir na redução de gases efeito estufa e poluentes em geral. Os benefícios ambientais incluem também mínimas ou zero emissões de  $NO_x$ ,  $SO_x$ , CO e hidrocarbonetos (NFCRC, 2010). Na Tabela 2.7 é mostrada a comparação das emissões especificas para diferentes tecnologias de geração de eletricidade.

Dispositivo		Eficiência Potência		NOx	$SO_2$	PM <sub>10</sub>	CO <sub>2</sub>
		(%)	(%) (kW)		g/MW <sub>h</sub>		
MCI	Gás	36	1000	998	2,72	13,61	502,6
WICI	Diesel	38	1000	2132	0,454	353,8	649,5
Célula a	SOFC	42	25	4,56	2,27	-	431,8
combustível	MCFC	37	200	13,61	2,72	-	489
Microturbina		25	25	199,6	3,62	4,08	724
Turbina pequena		27	4600	521,6 3,62 36,29 677			677,7
Turbina grande		31	70140	70140 267,6 3,17			581
Ciclo combinado TG		51	500000	27,21	1,81	18,14	352
Caldeira carvão media		33	300000	2540	6078	136,7	959,3
Comb. fosseis me	dia	33	300000	2540	5261	122,5	921,2

Tabela 2.7. Emissões de diferentes tecnologias de geração de energia.

<sup>(</sup>Weston, et al., 2000)

#### 2.2.2. Classificação das células a combustíveis.

A classificação das células a combustível é baseada na natureza do eletrólito usado e na temperatura de operação (Williams, 2004; Ellis, et al., 2001; Ruiz, 2009). De acordo com o eletrólito, são conhecidas as células poliméricas (PEMFC), alcalinas (AFC), de carbonato fundido (MCFC), de óxido sólido (SOFC) e as de ácido fosfórico (PAFC). As células a combustível de metanol e etanol direto (DMFC/DEFC), também chamadas de células de álcool direto (DAFC) são uma subcategoria das PEMFC (Kordesh, et al., 1996). Sendo que as PAFCs foram as primeiras células comerciais, seguidas pelas MCFCs e as AFCs (Andújar, et al., 2009). Considerando a temperatura de operação são classificadas em células de baixa e media temperatura, as AFC, PEM e PAFC e células de alta temperatura (MCFC e SOFC). Na Figura 2.9 é apresentado um esquema com as principais reações que acontecem nas células e a Tabela 2.8 apresenta um resumo das principais características das células.



Figura 2.9. Reações nas células a combustível.

Item	AFC	PEFC/PEMFC	PAFC	DAFC	MCFC	SOFC
Eletrólito	KOH: 85% ~250 °C 35-50% <120 °C em matriz de asbesto	Polímero/ membrana Nafion	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Polímero ou líquido alcalino	Carbonato fundido Li/Na/K em matriz de LiAlO <sub>2</sub>	YSZ, GDC, ScSZ
Eletrodos	Pt/Au, Pt, Ni, óxidos metálicos sob C	Anodo: Pt, Pt/Ru Cátodo: Pt	Ánodo: Pt, Cátodo: Pt/Cr/Co,	Pt suportados em C	Ánodo: Ni, Ni/Cr Cátodo: Li/NiO	Ánodo: Co-ZrO <sub>2</sub> ou Ni-ZrO <sub>2</sub> Cátodo: LSM (LaSrMnO <sub>3</sub> )
Combustível	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /CO. Gás natural	Metanol. Etanol	Gás natural, biogás, gás do carvão	Hidrocarbonetos leves (CH <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> H8 e C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> ) Gás de síntese
T (°C)	50-250	80-120	180-210	50-100	600-700	500-1000
Eficiência	50-60	60 transporte, 35	35-50	25-40	40-60	50-85
Potência	10-100 kW	< 1-100 kW	100- 400 kW	5-250 kW	200 kW- MW	1 kW- MW
Aplicações	Espacial Militar	Transporte Residencial Portátil	Transporte GEE Media CHP	Transporte GEP Pequenas CHP	GEE Grande CHP	GEE CHP em todos os tamanhos
Vantagens	Reação catódica mais rápida: alto rendimento	Baixa temperatura Baixo startup Baixa corrosão	Pode usar H <sub>2</sub> não puro Alta	Alta eficiência e densidade de potência	Alta eficiência Flexibilidade de combustíveis	Alta eficiência, Flexibilidade de combustíveis, sistemas híbridos
Desvantagem	Reagentes caros CO e CO <sub>2</sub> são veneno Hidrogênio muito puro	CO é veneno Catalisadores caros (Pt)	Eletrólito corrosivo Sistema	Baixa densidade de corrente Difusão do metanol nos	Dois vazões no cátodo: $CO_2 e O_2 Alta$ temperatura	Combustível com baixo enxofre. Lento star-up Alta temperatura
Impurezas	Não tolerante	Não tolerante	Pouco tolerante		Tolerante	Mais tolerante
Calor	Não pode ser usado	Não pode ser	Pode ser usado			·
Esquema	H <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Saida de água e calor Ánodo DH: Catodo	Corrente el Excesso combustivel e e H+ H2 H+ H+ Fuel In Ánodo Eletrok	etrica Saida igua e calor H-O O Q Air in Cátodo	Corrente elética Corrente elética Metanol Agua H-20	Corrente réferica	Desultarizador Ejetor Pre-queimador

Tabela 2.8. Características gerais das células a combustível.

(Wiens, 2010; Andújar, et al., 2009; EERE, 2010; NFCRC, 2010; Kordesh, et al., 1996; Acres, et al., 1997; Williams, 2004)

### 2.2.3. Célula a combustível de óxido sólido (SOFC)

As células SOFC baseiam-se na capacidade que tem certos óxidos de permitir o transporte de íons a temperaturas moderadamente altas (500-1000°C). Os sistemas simples permitem eficiências na geração de eletricidade de até 60% e quando usada a cogeração pode atingir 80% (Williams, 2004; Wendt, et al., 2000).

A temperatura de operação desta célula permite o uso de grande variedade de combustíveis. Nas condições típicas de funcionamento da SOFC (900 °C), com hidrogênio e oxigênio como combustível e oxidante, respectivamente, é produzido ao redor de 1V (segundo a expressão de Nernst). Porém, a voltagem útil está na faixa de 0,5-0,7 V. O eletrólito é um óxido sólido não poroso, geralmente zircônia estabilizada com ítria (YSZ) ou zircônia estabilizada com escândio (SSZ). O anodo é fabricado de um composto de óxido de níquel (NiO) e YSZ (GDC) o qual forma um composto metal-cerâmico de Ni-YSZ (Ni-GDC). O cátodo é geralmente manganita (Williams, 2004; Wendt, et al., 2000).

As SOFC têm vantagens importantes quando comparadas com outros tipos de células. São dispositivos simples, tendo em conta que só existem fases sólidas e gasosas; não tem problemas com o manuseio do eletrólito; não é necessário o uso de eletro-catalisadores de metais preciosos; permite reforma interna do combustível e permite integração com outros sistemas de geração como turbinas a gás. As principais desvantagens são a necessidade de materiais especiais resistentes à alta temperatura e à deposição de carbono. Na Tabela 2.9 é apresentada a classificação das SOFC.

Critério de classificação	Tipos
Nível de temperatura	Baixa temperatura (LT-SOFC 500-650 °C) Temperatura intermediária (IT-SOFC 650 -800 °C) Alta temperatura (HT-SOFC 800-1000 °C)
Desenho e "stack"	Plana ("Flat-planar") Tubular (micro tubular e tubular) Segmentada em série (plana integrada) Monolítica
Tipo de suporte	Auto suportado (no anodo, no cátodo, no eletrólito). Suporte externo (interconexões, substrato poroso)
Configuração do fluxo	Co-corrente, contra corrente e fluxo cruzado.

Tabela 2.9. Classificação das SOFCs (Colpan, 2009).

Tipo de reforma de combustível Reform Reform	a externa (ER-SOFC) a interna direta (DIR-SOFC) a interna indireta (IIR-SOFC)
---	---

A configuração tubular, a mais comum, foi desenvolvida pela Siemens que têm trabalhado por mais de 50 anos neste tipo de célula. A configuração plana de geometria simples é mais recente e encontra-se num estado mais prematuro de desenvolvimento. Os principais problemas apresentados tem a ver com a vedação, que na atualidade estão sendo solucionados devido ao desenvolvimento de novos materiais e ao uso de SOFC a baixa temperatura. Os principais fabricantes das SOFCs planar são Ceramic Fuel Cells Ltd., Sulzer Hexis, Geral Electric e Mitsubishi Heavy Industries. A SOFC pode gerar potência em torno de 200 kW na configuração tubular e na faixa de 5-50 kW na plana (Colpan, 2009). Tabela 2.10 é mostrada a comparação da configuração plana e a tubular.

	Tubular	Plana
Vantagens	<ul> <li>Suporte mais seguro e uniforme para superfícies finas</li> <li>Tolerância a variações de expansão térmica dos materiais</li> <li>Facilidade de distribuição do ar e o combustível</li> <li>Menores quedas de pressão</li> <li>Distribuição de temperatura mais uniforme</li> <li>Facilidade no empilhamento de varias células</li> <li>Não há necessidade de selos</li> </ul>	<ul> <li>Caminho mais curto percorrido pela corrente</li> <li>Menor resistência</li> <li>Maior potência por área</li> <li>Menor custo de fabricação</li> <li>Projeto compacto</li> <li>Utilização de eletrólitos livres</li> <li>Menor perda ôhmica</li> <li>Eficiente transferência de massa a través do material</li> </ul>
Desvantagens	<ul> <li>Alto custo de fabricação</li> <li>Projeto mais volumoso</li> <li>Maiores perdas por difusão dos reagentes e produtos</li> <li>Maior perda por condução</li> <li>Baixa densidade de corrente</li> </ul>	<ul> <li>Maior complexidade para o fornecimento dos reagentes é necessário um sistema de distribuição externo</li> <li>Baixa tolerância ante a expansão térmica</li> </ul>

Tabela 2.10. Vantagens e desvantagens da SOFC plana e tubular (Colpan, 2009)

Considerando-se as vantagens destes tipos de SOFCs, a Rolls-Royce Strategic Reaseach Centre e a Siemens tem desenvolvido uma combinação delas, a qual é chamada de SOFC de alta densidade de potência (HPD sigla em inglês). Basicamente são aproveitadas as baixas perdas ôhmicas e a elevada densidade de corrente da geometria plana e a melhor tolerância a expansão térmica e facilidade de distribuição dos reagentes da tubular. Na figura 2.10 são mostrados os esquemas destes tipos de SOFC.



Figura 2.10. Configurações da SOFC (Williams, 2004; Kordesh, et al., 1996; Bessette, et al., 2001)

### 2.2.4. Combustíveis para SOFC.

Existe uma grande variedade de combustíveis que podem ser utilizados na SOFC, sendo o hidrogênio, o combustível ideal. A alta temperatura de operação da SOFC permite o uso de combustíveis líquidos como hidrocarbonetos pesados (gasolina, diesel), alcoóis (metanol e etanol), e gasosos (gás natural, gás do aterro, biogás e gás de síntese) (Dayton, 2001).

O Ni é um excelente eletro-catalisador para a oxidação do hidrogênio, sendo o principal motivo para seu uso como anodo das células. Contudo, a atividade catalítica do Ni, pode ser prejudicada, pelo uso de combustíveis como metano ou gás natural, se usado diretamente, devido principalmente à deposição de carbono na superfície do catalisador (Zhu, et al., 2003). A formação de depósitos de carbono nas partículas de Ni é responsável pela alta energia de polarização por ativação o que leva a queda no desempenho da célula. Assim, quando é usado um combustível diferente do hidrogênio, é necessária uma reforma com vapor (reação 2.8) ou uma oxidação parcial (equação 2.9) do combustível antes de entrar em contato com o anodo. A reforma com vapor esta associada também com a reação de "shift" (equação

2.10), sendo que o conteúdo de água é um parâmetro importante, porque em quantidade insuficiente leva também a deposição de carbono de acordo com a reação de Boudouard (equação 2.4) (Zhu, et al., 2003). Na Tabela 2.12 é mostrada a composição típica dos combustíveis gasosos que podem ser usados na SOFC.

Reação de reforma com vapor  $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$  (2.8)

 $2CH_4 + O_2 \rightarrow 2CO + 4H_2$  (2.9)

 $CO + H_2O \to CO_2 + H_2$  (2.10)

		Các	Các do		Gás	de gaseificaç	ão
Composto	Unid.	natural	Aterro	Biogás	Contra corrente	Co- corrente	Fluidizado
H <sub>2</sub> O		-	1-10	Saturado	-	6-25	13-20
CO <sub>2</sub>		>1	35-50	30-40	8-10	11-13	13-15
СО		-	-	-	15-20	10-22	13-15
H <sub>2</sub>	% v	-	-	-	10-14	15-21	15-22
CH <sub>4</sub>		75-92	40-50	55-65	2-3	1-5	2-4
C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>		>2,5	0,025-0,3	-	-	0.5-2	0,1-1,2
N <sub>2</sub>		5-15	0-20	1-10		Balanço	
Particulado	~/N3	-	-	-	0,1-3	0,1-8	5-30
Alcatrão	g/mm	-	-	-	10-150	0,01-6	5-20
$H_2S$		10-80	>200	>200	-	<250	50-200
HCl	ppm	-	-	4	<100	-	Poucos
Álcalis	mg/m <sup>3</sup>	-	-	-	20-30	-	1 ppm-%
NH <sub>3</sub>	ppm	-	-	-	-	-	4000

Tabela 2.11. Composição dos combustíveis gasosos possíveis de ser usados em SOFC.

Reação de oxidação parcial

Reação de shift

(Skoblia, et al., 2005; Dayton, 2001; Aravind, et al., 2005)

### 2.2.5. Influência das impurezas do combustível no desempenho da SOFC.

Os combustíveis gasosos contêm impurezas que podem ocasionar problemas na operação da SOFC. Principalmente, trata-se de alcatrão e compostos BTX (benzeno, tolueno, xileno), material particulado, álcalis e outros halogênios e enxofre. O conteúdo de partículas e alcatrão é fortemente dependente do tipo de gaseificador e das condições de operação do reator, em quanto que o conteúdo de enxofre, álcalis e halogênios depende da biomassa (Skoblia, et al., 2005).

As partículas que são arrastadas pelo gás até a saída do gaseificador causam problemas de emissões e abrasão nos equipamentos a jusante. Os alcatrões quando condensam podem impregnar nos equipamentos, formando camadas superficiais e entrando nos poros dos filtros, catalisadores e materiais sorventes. O enxofre contido no combustível pode se transformar em H<sub>2</sub>S (sulfeto de hidrogênio), COS (sulfureto de carbonilo) ou SO<sub>2</sub>. A presença do enxofre pode afetar o desempenho de processos industriais, causando reações indesejadas, perda de atividade dos catalisadores (envenenamento) e finalmente redução da eficiência. O nitrogênio contido na biomassa define a quantidade de amônia (NH<sub>3</sub>) e cianeto de hidrogênio (HCN) presente no gás. Muitos tipos de biomassa podem conter altos níveis de cloro que resulta logo em uma elevada concentração de ácido clorídrico (HCI) o que pode gerar corrosão.

É esperado que muitos desses compostos pudessem afetar o desempenho de uma célula SOFC, sendo necessária sua remoção. No entanto, são poucos os trabalhos experimentais disponíveis na literatura que reportam o impacto destas impurezas na SOFC, principalmente sob o anodo, onde acontece a oxidação do combustível. O anodo dependendo do material do que é fabricado, pode interagir com as impurezas no gás, sendo que o nível de tolerância do material com relação a elas pode variar (Aravind, et al., 2008).

Alguns trabalhos têm estudado particularmente a influência do enxofre na forma de  $H_2S$ , o qual, mesmo em baixa concentração, pode representas um problema, em quanto que é toxico para o anodo (Aravind, et al., 2008). A presença de  $H_2S$  no combustível provoca um forte, porém reversível envenamento do anodo, cujo teor no gás pode variar de 1 ppm quando a célula é operada a 1000°C até menos de 50 ppb quando é operada a 750°C (Williams, 2004). Assim, o gás derivado da gaseificação de biomassa e o gás natural no entanto ter baixo conteúdo de enxofre, é necessário que passe por um processo de limpeza antes que seja usado como combustível para uma SOFC (Williams, 2004).

O processo de envenenamento por enxofre depende da temperatura de operação da SOFC, da concentração de  $H_2S$ , da tensão, da densidade de corrente da célula, do tempo de operação e também do material do anodo (Cheng, et al., 2007; Rasmussen, et al., 2009). Dos materiais usados como ânodo de uma célula, a interação do enxofre com o anodo de Ni/YSZ tem sido o mais estudado, particularmente em testes de curta duração (Cheng, et al., 2007), porém existem muitas incertezas sobre o comportamento em longo prazo. Em geral, a desativação do anodo por envenenamento ocorre porque o  $H_2S$  é fortemente absorvido nos

sítios ativos do Ni. De acordo com a concentração do enxofre, a perda de desempenho da célula é um processo reversível que exibe forte dependência da temperatura (Matsuzaki, et al., 2000) e pode atingir um estado de equilíbrio logo após de uma fase de intoxicação rápida (Fergus, et al., 2009). A explicação a este comportamento não esta bem esclarecida já que alguns autores concluem que a influencia do enxofre no Ni é de natureza física (Zhu, et al., 2003) e outros que é química (Rasmussen, et al., 2009). Uma comparação dos anodos de Ni/GDC e Ni/YSZ mostra que o anodo de Ni/GDC oferece maior desempenho a maior concentração de enxofre (Aravind, et al., 2005; Aravind, et al., 2008). Assim, o desempenho do anodo é estável pela presença de H<sub>2</sub>S em concentrações até 9 ppm (Ouweltjes, et al., 2006).

Outros compostos tais como o ácido clorídrico (HCl), também tem sido estudados, No entanto, a influencia do HCl, no desempenho da SOFC ainda não é clara, sendo necessárias mais pesquisas no assunto (Trembly, et al., 2007). O HCl também pode afetar a atividade catalítica do anodo devido a envenamento, sendo este reversível após exposição a baixas concentrações é irreversível a altas concentrações (Williams, 2004). De acordo com o estudo de Trembly et al (2007) o as perdas de desempenho do anodo de Ni/YSZ incrementam-se de 13- 51% pelo aumento da concentração de HCl de 20-160 ppm e pelo aumento da temperatura de operação, sendo que esta perda tende a ser estável após 100 h de exposição à impureza. O HCl causa perdas menores no desempenho da SOFC, no entanto, são reversíveis em concentrações menores a 100 ppm (Marina, et al., 2010) e não mostram interação química ou física com o anodo usando 9 ppm de HCl (Aravind, et al., 2008). Testes de 400 h com concentrações de até 100 ppm de HCl causam perdas de desempenho do anodo de até 3% com mudanças na superfície micro estrutural do Ni (Xu, et al., 2010).

Outras impurezas tais como o material particulado e alcatrão são problemáticas principalmente porque levam ao entupimento, corrosão e deposição de carbono (Pettersson, et al., 2008). A deposição de carbono causa obstrução dos poros e/ou envenenamento dos eletrodos, reduzindo a eficiência elétrica da SOFC (Eguchi, et al., 2002). Aravind et al (2008) estudaram a influência do alcatrão no desempenho da SOFC, usando 110 ppm de Naftaleno como composto representativo do alcatrão. Eles encontraram que nesse nível não tem degradação significativa da célula e também não foi observada a deposição de carbono sob o anodo. Este estudo junto com outro feito por Yildis (2007) determinaram que os anodos de Ni-GDC podem tolerar altas concentrações de alcatrão se comparado com outros anodos.

Bao et al (2009) realizaram testes usando outras impurezas que podem estar presentes no gás da gaseificação de carvão, para determinar sua influencia no desempenho da SOFC com anodo Ni/YSZ e Ni/LSM (Manganita estabilizada com Lantânio). Eles acharam que o arsênico (As) e o cádmio (Cd) são as impurezas de maior influencia negativa no desempenho da célula, como mostrado na Tabela 2.12.

Composto	Nivel (nnm)	D	egradação (%	/0)
Composio	omposto (anvei (ppm)		800 °C	850 °C
As (As <sub>2</sub> )	10	10 (70h)	Falha	-
P (HPO <sub>2</sub> )	35	7 (120 h)	7,5 (80 h)	-
Cd	5	-	<1 (120 h)	>20 (120 h)
CH <sub>3</sub> Cl	40	-	<1 (120 h)	5 (60 h)
HC1	40	<1 (120 h)	<1 (120 h)	-
Hg	7	<1 (150 h)	<1 (120 h)	-
Sb (SbO)	8	<1 (100 h)	2 (160 h)	2 (120 h)
Zn	9	-	<1 (150 h)	1,5 (120 h)

Tabela 2.12. Degradação da SOFC pela exposição a algumas impurezas. (Bao, et al., 2009)

Os compostos de nitrogênio, na forma de  $NH_3$ , atuam como combustível da célula, porém é possível que em concentrações acima de 5000 ppm, poda ter alguma influencia negativa no desempenho da SOFC (Williams, 2004), no entanto, não se tem informação adicional disponível que complemente ou confirme este efeito. A seguir na Tabela 2.13 é mostrado um resumo das impurezas que têm influência no desempenho da SOFC e seus limites.

Tabela 2.13. Limites da concentração de impurezas permissíveis no combustível para SOFC.

Contaminante	Teor no gás	Limite SOFC	Consequência
Alcatrão (g/Nm <sup>3</sup> )	1-15	Não especificado	Formação de coque, entupimento
Partículas (g/Nm <sup>3</sup> )	1-10	<1µm, 1 ppm ?	Entupimento
US (nnm)	20.200	<1- Ni/YSZ	
$\Pi_2 S$ (ppiii)	20-200	<9 -Ni/GDC	Redução atividade catalítica
COS (ppm)	0-20	<1 ppm	
HCl (ppm)	<100	<1 ppm	Corrosão não especificada
Álcalis (mg/Nm <sup>3</sup> )	20-30	<1 ?	Deposição
NH <sub>3</sub> (ppm)	-	<5000	Não especificada
Metais pesados (ppm)	-	< 1 ?	Deposição, veneno

? Não demostrado. (Skoblia, et al., 2005; Aravind, et al., 2008; Williams, 2004; Schweiger, et al., 2007)

### 2.4. TECNOLOGIAS PARA A LIMPEZA DO GÁS.

A conversão de energia com alta eficiência em sistemas baseados na gaseificação precisa de uma etapa intermédia de limpeza do gás gerado entre o gaseificador e o acionador primário, para garantir os requerimentos da aplicação final. Assim, para uso em células a combustível e em processos de síntese química Fisher Tropsch, o gás deve ter menor teor de impurezas que quando usado em motores de combustão interna e turbinas a gás, por tanto é necessário um sistema de limpeza de maior eficiência. Vários autores têm estudado diferentes processos e tecnologias para a remoção das impurezas presentes no gás (Rezaiyan, et al., 2005; Korens, et al., 2002; Stevens, 2001). Estes estudos mostram uma revisão detalhada dos equipamentos, sendo que alguns deles são tecnologias comerciais disponíveis em aplicações além da gaseificação.

Na atualidade, as pesquisas na limpeza do gás produto da gaseificação da biomassa, concentram-se principalmente na remoção de material particulado e alcatrão para uso em motores de combustão interna e na remoção de  $H_2S$  para uso em SOFC (Aravind, et al., 2008). Os processos típicos focam-se no uso de ciclones, filtros e lavadores para remover partículas, alcatrão, amônia e ácidos. Sistemas em desenvolvimento incluem reatores de leito fixo com adsorventes que permitem remover mercúrio,  $H_2S$  e traças de metais pesados e hidrólise catalítica para converter COS em  $H_2S$ .

Em geral, os sistemas de limpeza podem ser classificados de acordo com a temperatura do processo, em sistemas de alta e baixa temperatura, sendo válida a combinação dos dois (Lippert, et al., 1996). Muitos dos equipamentos em cada um destes sistemas são usados para remover uma o varias impurezas ao mesmo tempo. A Figura 2.13 mostra a classificação dos sistemas de limpeza levando em consideração a temperatura do processo e a impureza que se pretende remover.



Figura 2.11. Classificação dos sistemas de limpeza de gases.

Os sistemas de lavagem listados na Figura 2.13-a são usados principalmente na remoção de material particulado, compostos de enxofre e halogênios e os filtros na separação de partículas (Korens, et al., 2002). As tecnologias disponíveis para a limpeza do gás, com ênfase nos sistemas a baixa temperatura (<400 °C), para cada uma das impurezas, são discutidas a seguir.

### 2.4.1. Material particulado

O material particulado é o material em fase sólida arrastado pelo gás, o qual se define como os resíduos sólidos da ordem de mícron e submícrons que incluem componentes inorgânicos da biomassa (cinzas), produtos de gaseificação incompleta (carvão) e/ou produtos de polimerização secundaria de hidrocarbonetos (coque e fuligem) (Stevens, 2001). O conteúdo total de cinzas na madeira está na faixa de 1-2% e nos resíduos da agricultura tais como casca ou palha de arroz é de 15-20%. De acordo com McKendry (2002), os gaseificadores de leito fixo produzem um gás com menor conteúdo de partículas em comparação com os gaseificadores de leito fluidizado, isto é devido aos resíduos do material do leito.

O material particulado é o principal responsável pelo entupimento, erosão e desgaste das unidades de geração e pelas emissões ao ambiente. A composição das partículas pode variar com a temperatura do reator e muitos destes compostos podem aparecer na forma gasosa à alta temperatura, e solidificar a baixa temperatura. Os metais alcalinos são um exemplo. Eles estão presentes na fase gasosa na faixa de 600-800 °C e condensam a temperaturas menores (Aravind, 2007). O tamanho predominante nas partículas é de 70 nm, porém partículas na faixa de 3,5-1 mícron podem estar presentes no gás. Estes tamanhos estão na faixa do tamanho dos poros dos anodos da SOFC o que pode afetar o seu desempenho (Lee, et al., 2003). No entanto, estudos sobre a influência do material particulado nas SOFCs são desconhecidos (Aravind, 2007).

Os equipamentos para controle das partículas podem ser classificados em cinco grupos: 1) separadores por gravidade o decantação, 2) separadores centrífugos (ciclones), 3) precipitadores eletrostáticos (ESP), 4) lavadores e 5) filtros de barreira (Darcovich, et al., 1997; Stevens, 2001). A eficiência de remoção de cada equipamento depende principalmente da distribuição do tamanho de partícula, do projeto do equipamento e de variáveis tais como a vazão e a temperatura de operação (Rezaiyan, et al., 2005).

<u>Ciclone.</u> É o sistema de coleta de partículas mais antigo e mais barato do ponto de vista de investimento e operação. Considerado um sistema de pré-limpeza na linha com sistemas adicionais de remoção de partículas finas (Darcovich, et al., 1997). O ciclone é uma tecnologia comercialmente disponível que pode operar em uma ampla faixa de temperatura. A

eficiência do ciclone é função da granulometria das partículas e do projeto do ciclone. Pode remover mais de 90% de partículas maiores a 5  $\mu$ m, com uma modesta queda de pressão (Rezaiyan, et al., 2005; Darcovich, et al., 1997). Porém é usado normalmente para remover partículas com tamanho médio de 10 $\mu$ m com eficiência superior a 95% (Yang, et al., 2010). No entanto, é possível remover partículas menores (2-3  $\mu$ m) aumentando a queda de pressão utilizando ciclones de menor diâmetro, aumentando a temperatura de operação (Salcedo, et al., 2007) ou usando ciclones em serie (multiciclones).

Algumas pesquisas avaliando modificações no projeto dos ciclones para melhorar a eficiência de remoção de partículas finas têm sido reportadas na literatura. Um exemplo é o ciclone que promove a recirculação parcial das partículas, com o qual é possível atingir eficiências de remoção de partículas comparáveis com os filtros de mangas (Salcedo, et al., 2007; Paiva, et al., 2010). Lee et al (2008) testaram um sistema composto por um ciclone e um lavador redemoinho, o qual permite remover partículas PM<sub>2,5</sub> com eficiências de 85% comparadas com 70% do ciclone convencional (Lee, et al., 2008).

Lavadores. Num lavador, as partículas são removidas pela captura dos sólidos nas gotas do líquido nebulizador (Darcovich, et al., 1997). Os lavadores têm eficiências maiores comparadas com os ciclones e podem ser usados na remoção de partículas com diâmetro maior de 0,5 µm (Hasler, et al., 1999). A eficiência dos lavadores esta na faixa de 70-99% é depende de variáveis tais como a distribuição do tamanho de partícula, tamanho das gotas do líquido, relação líquido/gás, tipo do líquido de lavagem (Johnstone, et al., 1954) e queda de pressão (Rezaiyan, et al., 2005). Existem vários tipos de lavadores, sendo que o Venturi e as torres empacotadas são as mais usadas para remover partículas (Yang, et al., 2010; Joseph, et al., 1998; Bhave, et al., 2008). O uso de lavadores Venturi na remoção de partículas tem sido estudado por muitos pesquisadores (Silva, et al., 2009; Boll, 1973; Placek, et al., 1982) e vários modelos matemáticos e estudos teóricos tem sido desenvolvidos para determinar as variáveis que têm influencia na eficiência de remoção (Taheri, et al., 2008).

Os lavadores por nebulização são mais usados na remoção de compostos ácidos (HCl,  $SO_2$ ), porém tem alguns estudos nos quais foram usados na remoção de partículas (Joseph, et al., 1998). Mohan et al (2008), usando um lavador por nebulização, com água como liquido de lavagem, conseguiram remover partículas de 2-200 µm com 94% de eficiências para vazão de gás e líquido de 5,084×10<sup>-3</sup> Nm<sup>3</sup>/s e 33,34×10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>/s, respectivamente. Mohan et al (2009)

conseguiram remover partículas na faixa de 1-500 µm e reportaram eficiências de 75-99%. usando um lavador chamado de nebulizador de bolhas (spray-bubble) (Mohan, et al., 2009).

**Filtros de barreira.** Incluem uma variedade de materiais porosos que permitem o fluxo do gás, porém impedem a passagem das partículas. Estes filtros podem remover efetivamente partículas na faixa de 0,5 a 100 μm de diâmetro (Stevens, 2001). Exemplos de filtros de barreira são os filtros de mangas (filtros de tecido), de barreira rígida (cerâmicos e metálicos) e de leito granular (areia) (Stevens, 2001; Golesworthy, 1999; Reijnen, et al., 1984). As eficiências destes vão de 95 até 99.99%, sendo que a diferença depende de fatores como a velocidade de filtração do gás, as características das partículas, a temperatura e os mecanismos de limpeza (Rezaiyan, et al., 2005).

Os filtros de leito granular são essencialmente capas fixas ou móveis de material sólido granular. Estes filtros estão sendo usados em usinas IGCC para coleta de material particulado na faixa do mícron e submicron, porém ainda estão em etapa experimental (Hsu, et al., 2010). No entanto, foi reportado seu uso faz tempo (Saxena, et al., 1982). O mais comum é o filtro de areia que além da coleta de partículas pode remover alcatrão (Pathak, et al., 2007; Hasler, et al., 1999). Os filtros granulares oferecem boas eficiências (> 90%) na remoção de partículas grossas (Hasler, et al., 1999; Pathak, et al., 2007).

Os filtros de mangas são usados na remoção de partículas finas, as quais passam a través de um tecido poroso (Darcovich, et al., 1997). Existe uma grande variedade de tecidos (algodão, papel, nylon, vidro, grafita, etc.) e sua escolha depende da natureza do gás, da distribuição de tamanho da partícula e das condições de operação do processo (Saxena, et al., 1982). Os filtros de tecido geralmente operam na faixa de 120-180 °C, porém dependendo do material, é possível que sejam usados a maior temperatura (Darcovich, et al., 1997). Este tipo de filtro tem sido usado na industria desde 1970 para a remoção de partículas na faixa 0.1->100 µm de diâmetro com altas eficiências (>99%) (Clayton, et al., 1995).

Os filtros de barreira rígida são usados principalmente à alta temperatura (Chung, et al., 2009), no entanto, podem ser usados a meia ou baixa temperatura (<450 °C) (Sharma, et al., 2008). Estes filtros são basicamente do tipo cerâmico (monolítico, composite) e metálico (aluminato de ferro, hastelloy-x sinterizado, liga de fibra sinterisada Haynes). As eficiências reportadas são de 99.999% para teores de partículas <0.1 (Sharma, et al., 2008; Smolder, et al., 2000). Os filtros cerâmicos têm sido desenvolvidos em aplicações de gaseificação e estão

disponíveis comercialmente. Os filtros tipo vela foram desenvolvidos para remover partículas à temperatura entre 300°C e 500°C. Abaixo de 300°C, a eficiência de remoção pode diminuir pela deposição de cloreto de amônia. Acima de 500°C, os compostos alcalinos são gasosos e podem passar através do filtro (NETL, 2010). No entanto, filtros de vela foram usados com êxito na usina IGCC Noun na Holanda, na faixa de 250-280°C (Heidenreich, et al., 2004). Em algumas instalações de gaseificação, os filtros de vela estão sendo usados após o lavador úmido para aumentar a efetividade na remoção dos sólidos (Spooren, et al., 2006; Farber, 1986).

Precipitadores eletrostáticos (ESP). O ESP é baseado na aplicação de forças de superfície sob as partículas finas, que são removidas por ionização, atraídas por uma carga eletrostática. O processo de remoção pode ser dividido em quatro etapas: carregamento elétrico das partículas; movimento de partículas em relação à vazão de gás; deposição de partículas em uma superfície de coleta e remoção das partículas depositadas (Dalmon, 1980). Os ESPs têm sido utilizados por mais de 90 anos na remoção de produtos tais como gotas de ácido e partículas finas presentes nos gases de combustão (Long, et al., 2010). Estes equipamentos são usados principalmente para partículas de tamanho menor a 1 µm, com resistividade na faixa de  $10^4$ - $10^{11} \Omega \text{cm}^{-1}$  (Peukert, et al., 2001) e podem operar na faixa de 100 °C até 450 °C. A remoção de partículas maiores a 2 µm é possível, porém é necessário o uso de equipamentos prévios para reduzir a carga sob o ESP, quando o gás tem alto teor de partículas (Rezaiyan, et al., 2005). A literatura disponível recomenda o uso de ESP combinado com lavadores, ciclones e filtros (Pettersson, et al., 1997; Farber, 1986). A eficiência do ESP é função da intensidade do campo elétrico e das propriedades das partículas (Rodríguez-Maroto, et al., 1996). O ESP tem baixa queda de pressão, pois a força eletrostática só atua sob as partículas individuais e não sobre o fluxo todo. A baixa queda de pressão fornece como resultado uma menor utilização de energia se comparado com outros métodos de remoção de partículas, tais como os filtros ou lavadores (Chai, et al., 2009). Nos últimos anos, novas modificações têm sido propostas com o objetivo de aumentar a eficiência na limpeza, especialmente para partículas na faixa de tamanho em submicron. Estas incluem ESP multi estágio (evita os problemas com cinzas volantes de alta resistividade), aglomeradores eletrostáticos de partículas (aumento do tamanho médio das partículas finas antes da precipitação), ESP com eletrodos modificados (melhor distribuição da corrente e o transporte de partículas) e ciclones carregados eletricamente (electrociclones) (Jaworek, et al.,

2007). Também têm sido desenvolvidos modelos teóricos e simulação matemática para determinar as variáveis que afetam o desempenho do ESP e propor melhoras no sistema (Skodras, et al., 2006; Long, et al., 2010). O separador eletrostático aquoso (WES) é uma alternativa na remoção da fração de partículas no nível de submicron o qual foi modelado por (Carotenut, et al., 2010). Os resultados da modelagem mostraram que as partículas na faixa de 100 nm-5 µm podem ser removidas até 99,5% de eficiência.

### 2.4.2. Compostos orgânicos - Alcatrão.

O alcatrão é definido como uma mistura de compostos aromáticos monocíclicos e policíclicos (PAH) e/ou hidrocarbonetos insaturados que contêm oxigênio, de peso molecular maior que o do benzeno, com ponto de ebulição relativamente alto (Chunshan, et al., 2009). São produzidos principalmente nas reações de pirólise ou por reações incompletas de gaseificação e tendem a condensar a temperaturas inferiores de 450 °C, causando entupimento dos filtros, válvulas, tubulações e de outros equipamentos a jusante. O alcatrão pode ser classificado levando em consideração a temperatura e velocidade da reação na qual é produzido, de acordo com a Figura 2.12, ou levando em consideração o peso molecular das substancias que o compõem como mostrado na Tabela 2.14.





Tabela 2.14. Classificação do alcatrão de acordo com o peso molecular. (Devi, et al., 2005)

Classe	Nome	Propriedades	Compostos representativos
1	-	Alcatrão muito pesado, não pode	É determinado pela diferencia entre a

		ser detectado por cromatografia	fração GC-detectável e o total obtido
		gasosa (GC).	gravimetricamente.
2	Heterocíclicos	Compostos altamente solúveis em água	Piridina, fenol, cresol, quinolina.
3	Aromáticos leves	Usualmente hidrocarbonetos leves de um anel só. Não apresentam problemas de condensação.	Xilenos, estireno, tolueno.
4	Poli aromáticos leves	Compostos de 2-3 anéis condensam a baixa temperatura	Naftaleno, bifenil, acenaftileno, fluoreno, antraceno.
5	Poli aromáticos complexos	Compostos >3 anéis. Condensam a baixa e alta temperatura	Fluoranteno, pireno, criseno, benzofluoranteno, benzopireno, perileno.

O alcatrão primário é produto da pirólise. Estes produtos geralmente são fragmentos da biomassa original, que se descompõem termicamente em gás e pequenas moléculas chamados produtos secundários a temperaturas acima de 500°C, e em produtos terciários a temperaturas maiores. Os produtos terciários são os mais estáveis e difíceis de descompor catalíticamente, se formam a partir da celulose e lignina, embora os compostos aromáticos de maior peso se formam mais rápido devido à lignina. Os produtos primários e terciários são mutuamente excludentes, quer dizer, os produtos primários são destruídos antes que inicie os produtos terciários (Milne, et al., 1998).

Existem duas maneiras de remoção do alcatrão, o método primário (interior do gaseificador) e o método secundário (a jusante do gaseificador) (Anis, et al., 2011). O tratamento primário usa catalisadores e ajuste das condições de operação do gaseificador como a injeção de oxidante secundário. Sendo que para algumas aplicações do gás, como motores de combustão, o tratamento primário pode fornecer um nível suficiente de remoção de alcatrão (Devi, et al., 2003; Abu, 2004). Os tratamentos secundários podem ser divididos em sistemas mecânicos ou físicos e químicos (térmicos ou catalíticos) (Anis, et al., 2011). Os métodos mecânicos incluem sistemas secos e úmidos.

<u>Métodos primários.</u> São referidos ao tratamento feito no interior do gaseificador, antes que o gás saia do reator. Faz referencia ao ajuste dos parâmetros operacionais como a temperatura, a razão de equivalência (RE), tipo de biomassa, pressão, agente de gaseificação e tempo de residência, uso de aditivos ou catalisadores e até a seleção adequada do gaseificador. De modo geral a RE e as altas temperaturas contribuem na diminuição do teor de alcatrão no gás. A temperatura acima de 600°C favorece às reações de craqueamento do alcatrão (Fagbemi, Khezami, & Capart, 2001). O tipo de gaseificador é outro parâmetro importante que afeta à produção de alcatrão. Como foi visto na seção 2.1.2 o gaseificador

contracorrente produz um gás com maior conteúdo de alcatrão comparado com o reator cocorrente. Os gaseificadores de duplo estágio, como apresentado na seção 2.1.3 permite um aumento na temperatura da combustão e gaseificação o que favorece uma maior redução do teor de alcatrão comparado com o uso do mesmo gaseificador com uma única entrada de ar. O uso de catalisadores ao interior dos gaseificadores também favorece a redução do alcatrão, sendo que os catalisadores mais usados são as pedras calcárias como a caliça (CaCO<sub>3</sub>) e a dolomita (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), os minerais que contém alumino-silicatos (zeolitas) e os catalisadores metálicos como os compostos a base de Ferro (Fe) ou Níquel (Ni) (Devi, et al., 2003).

<u>Métodos secundários.</u> Referidos a uso de sistemas a jusante do gaseificador. A limpeza seca é feita antes do resfriamento do gás, quando a temperatura é >500 °C, onde são usados equipamentos como ciclones, separadores rotativos de partículas (RPS), ESP, filtros de barreira e absorvedores; enquanto a limpeza úmida feita depois do resfriamento a temperaturas típicas de 20-60 °C usa equipamentos como lavadores, ESP e ciclones úmidos, usando água como liquido de lavagem. Devido ao principio de operação destes sistemas, apresentam algumas desvantagens como a diminuição na eficiência do processo, devido à redução na temperatura do gás durante a limpeza e incremento no custo de operação devido ao tratamento da água usada no processo (Kumar, et al., 2009). Em temperaturas intermédias é usada a limpeza semi úmida, normalmente abaixo de 200 °C, após o resfriamento do gás (Anis, et al., 2011). Todos estes equipamentos são usados tanto para remover partículas, quanto para remover alcatrão. Apenas a alta temperatura os dois se podem separar simultaneamente. Na temperatura onde o alcatrão condensa como líquido, a remoção das partículas e alcatrão é feita de forma conjunta (Anis, et al., 2011).

Os lavadores úmidos removem o alcatrão através do impacto das gotículas de alcatrão com as gotas do líquido de lavagem. Existe no mercado uma grande variedade de lavadores. Eles incluem torres de nebulização, lavadores de impacto, lavadores com defletor, lavadores Venturi e torres empacotadas, cuja eficiência e mostrada na Tabela 2.15.

Tabela 2.15. Eficiência de remoção de alcatrão em lavadores úmidos. (Stevens, 2001)

Sistema	Eficiência (%)
Lavador de nebulização	11-25: alcatrão pesado

	40- 60: PAH
	0-60: fenóis
	29: alcatrão leve
Lavador Venturi	50-90
Venturi + nebulização	83-99: material condensável
Venturi + separador ciclônico	93-99: orgânicos condensáveis
Lavador vortex	66-78: resíduos de evaporação

Todos os sistemas de limpeza úmida do gás geram águas residuais poluídas com compostos orgânicos e inorgânicos. A concentração dos poluentes é sempre importante, mesmo para gaseificadores com baixa produção de alcatrão. No entanto é necessário o tratamento dos efluentes. As tecnologias para disposição de águas residuais compreendem extração com solventes orgânicos, destilação, adsorção em carvão ativado, oxidação úmida, oxidação com peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), oxidação com ozônio (O<sub>3</sub>), incineração e tratamento biológico (Milne, et al., 1998).

A tecnologia OLGA (sigla holandesa: lavagem de gases à base de óleo) é um sistema comercial avançado de lavagem usado na remoção de alcatrão, a qual foi desenvolvida e patenteada pelo ECN (Energy Center of Netherlands) (Boerrigter, et al., 2005). O sistema é composto por multiplex lavadores que usam óleo como liquido de lavagem. No OLGA, o alcatrão pesado é separado, por condensação do gás a temperatura na faixa do ponto de orvalho do gás e o ponto de orvalho da água e o alcatrão pesado condensado junto com as partículas finas é retornado ao gaseificador, desta forma o alcatrão e destruído, fazendo com que o sistema OLGA seja um sistema virtualmente livre de resíduos aquosos. A temperatura de entrada no OLGA é >400°C e da saída esta na faixa de 60-80°C. A OLGA foi instalada em varias usinas de gaseificação entre 2002 e 2006 e testado por mais de 675 h (Zwart, et al., 2009) mostrando que a redução do alcatrão pode ser superior a 99%, desde teores de alcatrão de 16855 mg/Nm<sup>3</sup> até 200 mg/Nm<sup>3</sup>. A Tabela 2.16 mostra a comparação entre OLGA e outros sistemas de lavagem.

	Lavadores	Lavadores + ESP	OLGA
Alcatrão pesado (%)	49	99	100
Alcatrão leve (%)	62	74	99
Heterocíclico (%)	79	79	99
Ponto de orvalho (°C)	180	60	10

Tabela 2.16. Comparação da eficiência de remoção em lavadores. (Zwart, et al., 2009)

No IISc (Instituto de Ciências da Índia), é usado um sistema combinado de resfriamento rápido com filtros de areia para a remoção de partículas e alcatrão em gaseificadores (Hasler, et al., 1999). O estágio de resfriamento consiste numa torre de nebulização com água para remover o alcatrão de um gaseificador do tipo co-corrente de topo aberto. Após o filtro de areia, o gás sai a temperatura na faixa de 5-25 °C. No mesmo instituto tem sido estudado o uso de um sistema de resfriamento por nebulização com água seguida pela lavagem úmida e por ultimo filtragem num filtro de mangas (Dasappa, et al., 2007).

A DTU têm estudado a redução da concentração de alcatrão na saída de um gaseificador de duplo estágio de reação, com um sistema de limpeza composto por uma unidade de resfriamento que reduz a temperatura de 700 °C até 90 °C e um filtro. Este sistema remove as duas impurezas, partículas e alcatrão. O alcatrão diminui até níveis de 5 mg/Nm<sup>3</sup> (Hindsgaul, et al., 2010)

Métodos termoquímicos como o craqueamento catalítico, têm sido sugeridos como uma tecnologia promissória para remover alcatrão. Os catalisadores que podem ser usados incluem Ni, dolomita e zeolitas. De acordo com informação disponível na literatura, a eficiência do processo depende do tipo de catalisador utilizado, sendo superior a 90% (Xu, et al., 2010; Abu, 2004; Sutton, et al., 2001). As temperaturas de craqueamento catalítico e térmico esta em torno de 750 °C (Dou, et al., 2003; Binlin Dou, et al., 2008) e 1200 °C (Brandt, et al., 2000) respectivamente.

### 2.4.3. Compostos inorgânicos – álcalis, halogênios e enxofre.

<u>Compostos alcalinos metálicos.</u> As espécies alcalinas presentes em processos de gaseificação de biomassa são sódio e potássio (Uberoi, 1990). Às temperaturas usuais de gaseificação, estes elementos são liberados na corrente de gás em forma de sulfatos alcalinos (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), hidróxidos (NaOH, KOH) ou cloritos alcalinos (NaCl, KCl), e o teor destes

depende do conteúdo relativo de cloro e enxofre no combustível sólido (Spliethoff, 2010). Os sulfatos condensam a temperaturas inferiores a 600 °C, pelo que podem ser removidos nos equipamentos usados para a remoção de partículas, em tanto que os cloritos condensam a menor temperatura, pelo que não podem ser removidos nestes equipamentos (Stemmler, et al., 2009) e geram incrustação, escoriação e corrosão de equipamentos a jusante (Spliethoff, 2010).

Os álcalis podem ser removidos em por reação química o por adsorção física usando adsorventes sólidos ou absorventes líquidos. Os processos a alta temperatura (500-1000 °C) incluem reatores de leito fixo com materiais como quartzo (SiO<sub>2</sub>), alumino silicatos (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub>), argila (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e compostos naturais como bauxita, caulim, ou terras diatomáceas, compostas essencialmente por óxido de alumínio e óxido de silício (Dou, et al., 2003; Turn, et al.; Spliethoff, 2010). Dependendo do adsorvente, a eficiência de remoção esta na faixa de 98%.

Os processos a baixa temperatura usados na remoção destas impurezas são os mesmos usados na remoção de material particulado (Spliethoff, 2010). São poucas a referencias disponíveis na literatura. A rota preferida de remoção por razões econômicas é condensação/reação, processo que converte os álcalis em partículas finas para posterior filtração. Quanto menor a temperatura de filtração, menor o teor de álcalis no gás (Oakey, et al., 2004). No entanto, a temperatura de funcionamento do filtro não pode ser reduzida até o nível mínimo de remoção da maioria destas espécies. O limite inferior de operação dos filtros é ditado pelo processo de gaseificação e outros parâmetros com o conteúdo de alcatrão e amônia, os quais devem ser mantidos na forma gasosa para evitar a obstrução dos poros do material filtrante.

**Compostos halogênios.** Principalmente na forma de HCl, deve ser removido para evitar a corrosão dos equipamentos a jusante e o envenenamento dos catalisadores nos processo de desulfurização e dos anodos em células SOFC. HF e HBr são outros compostos presentes. Nos processos de remoção a alta temperatura (300-600 °C) são usados absorventes alcalinos, como hidróxidos e sais de Ca, K, e Na (Sharma, et al., 2010; Duo, et al., 1996) em reatores de leito fixo. Dos processos a baixa temperatura, não existe muita informação na literatura. Estes processos incluem o uso de ciclones (Chibanta, et al., 2010) e lavadores, especialmente lavadores por nebulização e torres empacotadas, com eficiência de remoção superior a 95%.

Spooren et al (2006) avaliaram um processo de limpeza composto por um lavador com uma aquosa de cal como liquido de lavagem e um filtro de mangas. Entre o lavador e o filtro foi injetado carvão ativado para aumentar a eficiência de remoção. A temperatura de entrada e saída do gás foi de 180 °C e 131 °C respectivamente. Os resultados de operação a longo prazo indicam que o lavador permite operação continua e reduz o teor de HCl de 1500 mg/Nm<sup>3</sup> para 8-14 mg/Nm<sup>3</sup> (Spooren, et al., 2006).

Outros estudos disponíveis estão relacionados com simulação de processos de lavagem. Chibante et al (2010) modelaram a lavagem seca com  $Ca(OH)_2$  na remoção de HCl, cujos resultados foram também verificados experimentalmente. Neste trabalho foi usado um ciclone com recirculação. Os resultados mostraram que o sistema com recirculação permite remover HCl com maior eficiências comparado com o ciclone tradicional. Kaiser et al (2000) desenvolveram um modelo para determinar os consumíveis necessários e as dimensões dos equipamentos de limpeza numa usina. O sistema de limpeza estava composto por um multiciclone e um filtro de mangas. O multiciclone usava uma solução aquosa de cal  $(Ca(OH)_2$ . A eficiência de remoção do HCl determinada pelo modelo foi de 99,67% e a concentração na saída foi de 1 mg/Nm<sup>3</sup> a 185 °C (Kaiser, et al., 2000).

<u>Compostos de enxofre.</u> São produzidos pela redução do enxofre elementar contido na biomassa. Em geral a biomassa contém muito menos enxofre que o carvão. A madeira contém tipicamente menos de 0.1% de enxofre por peso e culturas herbáceas podem conter 0,3-0,4%. Como resultado dos baixos teores de enxofre, as concentrações de H<sub>2</sub>S, COS e SOx no gás são baixas (ppm). A concentração de H<sub>2</sub>S no gás de síntese varia de 20-200 ppms. No caso da gaseificação de palha o conteúdo total de enxofre reportado foi de 200 ppmv (190 ppm H<sub>2</sub>S e COS 10 ppm) (Aravind, 2007). São vários os métodos usados na remoção de compostos de enxofre. Os processos a baixa temperatura incluem métodos biológicos (Duan, et al., 2007), absorção, adsorção e oxidação seletiva (Wang, et al., 2008; Xiao, et al., 2008). Alguns usando equipamentos comerciais, como os lavadores úmidos, enquanto outros, objeto de pesquisa, em processos de separação por membranas ou desulfurização do gás a quente (Sciubba, 2009). Em geral, as tecnologias de remoção de enxofre podem ser classificadas em dois grupos: processos de absorção (solventes químicos ou físicos) e processos de adsorção (sorventes catalíticos) (Ibsen, 2006).

Os sistemas de absorção usam solventes para remover ácidos gasosos com ou sem reação química (Sciubba, 2009). Comercialmente são usados principalmente solventes do tipo amina (MDEA: metil dietanolamina, DGA: Diglicolamina, DEA: Dietanolamina, MEA: mono etanolamina). Os mais conhecidos são os processos Selexol, Rectisol, Sulfinol e Claus (Korens, et al., 2002; Ibsen, 2006). O processo baseado no uso da MDEA tem sido o sistema predominante nas usinas IGCC desde os anos 1990s. O processo Selexol está sendo usado em muitas aplicações, que vão desde o gás natural até o gás sintético, e tem sido predominante na de remoção de gases ácidos da gaseificação, usando misturas de dimetil éteres de polietilenglicol. O processo Sulfinol usa uma mistura de solventes químicos (aminas aquosas) e um solvente físico, sulfolane (dióxido de tetra hidro tiofeno). O processo Rectisol baseia-se no uso de metanol a baixa temperatura, porém é o mais caro. Por isso, é reservado para aplicações do gás em síntese química. Todos estes processos usam lavadores como equipamentos de absorção (Aniskin, et al., 2001; Wang, 2003).

Os sistemas de adsorção usam adsorventes catalíticos sólidos, em reatores de leito fixo ou fluidizado. Os adsorventes mais comuns na adsorção e na oxidação dos compostos de enxofre são carvão ativado, carbonato de potássio, Zn, Fe, Mn, La e Cu (Xiao, et al., 2008; Elsayed, et al., 2009; Zhou, et al., 2002; Sharma, et al., 2010; Wang, et al., 2008). Os processos de adsorção em leito fixo são usados no caso em que o téor de H<sub>2</sub>S é baixo e a quantidade total do gás a tratar é pequena (Wang, 2003). O carvão ativado é um dos adsorventes mais estudados devido à alta eficiência de remoção a baixa temperatura (25-150 °C) e a sua capacidade de regeneração (Zhou, et al., 2002; Lee, et al., 2007; Bagreev, et al., 2001). O carvão ativado pode ser usado na forma simples ou modificado com compostos ácidos ou básicos para melhorar sua capacidade de adsorção (Tsai, et al., 1999; Xiao, et al., 2008; Cui, et al., 2009). Os estudos disponíveis tem em conta a análise da influencia de parâmetros como o tamanho do poro do material (Bashkova, et al., 2007), a concentração do contaminante (Elsayed, et al., 2009; Bouzaza, et al., 2004), o tempo de retenção e a umidade (Bouzaza, et al., 2004; Primavera, et al., 1998). O carvão ativado a baixa temperatura (20-50 °C) promove a oxidação do H<sub>2</sub>S para S, na presença de oxigênio. Este processo é recomendado para a remoção de  $H_2S$  na faixa de 300 a 10000 ppm (Primavera, et al., 1998). A Tabela 2.17 mostra um resumo das tecnologias disponíveis para a remoção de enxofre.

Tecnologias	Tamanho	Condições	Limite	Vantagens	Desvantagens
Solventes químicos	De acordo com a aplicação	Temperatura: ~43 °C Pressão: 70- 360 psi	< 1ppm	Tecnologias testadas. Pode ser seletiva ao H <sub>2</sub> S	Limitados impurezas. Corrosão
Solventes físicos	De acordo com a aplicação	Temperatura:- 62 a 26 °C Pressão: 500 1200 psi	Rectisol: ~0,1 ppm Selexol: 1 ppm	Ampla faixa na remoção de impurezas	Alto custo de capital Alta potência
Absorventes catalíticos	H <sub>2</sub> S < 10-20 ppm	Temperatura: 350 –400°C. Ampla faixa de pressão.	50 ppb	Capacidade de atender às rígidas especificações. Facilidade de uso	Não regenerado. Deposição em aterro. Baixo teor de H <sub>2</sub> S na entrada
Redução catalítica	Usada para recuperação de enxofre < 20 toneladas por dia	Temperatura: ~43 °C Pressão: 15- 600 psi,	Eficiência > 99,9%	Baixo custo. Flexibilidade na capacidade do leito variedade na composição do gás	Só remove H <sub>2</sub> S

Tabela 2.17. Resumo das tecnologias de remoção de enxofre (Ibsen, 2006)

# 2.5. SISTEMAS DE LIMPEZA ACOPLADOS A PROCESSOS DE GASEIFICAÇÃO E CÉLULAS A COMBUSTÍVEL DE OXIDO SÓLIDO.

Os sistemas integrados gaseificação e células a combustível (IGFC) testados nos EUA, Europa e Japão têm resultado em conversões de energia com uma eficiência acima de 45% (HHV), que é mais elevada do que a eficiência de 30-35% com sistemas convencionais usando gaseificação de carvão (Shoko, et al., 2006). Atualmente, a tecnologia IGFC não é competitiva economicamente, em comparação com as tecnologias comerciais de geração de energia. No entanto, a eficiência e a regulamentação de emissões de gases de efeito estufa e outros poluentes poderia fazer a IGFC técnica e economicamente viável para a produção de hidrogênio e utilização em sistemas de geração de energia limpa. Sendo os processos intermediários para o condicionamento e limpeza do gás, o grande desafio na integração destes sistemas. O IGFC é uma tecnologia em desenvolvimento, pelo que existe pouca informação na literatura que descreva claramente a etapa de limpeza do gás. Portanto, os sistemas apresentados aqui, correspondem a sistemas em escala de laboratório, modelagem teórica e algumas plantas piloto, não sendo usados necessariamente em SOFC, mais sim com potêncial para estas. Basicamente três tipos de células a combustível tem sido estudadas na integração com gaseificadores para geração de energia, PEMFC, MCFC e SOFC. A seguir uma revisão da literatura onde se apresenta o estudo da arte das células SOFC.

### 2.5.1. Sistemas gaseificação - Células SOFC.

Devido ao fato de que as PEM precisam de combustível com alta qualidade e pureza, os sistemas de limpeza e condicionamento do gás de síntese, são geralmente mais complicados do que para outras células. Isso faz com que as células de alta temperatura como as SOFC e MCFC sejam mais atraentes na integração com gaseificadores para geração de energia em sistemas estacionários (Page, et al., 2009). A preferência de uso destas células se deve a: 1) O monóxido de carbono não provoca envenenamento uma vez que pode ser diretamente oxidado nas MCFCs e na SOFCs; 2) a alta temperatura de operação permite a reforma interna de outros combustíveis, além do hidrogênio; 3) o calor gerado pode ser usado para cogeração e aumentar a eficiência do sistema.

Shoko et al (2006) estudaram a factibilidade de uso do carvão na geração de gás de síntese e hidrogênio. Assim mostraram a possibilidade da integração de uma célula MCFC com um gaseificador de fluxo cruzado. O sistema de limpeza foi dividido em duas etapas, a primeira, o resfriamento do gás, seguido pela filtragem em filtro de manga para remover partículas e a segunda, compressão do gás e hidrolise de COS. Como o carvão mineral tem alto conteúdo de enxofre, a remoção deste é o processo mais importante do sistema de limpeza, e foi feito a baixa temperatura em um leito de óxido de zinco (ZnO). Os resultados mostram que o sistema completo apresenta uma eficiência elétrica e total de 20% e 78%, respectivamente (Shoko, et al., 2006). Embora o sistema de limpeza fosse simulado com Aspen Plus, as eficiências obtidas na remoção não foram relatadas.

No projeto "EAGLE" (Energy Applications for Gás, Liquid and Electricity) foi avaliada a integração de uma MCFC com um gaseificador de carvão usando como sistema de limpeza um processo a baixa temperatura (Iaquaniello, et al., 2006). O gás foi filtrado e resfriado, antes de entrar num lavador aquoso onde foram removidos halogênios e amônia. O enxofre foi removido usando metil dietanolamina (MDEA). A eficiência bruta e líquida do sistema completo foi de 60% e 53,4%, respectivamente. A potência total de saída calculada da usina foi de 616,6 MW, dos quais a célula contribuiu com 262 MW e o restante corresponde as turbinas. Neste projeto também foi avaliada a limpeza a alta temperatura, para evitar a geração de água pela condensação de vapor e manter a temperatura do gás na saída do sistema de limpeza em 600/650 °C. No entanto, não forma apresentados dados de desempenho deste sistema nem da sua configuração (Iaquaniello, et al., 2006).

Panopoulos (2006) propôs a modelagem de um sistema de limpeza à alta temperatura acoplado num gaseificador alotérmico de biomassa. O alcatrão é removido por craqueamento catalítico com níquel e os compostos alcalinos e partículas por filtração. Na remoção de compostos halogênios (HCl) foi usado Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> como adsorvente num leito fixo e ZnO para remover H<sub>2</sub>S. Os resultados mostram bom desempenho da SOFC, abrindo a possibilidade de usar este sistema de limpeza nos sistemas IGFC com SOFC.

No projeto europeu "BioCellus" (Biomass fuel cell utility system) direcionado nos aspectos técnicos da integração da gaseificação de biomassa e SOFC, com sistemas de limpeza a alta temperatura (~550 °C). Foram testadas células planares e tubulares e determinada à influência dos impurezas do gás combustível no seu desempenho (Schweiger, et al., 2007). O material particulado foi separado em duas etapas, na primeira, foi usando um ciclone para remover as partículas grossas (>7  $\mu$ m) e um filtro metálico tipo vela para as partículas finas. O alcatrão foi reformado catalíticamente com dolomita e Ni em dois reatores de leito fixo. O HCl e o H<sub>2</sub>S foram removidos numa unidade de adsorção de três estágios, com alumina, ZnO e CuO/ZnO. Foram usados três sistemas IGFC, gaseificador co-corrente de duplo estágio, BioHPR e fluidizado circulante, e avaliado o desempenho da SOFC para cada um deles com o sistema de limpeza proposto (Schweiger, et al., 2007).

Omosun et al (2004) analisaram a geração de eletricidade e calor num sistema IGFC com SOFC, usando dois processos de limpeza do gás. No processo a baixa temperatura, foram removidos principalmente compostos alcalinos, partículas e alcatrão presentes no gás produzido em um gaseificador de leito fixo usando um ciclone, um filtro de mangas e um ESP úmido. No processo a alta temperatura, só são removidos as partículas e álcalis, num ciclone e um filtro de vela a 700 °C, assumindo que o gás produzido num gaseificador de leito fluidizado, não contem alcatrão. Os resultados obtidos em termos de eficiência elétrica e

eficiência total do sistema foram de 20.8 e 33.9 % para o sistema a frio e de 22.6 e 59.6% para o sistema a quente, respectivamente (Omosun, et al., 2004).

Nagel et al (2006) testaram uma SOFC alimentada com o gás produzido num gaseificador contracorrente. A limpeza do gás foi feita num sistema a alta temperatura, composto de ciclone e filtro cerâmico para remoção de partículas e álcalis, uma unidade de oxidação catalítica parcial para o alcatrão e uma unidade para remoção do enxofre. O sistema foi testado mais de 100 h, sendo que o desempenho da célula não mostrou variação para um conteúdo de alcatrão no gás de 50 g/Nm3 (Nagel, et al., 2006).

Fryda (2008) simulou três configurações CHP acopladas à gaseificação: 1) gaseificação a 4 bar e MGT, 2) gaseificação a 1.4 bar e SOFC e 3) gaseificação a 4 bar e SOFC–MGT. Foi usado um sistema de limpeza a alta temperatura composto por um filtro cerâmico, reator catalítico de leito fixo e dois leitos de adsorção. A eficiência elétrica máxima para os sistemas MGT foi de 20% e para o MGT-SOFC 62.3 %. O desempenho do sistema de limpeza não foi reportado neste trabalho.

Além dos sistemas IGFC, existem outros sistemas baseados na gaseificação onde a limpeza do gás é necessária e cujos estudos estão reportados na literatura. A planta Amergás na Holanda com um gaseificador fluidizado Lurgi, opera na faixa de 850-900 °C, utiliza um sistema de limpeza a baixa temperatura, o qual está formado por um ciclone para remoção de partículas grossas, seguido pelo resfriamento do gás (200-240 °C), um filtro de mangas para remoção de partículas finas e lavadores úmidos para remover alcatrão e amônia. O alcatrão e a amônia são recirculados ao gaseificador onde são destruídos (Stevens, 2001). As características do sistema de limpeza são resumidas na Tabela 2.18.

Contaminante	Requerimento	Descrição
Dortíoulos	Remover material grosso	Partículas grossas em ciclone.
Farticulas	Remoção cinzas volantes e material fino	Cinzas em filtro de manga a 200 °C.
Álcolic	Não definido	Os efeitos em aplicação de queima
Alcalis	Nao definido	são mínimos.
Alcotrão	Prevenir condensação;	Lavagem úmida. O produto resultante
Alcallao	Quantidade de alcatrão não importante	é injetada de novo ao gaseificador.
Amônio	Depende de use final	Lavagem úmida, e reinjetada ao
Amoma	Depende do uso milar	gaseificador.
Compostos da	Emissões finais de SOx dependem da	Os resíduos de madeira têm baixo
composios de	concentração no carvão e no gás que sai	conteúdo de enxofre. Lavado úmido
enxone	do lavador.	remove SOx.

Tabela 2.18. Sistema de limpeza da usina Amergas. (Stevens, 2001)

No projeto ARBRE da UK, um sistema de geração elétrica gaseificador-IGCC, tecnologia TPS (Termiska Processer AB). Madeira é gaseificada com ar, num gaseificador de leito fluidizado circulante. No projeto Vermont, o sistema de limpeza do gás consiste num ciclone, um reator catalítico, um filtro de mangas e um lavador úmido que permite remover partículas alcatrão, álcalis e amônia (Rollins, et al., 2002). A descrição da tecnologia de limpeza no sistema Vermont é mostrada na Tabela 2.19.

Contaminante	Requerimento	Descrição
Partículas	1,2 mg/Nm <sup>3</sup> para partículas de 10- 20 μm	Partículas grossas removidas num ciclone. As finas e as cinzas voláteis num filtro de mangas a 200 °C.
Álcalis	< 0,1-0,2 mg/Nm <sup>3</sup>	Resfriamento do gás permite condensação dos álcalis que são coletados como material particulado.
Alcatrão	Preferência < 50 mg/Nm <sup>3</sup>	Reator catalitico de leito fluidizado a 800 °C e resfriamento e lavagem úmido.
Amônia e NOx	A remoção de amônia e importante para limitar a formação de NOx.	Lavagem úmida com acido diluído.
Compostos de enxofre	As emissões de SOx dependem do lugar	Madeira tem baixo teor de enxofre.

Tabela 2.19. Sistema de limpeza no sistema Vermont. (Stevens, 2001)

No projeto Varnamo na Suécia, onde se tem um sistema de gaseificação com ar em leito fluidizado, usando cal ou dolomita misturado como material do leito, para obter gás com teor de alcatrão de 5 g/Nm<sup>3</sup>, foi usado um sistema de limpeza formado por num ciclone para remover partículas grossas, um resfriador do gás até 350°C para a condensação dos compostos alcalinos, e um filtro de barreira para a remoção das partículas finas, sendo inicialmente testado filtros cerâmicos, porém para melhorar o desempenho foram trocados por filtros metálicos (Williams, 2004).

No projeto "Prime Energy" nos estados Unidos, um sistema de gaseificação de casca de arroz com vapor num reator contra corrente construído em 1997, foi usado um processo de limpeza a baixa temperatura, formado por um filtro de mangas e um lavador úmido para condicionar o gás para um motor ou turbina. A Tabela 2.20 mostra as características do sistema de limpeza.

Impurezas	Requerimento	Descrição	
Partículas	Mínimos	Filtro de mangas para remover cinzas voláteis	
Álcalis	Não definido	Removidas no filtro de mangas.	
Alaatuãa	O teor de alcatrão não é	O alcatrão formado no gaseificador é	
Alcalrao	importante	queimado no sistema de combustão.	
Amônia e NOx	Emissões NOx limitadas pela autoridade ambiental	NOx controlada pela etapa de combustão.	
Compostos de	Emissões SOx limitadas pela	Não romoção do envofra	
enxofre	autoridade ambiental		

Tabela 2.20. Sistema de limpeza no projeto "Prime Energy". (Mahishi, et al., 2007)

### 2.5.2. Estado da técnica dos sistemas de limpeza.

Como foi apresentado nas sessões anteriores, são vários os equipamentos que podem ser usados na limpeza de gases em processo de gaseificação, tanto a baixa como a alta temperatura e dependendo do equipamento, podem ser removidos uma o mais impurezas do gás. Nos processos a baixa e media temperatura (<400 °C), a maioria são equipamentos de aplicação comercial/industrial, são os ciclones, lavadores e os filtros. Estes equipamentos estão sendo usados em configurações variadas e em processos de diferente natureza, sendo interessante apresentar uma pesquisa do estado da técnica, levando em consideração a informação disponível em algumas patentes. A seguir na Tabela 2.21 é apresentado um resumo desta revisão.

No. Patente	Titulo	Descrição	
Remoção de partículas			
US5282885- 1994	Electrostatic gas cleaning process and apparatus	Combina um ESP com um sistema de condensação, para configurar um sistema de precipitação eletrostática que permite esfriar o gás até o ponto de orvalho da água para melhorar a remoção de partículas.	
US6488740- 2002	Apparatus and method for decreasing contaminants present in a flue gas stream	Inclui um ESP úmido e um ESP seco, na limpeza do gás para controle das emissões nos processos de combustão.	
US6974494B1- 2005	Apparatus and method using an electrified filter bed for removal of pollutants from fuel gas stream	Usa um leito filtrante eletrificado para remover material particulado em correntes gasosas que contem aerossóis líquidos condensáveis que não são removidos no filtro.	
Remoção de alcatrão			

Tabela 2.21. Algumas patentes disponíveis de equipamentos e sistemas de limpeza.
US7803845- 2002	Method and system for gasifying biomass	Sistema de lavagem com óleo composto por um saturador e um absorvedor para remover alcatrão (OLGA)		
US4563195- 1984	Method for treatment of tar-bearing fuel gas	Lavador spray e ESP para absorver o alcatrão do gás e queimador para destruição.		
US 2008/0244976 A1-2006	Process and System for Gasification with In-Situ Tar Removal	Destruição de Alcatrão por recirculação ao gaseificador de um material inerte transportador de calor que permite o craqueamento do alcatrão (areia).		
	Remo	ção de álcalis e halogênios		
US 7897126- 2008	Catalytic gasification process with recovery of alkali metal from char	Tratamento hidrotérmico com CO2 e vapor de água a alta temperatura para remover álcalis metálicos em processo de gaseificação catalítica.		
US 2011/0036013 A1	Removal of liquid ash and alkalis from synthesis gas	Ciclone + álcali "getter".		
US5470361- 1994	Process for working up municipal plastic waste materials by gasification	Remoção de HCl (3000 ppm) usando lavagem com água em lavador Venturi. Filtro vela para remover partículas até 3 mg/Nm3.		
US5118480- 1990	Method for removing HCl and HF from coal derived fuel gas	Processo a alta temperatura (500-650 °C) com bicarbonato de sódio para remover HCl e HF até 1-5 ppm ppm) num reator de leito fixo, o qual pode ser acoplado a um sistema de desulfurização.		
		Remoção de H2S		
US 2009/0220406 A1	Selective Removal and Recovery of Acid Gases from Gasification Products	Remoção por tratamento com metanol num absorvedor que permite reduzir o H2S à <5 ppm.		
US 2002/0021994 A1	Sulfur recovery gasification process for spent liquor at high temperature and high pressure	Processo seletivo para remover H2S (2% vol) usando lavador Venturi, um aglomerador eletrostático e um segundo lavador Venturi cuja eficiência é de 99%.		
US 5240476- 1993	Process for sulfur removal and recovery from a power generation plant using physical solvent.	Remoção de H2S num único sistema de absorção com solvente (N metil pirolidona) para um IGCC		
US4884396- 1988	Desulfurizing agent and process for treating hydrogen sulfide containing gas	Leito fixo com adsorvente óxido de Mo ou W suportado em óxido de Mn, Ni ou Co, operando a alta temperatura.		
US 2003/0181314 A1	Using shifted syngas to regenerate SCR type catalyst	Resfriamento do gás de 4-60 °C. Remoção de impurezas, H2S e COS usando solvente químico o físico e/ou leito fixo de adsorção, com ZnO a baixa temperatura. Aplicação em IGCC.		
US4957515- 1988	Process for sulfur removal and recovery from fuel gas using physical solvent	Sistema de remoção de H2S num sistema IGCC com absorção por solvente.		
US4398924- 1981	Sulfur oxide reduction in a coal gasification process	Adsorvente regenerável dentro do gaseificador (dolomita).		
Sistemas completos de limpeza				
US0233687A1-	Process for cleaning	Gaseificador fluidizado. Cálcio dentro do reator para reduzir		

2006	gases form gasification units	halogênios. Filtro de barreira Reação shift pata converter CO2. Redução de enxofre por oxidação alta T (500 °C) com carbonato de cálcio, remoção de halogênios sob carbonato de cálcio e redução de nitrogênio e recirculação ao reator para destruição.
4303127-1981	Multistage clean-up of product gas from underground coal gasification	Sistema de troca de calor em três etapas, para remover impurezas. Primeira (100-200 °C) é removida alcatrão, contem material para adsorver enxofre segundo (100-70 °C) hidrocarbonetos leves e na terceira (65-10 °C) é removia a água e outros hidrocarbonetos leves. Água e alcatrão pode ser reinjetados no processo.
US0123706A1- 2006	Clean gas fuel made by the gasification of coal	Sistema de limpeza acoplado com gaseificador de duplo estágio para uso do gás numa uma turbina. O sistema de limpeza permite a remoção de H2S, alcatrão e partículas mediante um ciclone, um lavador, um ESP. No final é obtido um teor de H2S < 0.01%.
US6680137- 2004	Integrated biomass gasification and fuel cell system	Um gaseificador de leito fluidizado acoplado a uma célula a combustível de alta temperatura como a SOFC. Um combustor colocado no medio do gaseificador e a célula. Não é descrito o uso de sistema de limpeza do gás.
US4921765- 1989	Combined goal gasifier and fuel cell system and method	Gaseificador com vapor acoplado a MCFC. No sistema de limpeza especificado, usa CaO dentro do gaseificador para adsorver enxofre.
US5554453- 1995	Carbonate fuel cell system with thermally integrated gasification.	Gaseificador catalítico + MCFC. Sistema de limpeza a alta temperatura porém não especifica a configuração. Sistema a baixa temperatura composto por uma etapa de resfriamento e lavagem e uma unidade para a remoção de gases ácidos.
US5804149- 1997	Gas-cleaning equipment and its use	Sistema de limpeza composto por sistema de plasma produzido pela rotação de um ventilador. Na superfície do ventilador é colocada uma camada de metal com atividade catalítica. Uso em aplicações de gases de exaustão de carros.
US4475931- 1980	Gas cleaning	Sistema de limpeza para remover partículas do gás a ser usado em turbinas a gás. Combinação de ciclone, um leito de separação, um lavador spray. Permite obter um gás com menos de 0,01g/Nm <sup>3</sup> de impurezas.
US4461629- 1986	Heat recovery process in coal gasification	Remoção de partículas, e alcatrão, usando ciclone e filtro de leito granular a alta temperatura e lavador.
US 4088735- 1978	Process for purifying gases from the gasification of fossil fuels	Tratamento do gás de gaseificação de combustíveis fósseis. Remover HCN, HCl, NH3, H2S. Resfriamento do gás e lavagem a alta pressão e baixa temperatura. Primeira etapa de lavagem com água remove NH3, segunda e terceira etapa de lavagem com solvente orgânico de alto ponto de ebulição remove enxofre.
US 2012/0128560 A1	Process and System for Syngas Treatment	Gaseificação por plasma. Resfriamento do gás e remoção de partículas, alcatrão e hidrocarbonetos pesados num Venturi. Lavagem para remover HCl, NH3 e partículas. Lavagem com álcalis para remover HCl e NH3 residual. Outra etapa de remoção de partículas com ESP úmido. Remoção de mercúrio num leito fixo de carvão ativado e finalmente remoção de enxofre usando leito fixo de ferro.
US 8137655- 2012	Production and conditioning of synthesis gas obtained from biomass	Resfriamento, ciclones para remover partículas grosas, reator de reforma catalítica para destruir alcatrão, lavagem no Venturi com solução aquosa alcalina e coluna de absorção para remover partículas finas y alcatrão, leitos fixos (350-400 °C) com CaO/MgO, ZnO e carvão ativado para remover HCl e H2S. o gás é usado em síntese química FT
US 2012/0020846 A1	Integrated biorefinery for production of liquid fuels	Remoção de partículas usando. Remoção de alcatrão usando

De acordo com a Tabela 2.21, os equipamentos mais usados na remoção de partículas, alcatrão, enxofre e halogênios são os ciclones, os lavadores, os filtros de barreira e os reatores de leito fixo. Estes equipamentos operam numa ampla faixa de temperatura e pressão, sendo que no caso dos leitos fixos é mais comum temperaturas acima de 350 °C.

É possível ver que os sistemas de limpeza de gás disponíveis estão direcionados a gaseificação de carvão, e aplicações cuja exigência no teor de impurezas do gás não é muito alta, como é o caso dos motores e as turbinas. No entanto, para aplicações mais exigentes com as SOFC/MCFC, nas patentes disponíveis não é definida a configuração do sistema de limpeza utilizado nem o teor dos impurezas que podem ser obtidos após a limpeza.

# 2.6. CONCLUSOES DA REVISÃO DA LITERATURA.

De acordo com a informação apresentada neste capitulo é possível obter as seguintes conclusões:

• A limpeza do gás para seu uso em SOFC deve-se focar principalmente na remoção do enxofre. De acordo com os resultados reportados na literatura, este é considerando como o contaminante que mais pode influir no desempenho da célula.

• Dependendo do tipo do combustível usado na gaseificação, a concentração dos compostos de enxofre (principalmente H<sub>2</sub>S e COS) na corrente gasosa pode variar. Quando é usada madeira ou casca de arroz como combustível da gaseificação, conteúdo de enxofre no gás encontra-se na faixa de poucas centenas de ppm, porque o enxofre elementar nestes materiais é muito pequeno (<0,01%), sendo que os sistemas de limpeza a baixa temperatura podem ser suficientes para atingir os requerimentos mínimos para que o gás seja usado em aplicações como a SOFC; enquanto os processos baseados na gaseificação de carvão, precisam tratamentos mais exigentes, as vezes até o uso de duas etapas de remoção de enxofre e sistemas a alta temperatura (Shoko, et al., 2006).

• A configuração básica dos sistemas de limpeza a baixa temperatura em processos de gaseificação de biomassa, independente da aplicação do gás combustível, consiste num ciclone e um filtro de barreira para remover partículas e compostos alcalinos e lavadores para

remover alcatrão e halogênios. Nas usinas de geração elétrica a partir da biomassa reportada na literatura, a remoção de enxofre não é muito considerada devido ao baixo teor deste na biomassa.

• Comparando os sistemas de limpeza à alta temperatura e baixa temperatura, os primeiros aumentam a eficiência térmica dos processos de geração de eletricidade a partir da gaseificação da biomassa. As etapas de resfriamento nos sistemas a alta temperatura são quase inexistentes, por isso as perdas de calor não são consideráveis, em quanto que a eficiência elétrica nos dois sistemas e praticamente igual (Liu, et al., 2011).

• É recomendável o uso de duas unidades ou etapas de remoção de partículas, que podem inclui um ciclone e um filtro de barreira. O ciclone usado na remoção de partículas grossas e o filtro para remover partículas finas. Nos sistemas de limpeza que incluem leitos fixos com materiais sorventes, que podem ser arrastados pela corrente de gás, e onde os tempos de residência do gás dentro do leito são curtos, é sugerido que o segundo filtro considerado como a etapa final do processo de limpeza.

• Os lavadores que usam água são muito comuns nos sistemas de limpeza de gás, principalmente porque a água tem a capacidade de reduzir a concentração de varias impurezas como o alcatrão, álcalis, halogênios e partículas, etc., devida a solubilidade e afinidade com estes compostos. No entanto, não pode ser usada como única etapa de limpeza do gás porque seu uso produz poluição secundaria pelos resíduos aquosos, além de aumentar os custos de investimento e manutenção. Por isto, partículas e alcatrão têm que ser removidos em processos separados.

• Os sistemas de limpeza a baixa temperatura podem ser mais eficientes na redução das impurezas do gás para seu uso em SOFC quando acoplados a sistemas de gaseificação de biomassa que permitem obter um gás com baixo teor de impurezas. Neste contexto, os gaseificadores de leito fixo co-corrente de duplo estágio, se mostram adequados para a integração com SOFC e sistemas de limpeza a baixa temperatura, quando a geração em pequena escala é o objetivo.

Existem muitas incertezas com relação a eficiência dos sistemas de limpeza do gás a baixa temperatura, por exemplo, no caso dos lavadores, a remoção de alcatrão e halogênios e na remoção de enxofre usando leitos fixos não é muito clara (Toonssen, et al., 2009). Isto sugere que é necessária a caracterização completa do teor de impurezas no gás na saída do gaseificador e na saída do sistema de limpeza.

Capítulo 3.

# PROJETO E CONSTRUÇÃO DO SISTEMA DE LIMPEZA

# 3.1. DESCRIÇÃO GERAL DO SISTEMA

De acordo com informações apresentada no Capitulo 2, os sistemas de limpeza comerciais ou de planta piloto com capacidade para remover todas as impurezas presentes no gás, operando a baixa temperatura são limitados. Este projeto de tese faz parte de uma parceria com a universidade do Delft na Holanda, onde está sendo avaliado um sistema de limpeza a alta temperatura, entretanto foi definido que o sistema de limpeza deste trabalho deve operar na faixa de baixa-média temperatura ( $\leq 350$  °C). O sistema de limpeza deve ser versátil e compacto, capaz de condicionar o gás produto da gaseificação de biomassa obtido num reator de leito fixo co-corrente de duplo estágio de fornecimento de ar até os níveis requeridos para uso como combustível numa célula do tipo SOFC. Ambos os equipamentos encontram-se instalados no laboratório do NEST/UNIFEI. As etapas de limpeza do sistema incluem a remoção de material particulado, compostos alcalinos, alcatrão, compostos halogênios (HCl) e compostos de enxofre (H<sub>2</sub>S).

Todas estas impurezas sao removidas usando uma combinação de cinco equipamentos que incluem dois filtros, dois lavadores e um reator de leito fixo. Foi projetado um filtro de areia que permitirá remover partículas grossas e parte do alcatrão e um filtro cerâmico para partículas finas. Dois lavadores que em conjunto permitiram remover alcatrão e HCl, e complementar a remoção de partículas; sendo projetados um lavador Venturi e um nebulizador ou "spray". Para remover H<sub>2</sub>S, foi projetado um reator de leito fixo com carvão ativado. Alternativamente foi projetado um reator a alta temperatura para o craqueamento do alcatrão quando a concentração deste contaminante na saída do gaseificador seja muito alta. Na Tabela 3.1 é mostrado o resumo dos componentes do sistema de limpeza, sua função e a máxima temperatura de operação.

Equipamento	Função	Temp. Max. Operação (ºC)
Filtro de areia.	Partículas grossas	150
Reator de leito fixo com dolomita	Craqueamento de alcatrao	850
Lavador Venturi.	Alcatrão, partículas, metais alcalinos.	150
Lavador de nebulização (spray)	Compostos halogênios e ácidos (HCl) e alcalinos e básicos (NH <sub>3</sub> ).	150
Reator de leito fixo com carvão ativado.	Compostos de enxofre, H2S.	150
Filtro cerâmico	Partículas finas.	350

Tabela 3.1- Configuração do sistema de limpeza.

O material de construção de cada um dos equipamentos depende principalmente da aplicação e das condições do processo, especialmente a temperatura. O material escolhido deve ser inerte, tendo em conta que o gás contém impurezas corrosivas e que as mudanças de temperatura pode gerar descamação das paredes, contaminando o gás obtido após o processo. A pesquisa bibliográfica das propriedades de diferentes materiais levou à conclusão que o aço inoxidável 304 é adequado para a fabricação dos equipamentos.

A metodologia de cálculo e dimensionamento dos equipamentos construídos leva em consideração informações contidas nas dissertações de mestrado (Protopapas, 2006; Van Loon, 2005; Stoppiello, 2010), na literatura sobre o projeto de reatores (Rase, 1990; Levenspiel, 1999; Couper, et al., 2010) e cálculos de transferência de calor (Bejan, et al., 2003; Green, 2008; Koumoutsos, et al., 1991). Na Figura 3.1 é mostrado o esquema geral do sistema de limpeza proposto.



Figura 3.1- Configuração do sistema de limpeza.

Foi usada nos cálculos de projeto do sistema, a composição média do gás obtido no gaseificador do NEST/UNIFEI o qual é apresentado na Tabela 3.2.

Composto	Unidade	Composicão
$H_2$	% vol.	16.83
$N_2$	% vol.	36.92
СО	% vol.	19.04
CO <sub>2</sub>	% vol.	13.18
$CH_4$	% vol.	1.47
H <sub>2</sub> O	% vol.	12.56
Alcatrão	mg/Nm <sup>3</sup>	100-1500
Particulado	mg/Nm <sup>3</sup>	100-500
Enxofre (H <sub>2</sub> S, COS)	ppm	100-500
Halogênios (HCl)	ppm	30-250
Metais alcalinos (Na, K)	mg/kg <sub>biomassa</sub>	600-4000

Tabela 3.2. Composição do gás, usado para o projeto dos equipamentos.

(Martinez, 2009; Hasler, et al., 1999; Aravind, 2007)

O reator de leito fixo e o filtro cerâmico foram aquecidos usando resistências elétricas como fonte de calor, cuja potência necessária para atingir a temperatura será determinada mediante cálculos de transferência de calor. Estes equipamentos e o filtro de areia estão isolados externamente para evitar as perdas de calor e manter a temperatura dos equipamentos. Visando a necessidade de troca do material dos leitos, dos elementos filtrantes, dos sprays e do material de enchimento dos lavadores, o projeto de cada equipamento será feito do jeito que facilite o acesso à parte interna, e permita a manutenção. De forma geral,

como o gás contém quantidades consideráveis de CO e  $H_2$ , a segurança deve ser particularmente priorizada no projeto para evitar acidentes por vazamento do gás.

A capacidade de cada equipamento, e o tamanho do sistema de limpeza foi determinado pela quantidade de gás que será limpo. Neste caso foi considerada a quantidade de combustível demandada pela célula no valor de 1,2 Nm<sup>3</sup>/h de gás natural. A vazão equivalente de gás foi calculada como 140 Nm<sup>3</sup>/h de acordo com a equação 3.1, usando as propriedades do gás natural e a composição (%vol.) do gás.

Os resultados dos cálculos de dimensionamento dos equipamentos, tais como diâmetros dos equipamentos e tubulação foram ajustados aos tamanhos nominais dos tubos de aço inoxidável disponíveis comercialmente. Os filtros e os reatores de leito fixo foram fabricados na oficina de mecânica da UNIFEI e os lavadores foram fabricados numa empresa de usinagem externa. A seguir é apresentada a metodologia de cálculo e o projeto de cada equipamento do sistema de limpeza.

# 3.2. FILTRO DE AREIA E FILTRO CERÁMICO.

Foram usados dois tipos de filtros, um filtro granular com leito de areia, acoplado na saída do ciclone do gaseificador e um filtro cerâmico tipo vela no final do sistema de limpeza. O filtro de areia é usado para remover as partículas grossas que escapam do ciclone, podendo remover também uma fração do alcatrão. O filtro cerâmico remove material particulado fino, incluindo o material do leito do reator de carvão ativado que for arrastado pelo gás. Na Figura 3.2 é apresentado um diagrama mostrando a localização dos filtros no sistema de limpeza.



Figura 3.2- Posição dos filtros de partículas no sistema de limpeza.

#### 3.2.1. Filtro de areia

A areia é um material neutro, não reativo, resistente à alta temperatura, de baixo custo, disponível em uma grande faixa de tamanho de partícula e que pode ser limpo e reciclado. A areia foi colocada num recipiente cilíndrico vertical. A metodologia de cálculo para determinar as dimensões do filtro teve em conta que a retenção das partículas pela passagem do gás através dos canais do leito acontece devido a fenômenos de interceptação, sedimentação gravitacional, difusão browniana e impactação inercial (Lee, et al., 2001). A. Outro parâmetro importante na operação do filtro é a queda de pressão ( $\Delta P$ ), necessária para determinar o tamanho de partícula do material. A queda de pressão é maior para filtros de areia que para outros filtros. A queda de pressão foi calculada usando a equação semi empírica de Ergun's e Forchheimer (Mc Cabe, et al., 2002), a qual correlaciona os coeficientes de permeabilidade com as propriedades das partículas do leito. Na Figura 3.3, são mostrados os resultados para diferentes tamanhos de partícula de areia e porosidade do leito.



Figura 3.3. Queda de pressão no filtro de areia.

De acordo com a Figura 3.3, o uso de areia com partículas de diâmetro acima de 0,3 mm apresenta uma queda de pressão abaixo de 25 mbar, entretanto que este tamanho será o mínimo que terá a areia do leito. Assim, o comprimento total do filtro de 50 cm foi dividido em cinco compartimentos, separado por placas perfuradas e malha de aço inoxidável para evitar a mistura das camadas (Pathak, et al., 2007), três das quais corresponde ao leito, propriamente dito, cada um de 10 cm. A seguir a descrição de cada seção:

- Primeiro compartimento: coleta do gás de síntese na entrada do filtro.
- Segundo compartimento: serragem ou lascas de madeira seca.
- Terceiro compartimento: areia grosa (4-6 mm).
- Quarto compartimento: areia fina (1-2 mm)
- Quinto compartimento: saída do gás de síntese

Devido à queda de pressão e dependendo da concentração de partículas no gás, o filtro pode-se saturar em curto tempo, até alguns minutos para filtros de grande capacidade e gases com alto conteúdo de partículas. É necessário então, o uso de filtros em paralelo para a manutenção no caso de saturação do leito, para o qual foi determinado o tempo de saturação do filtro, de 10 h. Os cálculos para o dimensionamento e queda de pressão foram feitos tendo em conta o modelo apresentado no anexo A.

Na Tabela 3.3 são mostrados os dados do projeto do filtro e na Figura 3.4 um esquema e fotografias do filtro construído (ver plano No Anexo B)

Parâmetro	Valor	Unidade
Vazão de gás	8,40	Nm <sup>3</sup> /h
Temperatura do leito	150,00	°C
Diâmetro da areia	2-5.0	mm
Diâmetro do filtro	0,2116	m
Comprimento do filtro	0,500	m
Comprimento do leito	0,300	m
Área transversal do filtro	0,0352	$m^2$
Diâmetro do flange	0,2540	m
Queda de pressão	300	mbar

Tabela 3.3. Dados de projeto do filtro de areia.





Vista lateral



Material fino





Lasca de madeira

Figura 3.4. Filtro de areia.

## 3.2.2. Filtro cerâmico

A temperatura de operação selecionada para o filtro cerâmico foi de 350 °C, sendo esta a temperatura usada para determinar as propriedades do gás e os cálculos de transferência de calor mostrados no Anexo A. Os elementos filtrantes cerâmicos selecionados são do tipo vela, cujas características e esquema são mostrados na Tabela 3.4.

Diâmetro externo, $\Phi_e(mm)$	60	**
Diâmetro interno, $\Phi_i$ (mm)	42	<b>T</b>
Comprimento, L (mm)	950	
Comprimento do colar, $L_1$ (mm)	10	- CL
Forma do colar	Т	
Porosidade, ε	0,93	
Permeabilidade do ar @ 200 Pa (L/dm <sup>2</sup> .Min)	120	
Área do elemento filtrante $(m^2)$	0,18	a.9.5.

Tabela 3.4- Dados da vela - Pyrotex KE85, BWF Alemanha.

O dimensionamento do filtro não é um processo padrao e depende do fabricante. No entanto, na maioria dos projetos de dimensionamento de filtros é usado o conceito de velocidade de varredura ( $v_f$ : velocidade do gás no espaço entre o corpo do filtro e os elementos filtrantes). A velocidade de varredura permite determinar a área ( $A_T$ ) mínima necessária para determinada vazão do gás (Equação 3.2) e a relação da área mínima com a área da vela (Av) (Equação 3.3) permite calcular a quantidade mínima de velas necessárias. A área da vela é determinada com os dados da Tabela 3.4 e a velocidade de varredura deve estar na faixa de 0,2-0,5 m/s.

$$A_{\rm T} = \frac{\phi_{\rm g}}{v_f} \tag{3.21}$$

$$N = \frac{A_{\rm T}}{A_{\rm V}} \tag{3.32}$$

Uma baixa velocidade pode levar à separação do pó na entrada do filtro e transporte das partículas mais leves com o gás, o qual impede a formação do bolo de pó sobre a superfície da vela, reduzindo a eficiência do filtro. Para uma vazão de gás de 0,14 Nm<sup>3</sup>/min e uma velocidade de 0,48 m/s, foi constatada a necessidade de no mínimo 4 velas.

A forma mais comum do corpo do filtro é a cilíndrica, com fluxo ascendente de gás. Levando em consideração a área ocupada pelos elementos filtrantes e a área mínima de filtração, foi calculado o diâmetro do corpo do filtro como 0,212 m, que corresponde com um tubo de 8" (diâmetro nominal). O diâmetro da tubulação de entrada e saída do gás foi definida de 1". Sendo que a quantidade do material particulado no gás está na faixa de 20-500 mg/Nm<sup>3</sup>. A configuração do filtro com quatro elementos filtrantes é considerada suficiente para a remoção eficiente das partículas no gás de síntese.

Como mencionado para o filtro de areia, a queda de pressão também é um parâmetro importante para o filtro cerâmico. Sendo que neste casso, a queda de pressão através de meios porosos sólidos é variável durante o processo, devido ao acúmulo de material na face exposta da superfície e a obstrução permanente dos poros do elemento filtrante. Neste caso como a vazão de gás é pequena, foi feita a limpeza manual das velas do filtro mediante um fluxo reverso de ar. Foi determinada a queda de pressão inicial considerando a vela limpa, usando a equação de Ergun's modificada por Innocentini (Protopapas, 2006), a fim de identificar a pressão de entrada do fluxo de gás. A alteração proposta diz respeito à definição do diâmetro médio do material do leito d<sub>p</sub>. No caso de meios sólidos porosos é aplicável o conceito de canais de poros abertos, ao invés do espaço entre as partículas, desta forma, é introduzido o conceito de diâmetro médio da célula (d<sub>c</sub>), definida como o diâmetro médio dos poros das células na seção transversal do material. Assume-se que os poros são cilíndricos e se estendem perpendicularmente ao plano da seção transversal, como mostrado na Equação 3.4.

$$d_{p} = 1.5 \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) d_{c}$$
(3.43)

Na maioria dos casos, o diâmetro médio é desconhecido sendo determinado usando fotografia de alta definição. Neste caso foram usados diâmetros médios para este tipo de elementos filtrantes reportados na literatura (0,0089-0,1 mm) (Protopapas, 2006). Para o

cálculo da queda de pressão também é necessária a velocidade do gás no elemento filtrante  $(v_{fv})$ . Com o objetivo de simplificar os cálculos, a velocidade do gás foi considerada constante e perpendicular ao elemento filtrante sendo calculada através da equação 3.5 (Beachler, et al., 1995)

$$v_{fv} = \frac{\phi_g}{A_c}$$
(3.54)

Onde  $V_{fv}$  é a velocidade de filtração no elemento filtrante e  $A_c$  é a área total exposta da superfície do elemento filtrante. A faixa de velocidade de filtração no caso de filtros de vela com método de limpeza por jatos pulsantes ou por ar a pressão é de 0,6-4,5 m/min (Beachler, et al., 1995). Neste desenho, a velocidade de filtração foi de 1,77 m/min. Os cálculos da queda de pressão no filtro foram realizados para um diâmetro médio de poro menor de 1  $\mu$ m, cobrindo o caso extremo do elemento filtrante fortemente entupido. A porosidade do elemento foi assumida como 0,93. Na Figura 3.5 são mostrados os resultados da queda de pressão.



Figura 3.5- Queda de pressão para o filtro (d<sub>p</sub>)

A figura 3.5 mostra que a queda de pressão esta na faixa de 0,5-6,5 mbar, no caso do material filtrante densamente entupido com partículas <0,001 mm. No entanto, para garantir o funcionamento do filtro é necessário manter uma margem de segurança relativamente alta, pelo que foi considerada uma queda de pressão de 100 mbar. Um manômetro diferencial deve ser colocado para medir a queda de pressão no filtro, para determinar quando deve ser feita a limpeza dos elementos filtrantes. O sistema de limpeza do filtro consiste num sistema de ar "Back- Pulse" pressurizado que opera a 6 bar de pressão absoluta.

Outro componente necessário no sistema é o coletor de poeira. Normalmente é usado um coletor de forma cônica com a sua parede formando um ângulo de 45°. Foi escolhido um ângulo maior para alongar o tamanho do coletor e prolongar o tempo de limpeza. A entrada do gás está localizada acima do coletor formando um ângulo de 90°, a fim de direcionar o gás diretamente ao elemento filtrante e evitar o arrastamento da poeira. O comprimento mínimo da caixa do filtro necessário para pôr as velas e outros componentes do filtro é de 1.3 m. A figura 3.6 mostra um esquema geral do filtro e um diagrama 3D, mostrando apenas um elemento filtrante. Também podem ser vistos outros componentes auxiliares, como o sistema de apoio para manter o a vela no lugar e o bico injetor que fornece o ar para a limpeza.



Figura 3.6. Esquema 3D do filtro cerâmico.

Como foi mencionado no início, foram usadas resistências elétricas para fornecer o calor necessário para atingir e manter a temperatura de operação do filtro. A potência foi determinada a través de cálculos de transferência de calor, cujo algoritmo é mostrado no Anexo A. Dos cálculos, foi encontrado que são necessárias resistências elétricas de 200 W/m, para garantir o aquecimento do filtro. A potência total entregue deve ser no mínimo de 3000 W, suficiente para compensar as perdas de calor. O material isolante utilizado poderia exceder a espessura considerada nos cálculos, para limitar a perda de calor. Na Tabela 3.5, são

mostrados os resultados finais do projeto e na Figura 3.7 fotografias do filtro. Os planos são mostrados no Anexo B.

Dados gerais						
Valor Dimensão Observação						
Vazão de gás	8,400	Nm <sup>3</sup> /h				
Temperatura de operação	350,00	С				
Velocidade no filtro	0,48	m/s	Velocidade nos canais abertos entre a vela e o corpo do filtro: 0.2 - 0.5 m/s			
	Dim	iensões do fi	ltro			
Diâmetro do filtro	0,2116	m	Diâmetro nominal 8" SCH 10S			
Comprimento do filtro	1,300	m				
Área transversal	0,0352	m2				
Diâmetro do tubo de entrada	0,0266	m	Diâmetro nominal 1" SCH 40S			
Comprimento do tubo	1,30	m	Incluindo entrada e saído do gás			
Queda de pressão	100,00	mbar				
Material de isolamento		Lá de 1	ocha ou manta cerâmica			
Espessura do isolamento	0,0500 m					
Diâmetro do bico ar	0,0128 m Diâmetro nominal 1/4" SCH 40S					

Tabela 3.5- Dados de projeto do filtro cerâmico



Lateral do filtro

Vela cerâmica

Figura 3.7. Fotografias do filtro cerâmico utilizado

# **3.3. REATORES DE LEITO FIXO.**

O reator com carvão ativado e o reator com dolomita, foram construídos de forma cilíndrica e idêntica, para simplificar o projeto e fabricação. Para determinar as dimensões dos reatores, é usado o conceito de velocidade espacial (SV) mencionado em diferentes artigos e livros de projeto de reatores, o qual permite calcular o volume do material do leito no reator, que pode ser expresso de acordo com a Equação 3.6 (Rase, 1990; Couper, et al., 2010; Luyben, 2007).

$$V_L = \frac{\phi_g}{SV} \tag{3.65}$$

De acordo com dados experimentais da literatura, é definido SV para cada reator igual a 6000 h<sup>-1</sup>. Para leitos fixos que só precisam de limpeza tem se em conta 20-30% adicional no volume do leito. O diâmetro e o comprimento do cilindro foram determinados levando em consideração o volume total do reator.

O sistema de aquecimento é composto por resistências elétricas, as quais vão permitir atingir e manter a temperatura no reator. Para determinar a potência das resistências, foram feitos cálculos de transferência de calor seguindo o mesmo procedimento que para o filtro cerâmico mostrado no Anexo A. Dos cálculos de transferência de calor foi encontrado que a potência necessária para atingir a temperatura é de 1500 W para o reator de carvão é 12000 W para o reator de dolomita. Na Figura 3.8 são mostradas fotografias do reator e na Tabela 3.6 os resultados de projeto dos reatores. No Anexo B são mostrados os planos.



Figura 3.8- Reator de leito fixo

	Unidade	Carvão	Dolomita
Vazão de gás	Nm <sup>3</sup> /h	8,40	)
Temperatura de operação	°C	150	850
Vazão real de gás	m <sup>3</sup> /h	13	34,54
Max. volume sorvente	L	13,013	34,540
Min. volume sorvente	L	2,169	5,756
Diâmetro do reator	m	0,212	0,212
Comprimento do reator	m	0,550	1,200
Diâmetro do tubo descendente "downcomer"	m	0,026	56
Comprimento do downcomer	m	5.4	7,0
Material isolante lá de rocha ou manta ceramica	mm	3,0	5,0

Tabela 3.6. Dados de projeto dos reatores.

A queda de pressão no reator, devido à presença das partículas do leito foi calculada, usando a Equação 3.14. As propriedades das partículas do leito variam dependendo do processo de fabricação do material, por tanto, foram tomados dados típicos encontrados na literatura. Neste caso,  $d_p$  varia de 0,1 a 4 milímetros, enquanto  $\varepsilon$  varia de 0,3-0,5. Na Figura 3.9 é mostrada a queda de pressão para os dois reatores.



Figura 3.9- Queda de pressão no leito para os reatores

Da Figura 3.9, para as características de fluxo relacionadas neste trabalho foram selecionada partículas de material do leito com diâmetro mínimo de 1 mm para evitar queda de pressão significativa durante a operação.

## 3.4. LAVADORES

Para complementar a remoção de partículas, remover HCl e alcatrão, foram selecionados um lavador Venturi com separador ciclônico e um lavador por nebulização com duas seções empacotadas de material plástico de polipropileno, com água como líquido de lavagem, sendo que no caso do lavador por nebulização pode ser usada também uma solução alcalina para aumentar a eficiência de remoção dos compostos ácidos.

Os lavadores são equipamentos de aplicação comercial, em sistemas de controle de poluição ambiental, pelo que foram projetados por pessoal experiente contatado na Colômbia e fabricados pela empresa incubada pela UNIFEI Amantykir, e a empresa HP usinagem, especializada na usinagem. Foi selecionado o projeto vertical para permitir a distribuição uniforme da água e eliminar a aglomeração do material coletado para evitar problemas de abrasão. Na Figura 3.10 é mostrado um esquema dos lavadores.



Figura 3.10. Esquema dos lavadores de gases

Na Figura 3.11 são mostradas as fotografias dos lavadores fabricados e no anexo B, os planos.



Lavadores acoplados Figura 3.11. Fotografia dos Lavadores.

# 3.5. COMPONENTES E EQUIPAMENTOS AUXILIARES DO SISTEMA DE LIMPEZA

Para o correto funcionamento do sistema de limpeza são necessários componentes auxiliares como bombas, ventiladores, válvulas, sistema de aquecimento, controlador de temperatura, medidores de vazão e pressão, como mostrado na Tabela 3.7.

Componente	Quant.	Função
Placa orifício	1	Medir vazão de gás no sistema de limpeza
Resistências elétricas	6	Fornece a potência para atingir a temperatura
Medidor de vazão líquido	2	Controlar a vazão de água nos lavadores
Termopares	6	Medição de temperatura no sistema de limpeza
Controle de temperatura	2	Reatores de leito fixo e filtro cerâmico
Medidor de pressão	1	Queda de pressão no filtro cerâmico
Válvulas	8	Agua, gás e amostragem.
Bomba	1	Água nos lavadores

Tabela 3.7. Componentes e equipamentos auxiliares.

O sistema de aquecimento para os equipamentos é do tipo mica com núcleo de cerâmica No total são usados três anéis que envolvem o corpo do equipamento.

Como a capacidade do sistema de limpeza foi determinada levando em consideração a quantidade do gás necessária na operação da célula, sento que esta é menor que a produzida no gaseificador, a vazão de gás que entra no sistema de limpeza deve ser controlada. Para o controle desta vazão foi projetada uma placa orifício, a qual foi colocada no final do sistema para evitar o entupimento e corrosão pela presença das impurezas.

## 3.5.1. Placa de orifício para medição de gás.

São medidores menos custosos, de fácil fabricação e instalação do que outros medidores de vazão de pressão diferencial de uso comum. De acordo com informação da literatura (ASME, 2001), a placa projetada tem um orifício de diâmetro 13 mm é foi conectada numa tubulação de 1". A pressão diferencial é determinada usando manômetros de água tipo U, com escala em milímetros. O algoritmo de cálculo usado no dimensionamento da placa é mostrado no Anexo A e os planos de projeto no Anexo B.

# 3.6. CONSUMO ENERGÉTICO DO SISTEMA DE LIMPEZA.

A operação do sistema de limpeza consome energia para garantir a temperatura de operação no filtro cerâmico e no reator de carvão ativado. Nesta seção apresentam-se um

balanço energético simples para determinar se a energia gerada no processo de gaseificação pode ser parcialmente utilizada para fornecer a energia necessária na operação do sistema de limpeza como uma forma de estimar a eficiência energética do processo. Na análise foi desconsiderado o uso de resistências elétricas como meio de aquecimento e a energia necessária para o funcionamento da bomba dos lavadores e do ventilador de ar.

Foi usado o software GateCycle na modelagem, e analisados dois cenários: 1) o sistema de limpeza testado neste trabalho mais um reator de craqueamento catalítico usando dolomita como catalisador e 2) o sistema de limpeza desconsiderando o reator catalítico (sistema fabricado e testado na presente tese). A modelagem foi feita para processamento da vazão total de gás produzido no gaseificador (48 kg/h) e para a vazão de gás necessária na operação da SOFC do NEST (8,75 kg/h).

### 3.6.1. Considerações gerais da simulação.

O conteúdo de impurezas é pequeno comparado com a composição dos componentes combustíveis do gás pobre, então é possível considerar que o fluxo mássico de gás que passa pelo sistema é constante. Igualmente, levando em consideração que o sistema de limpeza atua sobre as impurezas do gás (alcatrão, partículas, H<sub>2</sub>S, HCl e NH<sub>3</sub>) e não sobre os compostos combustíveis do gás (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) a composição volumétrica de entrada é saída destes é a mesma. Os valores considerados foram 16,21% H<sub>2</sub>, 35,07% N<sub>2</sub>, 19,01% CO, 1,5% CH<sub>4</sub>, 12,20% CO<sub>2</sub> e 16,01% H<sub>2</sub>O.

A faixa de temperatura real do gás que saí do ciclone é de 180-250 °C, porém, deveria estar na faixa de 500-600 °C, ficando evidente que entre o gaseificador e o ciclone se existem grandes perdas de calor. Neste caso para usar o gás nestas condições no aquecimento dos equipamentos que precisam de controle de temperatura, seria necessário elevar a temperatura do gás usando, por exemplo, um queimador, ou melhorar o isolamento do gaseificador, do ciclone e da tubulação. No entanto, na simulação foram desconsideradas as perdas de calor pelas deficiências do isolamento, é assumiu-se a temperatura de saída do gás em torno de 500 °C. A esta temperatura, a energia contida no gás pode ser usada diretamente para o aquecimento do reator de carvão e do filtro cerâmico. No caso de usar o reator de dolomita, este precisa de alta temperatura para a operação, pois pode ser considerada a queima de uma

parcela do gás combustível e usar os gases quentes produzidos para o aquecimento dos equipamentos do sistema de limpeza, incluindo o reator catalítico de dolomita.

A pressão no sistema é considerada constante e definida como 1,1 atm. Na simulação, todos os equipamentos que precisam de controle de temperatura para a operação (Reatores de leito fixo: dolomita e carvão e o filtro cerâmico) são considerados como trocadores de calor e aqueles onde há perdas de calor e diminuição da temperatura (Filtro de areia e lavadores), resfriadores. No caso do cenário sem reator de dolomita, o filtro de areia e os lavadores são representados por um único resfriador, já no cenário com reator, tem-se dois resfriadores, um com o filtro de areia e outro com os lavadores. A simulação é feita considerando um sistema estacionário.

#### 3.6.2. Cenário 1: Sistema de limpeza com reator catalítico de dolomita.

Foram considerados os seis equipamentos do sistema de limpeza como mostrados na Figura 3.1. Nesta configuração do sistema de limpeza, é necessário incluir um queimador, onde uma parcela do gás produzido no gaseificador é queimada para atingir a temperatura necessária na operação do reator de dolomita (800 °C). Os gases quentes produzidos pela queima são usados no aquecimento dos reatores de leito fixo e do filtro cerâmico. Na figura 3.12 é mostrado o diagrama da simulação em GateCycle.

De acordo com a Figura 3.12, o gás produzido no gaseificador (S2) é divido (S3+S4) e uma parcela (S3) entra num queimador com ar (S1) e a outra no sistema de limpeza (S4). A corrente de gases a alta temperatura produzida no queimador (S5) entra no reator de dolomita para seu aquecimento até 800 °C. A corrente que sai do reator (S7) é dividida (S8+S9) e uma parcela (S8) entra no filtro cerâmico e aquece-o até 350 °C. Finalmente a corrente de saída do filtro (S10) é dividida (S11+S15) e uma parte (S11) entra no reator de carvão e aquece-o até 150°C. As correntes de saída dos divisores (S9, S17, S15) podem ser misturadas e descartadas ao ambiente, na corrente S18 ou usadas para aproveitar o calor num sistema hibrido. Levando em consideração que a simulação foi feita para duas vazões, da Figura 3.12, para 48 kg/h não é necessário o divisor 1, e na saída do sistema de limpeza, a corrente de gás limpo (S16) deve ser dividida (S19+S20), sendo que uma corrente entra na SOFC (S19) e a outra (S20) pode ser usada em outra aplicação. Na simulação para 8.75 kg/h, não é necessário o divisor 5 para a

corrente de gás limpo, e a corrente de gás que sai do gaseificador (S2) deve ser dividida (S21+S22), uma parcela (S21) entra no divisor 2 e a outra (S22) fica disponível para outro uso. Os dados de entrada são a vazão S1, S2, as temperaturas dos equipamentos do sistema de limpeza e a temperatura de saída da corrente gasosa no queimador.



Figura 3.12. Diagrama do cenário 1 na simulação em GateCycle.

A vazão mínima de ar necessária na queima do gás é calculada considerando a quantidade estequiométrica e as condições de saída do queimador. Na Tabela 3.8 são mostrados os resultados da simulação.

Comento	Gás do gaseificador		Gás para a SOFC	
Corrente	Temp. °C	kg/h	Temp. °C	kg/h
S1	25	126,00	25	41,40
S2	500	48,00	500	48,00
<b>S</b> 3	500	25,90	500	8,51
<b>S</b> 4	500	22,10	500	8,75
S5	819,95	151,90	820,03	49,91
<b>S</b> 6	400	22,10	400	8,75
<b>S</b> 7	747,95	151,90	733,15	49,91
<b>S</b> 8	747,95	25,82	733,15	8,49
S9	747,95	126,08	733,15	41,43
S10	549,52	25,82	492,18	8,49
S11	549,52	12,91	492,18	4,24
S12	800	22,10	800	8,75
S13	50	22,10	50	8,75
S14	150	22,10	150	8,75
S15	549,52	12,91	492,18	4,24

3.8. Resultados da simulação cenário 1.

S16	350	22,10	350	8,75	
S17	192,16	12,91	51,33	4,24	
S18	686,6	151,90	658,92	49,91	
S19	350	8,75	0	0,00	
S20	350	13,35	0	0,00	
S21	0	0,00	500	17,26	
S22	0	0,00	500	30,74	
Energia usada ou liberada pelos equipamentos (kW)					
	_	48 kg	/h	8.75 kg/h	
Queimador		<b>48 kg</b> 33,33	/h //h ///////////////////////////////	<b>8.75 kg/h</b> 10,955	
Queimador Reator dolor	mita	<b>48 kg</b> 33,33 3,72	/h ///////////////////////////////////	8.75 kg/h 10,955 1,475	
Queimador Reator dolor Reator de ca	mita urvão	<b>48 kg</b> 33,33 3,720 1,430	/h //h ///////////////////////////////	8.75 kg/h 10,955 1,475 0,569	
Queimador Reator dolor Reator de ca Filtro cerâm	mita urvão ico	<b>48 kg</b> 33,33 3,72 1,43 1,70	/h /h // // // // // // // // // // // /	8.75 kg/h 10,955 1,475 0,569 0,673	
Queimador Reator dolor Reator de ca Filtro cerâm Filtro + lava	mita urvão ico idores	<b>48 kg</b> 33,33 3,72 1,43 1,70 8,12	/h /h // // // // // // // // // // // /	8.75 kg/h         10,955         1,475         0,569         0,673         1,099	
Queimador Reator dolor Reator de ca Filtro cerâm Filtro + lava Consumo to	mita trvão tico tal no sistema	<b>48 kg</b> 33,33 3,720 1,430 1,70 8,120 48,32	/h	8.75 kg/h         10,955         1,475         0,569         0,673         1,099         14,772	

De acordo com a Tabela 3.8, a operação do sistema de limpeza com o reator catalítico de dolomita, consome 48,32 kW e 14,77 kW no processamento de 48 kg/h e 8,75 kg/h de gás respectivamente. O queimador é o equipamento que consome a maior quantidade de energia. Levando em consideração a energia útil do gás produzido no gaseificador de 59 kW (Martinez, 2009) e os resultados obtidos da simulação, a operação do sistema de limpeza com craqueamento catalítico, consome o 82% da energia útil do gás produzido no processo de limpeza, quando processado o total do gás produzido e 25% quando processado só a quantidade necessária para a operação da SOFC. Isto sugere que a limpeza com o reator de craqueamento não é um processo fatível energeticamente, já que a maior quantidade do gás produzido no gaseificador deve ser queimado para garantir a energia necessária para a operação do reator catalítico.

#### 3.6.3. Cenário 2: Sistema de limpeza sem o reator catalítico de dolomita.

Da Figura 3.1, o sistema de limpeza considerado exclui o reator catalítico, pelo que não é necessária a queima parcial de gás, sendo que o gás produzido no gaseificador à temperatura de saída considerada tem a energia suficiente para aquecer o filtro cerâmico e o reator de carvão. Na Figura 3.13 é mostrado o diagrama considerado na simulação.

Da figura 3.13, o gás que sai do gaseificador é usado para aquecer primeiro o filtro cerâmico até 350 °C, e depois o reator de carvão até 150 °C e finalmente entra no sistema de

limpeza para seu processamento e uso final na SOFC. Quando usada a quantidade total de gás produzido pelo gaseificador (48 kg/h), não é necessário o divisor 1, porém sim o divisor 2 para reduzir a vazão de gás limpo ao valor que precisa a SOFC (8,5 kg/h), ficando outra quantidade que pode ser aproveitada, por exemplo, num sistema hibrido com um motor (stirling ou combustão interna). Pelo contrario, quando modelado o sistema e levando em consideração a quantidade de gás da SOFC, o divisor 2 não é necessário, mas sim, o divisor 1, para reduzir a vazão de gás e atingir a temperatura do reator de 150 °C. O gás residual pode ser aproveitado em outra aplicação.



Figura 3.13. Diagrama do cenário 2 na simulação em GateCycle.

Na Tabela 3.9 são mostrados os resultados da simulação.

Corrente	Gás do gaseif	ficador	Gás para a SOFC	
	Temp. °C	kg/h	Temp. °C	kg/h
S1	500	48,00	500	48,00
S2	306,31	48,00	465,43	48,00
<b>S</b> 3	-	-	465,43	8,75
<b>S</b> 4	-	-	465,43	39,25
S5	134,39	48,00	301,06	8,75
S6	50	48,00	50	8,75
<b>S</b> 7	150	48,00	150	8,75
<b>S</b> 8	350	48,00	350	8,75
S9	350	39,25	-	-
S10	350	8,75	-	-
Energ	gia usada ou lil	berada p	oelos equipa	amentos (kW)
		48 kg/h		8.75 kg/h
Reator de carvão		3,119		0,569
Filtro cerâmico		3,695		0,673
Filtro + lavadores		2,811		1,063

3.9. Dados e resultados da simulação cenário 2.

Consumo total no sistema	9,624	2,305
Energia consumida (%)	16.28	3.90

De acordo com a Tabela 3.9, a operação do sistema de limpeza sem o reator catalítico de dolomita, consome 9,62 kW e 2,31 kW térmicos no processamento de 48 kg/h e 8,75 kg/h de gás respectivamente, determinada como a energia necessária para o aquecimento do reator catalítico e as perdas por resfriamento no filtro de areia e nos lavadores. Assim, levando em consideração a energia útil do gás produzido no gaseificador de 59 kW (Martinez, 2009) e os resultados obtidos da simulação, a operação do sistema de limpeza sem craqueamento catalítico é um processo fatível energeticamente, devido a o fato que na limpeza do gás só é usado 16% da energia total útil do gás para o caso de processamento de todo o gás produzido, e 4% para o caso da quantidade necessária na operação da SOFC. A seguir na Tabela 3.10 é apresentada a comparação dos resultados para os dois sistemas.

	Sistema 1 (kW)	Sistema 2 (kW)
Queimador	33,338	-
Reator de dolomita	3,726	-
Reator de carvão	1,436	3,119
Filtro cerâmico	1,701	3,695
Filtro + lavadores	8,120	2,811
Consumo total no sistema	48,320	9,624
Energia consumida (%)	81,74	16,28

Da Tabela 3.10, observas-se que o sistema de limpeza com o reator de craqueamento catalítico consome 81% da energia contida no combustível e quase todo o combustível produzido na operação do reator, comparado com o sistema de limpeza sem reator catalítico, que não consome combustível e só 16% da energia térmica e gasta. Assim, é possível concluir que não é factível a operação com reator de craqueamento catalítico.

Capítulo 4.

# MATERIAIS E MÉTODOS.

Nesta seção e apresentada a descrição dos materiais e métodos de análise utilizados na avaliação do conjunto gaseificador de biomassa/sistema de limpeza. Além das descrições do gaseificador e do sistema de limpeza, também é apresentada a caracterização da biomassa (*eucalipto*) e do gás pobre. descreve-se também o planejamento experimental e a metodologia seguida nos testes de gaseificação e do sistema de limpeza.

# 4.1. DESCRIÇÃO DOS EQUIPAMENTOS E INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL.

Os equipamentos utilizados no desenvolvimento do presente trabalho incluem principalmente o gaseificador co-corrente, o sistema preliminar e o sistema completo de limpeza. A seguir são apresentadas as características mais representativas dos equipamentos mencionados.

### 4.1.1. Sistema de gaseificação

O sistema de gaseificação consiste em um gaseificador de leito fixo tipo co-corrente de duplo estágio de fornecimento de ar, instalado no laboratório do NEST/UNIFEI. As características nominais do equipamento são apresentadas na Tabela 4.1.

Parâmetro	Unidade	Valor
Altura total	m	2.2
Diâmetro externo	cm	50
Diâmetro interno	cm	30
potência térmica	kWt	50
Consumo de biomassa (base seca)	kg/h	10
Consumo de biomassa (base úmida)	kg/h	12
Granulometria da biomassa	cm	2-6
Fator de ar	-	0.35
Material de fabricação	-	Aço

Tabela 4.1. Características e parâmetros nominais do gaseificador.

A remoção do material particulado grosso é realizada num ciclone. Ao longo do sistema são dispostos nove termopares tipo K, que permitem monitorar as temperaturas em diferentes pontos. A vazão de ar fornecida ao processo de gaseificação é medida utilizando duas placas de orifício, uma para cada entrada de ar. A Figura 4.1 mostra o esquema do sistema de gaseificação utilizado no projeto e a localização dos termopares.



Figura 4.1. Gaseificador co-corrente instalado no laboratório do NEST/UNIFEI

### 4.1.2. Versão preliminar do sistema de limpeza.

O sistema preliminar de limpeza do gás de síntese esta composto por filtros de areia e carvão, dispostos em duas configurações diferentes. A primeira, um filtro combinado, composto por um leito de dois materiais diferentes, areia e carvão como mostrado na Figura 4.2(a) e o segundo, dois filtros separados, um filtro de areia e outro de carvão como mostrado na Figura 4.2(b).





Figura 4.2. Esquema do gaseificador com sistema preliminar de limpeza.

### 4.1.3. Versão final do Sistema de limpeza.

Considerando-se que o gaseificador co-corrente produz um gás com baixo conteúdo de alcatrão, a operação do sistema de limpeza não inclui o reator catalítico com dolomita. Assim, o sistema completo testado finalmente é composto por dois filtros, um de areia e outro cerâmico, dois lavadores, um Venturi e um spray e um reator de leito fixo com carvão ativado. Na Tabela 4.2 são apresentadas as características gerais do sistema e na Figura 4.3 e 4.4 o esquema e fotografias do sistema instalado no laboratório respectivamente.

Parâmetro	Filtro de Areia	Venturi	Spray	Reator carvão	Filtro Cerâmico
Composto a ramovar	Partículas	Alcatrão e	Compostos	Compostos	Partículas
Composito a ternover	grossas e	Partículas	ácidos	de enxofre	finas
Vazão de gás (Nm <sup>3</sup> /h)	8,40				
Diâmetro externo (mm)	219	168	168	219	219
Comprimento (mm)	500	980	1030	550	1400
Material no interior	Areia 1-6 mm lascas de madeira	-	Polietileno 3-4 mm	Carvão ativado	4 Velas cerâmicas 950 mm
Queda de pressão	100	-	-	100	50
T max. de operação	150	150	150	150	400
Material de construção	Aço inoxidável 314				
Material de isolamento	Fibra de vidroFibra de vidro, 50 mm				o, 50 mm

Tabela 4.2. Características gerais dos equipamentos do sistema de limpeza.



Figura 4.3. Esquema do sistema de limpeza.



Figura 4.4. Fotografias do sistema de limpeza.

# 4.2. CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA

Nos testes experimentais foram usados dois lotes diferentes de lenha de eucalipto. Na etapa de operação do gaseificador e o sistema preliminar de limpeza, o material apresentava relativa homogeneidade na forma e granulometria (cilindros) como mostrado na Figura 4.5(a). Na etapa de operação do sistema completo de limpeza, devido a que os cilindros eram maiores comparados com aquele usado na primeira etapa, tiveram que ser cortados para reduzir o tamanho, obtendo-se uma mistura de material na forma de triângulos heterogêneos e de meia lua, como mostrado na Figura 4.5(b). Os dois lotes com dimensões inferiores a 5 cm.



Figura 4.5. Eucalipto utilizado nos testes experimentais.

### 4.2.1. Poder calorífico e umidade.

A umidade da biomassa foi determinada em um analisador marca Sartórius modelo IMA30 e o poder calorífico superior (PCS) num calorímetro da empresa Labcontrol modelo C2000. Na figura 4.6 são mostradas fotografias dos equipamentos utilizados. Dado que as amostras não sofreram nenhum tratamento anterior, o resultado do calorímetro é considerado em base úmida e o poder calorífico inferior (PCI) pode ser calculado usando a equação 4.1.

$$PCI^{t} = PCS^{t} - \lambda (W^{t} + 0.09 H^{s} (1 - W^{t}))$$
(4.1)

onde:

PCI<sup>t</sup>: Poder calorífico inferior em base úmida, em kJ/kg.

PCS<sup>t</sup>: Poder calorífico superior em base úmida, em kJ/kg.

 $\lambda$ : Calor latente da água (2442 kJ/kg a 25°C).

W<sup>t</sup>: Umidade da biomassa em base úmida em %.

H<sup>s</sup>: Conteúdo de hidrogênio no combustível em base seca, em % mássica.





Figura 4.6. Equipamentos de análise de PCS e umidade da biomassa

### 4.2.2. Análise elementar e imediata.

A análise elementar faz referencia ao conteúdo dos elementos carbono, nitrogênio, oxigênio, enxofre e hidrogênio na biomassa e a análise imediata da conta do conteúdo de cinzas, material volátil e carbono fixo da biomassa. Estes análises foram feitos usando um analisador CHON-S e um analisador termogravimétrico da Leco (Figura 4.7).





TGA: análise imediata CHON-S: análise elementar. Figura 4.7. Equipamento de análise da biomassa.

# 4.3. CARACTERIZAÇÃO DO GÁS POBRE.

Para a caracterização do gás produzido pelo gaseificador, antes de entrar no sistema de limpeza e na saída dele é determinada a composição do gás tanto dos gases combustíveis e combustíveis (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) como das impurezas (alcatrão, material particulado, H<sub>2</sub>S, HCl e NH<sub>3</sub>). A seguir descrevem–se os diferentes instrumentos de medição usados para determinar a composição do gás produzido e as metodologias para determinar o conteúdo de impurezas.

### 4.3.1. Composição do gás e poder calorífico.

A composição do gás combustível gerado é obtida usando analisadores contínuos; BINOS 100 e MaMos para os teores, em volume, de CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, HYDROS 100 e HY-OPTIMA para o teor de H<sub>2</sub>. A incerteza dos equipamentos é de  $\pm 0,1$  para o BINOS 100 e  $\pm 0,01$  para o HYDROS 100 e HY-OPTIMA. Os analisadores BINOS e HYDROS são calibrados antes de cada teste usando gás padrão os outros não precisam de calibração. Os sinais de temperatura do gaseificador e dos analisadores de gases são transmitidos ao computador através do sistema de aquisição de dados da marca ContempView. Este sistema é composto de módulos de oito canais, completamente configuráveis por software. As informações são armazenadas cada dois segundos e podem ser vistas em tempo real durante o desenvolvimento do experimento, o que permite controlar e monitorar o comportamento do sistema. Na Figura 4.8 é apresentada uma fotografia do sistema de análise continuo e o sistema de aquisição de dados.



Figura 4.8. Sistema de análise continua do gás.

Para complementar os resultados dos analisadores contínuos e determinar o teor de hidrocarbonetos leves, CxHy,  $N_2$  e BTX foi usada cromatografia gasosa. Um cromatografo gasoso GC8000 da Intecrom com detector TCD e coluna empacotada Porapak N e um Micro CP-4900 da Varian-Agilent com três canais cada um e detector TCD. Os equipamentos são mostrados na Figura 4.9.



Figura 4.9. Equipamentos de Cromatografia gasosa.

Também foi feito um balanço de massa e energia para determinar os compostos que o cromatografo e os analisadores nãos determinam, como o vapor de água e características adicionais do gás como a energia útil, eficiência a frio, quantidade de gás produzida e poder calorífico inferior (PCI). Este último calculado a partir da fração volumétrica (y) dos gases combustíveis, CO,  $H_2$  e CH<sub>4</sub> e a Equação (4.2).

$$PCI = y_{CO} * PCI_{CO} + y_{H_2} * PCI_{H_2} + y_{CH_4} * PCI_{CH_4} (MJ/Nm^3)$$

$$PCI = 12,696 * y_{CO} + 10,768 * y_{H_2} + 35,866 * y_{CH_4}$$
(4.2)

### 4.3.2. Composição de impurezas.

As impurezas foram quantificadas na saída do ciclone e na saída do sistema de limpeza. A metodologia para determinar o conteúdo de cada impureza pode ser dividida em três etapas: amostragem, tratamento e quantificação, como mostrado na Figura 4.10.



Figura 4.10. Diagrama da metodologia de análise das impurezas.

O principio de medição é baseado na amostragem isocinética do gás que contem as impurezas (alcatrão, material particulado,  $H_2S$ , HCl e NH<sub>3</sub>), a fim de garantir que a velocidade do fluxo de gás seja igual à velocidade de sucção na sonda para permitir uma

coleta uniforme de amostra. O sistema de amostragem é dividido em três módulos básicos. O módulo 1 inclui a unidade de coleta do gás que corresponde à sonda isocinética a qual é colocada na tubulação de saída do gás, e a unidade de coleta das partículas que contem um filtro de microfibra de vidro com uma eficiência em retenção de partículas de 99,95%. Tanto a sonda como o porta-filtro são aquecidos acima de 200 °C para evitar condensação da impureza. O modulo 2 é formado por seis frascos borbulhadores (impingers) conectados em serie onde é coletada a impureza de interesse (Figura 4.11 a). O módulo 3 é composto pela bomba o sistema de medição de volume do gás. Na Tabela 4.3 são mostradas as condições para a coleta de cada impureza e tipo de reagente e composição em cada impinger para cada amostragem. A análise de alcatrão e partículas precisa da evaporação do solvente num rotavaporador e a extração do alcatrão contido no filtro com extração soxhlet como mostrado na Figura 4.11 b.

Tabela 4.3. Reagentes	, materiais	e condições	para	amostragem	das impurezas.
-----------------------	-------------	-------------	------	------------	----------------

Reagentes/	Dortioulog	Temperatura	Impureza de interesse			
materiais	nateriais (°C)		Alcatrão	$H_2S$	HCl/NH <sub>3</sub>	
Filtro	30 x 100 mm	>200	-	-	-	
Impinger 1	-	20-40	Vazio	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 3%	Vazio	
Impinger 2	-	20-40	Isopropanol	Vazio	$H_2SO_4 0.1N$	
Impinger 3	-	-10	Isopropanol	$CdSO_4$	$H_2SO_4 0.1N$	
Impinger 4	-	20-40	Isopropanol	$CdSO_4$	NaOH 0.1N	
Impinger 5	-	-10	Isopropanol	$CdSO_4$	NaOH 0.1N	
Impinger 6	-	-10		Sílica gel		



a) Amostragem impurezas



b) Tratamento de alcatrão e material particulado Figura 4.11. Amostragem das impurezas e tratamento do alcatrão (Neeft, 2005).

A coleta das impurezas é feita uma vez que o gaseificador atinja o regime permanente, durante um período de uma hora para o caso de alcatrão e HCl/NH<sub>3</sub> e quinze minutos no caso
de  $H_2S$ . São feitas três amostragens continuas, uma para  $H_2S$ , para alcatrão/partículas e outra para HCl/NH3.

A análise do material particulado e alcatrão foram feitos levando em consideração a metodologia proposta por (Neeft, 2005) e complementado com uma análise qualitativa usando SPE (solid phase extraction) (Grootjes, 2011). Esta metodologia permite a amostragem do gás através da adsorção num material tipo amina. O alcatrão e adsorvido no sólido contido numa seringa e depois retirado pela condensação num solvente, normalmente isopropanol. A solução recuperada e analisada por cromatografia gasosa com detector FID. A Figura 4.12 mostra o procedimento de amostragem pelo método SPE.



Seringa + material SPE

Amostragem da linha de gás

4.12. Amostragem pelo método SPE.

A análise de  $H_2S$  foi feita usando o Método 11 da EPA (EPA, 2011a), no entanto sendo o H2S um composto instável é recomendado fazer amostragem on-line com um detector calibrado (Arnold, 2009). O HCl e NH<sub>3</sub>, foi analisada considerando o Método 26 da EPA (EPA, 2011b) e titulação ácido-base.

<u>Material particulado.</u> A concentração de partículas ( $C_P$ ) é determinada pela relação entre a diferença de peso do filtro antes de amostragem e depois da extração e secagem ( $M_P$ ), e o volume de gás ( $V_g$ ) amostrado de acordo com a Equação 4.3.

$$C_{\rm p} = \frac{M_{\rm p}}{V_{\rm g}} \tag{4.3}$$

<u>Alcatrão.</u> O liquido da extração do filtro é misturado com o liquido contido nos impingers. Desta mistura é evaporado o solvente para determinar a massa de alcatrão. A concentração de alcatrão ( $C_A$ ) é determinada pela relação entre a massa de alcatrão ( $M_A$ ) e o volume de gás amostrado de acordo com a Equação 4.4.

$$C_{A} = \frac{M_{A}}{V_{g}} \tag{4.4}$$

<u>H2S.</u> O procedimento de quantificação do  $H_2S$  usado é a titulação por yodometría da amostra coletada na solução de CdSO<sub>4</sub>. O  $H_2S$ , reage com o CdSO<sub>4</sub> para formar CdS que depois reage com uma solução de iodo (I<sub>2</sub>), o excesso e titulado com solução de tiossulfato de sódio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) usando como indicador uma solução de amido. A titulação termina no momento que a cor da solução vira a azul transparente. Neste análise são necessários os reagentes mostrados na Tabela 4.4.

Reagente	Concentração
Solução I <sub>2</sub>	0.01N
HCl	3M
Solução Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01N
Indicador de Amido	1%

Tabela 4.4. Reagentes para a titulação por Yodometría.

A concentração de H<sub>2</sub>S (C<sub>H2S</sub>) é determinada usando a equação 4.5. Onde:

 $V_{TA}$ : volume solução de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gasto na amostra (ml)

V<sub>TB</sub>: volume solução de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gasto no branco (ml)

C<sub>T</sub>: concentração da solução Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

<u>HCl/NH<sub>3</sub></u>. Na determinação da concentração de HCl e NH<sub>3</sub>, é usada a titulação de um ácido com um álcalis. A amostra contendo HCl e NH<sub>3</sub> reage com a solução alcalina e acida respectivamente contida no impinger e o excesso e titulado com uma solução de natureza contraria a da solução no impinger em presença de fenolftaleína. A reação termina quando a solução muda da cor roxo a transparente para o caso do HCl e vice-versa para o caso da NH<sub>3</sub>. concentração do HCl e NH<sub>3</sub> presente no gás é calculada usando a Equação 4.6 e 4.7.

$$C_{HCl} = (V_{TB} - V_{TA}). C_{T}). \frac{PM_{T}}{V_{g}}$$

$$C_{NH_{3}} = (V_{TB} - V_{TA}). C_{T}). \frac{PM_{T}}{V_{g}}$$
(4.5)
(4.6)

Onde:

V<sub>TA</sub>: volume solução de HCl/NaOH gasto na titulação da amostra (ml)

V<sub>TB</sub>: volume solução HCl/NaOH gasto na titulação do branco (ml)

C<sub>T</sub>: concentração da solução padrão HCl/NaOH

PM<sub>T</sub>: peso molecular do composto HCl/NH<sub>3</sub>.

## 4.4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.

A avaliação do conjunto gaseificador – sistema de limpeza de gases consiste na execução de testes experimentais a fim de caracterizar o gás em termos da concentração das impurezas a diferentes condições de operação. Primeiro a operação do gaseificador de acordo com os resultados das dissertações de Martinez (2009) e Galindo (2012), e finalmente, fixada a condição de maior desempenho do gaseificador, a avaliação experimental do sistema de limpeza de gases a diferentes condições de operação.

O objetivo deste trabalho não é determinar as condições ótimas da operação do sistema de limpeza, mais sim a verificação de funcionamento do mesmo. Assim, a metodologia relacionada à avaliação deste sistema consistiu na realização de testes experimentais de acordo com um planejamento experimental simples. Foram mudadas algumas condições de operação dos equipamentos do sistema de limpeza para determinar a eficiência na remoção dos compostos impurezas presentes no gás e que são de especial interesse quando o gás é usado como combustível numa SOFC. Todos os testes experimentais foram limitados à gaseificação de eucalipto em um reator co-corrente com duplo estágio usando ar como agente de gaseificação. O processo experimental foi dividido em três etapas, cuja metodologia é explicada mais em detalhe a seguir.

### 4.4.1. Testes do gaseificador.

Foram consideradas dez corridas, para três variações da vazão total de ar e três valores diferentes da RA de acordo com um planejamento experimental do tipo fatorial simples 3<sup>2</sup> mais um adicional para Ra=120%, como mostra a Tabela 4.5.

Teste	RA (%)	Vazão de ar (Nm <sup>3</sup> /h)
1	40	22
2	40	18
3	0	20
4	80	20
5	40	20
6	0	22
7	0	18

Tabela 4.5. Planejamento experimental operação gaseificador.

8	80	22
9	80	18
10	120	20

As vazões correspondentes de ar nos estágios são garantidas segundo a pressão diferencial nas placas de orifício e o programa de cálculo desenvolvido por Martinez (2009). Cabe ressaltar que dada à dificuldade na medição do consumo real de biomassa, não é possível considerar o *FA* como variável de entrada controlável na operação do gaseificador, sendo consideradas vazão total de ar e RA como os fatores de entrada no processo. As variáveis de saída foram a concentração volumétrica dos compostos energéticos do gás produzido (CO, CH4 e H2), dos compostos gasosos não energéticos (N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>), o conteúdo de impurezas (alcatrão, material particulado, H<sub>2</sub>S, HCl e NH<sub>3</sub>) e o poder calorífico inferior do gás. Além da concentração do gás e as impurezas, também foram determinados os perfis de temperatura no interior do gaseificador, e parâmetros adicionais como a energia útil do gás, consumo de biomassa, quantidade de gás produzido e a eficiência em frio. Estes últimos parâmetros foram determinados a través do balanço de massa e energia de acordo com o procedimento e as equações apresentadas por Martinez (2009).

#### 4.4.2. Testes do sistema de limpeza.

<u>Versão preliminar do sistema de limpeza.</u> Foram feitos três testes aleatórios, para três valores de RA e a uma vazão fixa de ar total no gaseificador de 22 Nm<sup>3</sup>/h, para cada configuração (ver Tabela 4.6). Os filtros d o sistema preliminar de limpeza foram operados sem aquecimento, à temperatura de saída do gás do ciclone e à máxima vazão de gás de 8,5 Nm<sup>3</sup>/h.

Teste	RA (%)	Ar total (Nm3/h)
1	40	
2	80	20
3	120	

Tabela 4.6. Testes sistema preliminar de limpeza.

<u>Versão final sistema de limpeza.</u> Inicialmente foram feitos seis testes preliminares para conhecer o funcionamento do sistema de limpeza e definir as faixas de trabalho das variáveis envolvidas, vazão de água no lavador Venturi (3-5 l/min), vazão de água no lavador

spray (2-4 l/min), temperatura no reator de carvão (25-150 °C) e temperatura no filtro cerâmico (300-400 °C) considerando a mesma condição de operação do gaseificador (Ra=80% e ar total de 20 Nm<sup>3</sup>/h) e a vazão de projeto do sistema de limpeza (8,5 Nm<sup>3</sup>/h). Finalmente foram feitos 16 testes, os quais foram definidos de acordo com um planejamento experimental fatorial da forma  $2^k$ , com k=4, correspondente com a vazão de água no Venturi, e no spray, e a temperatura no reator de carvão e no filtro cerâmico, para dois níveis em cada variável, como mostrado na Tabela 4.7. Foi determinado o conteúdo de impurezas na entrada e na saída do sistema de limpeza e determinado o desempenho dos equipamentos em termos da % de remoção de cada contaminante.

Teste	Venturi (lpm)	Spray (lpm)	Reator (°C)	Filtro (°C)
A1	4	4	25	300
A2	4.5	3	25	300
A3	4	3	25	300
A4	4.5	3	100	300
A5	4	3	25	350
A6	4.5	3	100	350
A7	4	4	100	350
A8	4.5	4	100	350
A9	4.5	3	25	300
A10	4.5	3	25	300
A11	4.5	4	25	350
A12	4	4	25	300
A13	4.5	3	25	350
A14	4	4	100	350
A15	4	3	100	300
A16	4.5	3	100	300

Tabela 4.7. Planejamento experimental operação sistema limpeza.

#### 4.4.3. Modificação ao carvão ativado no reator de leito fixo.

O carvão foi impregnado com uma solução 2N de NaOH. A impregnação foi feita para uma concentração de 500 gramas de carvão/litro de solução de NaOH 2N. A mistura foi agitada e mantida por 72 h para garantir a impregnação do NaOH no carvão, e depois secada em estufa a 200 °C, para eliminar a água. Foram feitos dois testes usando este material. No primeiro, só a metade do leito do reator foi substituída por o carvão ativado, e no segundo todo o leito correspondeu com carvão ativado impregnado. Foram mantidas as mesmas condições de operação do gaseificador e do sistema de limpeza.

Capítulo 5.

# **RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO.**

Neste capítulo são apresentados os resultados e análise dos experimentos realizados, para determinar a qualidade do gás pobre em quanto a composição dos gases combustíveis, H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, compostos impurezas, conteúdo de alcatrão, material particulado, H<sub>2</sub>S, HCl e NH<sub>3</sub>, no gás produzido antes e depois do sistema de limpeza. É determinada a influencia que tem as condições de operação do gaseificador e do sistema de limpeza na qualidade do gás pobre.

# 5.1. CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA.

Na Tabela 5.1 apresentam-se os resultados da análise elementar e imediata da biomassa usada nos testes experimentais.

Parâmetro	Unidade	Operação gasei prelimina	ficador /sistema 1r limpeza	Operação sistema de limpeza		
Teor de umidade	%	12.23	13.07	14,21		
Teor de cinzas	%	1.	34	1.47		

Tabela 5.1. Análise elementar e imediata da biomassa usada.

Teor de Voláteis	%	83	.01	83.97
Teor de Carbono	%	15	.66	14.79
С	%	46	45,28	
Н	%	5.	6,07	
0	%	45	47,10	
Ν	%	0.3	324	0,05
S	%	0.	0.03	
PCI	kJ/kg	18058.36	17632.39	17310.92

# 5.2. OPERAÇÃO DO GASEIFICADOR.

A seguir são apresentados os resultados obtidos na operação do gaseificador co-corrente usando ar e lenha de eucalipto com as características mostradas na Tabela 5.1. Nesta etapa, o objetivo foi caracterizar o gás produzido levando em consideração o conteúdo dos impurezas, em dependência das condições de operação do gaseificador. Também é apresentado o perfil de temperatura e a composição dos gases combustíveis e outros parâmetros importantes do gás, os quais foram determinados usando balanço de massa e energia, de acordo com a metodologia apresentada por Martinez (2009).

### 5.2.1. Perfil de temperatura.

As temperaturas nas diferentes zonas correspondem com valores medidos na parede interna do reator, por tanto não podem ser consideradas como determinantes. Porém, as temperaturas das zonas de secagem e pirólise (referentes ao primeiro estágio), e de combustão e gaseificação (referentes ao segundo estágio), permitem dar uma idéia geral dos fenômenos termoquímicos que acontecem no interior do gaseificador. Na Tabela 5.2 são mostradas as temperaturas para todos os testes realizados.

Temperatura	Teste No.										
(°C)-Zona	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Silo	54.11	72.51	55,95	40,64	59,66	58,10	46,86	49,87	61,08	45,39	
Secagem	86,09	101,94	83,08	112,65	116,99	132,03	142,94	97,34	156,33	95,12	
Pirólise	536,16	534,07	595,33	572,74	623,58	652,01	668,94	693,26	741,94	768,71	
Combustão	580,74	645,98	685,48	716,52	727,14	792,38	776,89	738,88	779,88	742,74	

5.2. Temperaturas no interior do gaseificador.

Gaseificação	526,87	540,95	561,21	567,94	577,74	693,28	552,32	619,11	667,45	642,33
Ciclone	176,09	-	160,98	147,65	161,33	206,41	154,45	170,07	205,59	195,60
Média do reator	547,93	573,67	614,01	619,07	642,82	712,56	666,05	683,75	729,76	717,93

Nas Figuras 5.1-5.4 são apresentados os perfis de temperatura na zona de secagem, pirólise, combustão e gaseificação. Estes perfis permitem observar o comportamento do gaseificador nos testes com RA 0, 40, 80 e 120 % para uma vazão total de ar de 20 Nm<sup>3</sup>/h, considerada como a condição de ar ótima do gaseificador de acordo com o trabalho de (Martinez, 2009).



Figura 5.1. Perfil de temperatura para RA=0%, 20 Nm<sup>3</sup>/h.



Figura 5.2. Perfis de temperatura para RA=40%, 20 Nm<sup>3</sup>/h.



Figura 5.3. Perfil de temperatura para RA=80%, 20 Nm<sup>3</sup>/h.



Figura 5.4. Perfil de temperatura para RA=120%, 20 Nm<sup>3</sup>/h.

Comparando as Figuras 5.1-5.4, é possível observar que quanto maior Ra, a temperatura no interior do gaseificador aumenta. Um comportamento atípico apresenta-se na zona de pirólise, onde a instabilidade é devida à queima intermitente dos materiais liberados durante a volatilização e maior movimentação de material criando regiões de temperatura elevada. Além da instabilidade, é possível observar que com o aumento de RA, e o uso do duplo estágio de fornecimento de ar, a diferença da temperatura na zona de pirólise comparada a da zona de combustão é menor (ver setas vermelhas nas Figuras 5.2-5.4). A temperatura da zona de combustão aumenta a medida que aumenta a quantidade de ar fornecido no segundo estágio, subindo de 646 °C para Ra 0% até 779 °C para Ra 80% e ar 20 Nm<sup>3</sup>/h. No entanto,

para Ra 120%, a temperatura da zona de combustão diminui até 743 °C, devido à diminuição da vazão de ar no segundo estágio, ao aumentar a vazão pelo primeiro. A temperatura de gaseificação apresenta um comportamento estável, sendo que em dependência com o RA, aumenta de 541 °C ate 642 °C. Nas condições de Ra 0-80% a temperatura na zona de pirólise permanece por baixo da correspondente na zona de combustão, em quanto que para Ra 120%, é invertida a situação. O aumento significativo da vazão de ar no primeiro estágio, com relação ao segundo, com o conseqüente aumento na temperatura para o Ra 120% com relação aos outros Ra pode ter invertido a zona de pirólise e combustão.

#### 5.2.2. Composição e poder calorífico do gás.

As concentrações do gás (N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>) foram determinadas para três valores de R<sub>a</sub>, (0%, 40% e 80%). Na Tabela 5.3, são apresentados os valores de concentração de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. O PCI<sub>g</sub> para cada um dos testes realizados foi calculado usando a Equação 4.2.

Danâmatra	Teste No.									
Parametro	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CO (%vol)	18,150	18,591	18,450	19,181	20,730	20,900	18,150	20,860	19,560	19,879
$H_2$ (%vol)	14,460	15,654	15,679	15,465	16,611	16,912	16,269	17,143	16,560	15,218
CH <sub>4</sub> (% vol)	1,710	1,718	1,864	1,920	1,854	1,817	1,377	1,300	1,350	1,525
$CO_2$ (% vol)	13,40	13,54	13,75	13,25	12,60	12,56	13,77	12,27	12,94	12,40
$N_2$ (%vol)	36,28	35,10	34,95	34,50	32,69	32,41	35,53	33,10	34,36	34,81
$H_2O$ (%vol)	16,00	15,40	15,30	15,69	15,52	15,40	14,91	15,33	15,23	16,17
PCI (MJ/Nm <sup>3</sup> )	4,475	4,662	4,669	4,789	5,086	5,126	4,550	4,960	4,751	4,710

5.3. Composição e PCI do gás.

Na Figura 5.5 e 5.6 são mostrados os perfis de concentração de CO,  $H_2$  e  $CH_4$  compostos combustíveis e o PCI do gás, para os diferentes RA.



Figura 5.5. Perfil de concentração e PCI para diferentes R<sub>a</sub>



Figura 5.6. Perfil de concentração e PCI para ar total 20 Nm<sup>3</sup>/h.

Da Figura 5.5, pode-se concluir que o aumento na vazão de ar, favorece o processo de gaseificação, produzindo um gás com maior conteúdo de hidrogênio e CO, e menor conteúdo de metano. Porém, um aumento da vazão de ar acima de 20 Nm<sup>3</sup>/h, pode favorecer o processo

de combustão, reduzindo o conteúdo de  $H_2$  e CO. Semelhante comportamento mostra o PCI do gás, por tanto a redução dos compostos combustíveis reduz também o PCI. Da Figura 5.6, comparando o RA para a mesma vazão de ar, é possível observar que o aumento do Ra favorece a produção de hidrogênio até uma relação de 80% e diminui notavelmente a 120%. Foi obtido um valor máximo de hidrogênio e CO de 17,15% e 20,85% respectivamente e um mínimo de metano de 1,3%, para a condição de operação do gaseificador de Ra 80% e ar total de 20 Nm<sup>3</sup>/h, confirmada como a condição ótima de operação do gaseificador testado. Este comportamento confirma os resultados obtidos por Martinez (2009).

#### 5.2.3. Conteúdo de impurezas no gás.

Como dito no capitulo 4, a amostragem dos compostos impurezas foi feita uma vez que o gaseificador atingiu a condição de estabilidade ou de regime permanente. De acordo com as Figuras 5.1-5.4, a condição de estabilidade foi obtida após 100 minutos de operação. Na Tabela 5.4 são mostrados os resultados obtidos para o conteúdo dos compostos impurezas no gás para diferentes condições de operação.

Danâmatna					Teste	No.				
Parametro	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Alcatrão (mg/Nm <sup>3</sup> )	1269,7	418,9	179,8	76,09	104,99	78,57	158,4	54,25	90,24	150,33
Partículas	216,45	146,0	176,0	142,3	94,53	164,9	97,19	42,69	264,2	100,09
$H_2S (mg/Nm^3)$	-	22,32	-	-	4,12	-	-	2,35	-	13,61
HCl (mg/Nm <sup>3</sup> )	-	645,3	-	-	409,19	-	-	363,0	-	351,92
$NH_3 (mg/Nm^3)$	-	214,6	-	-	153,93	-	-	97,67	-	43,20
% rem. alcatrão					74,94			87,05		64,12
% remoção					35,28			70,77		31,47
% Rem. H <sub>2</sub> S					81,53			89,46		38,99
% rem. HCl					36,59			48,28		52,12
% rem. NH <sub>3</sub>					28,29			54,50		79,88
% total remoção					47,02			63,33		57,42

5.4. Conteúdo de impurezas no gás.

A seguir na Figura 5.7 é mostrada a relação entre o conteúdo de impurezas com o RA, a vazão de ar, e a temperatura.



5.7. Conteúdo de impurezas no gás em dependência do Ra. Ar total 20  $\text{Nm}^3/\text{h}$ .

A operação do gaseificador de leito fixo com dois estágios de ar, como mostrado na Figura 5.7, permite reduzir o conteúdo de compostos impurezas presentes no gás produzido. O aumento da temperatura (Tabela 5.2) no interior do gaseificador devido a o aumento do Ra favorece a redução das impurezas. De forma geral, as impurezas são reduzidas com o aumento no Ra. Alcatrão, partículas e H<sub>2</sub>S representam as impurezas que, maior redução apresentam com o uso do duplo estágio, até 87, 70, 79 e 89% para alcatrão, partículas, NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>S respectivamente e de 52% para o HCl. Aumento do Ra de 80 a 120% permite reduzir o conteúdo de NH<sub>3</sub> e HCl, porém aumenta o conteúdo de alcatrão, partículas e H<sub>2</sub>S. De acordo com a Tabela 5.4, a máxima eficiência atingida na remoção de impurezas com o uso de duplo estágio foi de 63%.





5.8. Conteúdo de alcatrão e partículas no gás de gaseificação para diferente Ra.

Aumento da vazão de ar para todos os RA, como mostrado na figura 5.8, favorece a redução da concentração de partículas e alcatrão no gás, já que permite obter maiores temperaturas na zona de pirólise e combustão ao interior do gaseificador.



Figura 5.9. Conteúdo de alcatrão e partículas no gás.

De acordo com a Figura 5.10, o conteúdo de alcatrão diminui com o aumento da temperatura na zona de combustão, a qual esta relacionada à quantidade de ar fornecido no gaseificador e a relação entre os estágios. Quanto maior a vazão de ar e maior o Ra, maior a temperatura atingida na zona de combustão, o que favorece o craqueamento do alcatrão produzido na zona de pirólise. No entanto, este comportamento só acontece no caso de vazões de ar ate 20 Nm3/h e Ra 80%. Para valores superiores são atingidas temperaturas superiores a 740°C na zona de combustão e de pirólise. Acima de 700°C na zona de pirolise são produzidos compostos de alcatrão de maior complexidade (Milne, et al., 1998) que requerem temperaturas mais elevadas de combustão para o craqueamento, o que pode explicar o aumento no conteúdo de alcatrão para Ra e vazão de ar 120% e 22 Nm<sup>3</sup>/h.

O gaseificador co-corrente de duplo estágio permitem obter um gás com menor teor de alcatrão com acréscimo nas concentrações de CO e  $H_2$  se comparado com o correspondente gaseificador convencional, como mostrado nas Tabelas 5.3 e 5.4. A operação com dois estágios favorecem o aumento na temperatura da zona de pirólise o que melhora a transferência de calor na zona de combustão, aumentando o craqueamento do alcatrão (Battacharya, et al., 1999).

No caso do material particulado, embora não apresente uma variação significativa, a concentração dele diminui ate temperaturas na faixa de 740°C, porém acima deste valor, a tendência é ao aumento, o que pode ser devido a que altas vazões de ar podem arrastar mais partículas na corrente gasosa.



5.10. Conteúdo de HCl, H<sub>2</sub>S e NH<sub>3</sub> em dependência da temperatura.

Similar comportamento apresentam os impurezas HCl,  $H_2S$  e NH<sub>3</sub> de acordo com a Figura 5.10. de maneira similar que para o alcatrão, o aumento na temperatura dentro do reator, favorece a redução destes compostos. Estudos termodinâmicos mostram que a concentração de HCl produzido na etapa de combustão, é reduzida com o aumento da temperatura (Duong, et al., 2009) devido a que pode ser favorecida a formação de cloretos metálicos tipo KCl, em quanto o contrario acontece com o H<sub>2</sub>S, o qual tende a aumentar a sua composição com o aumento da temperatura (Dias, et al., 2009). Este comportamento é confirmado pelos resultados apresentados na Figura 5.12, na qual se mostra que o aumento na temperatura de combustão diminui o conteúdo de HCl e NH<sub>3</sub> enquanto o H<sub>2</sub>S, apresenta uma diminuição e depois aumenta.

#### 5.2.4. Outros parâmetros de operação do gaseificador.

Usando o balanço de massa e energia de acordo com o procedimento apresentado por Martinez (2009) foram calculados os parâmetros da operação do gaseificador, cujos resultados são apresentados na Tabela 5.5.

Parâmetro	Unid	Teste No.									
	Unia.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Consumo biomassa	kg/h	16,23	18,97	22,35	17,63	21,18	23,56	16,59	20,46	21,32	19,11
Gás gerado	kg/h	43,32	49,29	56,07	45,06	52,03	57,56	43,78	51,14	54,79	49,46
	Nm3/	39,51	45,37	52,12	41,56	48,75	54,08	40,35	48,12	50,99	45,76
Fator de ar	FA	0,300	0,285	0,266	0,276	0,255	0,252	0,293	0,264	0,279	0,283
Velocidade	Nm/s	0,155	0,178	0,205	0,163	0,192	0,213	0,159	0,189	0,200	0,180
Energia útil do gás	kW	49,11	58,76	71,48	55,29	68,86	77,01	50,99	66,31	67,29	59,87
Eficiência a frio	%	59,04	60,46	62,39	61,21	63,47	63,77	59,98	63,22	61,56	61,14

5.5. Parâmetros da operação do gaseificador.

Como pode ser visto na Tabela 5.5, o consumo de biomassa aumenta, na medida em que aumenta a quantidade de ar fornecido ao gaseificador. Sendo este um comportamento típico dos gaseificadores de leito fixo devido a que a biomassa e fornecida por bateladas o que faz com que o fator de ar varie com o tempo (Yamasaki, et al., 2005) e não seja considerada uma variável direta de controle do processo de gaseificação. Para Ra 0% e 40% (Teste 1-6) o FA começa em 0,30 e 0,276 caindo até 0,266 e 0,252, respectivamente. No caso de Ra 80% o FA inicia em 0,293, cai a 0,264 e sobe de novo até 0,279. De acordo com a Tabela 5.3, comparando o comportamento do FA e o PCI, é possível observar que para Ra 0 e 40%, estes dos parâmetros apresentam um comportamento inversamente proporcional, e para o caso de Ra 80%, a maiores vazões o PCI aumenta com o aumento do FA, comportamento também observado por Martinez (2009).

Enquanto à energia útil do gás produzido, apresenta um aumento na energia, conforme aumenta a vazão de ar, independente do Ra. A eficiência a frio apresenta um máximo de 65.65%. Na operação no modo convencional do gaseificador (um estágio só) a eficiência aumenta ao aumentar a vazão de ar, de comparado com a operação com dois estágios, onde a eficiência diminui, conforme aumenta a vazão de ar.

# 5.3. OPERAÇÃO DO SISTEMA DE LIMPEZA.

## 5.3.1. Versão preliminar do sistema de limpeza de gases.

Como foi apresentado na seção 4.4.2, inicialmente foi avaliada uma versão preliminar do sistema de limpeza composto por um sistema de filtros de areia e carvão ativado de acordo com a Figura 4.2, para remover alcatrão e material particulado do gás. A seguir na Tabela 5.6 são mostrados os resultados experimentais dos testes usando os sistemas preliminares de limpeza.

Parâmetro	Unidad	40%				80%		120%				
Temperatur	as no gase	ificador	e Comp	posição (	do gás e	outros j	parâme	etros do	process	0		
T silo	50,13				58,12		51,08					
T secagem		94,30				103,31			95,84			
T pirólise			561,56			618,52			656,73			
T combustão	°C		687,25			685,07			766,28			
T gaseificação	C		631,12			609,17			646,80			
T ciclone			181,24			165,23			195,60			
T ar			39,86			38,53			36,04			
T media reator			626,64			637,59			689,94			
СО			19,18			18,90			19,71			
H <sub>2</sub>			15,57			16,07			15,60			
CH <sub>4</sub>	0/ vol		1,48			1,52		1,38				
$CO_2$	% VOI.		12,86			13,25			12,45			
$N_2$			34,88			34,66			34,65			
H2O			16,03			15,60			16,22			
PCI	MJ/Nm <sup>3</sup>		4,64		4,68			4,68				
Consumo	kg/h		18,89		19,10			19,03				
Gás garada	kg/h		49,37		49,62				49,53			
Gas gerado	Nm <sup>3</sup> /h		45,67		45,96			45,97				
Fator de ar	-		0,289		0,286			0,287				
Energia útil, Eu	kW		58,91		59,69			59,72				
Eficiência frio	%		60,83			60,98		61,25				
Conteúdo de alcatrão e partículas												
		Saída do ciclone			Filtro	Combi	nado	Areia + Carvão				
Ra	%	40	80	120	40	80	120	40	80	120		
Temperatura saída	°C				58,12	69,28	76,3	42,71	42,73	54,58		
Alcatrão	mg/Nm <sup>3</sup>	711,6	441,2	168,3	304,2	192,4	91,6	168,2	80,05	63,24		
Partículas	mg/Nm <sup>3</sup>	94,53	40,40	96,34	39,43	19,63	39,6	23,86	16,01	24,02		
Temperatura	°C	181,2	165,2	195,6	58,12	69,28	76,3	42,70	42,73	54,57		
Rem. Alcatrão	%			57,24	56,40	45,5	76,36	81,86	62,43			

Tabela 5.6. Resultados da operação da versão preliminar do sistema de limpeza.

Rem. Partículas	%	-	_	-	58,28	51,41	58,8	74,75	60,38	75,07
Remoção total	%	-	-	-	57,36	51,95	83,7	76,17	78,23	67,03

A seguir na Figura 5.11 e 5.12 é mostrada a comparação dos resultados de teor de partículas e alcatrão após os sistemas preliminares de limpeza, para todos os Ra.



Figura 5.11. Conteúdo de alcatrão em função do RA antes e depois da versão preliminar.



Figura 5.12. Conteúdo de partículas em função do RA antes e depois da versão preliminar.

Das Figuras 5.11 e 5.12 e da Tabela 5.6 é clara a diminuição do teor de alcatrão e partículas para as duas configurações da versão preliminar do sistema de limpeza. A configuração onde são utilizados os filtros de areia e carvão ativado em dois recipientes separados permite uma maior eficiência na remoção de alcatrão e partículas, 82 e 75 % comparado com o filtro combinado 57 e 59% respectivamente. Um comportamento particular apresenta a remoção de partículas, que faz refêrencia ao fato que, na medida em que aumenta o conteúdo de partículas na corrente de entrada, aumenta a eficiência na remoção. Este

comportamento pode estar associado com a formação de uma camada de partículas sob a superfície do material filtrante que permite o acúmulo de mais material, melhorando a eficiência (Sulaymon, et al., 2012). No entanto, com o tempo, a eficiência de remoção é reduzida de 85% até 48%, o que pode ser devido a diminuição da área de filtragem pela deposição de alcatrão e partículas no leito do filtro o que concorda com (Pathak, et al., 2007). Para evitar este problema pode ser usado um sistema de filtros em paralelo, um em stand-by para limpeza e regeneração e outro em operação.

A seguir na Figura 5.13 são apresentadas fotografias do material do leito do filtro antes e depois do processo de limpeza.



Figura 5.13. Fotografia comparativa do material do leito antes e depois dos testes.

A Figura 5.12 apresenta a variação da cor do material usado no filtro. É possível observar como a cor varia do branco e amarelo leve ate o preto, sendo mais significativa a mudança no caso do material fino. Isto poderia ser usado como prova de que o material fino é mais efetivo na limpeza do que o material grosso. Também é observada variação da cor e da textura da serragem de madeira, devida a umidade do gás e a alcatrão partículas.

#### 5.3.2. Versão final do sistema de limpeza de gases.

A seguir são mostrados os resultados obtidos na operação do sistema completo de limpeza acoplado ao gaseificador de leito fixo co-corrente com duplo estágio de ar, operado a condição de operação fixa Ra 80% e ar total de 20 Nm<sup>3</sup>/h, e fixada à vazão de gás que entra no sistema de limpeza em 8,5 Nm<sup>3</sup>/h. Considerada esta condição como ótima para a operação deste gaseificador, tendo como parâmetro a composição em termos dos gases combustíveis e impurezas, mesmo como o PCI e o perfil de temperatura no interior do reator, de acordo com os resultados apresentados na seção 5.2 e nos trabalhos de Martinez (2009) e Galindo (2012).

Considerando que as amostragens de impurezas foram feitas só na entrada e na saída do sistema de limpeza, e não para cada equipamento, a remoção dos impurezas acontece pela influência de todas as variáveis do conjunto dos equipamentos. Assim, a falta de amostragem dos impurezas na saída de cada equipamento, faz com que a determinação da eficiência para cada equipamento e a especificação de quais dos impurezas são realmente removidas neles não seja possível. No entanto, considerando a informação da seção 2.4, à influência das variáveis de operação do sistema de limpeza sob um contaminante especifica pode ser determinada parcialmente. De esta maneira, foi considerado que o filtro de areia atua como um pré-limpador do gás que remove partículas e alcatrão, o filtro cerâmico e o Venturi remove só material particulado, o reator de carvão ativado o H<sub>2</sub>S e alcatrão e o lavador spray o HCl e NH<sub>3</sub>.

#### 5.3.2.1. Resultados preliminares.

Inicialmente foram feitos 6 testes de operação do sistema completo de limpeza mostrado nas Figuras 4.3 e 4.4, os quais permitiram definir a faixa de trabalho dos equipamentos de acordo com o planejamento experimental mostrado na seção 4.4.2. A seguir na Tabela 5.7 são apresentados os resultados dos testes preliminares.

Parâmetro	Unidade	Antes sistema	P1	P2	<b>P3</b>	P4	P5	<b>P6</b>
T reator carvão	°C		25	50	150	25	25	25
T filtro cerâmico	°C		300	350	350	400	350	350
Venturi	LPM	-	3	4	4	4	3	5
Spray	LPM		3	3	3	2	4	4
T silo	°C			86,	,03			
T secado				122	2,67			

Tabela 5.7. Resultados testes preliminares sistema completo de limpeza.

T pirólise		696,87							
T combustão		760,29							
T gaseificação				612	2,19				
T ciclone				177	,51				
T ar				34,	,29				
T média reator				689	,78				
СО				19,	,23				
$H_2$				16,	,21				
CH <sub>4</sub>				1,	55				
CO <sub>2</sub>	%vol.			12,	,21				
CxHy									
$N_2$				35,	,10				
H <sub>2</sub> O				15,	,70				
Alcatrão		321,48	44,39	18,88	18,19	36,12	26,89	36,74	
Partículas		178,46	33,50	18,62	19,22	17,51	24,41	16,56	
$H_2S$	mg/Nm <sup>3</sup>	37,79	8,87	3,07	3,11	8,72	4,18	5,55	
HCl		318,92	122,60	139,37	92,88	195,10	139,00	110,37	
NH <sub>3</sub>		96,86	48,59	40,19	27,55	46,21	20,06	18,32	

Como mostrado na Tabela 5.7, a operação do sistema de limpeza nas condições de operação utilizadas nos testes preliminares permite obter um gás combustível com um teor mínimo de impurezas de 18, 16, 3, 93 e 18 mg/Nm<sup>3</sup> para alcatrão, partículas, H<sub>2</sub>S, HCl e NH<sub>3</sub> respectivamente. Estes valores correspondem com uma eficiência de remoção para cada contaminante de 94, 91, 92, 71 e 81%. A diferença na composição do gás apresentada nesta Tabela comparada com a da Tabela 5.3 esta relacionada com a composição da biomassa usada, correspondente com o segundo lote de eucalipto como apresentado na Tabela 5.1.

A seguir nas Figuras 5.14-5.17 são apresentadas algumas relações entre as condições de operação do sistema de limpeza e o conteúdo de impurezas no gás.



Figura 5.14. Conteúdo de partículas em função da vazão de água no Venturi.



Figura 5.15. Conteúdo de partículas em função da temperatura no filtro cerâmico.

De acordo com a informação do Capitulo 2, os filtros cerâmicos e os lavadores Venturi são equipamentos usados principalmente na remoção de material particulado. Das Figuras 5.14 e 5.15, o conteúdo de material particulado é reduzido com o aumento na temperatura de operação do filtro cerâmico e a vazão de água no lavador Venturi.

O aumento na vazão de água no lavador aumenta a pressão dentro da garganta do Venturi forçando a remoção de partículas principalmente aquelas de maior densidade (partículas grossas >  $3\mu$ m), assim, da Figura 5.16 e possível observar que o teor de partículas é reduzido de 178 mg/Nm<sup>3</sup> até 24 e 16 mg/Nm<sup>3</sup> quando usada 4 e 5 l/min. de água respectivamente. De igual maneira o aumento na temperatura de operação do filtro cerâmico acrescenta a eficiência de remoção de material particulado de 81% até 91% quando se aumenta a temperatura de 300 °C até 400 °C. No entanto, entre 350-400 °C não se apresentam mudanças significativas na eficiência de remoção de partículas. Os resultados apresentados na Figura 5.14 e 5.15 mostram a redução do material particulado devido também ao filtro de areia (seção 5.3.1) que é o equipamento na entrada do sistema de limpeza.



Figura 5.16. Conteúdo de alcatrão e H<sub>2</sub>S em função da temperatura no reator de carvão.

De acordo com os resultados apresentados na seção 5.3.1, parte do alcatrão foi removido no filtro de areia e no reator de carvão, assim, a Figura 5.18 apresenta os resultados da remoção conjunta de alcatrão nestes dos equipamentos, supondo que não são removidos pela ação da água nos lavadores. Como mostrado na Figura 5.16, o aumento na temperatura no reator de carvão favorece a remoção do H<sub>2</sub>S e do alcatrão. Na faixa de 50-150 °C, a redução de alcatrão não é muito significativa, sendo a máxima de 94%. No caso de H<sub>2</sub>S, foi reduzido de 37 mg/Nm<sup>3</sup> até 3 mg/Nm<sup>3</sup>.



Figura 5.17. Concentração de HCl e NH<sub>3</sub> em função da vazão de água no lavador spray.

No caso da remoção de compostos álcalis e ácidos, supõe-se que além de ser usada água no Venturi, o curto tempo de contato do gás com os compostos ácidos e alcalinos como consequência do aumento na pressão na garganta do lavador, estes só são removidos no lavador spray. Assim como mostrado na Figura 5.17, o aumento na vazão de água no spray

favorece a redução do conteúdo do HCl e NH<sub>3</sub>. NH<sub>3</sub> parece não ter variação significativa acima de 3 l/min, em tanto que para o HCl apresenta se uma redução da eficiência. O aumento significativo da vazão de liquido de lavagem neste tipo de lavadores pode reduzir o tempo de contato entre o liquido e o gás, ao aumentar a velocidade do liquido, diminuindo a capacidade de absorção do equipamento (Lehner, et al., 2001; Joseph, et al., 1998). De acordo com estes resultados preliminares, foi possível reduzir o conteúdo de todas as impurezas consideradas neste trabalho até 83%.

O conteúdo de HCl apresentado, é maior ao valor real devido a que a metodologia de análise usada apresenta interferências, considerando que o que é contabilizado só como HCl, corresponde com uma mistura de outros compostos ácidos (HCN, HF) junto com CO<sub>2</sub> que reagem com a solução alcalina usada na amostragem (Stahlberg, et al., 1998).

#### 5.3.2.2. Resultados finais.

Com os testes preliminares foi possível definir a faixa de trabalho para as condições de operação do sistema de limpeza, definidas no planejamento experimental mostrado na seção 4.4.2 e na Tabela 4.7. A seguir, na Tabela 5.8 são apresentados os valores médios dos principais parâmetros obtidos na operação do gaseificador para todos os testes experimentais e o conteúdo de cada contaminante na entrada do sistema de limpeza.

Parâmetro Unidade Valor EA								
Composição do gás								
СО		18,99	0,169					
$H_2$		16,10	0,081					
CH <sub>4</sub>	0/ 1/01	1,57	0,041					
CO <sub>2</sub>	% VOI.	12,25	0,105					
$N_2$		35,09	0,130					
H <sub>2</sub> O		16,07	0,063					
PCI	MJ/Nm <sup>3</sup>	4,71	0,024					
Conteúdo de impure	zas do gás na	a saída do ci	clone					
Alcatrão		321	,48					
Partículas	-	178	3,46					
H <sub>2</sub> S	mg/Nm <sup>3</sup>	37	,79					
HCl		318,92						
NH <sub>3</sub>		96,86						

Tabela 5.8. composição do gás antes do sistema de limpeza.

Na Tabela 5.9 apresentassem os resultados de operação do sistema de limpeza. Estes resultados incluem os valores de temperatura e composição do gás e finalmente sendo o

resultado mais importante, que é o conteúdo de impurezas para cada condição de operação do sistema de limpeza, a eficiência na remoção de cada um deles e a eficiência total do sistema completo.

Em geral, para todos os testes, o gaseificador apresenta relativa estabilidade na operação, fazendo referencia na temperatura no interior do reator e na composição do gás produzido. No entanto, alguns testes (A2, A3, A7, A8 e A11) mostram desvios nos resultados obtidos. Estes testes correspondem com aqueles onde se apresentaram problemas de formação de espaços vazios no interior do gaseificador devido a problemas de escoamento da biomassa, perdas de carga nos manômetros, variação da vazão da água nos lavadores ou mudança nas condições ambientais no dia em que foi feito o teste (chuva). A seguir na Tabela 5.9 são mostrados os resultados de operação do sistema de limpeza.

A Tabela 5.9 mostra que o sistema de limpeza apresenta uma eficiência media de redução do conteúdo de impurezas na faixa de 65,64 até 83,51%. A Tabela mostra que é possível reduzir alcatrão, partículas, H<sub>2</sub>S, HCl e NH<sub>3</sub> até 12,5, 6,0, 2,85, 102,6 e 15,25 mg/Nm<sup>3</sup> com eficiências de remoção para cada contaminante de 96,1, 96,6, 92,4, 62 e 95,2 %, respectivamente. Na Figura 5.18 é mostrada a aparência da chama na chaminé antes e depois da passagem do gás pelo sistema de limpeza. Assim quanto mais limpo o gás a cor da chama passa da cor amarela a azul.



Figura 5.18. Cor da chama na saída da chaminé antes e depois do sistema de limpeza.

Parâmetro	Unidad	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	<b>A8</b>	A9	A10	A11	A12	A13	A14	A15	A16
			-		r	<b>Fempera</b>	atura e o	composi	ção do g	jás		•		•	•	•	
T secagem		145,5	119,4	150,3	67,09	153,9	66,29	99,56	72,60	78,32	135,9	70,17	87,47	74,91	72,96	81,54	83,30
T pirólise		696,0	693,7	648,5	713,0	711,0	688,7	698,5	669,8	714,0	732,3	721,9	652,9	706,7	680,3	679,2	691,4
T combustão	°C	720,2	863,7	690,2	723,8	718,5	708,5	615,7	691,1	804,1	774,9	808,8	730,7	745,2	725,3	735,0	709,9
T gaseificação		577,1	680,7	569,2	670,7	575,6	639,1	501,1	605,1	709,5	589,9	731,4	684,4	676,9	603,5	625,3	648,3
T ciclone		182,8	212,6	168,9	205,3	187,3	220,0	255,7	208,1	242,0	194,6	219,4	200,5	237,7	201,0	203,3	189,5
T média reator		664,4	746,0	635,9	702,5	668,4	678,8	605,1	655,3	742,6	699,0	754,1	689,3	709,6	669,7	679,8	683,2
СО		19,32	19,12	18,10	18,94	19,60	19,49	19,98	18,59	19,24	19,82	19,03	17,68	19,37	18,50	17,85	19,16
H <sub>2</sub>		16,35	15,96	16,13	16,41	16,27	16,13	16,15	15,72	16,16	16,69	16,23	16,40	15,46	16,08	15,83	15,56
CH4	1	1,42	1,74	1,87	1,48	1,32	1,56	1,40	1,82	1,67	1,30	1,57	1,49	1,67	1,65	1,58	1,59
CO <sub>2</sub>	VOI,	11,98	12,22	13,04	12,30	11,70	11,90	11,47	12,54	12,54	11,69	12,24	13,13	11,84	12,60	12,89	11,94
N <sub>2</sub>		34,88	34,79	35,19	35,01	34,90	34,69	34,58	35,21	35,21	34,48	34,94	35,89	35,07	35,29	36,04	35,29
H <sub>2</sub> O		15,78	15,91	15,67	15,86	16,22	16,23	16,42	16,12	16,12	16,03	16,00	15,40	16,59	15,88	15,82	16,47
PCI	MJ/Nm <sup>3</sup>	4,723	4,771	4,705	4,703	4,713	4,772	4,778	4,705	4,782	4,779	4,726	4,545	4,724	4,671	4,535	4,676
						Co	nteúdo o	de impu	rezas								
Alcatrão	mg/Nm <sup>3</sup>	22,50	56,03	64,45	14,85	49,19	31,58	23,43	30,35	26,54	38,75	46,55	12,51	52,36	33,57	45,81	38,61
Partículas		24,41	18,91	37,41	15,09	17,03	10,75	9,55	6,02	13,52	16,11	16,56	16,87	10,37	20,86	14,23	19,96
$H_2S$		6,51	9,99	11,61	5,76	10,24	8,94	3,41	3,60	2,85	6,79	5,24	6,16	7,67	6,43	4,50	4,29
HCl		136,9	204,2	-	102,6	169,5	138,3	-	167,6	116,5	147,5	186,5	134,8	193,3	157,6	155,6	130,8
NH <sub>3</sub>		29,99	38,45	-	18,85	53,55	22,93	-	25,37	15,25	20,49	40,88	31,43	38,07	37,76	40,25	35,46
Rem, Alcatrão	%	93,00	82,57	79,95	95,38	84,70	90,18	92,71	90,56	91,74	87,95	85,52	96,11	83,71	89,56	85,75	87,99
Rem, Partículas		86,32	89,40	79,04	91,54	90,46	93,98	94,65	96,62	92,42	90,97	90,72	90,55	94,19	88,31	92,02	88,82
Rem, H <sub>2</sub> S	]	82,78	73,56	69,28	84,75	72,90	76,35	90,97	90,47	92,46	82,04	86,14	83,69	79,70	82,99	88,08	88,65
Rem, HCl	]	57,07	35,96	-	67,82	46,85	56,63	-	47,42	63,45	53,73	41,51	57,71	39,37	50,56	51,19	58,96
Rem, NH <sub>3</sub>	1	69,04	60,30	-	80,54	83,21	92,81	-	92,04	95,22	93,58	87,18	90,14	88,06	88,16	87,38	88,88
Remoção total imp,	1	76,90	65,64	-	83,51	68,59	77,71	-	75,56	81,67	75,91	68,98	78,83	68,35	73,12	72,68	75,96

Tabela 5.9. Resultados experimentais da operação do sistema de limpeza.

A Figura 5.19 mostram a influencia das variáveis de operação do sistema de limpeza na remoção de alcatrão, partículas, H<sub>2</sub>S, HCl e NH<sub>3</sub> respectivamente em função de diferentes parâmetros de operação do sistema de limpeza com referência a diferentes métodos analíticos.





A Figura 5.19 apresenta a variação do conteúdo de alcatrão em relação à temperatura no reator de carvão ativado, para diferentes vazões de água nos lavadores e temperatura no filtro cerâmico. O aumento da temperatura do reator de carvão ativado e o aumento na vazão de água no lavador spray favorece a remoção de alcatrão. O carvão ativado é um material com capacidade de absorção de muitos compostos químicos tais como compostos orgânicos voláteis, benzeno, tolueno, ácidos e álcalis especialmente se estes estão presentes em baixa concentração na corrente gasosa (Mohan, et al., 2009; San, et al., 1998; Yun, et al., 2000; Metts, et al., 2006). Compostos de alcatrão apresentam alguma solubilidade em água e o aumento da vazão até certos níveis no lavador spray sem diminuir o tempo de residência favorece a remoção de até o 32% do alcatrão gravimetricamente detectado. Porém os BTXs são insolúveis na água pelo que a remoção nos lavadores é muito baixa (Phuphuakrat, et al., 2011). Com esta observação e em base a os resultados mostrados na Tabela 5.9, a remoção de

benzeno e tolueno é devida principalmente ao reator de carvão ativado. No entanto, a eficiência é baixa (<50%), e não aparece refletida nos resultados obtidos pelo método gravimétrico. Também é preciso ter em conta que parte do alcatrão se remove no filtro de areia, como mostrado nos resultados da seção 5.3.1.

A eficiência máxima de remoção de alcatrão gravimétrico obtida foi de 96.11% para um conteúdo de alcatrão na saída do sistema de limpeza de 12,51 mg/Nm<sup>3</sup>. No entanto, é possível obter maior eficiência se reduz a granulometria do material do leito no filtro de areia. Porém, o material do leito deve ser trocado em menor tempo já que a eficiência do filtro pode se reduzir por deposição de alcatrão na superfície do material, como expressado por Pathak et al (2007), pelo que é recomendável o uso de outro filtro em paralelo o de um aspersor de água no filtro, para remover continuamente o alcatrão. No entanto, esta solução gera um problema de consumo de água adicional, tratamento e disposição da corrente contaminada gerada (Pathak, et al., 2007). O conteúdo de alcatrão com a temperatura no filtro cerâmico apresenta se quase constante e no caso do lavador Venturi, a variação da vazão de água reduz levemente o teor de alcatrão. A seguir são mostrados resultados qualitativos de análise de alcatrão pelo método SPE (Solid Phase Extraction) os quais mostram muitos outros compostos presentes no gás, além do alcatrão.



5.20. Cromatograma SPE-FID. Teste A9



Figura 5.21. Cromatograma SPE-FID. Teste A16

Das Figuras 5.20 e 5.21, é possível observar qualitativamente como o sistema de limpeza favorece a redução dos componentes de alcatrão. A quantidade de picos identificados no cromatografo GC/MS é menor para a amostra depois do sistema de limpeza nos dois testes. Sendo que para o teste A9 o tamanho dos picos é menor que para o teste A16, coincidindo com os resultados da análise gravimétrica que mostra um conteúdo de 26,54 mg/Nm<sup>3</sup> e 38,61 mg/Nm<sup>3</sup> para os teste A9 e A16 respectivamente.

De forma geral no análise pelo método SPE são identificados os compostos apresentados na Tabela 5.10 os quais correspondem a uma mistura de compostos ácidos, aldeídos e cetonas, fenóis, furanos e benzofuranos, álcool, compostos aromáticos e hidrocarbonetos poli aromáticos.

Tempo de retenção (min)	Nome IUPAC
3.621	Glycolaldehyde dimethyl acetal
3.631	Trimethylhydroxysilane, (CH3)3SiOH
3.796	1-Propanol,
3.785-3.752	Ammonia, NH <sub>3</sub>
3.905-4.026	Água
4.255	2-methyl-1-Propanol,
4.671	Propylene Glycol
4.781	1-Butanol
5.098	3-Pentanol
5.208	2-hydroxy-2-methyl-Propanoic acid,
5.504	p-xyleno
5.887	1-ethoxy-2-Propanol,
5.931	1-Propanol, 2,3-bis[(3,7,11,15-tetramethylhexadecyl)oxy]-
5.974	[3-[1,1'-biphenyl]-4-yl-1-(1-methylethyl)-2-aziridinyl]phenyl-cis-Methanone,
5.975	1,2,3-trimethyl-Benzene, 3-chloro-4-(4-methylphenylamino)-5-(2-oxo-2-phenylethyl)-Furan-2(5H)-one,

Tabela 5.10. Análise qualitativo das amostras pelo método SPE.

6.040	Hexadecane
6.062	2-methyl-6-propyl-Dodecane,
6.072	2,3,8-trimethyl-Decane,
6.073	1-ethyl-2-methyl-Benzene,
6.128	2,6,10,15-tetramethyl-Heptadecane,
6.139	Benzoxazole
6.183	tert-Butyldimethylsilanol
6.390	Styrene
6.609	Octadecane
6.653	2.6.11-trimethyl-Dodecane
6.752- 6.807	1.3.5-trimethyl-Benzene.
6.927	5-methyl-5-propyl-Nonane
0.721	Butyldimethylsilyloxybenzene
7.540	N-Methylsalicylamide
7 693	Phenylethyne
7 551	tridecyl ester 4-Ethylbenzoic acid
7.331	1_ethenvl-4_methyl_Benzene
7.740	dodecamethyl-Pentasilovane
1.210	1.[2 4.Bis(trimethylsiloxy)nheny]].2.[(4.trimethylsiloxy)nhenyl]nronan 1 one
7.989	Ris (tert-hutyldimethylsilyl) ester Fthylphosphonic acid
8 186 8 107	2 butovy Ethanol
8.416	Tetradecane
0.410	trichlorooctadecyl Silane
8.427	1 54-dibromo-Tetrapentacontane
	Docosane
9.139	Tetratetracontane
9.150	Hevadecane
9.130	2 Marcanto 4 phanylthiazola
9.220	Z-Mercapto-4-phenyltillazote
9.237	athyl actor 3 Hydroxymandalic acid di TMS
9.201	1 propynyl Bonzono
9.478	Poppofuron
9.075	2 Mathyl 2 popogol
9.741 10.858	2-Methyl-2-holidilol
10.838	Não identificado
10.047	Tatragagang
11.303	Customeratilevene estadecemethyl
11.008	Vsctolona shoxane, octadecametnyi-
12.075	Naltaleno
13.201	tetradecametnyl-Cycloneptasiloxane,
13.925	Benzyl Alconol
13.945-14.350	1.2.5.7. The set of th
14.646	1,5,5,7-1 etraetnyl-1-etnylbutoxysiloxycyclotetrasiloxane
15,204	3-metnyl-Pnenol,
15,248	Fenol
15.357	
16.004	Chloro-10-ethyl-1-[[2-[[2-hydroxyethyl]amino]ethyl]amino]-3-[4-
16.113	2-methyl-Phenol,
17.262-17.274	Caprolactama
17,514	Acenaphthylene
17.821	oxime Benzaldehyde,
18.128	Benzeneacetic acid, 4-(1,1-dimethylethyl)-, methyl ester
18.127	2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-Phenol,
18.445	Tetracosamethyl-cyclododecasiloxane
18.795	Fluorene
19.157	methyl ester Octadecanoic acid,
19.321	Não identificado
19.332	Não identificado

Da Figura 5.22, pode se observar que depois do sistema de limpeza são reduzidos os compostos com tempo de retenção de 9,935 min até 17,265 min e 17,514 min até 19,32 min, na sua maioria compostos pesados, como mostrado na Tabela 5.10. Os compostos voláteis como BTX, que normalmente contam como alcatrão, não são absorvidos no sólido pelo método SPA (Grootjes, 2011), pelo que não aparecem listados na Tabela 5.10. esto da conta da complexidade do alcatraço presente no gás produzido.



Figura 5.22. Conteúdo de Partículas em função das condições de operação.

A Figura 5.24 apresenta a variação do conteúdo de material particulado em relação à vazão de água no lavador Venturi, para diferentes temperaturas no filtro cerâmico e no reator e variação da vazão no spray. O aumento na vazão de água no lavador Venturi favorece a remoção de partículas, mesmo como o aumento na temperatura do filtro cerâmico. São observadas pequenas variações no conteúdo de partículas com o aumento da temperatura do reator de carvão e na vazão de água no spray. O aumento na temperatura de operação do filtro cerâmico aumenta a eficiência de remoção das partículas reduzindo a possibilidade de condensação de alcatrão pesado na superfície do material filtrante o que aumenta o tempo de

operação do filtro (Chung, et al., 2009). Os filtros granulares e lavadores permitem remover ate 95% do material particulado de tamanho acima de  $2\mu$ m (Hasler, et al., 1999) em quanto que os filtros cerâmicos removem até 99% o material particulado até 0,5 µm (Chung, et al., 2009). De acordo com os resultados da sessão 5.3.1, da Tabela 5.9 e da Figura 5.24, é possível dizer que o material particulado grosso foi removido principalmente no filtro de areia e nos lavadores, e as partículas finas no filtro cerâmico. A operação do sistema de limpeza permitiu obter um gás com um conteúdo mínimo de partículas de 6,02 mg/Nm<sup>3</sup> e máximo de 37,41 mg/Nm<sup>3</sup>. Na Figura 5.23 é mostrada a aparência do filtro usado na amostragem do material particulado.



Figura 5.23. Filtro de amostragem de partículas antes e depois da utilização do sistema de limpeza.

Na Figura 5.24 é possível verificar como a operação do sistema de limpeza permite obter um gás com um conteúdo de partículas cada vez menor. A coloração dos filtros é o indicativo da quantidade de material particulado arrastado pelo gás.





Figura 5.24. Conteúdo de H<sub>2</sub>S em função das condições de operação.

A Figura 5.24, apresenta a variação do conteúdo de  $H_2S$  em função da temperatura no reator de carvão ativado, para diferentes vazões de água nos lavadores e temperatura do filtro cerâmico. É possível observar que o aumento da temperatura no reator favorece a eficiência de remoção de  $H_2S$ , mesmo como o aumento da vazão de água no spray. A vazão de água no Venturi e a temperatura no filtro cerâmico parecem não ter influencia. Foi obtida uma concentração mínima de 2,85 mg/Nm<sup>3</sup>, para uma eficiência de remoção de 92,5%.







A Figura 5.25 apresenta a variação do conteúdo de HCl em função da vazão de água no lavador spray, para diferentes condições de operação do reator de carvão, o lavador Venturi e o filtro cerâmico. O aumento na vazão de água no spray favorece a redução de HCl, combinado com o aumento na temperatura no reator de carvão. Uma pequena influência na redução de HCl é observada com o aumento na vazão de água no Venturi, tendo em conta que a alta velocidade do gás neste tipo de lavador não permite suficiente tempo de residência para uma efetiva absorção do gás (Lehner, et al., 2001). A temperatura no filtro cerâmico não influi no conteúdo de HCl no gás.

O mínimo conteúdo obtido foi de 102,64 mg/Nm<sup>3</sup>, que se corresponde com uma eficiência de 67,82%, no entanto, dada a natureza do processo de gaseificação, da composição da biomassa e da metodologia de análise usada, esse valor é realmente menor, tendo em conta que na solução usada para a amostragem (NaOH), além do HCl, reagem também compostos ácidos como o HCN, HBr, HF e CO<sub>2</sub> (Stahlberg, et al., 1998). Assim, no final o valor apresentado corresponde a mistura destes compostos.



Figura 5.26. Conteúdo de NH<sub>3</sub> em função das condições de operação.

A Figura 5.26 representa a variação do conteúdo de NH<sub>3</sub> em função da vazão de água no lavador spray a diferentes condições de operação no lavador Venturi, no reator de carvão ativado e no filtro cerâmico. É possível observar como o aumento na vazão de água no lavador spray permite reduzir o conteúdo de NH<sub>3</sub> junto com o aumento na temperatura de operação do reato de carvão ativado. Leve influencia apresenta a vazão de água no Venturi e quase nenhuma a temperatura no filtro cerâmico. Valores mínimos de 15,25 mg/Nm<sup>3</sup> correspondentes com uma eficiência de remoção de 95% são obtidos. O carvão ativado é um material com capacidade de absorção de muitos compostos orgânicos, tais como a amônia o que explica porque o reator de carvão ativado favorece também como o spray a remoção deste contaminante.

### 5.3.3. Comparação dos métodos de limpeza.

Finalmente na figura 5,27 é feita uma comparação gráfica do conteudo de contaminantes, partindo do gaseificador co-corrente convencional, o gaseificador duplo estagio e o sistema de limpeza.



Figura 5.27. Comparação do conteúdo de contaminates de acordo com o método de remoção.

De acordo com a Figura 5.27 é possivel verificar que o usso de um método secundário de remoção de contaminantes permite reduzir até 94% o conteúdo de contaminantes no gás e de acordo com a Tabela 5.11 este resultado permite que o gás seja usado como combustivel em uma célula SOFC.

Tabela 5.11. Comparação dos resultados obtidos com o limite para uso do gás na SOFC.

Contominonto	Conteúdo (mg/Nm3)								
Contaminante	Limite SOFC	Sistema limpeza							
Alcatrão	Decimas	12,51							
Partículas	Decimas	6,02							
H2S	< 9	2,85							
HC1	< 100	102,64							
NH3	<5000	18,85							
#### 5.3.4. Análise estatística dos resultados.

Para determinar quais das variáveis são mais influentes no processo de limpeza de cada contaminante foi feita uma análise estatística usando o software Statgraphics plus. Na Tabela 5.12 são apresentados os resultados da análise ANOVA para cada contaminante, o que permite determinar a contribuição de cada variável de estudo na remoção do contaminante.

Efaitan	p-valor						
Eleitos	Alcatrão	Partículas	$H_2S$	HCl	NH <sub>3</sub>		
T Filtro	0.4781	0.0297	0.9268	0.2481	0.3000		
T Reator	0.0265	0.0415	0.0031	0.0245	0.0351		
Vazão Spray	0.0018	0.1572	0.0042	0.0568	0.0081		
Vazão Venturi	0.1810	0.0604	0.4359	0.1467	0.1611		

Tabela 5.12. Análise da variância ANOVA na remoção de cada contaminante.

O p-valor permite estabelecer a importância estatística das variáveis experimentais. Para um nível de confiança de 95%, se o p-valor é menor de 0.05, a influência da variável sob a resposta é significativa. Da Tabela 5.12 pode se concluir que as variáveis mais influentes na remoção de alcatrão, H<sub>2</sub>S, HCl e NH<sub>3</sub> é a vazão de água no spray e a temperatura no reator de carvão. E para as partículas, é a temperatura no filtro cerâmico e a vazão de água no Venturi.

Para determinar qual é a contribuição de cada fator à variância, a análise dos componentes da variância, dividindo-a em quatro componentes, um por cada variável, foi realizada (ver Tabela 5.13).

Efaitas	%					
Elettos	Alcatrão	Partículas	$H_2S$	HCl	NH <sub>3</sub>	
T Filtro	0.00	17.28	0.00	4.39	1.22	
T Reator	53.56	19.35	33.51	6.88	0.00	
Vazão Spray	38.52	0.00	50.37	47.28	52.99	
Vazão Venturi	7.92	63.38	16.13	41.45	45.79	

Tabela 5.13. Análise dos componentes da variância.

Da Tabela 5.13, a temperatura no reator de carvão é a variável com maior influencia na redução de alcatrão presente no gás, com o 53,56%. O fluxo de água no lavador Venturi é a variável que mais contribui na remoção das partículas, e o fluxo de água no spray na remoção de  $H_2S$ , HCl e NH<sub>3</sub> com o 50,37, 47,28 e 52,9% respectivamente. No entanto, no caso de  $H_2S$ , de acordo com os resultados obtidos nos testes e com a informação da literatura, o carvão ativado é mais eficiente na remoção de enxofre do que o lavador spray. Esta divergência

apresentado na Tabela 5.13 pode se explicar devido a erros envolvidos nos resultados dos testes que apresentaram problemas. Estes problemas estão associados à formação de vazios no gaseificador no momento da amostragem, variações da temperatura no reator de carvão devido a grande inércia das resistências elétricas ou variação na vazão de água por queda de pressão na linha de fornecimento. Estes problemas de operação modificam o conteúdo de impurezas produzidos no gaseificador e a eficiência do sistema de limpeza na remoção. São necessários mais testes experimentais e medidas adicionais das impurezas na saída de cada equipamento para reduzir as fontes de erros e explicar melhor os resultados obtidos usando ferramentas estatísticas.

#### 5.3.5. Operação do sistema de limpeza com carvão ativado impregnado.

Foi feita uma modificação ao carvão ativado utilizado como leito no reator, como mostrado na sessão 4.4.3 na busca de melhorar a capacidade de remoção do  $H_2S$  e observar possível influência nos outros impurezas, principalmente no alcatrão, HCl e NH<sub>3</sub>, impurezas que também são removidos no reator. Na Tabela 5.14 e na Figura 5.28 são apresentados os resultados comparativos dos testes realizados com o material impregnado.

	Unidade	Antes do sistema de limpeza	Depois do sistema de limpeza			
Parâmetro			Carvão puro	Carvão puro + carvão impregnado	Carvão impregnado	
T reator	°C	-		25		
T filtro	°C	-	350			
Vazão Venturi	L/min	-	4			
Vazão Spray	L/min	-	3			
Alcatrão		321,48	49,19	25,93	23,45	
Partículas		178,46	17,03	15,73	13,82	
$H_2S$	mg/Nm <sup>3</sup>	37,79	10,24	4,45	1,13	
HCl		318,92	169,52	114,00	88,39	
NH <sub>3</sub>		96,86	53,55	36,94	40,26	
Eficiência alcatrão			84,70	91,93	92,71	
Eficiência partículas			90,46	91,19	92,25	
Eficiência H <sub>2</sub> S	0/		72,90	88,21	97,00	
Eficiência HCl	70		46,85	64,25	72,28	
Eficiência NH <sub>3</sub>			44,72 61,86 58,43		58,43	
Eficiência total			68,59	79,33	82,48	

Tabela 5.14. Resultados de operação do sistema de limpeza com carvão ativado modificado.



Figura 5.28. Conteúdo de impurezas para diferentes características do carvão.

Da Tabela 5.14, e da Figura 5.28 observa-se que o uso do leito de carvão ativado modificado melhora notavelmente a eficiência de remoção de H<sub>2</sub>S de 72,9 aumenta até 97. A quantidade de carvão impregnado colocado no leito também aumenta a eficiência de remoção, assim quando usada só a metade do leito com material impregnado a eficiência foi de 88 comparado com 97 quando todo o leito de carvão e impregnado. A remoção de partículas não mostra variação pelo uso de carvão impregnado, em quanto que no caso de alcatrão a quantidade de material impregnado não modifica significativamente a quantidade removida. A eficiência de remoção de HCl é favorecida pelo uso de carvão impregnado, devido a que este contaminante pode ter reagido com o NaOH, assim a eficiência aumento de 44,7 até 72,2. O NH<sub>3</sub> apresenta uma diminuição com o uso do carvão impregnado, mais parece ser independente da quantidade, no entanto, pode ser possível um aumento no conteúdo de NH<sub>3</sub>. A possibilidade de aumento no conteúdo de NH<sub>3</sub>, ou em geral de compostos alcalinos no gás, pode ser devida a arraste de partículas de NaOH usada na impregnação do carvão ativado pelo fluxo de gás.

### 5.4. PROBLEMAS OPERACIONAIS EVIDENCIADOS.

### 5.4.1. Gaseificador de leito fixo co-corrente

A maior dificuldade evidenciada nos testes de gaseificação esteve relacionada com a formação de espaços vacios no interior do reator, caracterizados por altas temperaturas na zona de gaseificação (favorecimento da combustão do carvão remanescente encima da grelha) e baixas temperaturas na zona de pirólise e oxidação (dada a ausência de biomassa). Este comportamento é acompanhado por aumentos na concentração de monóxido de carbono enquanto a concentração de hidrogênio e metano diminui. Isso faz com que seja necessário interromper o teste para forçar manualmente o escoamento da biomassa.

A formação de espaços vazios devido a inadequada e não uniforme granulometria da biomassa, dificulta o escoamento do material dentro do reator. Este problema é identificado por aumentos na pressão do gás de saída na chaminé, atribuídas à detonação provocada pelo gás combustível acumulado nas cavidades formadas e variação da pressão diferencial nas placas de orifício (Martinez, 2009). Sendo necessária a verificação continua da pressão diferencial a fim de garantir a vazão de ar prevista no experimento. Este fenômeno é atribuído a um aumento de pressão do reator por acumulação excessiva de cinzas na grelha, e a diminuição da porosidade do leito na medida em que transcorre a gaseificação da biomassa, conforme sugerido por Sharma (2009). Outra forma de identificar a formação de espaços vazios no gaseificador quando há ausência de detonação na chaminé, é a formação de chama no interior do gaseificador, observada no visor de vidro do tubo usado para partida do gaseificador. Assim, o gás não consegue sair do reator e começa ser queimado no interior com a seguinte diminuição do teor de H<sub>2</sub>, CO e CH<sub>4</sub>, e o aumento do CO<sub>2</sub>.

Foram observadas variações na leitura dos manômetros, principalmente reduções da pressão do ar devidas ao tamponamento dos bicos injetores de ar ao reator, pela acumulação de material particulado e alcatrão condensado nas paredes do reator. Isto com a consequente redução da vazão e a má distribuição do ar no gaseificador, o que finalmente afeta os perfis de temperatura e a geração de gás combustível.

A variação da umidade na biomassa e no ambiente também afeita o comportamento do gaseificador, assim os testes feitos no inverno ou em dias depois de chuva, demoravam maior

tempo para atingir o estado estável. Fazendo com que o carvão juntado no cinzeiro seja o suficientemente grande como para tampar a saída do reator.

#### 5.4.2. Sistema de limpeza.

Os principais problemas apresentados foram: a variação do fluxo de água nos lavadores devido à instabilidade de pressão da fonte de água.

Problemas na medição da vazão de gás com a placa orifício. A tubulação onde deveria ser colocada a placa orifício era a mesma do ponto de medição dos contaminantes, perto do filtro cerâmico, onde a baixa queda de pressão e baixa velocidade do gás, não permitiu medir a pressão na placa orifício e por tanto a vazão de gás. Assim, a relação liquido/gas nos lavadores, que é o parâmetro adequado de eficiência de remoção dos contaminantes não foi usado.

Alto consumo de água, até 10 vezes mais ao recomendado. Devido à baixa pressão da água, apresentava se um inadequado tamanho das gotas nos aspersores, especialmente no lavador em spray, pelo que não todo o gás que entrava no lavador fazia contato com a água. Porém para garantir a pressão e o contato do gás foi necessário aumentar a vazão de água e adaptar o bico para aumentar a área de aspersão.

Problemas no controle da temperatura dos equipamentos do sistema de limpeza. As resistências elétricas usadas no aquecimento dos equipamentos apresentam uma alta inércia, sendo mais evidente no reator de carvão ativado, pelo que é necessário que sejam ligadas com antecedência para que a temperatura de operação fixada fique estável durante o teste.

#### 5.4.3. Metodologia de análise.

A metodologia usada nesta tese para a determinação do conteúdo de HCl, consistiu em uma adaptação do método 26 da EPA que utiliza cromatografia por íons na quantificação a disponibilidade de recursos técnicos no laboratório do NEST, e não pode ser usada como técnica exata para determinar a concentração desta impureza, devido a que no gás, além do HCl, outros compostos como HCN e  $CO_2$  podem reagir com o NaOH utilizado na amostragem, neutralizando a solução e interferindo nos resultados obtidos (Stahlberg, et al., Muito tempo de amostragem e análise das impurezas são necessários para garantir que os resultados sejam representativos. Isto reduz a quantidade de análises a serem feitos em cada teste e aumenta o tempo de operação do gaseificador com o conseguinte aumento no consumo de biomassa e outros recursos necessários.

Capítulo 6.

# CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

### 6.1. CONCLUSÕES

Outras metodologias de analise dos contamientes devem ser utilisadas. As metodologias de analises usadas neste trabalho precisam longos tempos de amostragem e processamento, reduzindo a quantidade de resultados obtidos em cada teste, não sendo possível uma correta analise estadística e de incerteza dos resultados. Çe necessario o uso de reagentes de alta toxicidade como o CdSO<sub>4</sub>. No caso do HCl, ao trata-se de uma adaptação os resultados devem ser considerados aproximados, devido a que a solucao de amostragem (NaOH) reage também com outros compostos ácidos presente no gás e com o CO<sub>2</sub>. portanto é necessário o uso de uma metodologia especifica para HCl como a cromatografia de íons.

Os sistemas de gaseificação de duplo estágio é considerado um método primário na redução de contaminantes presentes no gás combustível produzido. Os resultados de operacao do gaseificador duplo estagio permitiu reduzir o conteúdo de contaminantes até 60%, correspondente com o 87, 71, 89, 52 e 80 % para alcatrão, material particulado, H<sub>2</sub>S, HCl e NH<sub>3</sub> respectivamente se comparado com os resultados para o gaseificador convencional. Os

gaseificadores duplo estagio apresentam melhores perfis de temperatura no reator o que permite incrementar o poder calorífico do gás produzido, e reduzir principalmente o conteúdo e alcatrão. No entanto, em sistemas acoplados com células SOFC, é necessário um sistema secundário de liompeza para reduzir até poucas décimas de mg/Nm<sup>3</sup> o alcatrão e o HCl e principalmente o H<sub>2</sub>S abaixo de 9 mg/Nm<sup>3</sup>.

A variação da umidade da biomassa, tambem influe na concentração dos gases e dos contaminantes, enquanto modificam as temperaturas dentro do reator. Na avaliação da versão preliminar do sistema de limpeza a biomassa usada apresentou um teor de umidade maior a da usada na operação do gaseificador, o que reduziu o teor de CO de 20,9 até 18,9 e aumento o teor de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> de 1,3 até 1,56 e de 12,27 até 13,25 respectivamente. Também o teor de alcatrão aumento consideravelmente, passando de 54,25 mg/Nm<sup>3</sup> até 441,24 mg/Nm<sup>3</sup>. O poder calorífico inferior e a eficiência a frio reduziram de 4,96 até 4,68 MJ/Nm<sup>3</sup> e de 61,56 até 60,98 respectivamente e a energia útil baixo de 67,29 a 59,69 kW. Se o teor de umidade é alto exige mais energia para sua evaporação reduzindo a temperatura da gaseificação o que diminui a eficiência do sistema, e aumenta o tempo de operação do gaseificador. Assim, em reações exotérmicas, pelo principio de Le Chatelier, a redução da temperatura favorece os produtos, e nas reações endotérmicas favorece os reagentes o que explica o aumento no teor de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> (Equação 2.6 e 2.7) e a redução do CO (Equação 2.3) (Kazimierz, et al., 2009). A temperatura na zona de combustão também apresenta redução de 738,88 °C até 685,07 °C, o que explica o aumento no conteúdo de alcatrão no gás, devido a que baixas temperaturas na zona de combustão reduzem o craqueamento destes compostos.

Os sistemas de filtração do tipo leito granular são uma boa alternativa na remoção de partículas e alcatrão. Os resultados obtidos na operação da versão preliminar do sistema de limpeza formado por filtros com leito de areia e carvão ativado permitiu reduzir até 78% o conteúdo total de alcatrão e partículas no gás, para a condição ótima de operação do gaseificador testado. O que corresponde com uma eficiência de 89% e 60%, equivalente a 80 e 16 mg/Nm<sup>3</sup> de alcatrão e material particulado respectivamente, ainda insuficientes para o uso do gás na SOFC.

Variação das condicioes de operação da versão final do sistema de limpeza permitiu obter um gás combustível com um mínimo conteúdo de alcatrão, partículas,  $H_2S$ , HCl e NH<sub>3</sub> de 12,51, 6,02, 2,85, 102,64 e 15,25 mg/Nm<sup>3</sup> respectivamente, o que correspondeu com una

eficiencia total de redução de 94%, equivalente a 95, 96, 91, 68 e 95% para alcatrão, partículas,  $H_2S$ , HCl e NH<sub>3</sub> respectivamente. Os valores obtidos para o conteúdo de contaminantes permite que o gás obtido nos testes do presente trabalho sejam usados como combustivel em células SOFC.

Modificações ao carvão ativado com material alcalino como o NaOH, permitiu reduzir o conteúdo de  $H_2S$  e HCl até 1.13 e 88.39 mg/Nm<sup>3</sup>. Valores suficientemente baixos para que seja usado como combustível numa SOFC.

## 6.2. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHO FUTURO

Realizar testes experimentais do sistema gaseificador - processo de limpeza – SOFC para determinar o desempenho da célula na geração de eletricidade com gás pobre como combustível e a verdadeira influencia do conteúdo dos contaminantes no gás ao ser usado na célula.

Simulação matemática do sistema de limpeza que permita dar clareza a influencia de alguns parâmetros operacionais que devido a escassez de recursos e pelos altos tempos demandados na experimentação não podem ser realizados.

Realizar um estudo de viabilidade econômica e otimização da operação do sistema de limpeza, determinando a vazão de água e a temperatura que faz com que se obtenham os valores mínimos para todos os impurezas no final do processo, fazendo uso conjunto dos resultados experimentais e de simulação matemática. Ter em conta a recirculação e tratamento da água de lavado para diminuir o consumo e reduzir custos de operação.

Caracterização das correntes na saida de cada equipamento para determinar a eficiencia por equipamento para cada contaminante. Análise da distribuição do tamanho do material particulado para o melhor entendimento do desempenho dos filtros e do lavador Venturi. Avaliar o uso de uma solução alcalina (NaOH) como liquido de lavagem no lavador spray, para melhorar a remoção de HCl. Avaliar a influência do diâmetro das gotas do liquido de lavagem nos lavadores na eficiência de remoção dos contaminantes. Sugere-se a troca dos bicos aspersores.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

Abdul Salam P., Kumar S. e Siriwardhana Manjula. The status of biomass gasification [Relatório]. - Thailand and Cambodia : Energy Environment Partnership (EEP), Mekong Region, 2010.

**Abu Z.** Review of catalyst of tar elimination in biomass gasificatio process . Ind. Eng. Chem. Res. - 2004. - Vol. 43. - pp. 6911-6919.

Acres G.J.K; Frost, J.C; Hards, G.A; Potter, R.J; Ralph, T.R; Thompsett, D; Burstein, G.T; Hutchings, G.J Electrocatalyst for fuel cells. Catalysis today. - 1997. - Vol. 38. - pp. 393-400. - 4.

**Andrade R.** Geração de calor e potência a partir da gaseificação de biomassa: uma abordagem teórica e experimenta e : Tese de doutorado. - 2007.

Andújar J.M e Segura F. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. Renewable and Sustainable Energy Reviews. - 2009. - Vol. 13. - pp. 2309-2322.

**ANEEL.** Agência Nacional de Energia Eletrica [Online]. ANEEL. - 2011. - Junho de 2012. - http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/capacidadebrasil/CombustivelPorClasse.asp?Classe=Biomassa.

**Anis Samsudin e Z.A.Zainal.** Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review . Renewable and Sustainable Energy Reviews. - 2011. - Vol. 15. - pp. 2355-2377.

Aniskin S. V., Protod'yakonova O. I. e Marasev S. V. A Model of Joint Absorption of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in a Moving Drop of Alkaline Solution . Russian Journal of Applied Chemistry. - 2001. - Vol. 74. - pp. 748-753. - 5.

**Appleby A.J.** Fuel CEll Technology: status and future prospects. Energy. - 1996. - Vol. 21. - pp. 521-653. - 7-8.

Aravind P.V.; Ouweltjes, J.P; Woudstra, N; Rietveldb, G. Impact of Biomass-Derived Contaminants on SOFCs with Ni/Gadolinia-Doped Ceria Anodes . Electrochemical and Solid-State Letters. - 2008. - 2 : Vol. 11. - pp. B24-B28.

**Aravind P. V.** Studies on High Efficiency Energy Systems based on Biomass Gasifiers and Solid Oxide Fuel Cells with Ni/GDC Anodes e : Ph.D. dissertation / Dept. Mech. Eng ; Technologic University of Delft . - 2007.

Aravind P.V; Ouweltjes, J.P; De Heer, E; Woudstra, N; Rietveld, G. Impact of Biosyngas and its Components on SOFC Anodes . Electrochemical Society Proceedings. - 2005. - Vol. 7. - pp. 1459-1467.

Arnold Mona. Reduction and monitoring of biogas trace compounds e : Espoo 2009. VTT Tiedotteita – Research Notes 2496. - 2009. - p. 84. http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2009/T2496.pdf.

**ASME.** Measurement of fluid flow using small bore pression orifice meters. ASME MFC-14M. - 2001.

Athanasiou C; Coutelieris, F; Vakouftsi, E; Skoulou, V; Antonakou, E; Marnellos, G; Zabaniotou, A. From biomass to electricity through integrated gasification/SOFC systemoptimization and energy balance. International Journal of Hydrogen Energy. - 2007. - Vol. 32. - pp. 337-342.

**Bagreev Andrey, Rahman Habibur e Bandosz Teresa J.** Thermal regeneration of a spent activated carbon previously used as hydrogen sulfide adsorbent. Carbon. - 2001. - Vol. 39. - pp. 1319-1326. - 9.

**Balat Mustafa; Balat, Mehmet; Kırtay, Elif; Balat, Hayva.** Main routes for the thermoconversion of biomass into fuels and chemicals. Part 2: Gasification systems . Energy Conversion and Management. - 2009. - Vol. 50. - pp. 3158-3168.

**Bao Jian; Krishnan, Gopala N.; Jayaweera, Palitha; Perez-Mariano, Jordi; Sanjurjo, Angel.** Effect of various coal contaminants on the performance of solid oxide fuel cells: Part I. Accelerated testing . Journal of Power Sources. - 2009. - Vol. 193. - pp. 607-616.

**Bashkova Svetlana; Frederick S. Baker; Xianxian Wu; Timothy R. Armstrong e Viviane Schwartz.** Activated carbon catalyst for selective oxidation of hydrogen sulphide: On the influence of pore structure, surface characteristics, and catalytically-active nitrogen.. Carbon. - 2007. - Vol. 45. - pp. 1354–1363.

**Basu Prabir.** Biomass gasification and pyrolysis : practical design and theory . - Burlington : Elsevier, 2010.

**Battacharya S.C e Siddique A.H. Pham, H. L.** A Study on Wood Gasification for Low-Tar Gas Production. Energy. - 1999. - Vol. 24. - pp. 285-296.

Beachler D.S, Joseph J e Pompelia M. APTI Virtual Classroom. SI 412A course Fabric FilterOperationReview. -1995. -2010. -OperationColspan="2">Colspan="2">Colspan="2">Colspan="2">Colspan="2">Colspan="2">Colspan="2">Colspan="2">Colspan="2">Colspan="2">Colspan="2">Colspan="2">Colspan="2">Colspan="2">Colspan="2">Colspan="2">Colspan="2">Colspan="2">Colspan="2">Colspan="2"OperationReview. -1995. -2010. -Colspan="2">Colspan="2"Colspan="2"Colspan="2">Colspan="2"Colspan="2"Colspan="2">Colspan="2"Colspan="2"Colspan="2">Colspan="2"Colspan="2"Colspan="2">Colspan="2"Colspan="2"Colspan="2"Colspan="2"Colspan="2"Colspan="2"Colspan="2"Colspan="2"Colspan="2"Colspan="2"Colspan="2">Colspan="2"Colspan="

http://yosemite.epa.gov/oaqps/EOGtrain.nsf/DisplayView/SI\_412A\_0-5?OpenDocument.

Bejan Adrian e Kraus Allan. Heat Transfer Handbook . - New Jersey : John Wiley & Sons, Inc, 2003.

Belgiorno V; De Feo, G; Della Rocca, C; Napoli, R.M.A. Energy from gasification of solid wastes. Waste Management. - 2003. - Vol. 23. - pp. 1–15.

**Bessette N. F.; Borglum, B. P; Schichl, H.; Schmidt, D. S.** Siemens SOFC technology on the way to economic competitiveness. Power Journal. - 2001.

**Bhave A.G., Vyas D.K. e Patel J.B.** A wet packed bed scrubber-based producer gas cooling-cleaning system. . Renewable Energy. - 2008. - Vol. 33. - pp. 1716–1720.

**Binlin Dou; Weiguo Pan; Ren Jianxing; Chen Bingbing; Hwang Jungho; Yu Tae-U.** Removal of tar component over cracking catalysts from high temperature fuel gas. Energy Conversion and Management. - 2008. - Vol. 49. - pp. 2247-2253. - 8.

**Boerrigter H; van Paasen, S.V; Bergman, P.C.A; Könemann, J.W; Emmen, R; Wijnands,** A. "OLGA" tar removal technology e : Report ECN-C--05-009. ECN, 2005.

**Boerrigter H e Rauch R.** Review of applications of gases from biomass gasification. Energy research Centre of the Netherlands (ECN). - 2006. - ECN-RX-06-066.

**Boll R.H.** Particle collection and pressure drop in venturi scrubber . Ind. Eng. Chem. Fundam.. - 1973. - Vol. 12. - pp. 40-50.

**Bouzaza A., Laplanche A. e Marsteau S.** Adsorption–oxidation of hydrogen sulfide on activated carbon fibers: effect of the composition and the relative humidity of the gas phase . Chemosphere. - 2004. - Vol. 54. - pp. 481-488.

**Brandt P. e Henriksen. U.** Decomposition of tar in gas from updraft gasifier by thermal cracking. Proceedings of the first world conference on biomass for energy and industry. - 2000.

**Bridgwater A.V.** The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation. Fuel. - 1995. - Vol. 74. - pp. 631-653. - 5.

**Cao Yan; Wang, Yang; Riley, John T.; Pan, Wei-Ping.** A novel biomass air gasification process for producing tar-free higher heating value fuel gas. Fuel Processing Technology. - 2006. - pp. 87, 343 – 353.

**Carotenut C, Natale F e Lancia A.** Wet electrostatic Scrubbers for the abatement of submicronic particulate = 1. Chemical Engineerign Journal. - 2010. - Vol. 165. - pp. 35-45.

**Centeno Felipe** Avaliação do desempenho de um sistema integrado motor ciclo/gaseificador co-corrente utilizando modelagem matemática e : Dissertação de mestrado / Universidade Federal de Itajubá. - Itajubá : [s.n.], 2010. - p. 156.

Chai Ming; Lu, Mingming; Keener, Tim; Khang, Soon-Jai; Chaiwatpongsakorn, Chaichana; Tisch, John. Using an improved electrostatic precipitator for poultry dust removal. Journal of electrostatic. - 2009. - Vol. 67. - pp. 870-875. - 6.

**Cheng Zhe e Liu Meilin.** Characterization of sulfur poisoning of Ni–YSZ anodes for solid oxide fuel cells using in situ Raman microspectroscopy . Solid State Ionics. - : [s.n.], 2007. - Vol. 178. - pp. 925-935.

**Cheng Zhe, Zha Shaowu e Liu Meilin.** Influence of cell voltage and current on sulfur poisoning behavior of solid oxide fuel cells . Journal of Power Sources. - 2007. - Vol. 172. - pp. 688-693. - 2.

**Chibanta Vania, Fonseca Ana e Salcedo Romualdo.** Modeling dry-scrubbing of gaseous HCl with hydrated lime in cyclones with and without recirculation. Journal of Hazardous Materials. - 2010. - pp. 1-14.

**Chiesa Paolo; Consonnia, Stefano; Kreutz, Thomas; Williams, Robert.** Co-production of hydrogen, electricity and CO2 from coal with commercially ready technology. Part A: Performance and emissions. International Journal of Hydrogen Energy. - 2005. - Vol. 30. - pp. 747-767. - 7.

**Chiradeja P e Ramakumar R.** An approach to quantify the technical benefits of distributed generation. IEEE Transactions on Energy Conversion. - 2004. - Vol. 19. - pp. 764-773. - 4.

**Chung J, Hwang T e Park S.** Filtration and dust cake experiment by ceramic candle filtering high temperature conditions . Korean J.I Cem. Eng.. - 2009. - Vol. 20. - pp. 1118-1122. - 6.

**Chunshan Li e Kenzi Suzuki.** Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification—An overview. Renewable and Sustainable Energy Reviews. - 2009. - Vol. 13. - pp. 594-604.

Clayton E., Clayton M. e Helmbach. T.J. Operation experience with filter bags in flue gas cleaning on refuse incinerators. Filtration & Separation. - 1995. - pp. 27-30.

**Cobas Vladimir** Análise de sistemas híbridos com células a combustível de oxido sólido e Microturbinas a gás. e : Tese de doutorado / Universidade Federal de Itajubá. - Itajubá : [s.n.], 2006. - p. 145.

**Colpan C.O.** Thermal modeling of solid oxide fuel cell based biomass gasification systems e : PhD in Mechanical Engineering Thesis / Department of Mechanical and Aerospace Engineering ; Carleton University. - Ottawa, Ontario, : [s.n.], 2009. - p. 298.

**Cormos C.** Evaluation of energy integration aspects for IGCC-based hydrogen and electricity co-production with carbon capture and storage. International journal of hydrogen energy. - 2010. - Vol. 35. - pp. 7485-7497.

**Couper James R; Penney, W. Roy; Fair, James R.; Walas, Stanley M.** Chemical Process Equipment. Selection and Design [Book]. - Burlington : Elsevier, 2010.

**Cui S. Q., Turn M. e Reese A.** Removal of sulfur compounds from utility pipelined synthetic natural gas using modified activated carbons . Catalysis Today. - 2009. - Vol. 139. - pp. 274–279.

**Dalmon J.** Electrostatic Precipitators for Large Power Station Boiler . Journal of Electrostatics. - 1980. - Vol. 8. - pp. 309-324.

**Darcovich K., Jonasson K.A. e Capes C.E.** Developments in the control of fine particulate air emissions. Advanced Powder Technology. - 1997. - Vol. 8. - pp. 179-215. - 3.

**Dasappa S; Sridhar, G; Sridhar, H.V; Rajan, N.K.S; Paul, P.J; Upasani, A.** Produzer gas engines-proponent of gas clean energy technology = Final report on the MNES sponsored project Advanced Biomass Gasification. 15th European Biomass Conference and Exhibition. - Berlin : [s.n.], 2007. - pp. 1-5.

**Dayton D.C.** Fuel Cell Integration – A Study of the Impact of Gas Quality & Impurities [Report] : Milestone Completion Report NREL/MP-510-30298 / National Renewable ; NRL. - 2001.

**de Jong W, Andries J e Hein K.R.G.** Coal/biomass co-gasification in a pressurised fluidised bed reactor. Renewable Energy. - 1999. - Vol. 16. - pp. 1110-1113.

**Demirbas F.M, Balat M e Balat H.** Potential contribution of biomass to the sustainable energy development. Energy Conversion and Management. - 2009. - Vol. 50. - pp. 1746-1760. - 7.

**Devi L.; PTasinski, K.J.; Janssen, F.J.J.G.; Van Paasen, S.V.B.** Catalytic Decomposition of Biomass Tars: Use of Dolomite and Untreated Olivine. Renewable Energy. - 2005. - Vol. 30. - pp. 565–587..

**Devi L., Ptasinski K.J. e Janssen F.J.J.G.** A Review of the Primary Measures for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes . Biomass and Bioenergy. - 2003. - Vol. 24. - pp. 125-140.

**Dias M. e Gulyurtlu I.** H2S and hcl formation during rdf and coal cogasification: a comparision between the predictions and experimental results [Online]. - 2009. - 2012. - www.mam.gov.tr/bigpower/fullpaperS/08.pdf.

**Dondi P; Bayoumi, D.; Haederli, C; Julian, D; Suter, M.** Network integration of distributed power generation. Journal of Power Sources. - 2002. - Vol. 106. - pp. 1-9.

**Dou B; Shen, W.; Gao, J.; Sha, X.** Adsoption of Alkali Metal Vapor from High Temperature Coal Derived Gas by Solid Sorbents . Fuel Processing Technology. - 2003. - Vol. 82. - pp. 51-60.

**Dou Binlin; Gao, Jinsheng; Sha, Xingzhong; Baek, Seung Wook** Catalytic cracking of tar component from high-temperature fuel gas. Applied Thermal Engineering. - 2003. - Vol. 23. - pp. 2229-2239.

**Duan H; Yan, R.; Koe, L.C.; Wang, X.** Combined effect of adsorption and biodegradation of biological activated carbon on H2S biotrickling filtration . Chemosphere. - 2007. - Vol. 66. - pp. 1684-1691.

**Duo W.; Kirkby, N. F.; Seville, J. P. K.; Kiel, J. H. A.; BosH, A.; Uil, Den.** Kinetics of HCl reactions with calcium and sodium sorbents for IGCC fuel gas cleaning . Chemical Engineering Science. - 1996. - Vol. 51. - pp. 2541-2546. - 11.

**Duong Dao N.B; Tillman, David A.; NA, Foster Wheeler; Clinton, NJ.** Chlorine Issues with Biomass Cofiring in Pulverized Coal Boilers: Sources, Reactions, and Consequences – A Literature Review . 34th International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems. - 2009. - p. 13.

**EERE** Energy eficiency & Renewable energy [Online] = Fuel Cell. Current technology. - 2010. - www.eere.energy.gov/informationcenter.

Eguchi K; Kojo, H; Takeguchi, T; Kikuchi, R; Sasaki, K Fuel flexibility in power generation by solid oxide fuel cells . Solid State Ionics. - : [s.n.], 2002. - Vols. 152-153. - pp. 411-416.

Ellis M.W, Von Spakovsky M.R e Nelson D.J. Fuel Cell Systems: Efficient, Flexible Energy Conversion for the 21st Century. Proceedings of the IEEE. - 2001. - Vol. 89. - pp. 1808-1818. - 12.

**Elsayed Yehya; Seredych, Mykola; Dallas, Andrew; Bandosz, Teresa J.** Desulfurization of air at high and low H2S concentrations. . Chemical Engineering Journal. - 2009. - Vol. 155. - pp. 594–602.

**EPA.** Method 11- Determination of hidrogen sulfide content of fuel gas streams in petroleum refineries. - 2011a. - http://www.epa.gov/ttn/emc/promgate/m-11.pdf.

**EPA.** Method 26- Determination of hydrogen halide and halogen emissions from stationary sources. - 2011b. - http://www.epa.gov/ttn/emc/promgate/m-26.pdf.

EPE.Balançoenergeticobrasileiro.2011.https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio\_Final\_BEN\_2011.pdf.Ersoz A; Ozdogan, S; Caglayan, E; Olgun, H. Simulation of biomass and/or coal gasification

systems integrated with fuel cells,. Journal of fuel cell science and technology . - 2006. - Vol. 3. - pp. 422-427. - 11.

**Fagbemi L., Khezami L. e Capart R.** Pyrolysis products from different biomasses: application to the thermal cracking of tar. Applied Energy. - 2001. - Vol. 69. - pp. 293–306.

**FAO.** Food And Agriculture Organization Of The United Nations [Online] = Wood gas as engine fuel. - Forestry Department, 1986. - http://www.fao.org/docrep/t0512e/t0512e00.htm.

FAPESP. Simposio de gaseificação de biomassa. - Sao Paulo : [s.n.], 2012.

**Farber Paul s.** Production and disposal of wastes from dry And wet flue-gas cleaning systems. Energy. - 1986. - Vol. 11. - pp. 1347-1356. - 11/12. **Fardy Peter.** Biomass today : A new beginning for an old resource?. Refocus. - 2002. - Vol. 3. - pp. 52-56. - 3.

**Fernandez M.C** Investigação experimental de gaseificação de biomassa em leito fluidizado e : Tese de doutorado / Faculdade de Engenharia Mecânica ; Universidade Estadual de Campinas. - 2004.

**Filippis Paolo De; Borgianni, Carlo; Paolucci, Martino; Pochetti, Fausto.** Gasification process of Cuban bagasse in a two-stage reactor. Biomass and Bioenergy. - 2004. - pp. 27, 247 – 252.

Fryda L., Panopoulos, K.D. e Kakaras, E. Integrated CHP with autothermal biomass gasification and SOFC–MGT. Energy Conversion and Management. - 2008. - Vol. 49. - pp. 281-290..

**Galindo N.A.L.** Análise dos efeitos das condições operacionais de um gaseificador co-corrente de duplo estágio na qualidade do gás e : Dissertação de Mestrado / Universidad Federal de Itajubá. - 2012.

Gielen Dolf. Renewable energy technologies: cost analysis series [Online]. IRENA. - June de 2012. - de 2012. -

http://www.irena.org/DocumentDownloads/Publications/RE\_Technologies\_Cost\_Analysis-BIOMASS.pdf. - 1.

**Golesworthy T.** A review of industrial flue gas cleaning (2) . Filtration and Separation. - 1999. - Vol. 36. - pp. 24-27. - 5.

**Gómez-Barea A. e Leckner B.** Modeling of biomass gasification in fluidized bed. Progress in Energy and Combustion Science. - 2010. - Vol. 36. - pp. 444–509.

**Gómez-Barea A. e Leckner B.** Modeling of biomassgasification in fluidized bed. Progress in Energy and Combustion Science. - 2010. - Vol. 36. - pp. 444-509. - 4.

**Gonzalez Aldemar Martinez.** Desenvolvimento do modelo matemático de uma célula de óxido sólido de 5 kWe e : Dissertação de mestrado. - 2007.

Green Don W. Perry's chemical engineers' handbook . - [s.l.] : McGraw-Hill, 2008.

**Gualdrón Mónica.** Projeto e avaliação computacional do desempenho de um gaseificador de leito fluidizado circulante para obtenção de gás de síntese a partir de bagaço de cana de açúcar e : Dissertação de mestrado / Universidade Federal de Itajubá. - Itajubá : [s.n.], 2009. - p. 144.

**Hames Bonnie R.** Biomass Compositional Analysis for Energy Applications [Seção do Livro]. Biofuels. Methods and Protocols / A. do livro Mielenz Jonathan R. - [s.l.] : Humana Press, 2009. - 1064-3745.

**Hasler P e Nussbaumer Th.** Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification . Biomass and Bioenergy. - 1999. - Vol. 16. - pp. 385-395.

Hassmann K. SOFC Power Plants, the Siemens-Westinghouse Approach. Fuel Cells. - 2001. - 1 : Vol. 1. - pp. 78-84.

**Heidenreich S e Wolters C.** Schumacher hot gas filter long-term operating experience in the Noun power Buggenum IGCC power plant. Filtration & Separation. - 2004. - Vol. 41. - pp. 22-24. - 25.

Henriksen Ulrik; Ahrenfeldt, Jespe; Jensen, Torben Kvist; Gøbe, Benny; Bentzen, Jens Dall; Hindsgaul, Claus; Sørensen, Lasse Holst. The design, construction and operation of a 75 kW two-stage gasifier. Energy. - 2006. - Vol. 31. - pp. 1542–1553.

**Higman Chris e Burgt Maarten van der.** Gasification [Book]. - : Elseviers, 2003. - 0-7506-7707-4.

**Higman Chris e van der Burgt Maarten.** Gasification . - : Gulf Professional Publishing is an imprint of Elsevier, 2008. - 2<sup>a</sup> Edição.

**Hindsgaul C, Henriksen U e Bentzen J.D** Low temperature particle filtration of wood gas with low tar content . Era-Net Bioenergy. - 2010. - www.eranetbioenergy.net.

Hofmann P; Panopoulos, KD; Fryda, LE; Schweiger, A; Ouweltjes, J; Karl, J. Integrating biomass gasification with solid oxide fuel cells: effect of real product gas tars, fluctuations and particulates on Ni-GDC anode. Int J Hydrogen Energy. - 2008. - Vol. 33. - pp. 2834-2844.

**Hsu Chia-Jen e Hsiau Shu-San** Experimental study of the gas flow behavior in the inlet of a granular bed filter . Advanced Powder Technology. - 2010. - Vol. Article in press.

**Huang Cheng-Hsiung.** Theoretical Model of Absorption of Ammonia by Fine Water Spray. Environmental engineering science. - 2005. - Vol. 22. - pp. 535-512. - 4. Hustad Johan E; Skreiberg, Øyvind; Slungaard, Torbjørn; Stanghelle, Daniel; Norheim, Arnstein; Sønju, Otto K; Hofbauer, Hermann; Rauch, Reinhard; Grausam, Anita; Vik, Arild; Wærnhus, Ivar; Byrknes, Jan. BIOSOFC - Technology Development for Integrated SOFC, Biomass Gasification and High Temperature Gas Cleaning- Achievements . 14th European Biomass Conference. - Paris : [s.n.], 2005. - pp. 763-766.

**Iaquaniello G e Mangiapane A.** Integration of biomass gasification with MCFC . International Journal of Hydrogen Energy, - 2006. - Vol. 31. - pp. 399–404.

**IBF.** Instituto Brasileiro de Florestas . - 2010. - 2011. - http://www.ibflorestas.org.br/pt/ultimas-noticias/25-noticias/264-brasil-destaca-se-no-uso-de-energias-renovaveis.html.

**Ibsen Kelly.** Equipment Design and Cost Estimation for Small Modular Biomass Systems, Synthesis Gas Cleanup, and Oxygen Separation Equipment : Report NREL/SR-510-39946 / National Renewable Energy Laboratory. - 2006. - pp. 1-23.

**IEA.** Economia verde . International Energy Agency. - 2012. - julho de 2012. - http://www.iea.org/topics/bioenergy/.

Jaen Rene Lesme; Angel, Juan Daniel Martinez; Andrade, Rubenildo Viera; Lora, Electo Eduardo Silva. Evaluación teórico experimental de un sistema avanzado gasificador de biomasa/motor reciprocante para la generación de electricidad . Tecnología Química. - 2011. - Vol. 31. - pp. 23-30.

Jaojaruek K; Jarungthammachote, S.; Gratuito, M. K.; Wongsuwan, H.; Homhual, S Experimental study of wood co-corrente gasification for an improved producer gas quality through an innovative two-stage air and premixed air/gas supply approach. Bioresource Technology. - 2011. - Vol. 102. - pp. 4834–4840.

**Jarungthammachote Sompop e Dutta Animesh.** Experimental investigation of a multi-stage air-steam gasification process for hydrogen enriched gas production. International journal of energy research. - 2010.

**Jaworek Anatol, Krupa Andrzej e Czech Tadeusz.** Modern electrostatic devices and methods for exhaust gas cleaning: A brief review . Journal of Electrostatics. - 2007. - Vol. 65. - pp. 133-155. - 3.

Johnstone H.F., Field R.B. e Tassler M.C. Gas absorption and aerosol collection in a venturi atomizer . Ind. Eng. Chem. - 1954. - Vol. 46. - pp. 1601-1068.

**Joseph Gerald T. e Beachler David S.** Scrubber Systems Operation Review. Self-Instructional Manual. : APTI Course SI:412C / North Carolina State University. - 1998.

Kaiser S; Weigl, K; Spiess-Knafl, K; Aichernig, C; Friedl, A. Modeling a dry-scrubbing flue gas cleaning process. Chemical Engineering and Processing. - 2000. - Vol. 39. - pp. 425-432.

**Karellas S., Karl J. e Kakaras E.** An innovative biomass gasification process and its coupling with micoturbine and fuel cell systems . Energy. - 2007. - Vol. 33. - pp. 284-291.

**Kim Young Sik; Lee, Jong Jun; Kim, Tong Seop; Sohn, Jeong L.** Effects of syngas type on the operation and performance of a gas turbine in integrated gasification combined cycle . Energy Conversion and Management. - 2011. - Vol. 52. - pp. 2262-2271. - 5.

**Kirubakarana V; Sivaramakrishnanb, V; Nalinic, R; Sekard, T; Premalathae, M** A review on gasification of biomass. Renewable and Sustainable Energy Reviews. - 2009. - Vol. 13. - pp. 179–186.

Koppatz Stefan; Pfeifer, Christoph; Rauch, Reinhard; Hofbauer, Hermann; Marquard-Moellenstedt, Tonja; Specht, Michael. H2 rich product gas by steam gasification of biomass with in situ CO2 absorption in a dual fluidized bed system of 8 MW fuel input . Fuel Processing Technology. - 2009. - Vol. 90. - pp. 914-921.

Kordesh K e Simader G. Fuel Cells and Their Applications . - 1996.

**Korens Nick, Simbeck Dale R. e Wilhelm Donald J.** Process screening analysis of alternative gas treating and sulfur removal for gasification e : Final Report NETL Project / U.S. Department of Energy ; National Energy Technology Laboratory. - Pittsburgh, Pennsylvania : [s.n.], 2002. - p. 104.

Koumoutsos N e Lygerou B. Heat Transfer Fundamentals . - : NTU Athens Press, 1991.

Kreutz Thomas; Williams, Robert; Consonni, Stefano; Chiesa, Paolo. Co-production of hydrogen, electricity and CO2 from coal with commercially ready technology. Part B: Economic analysis . International Journal of Hydrogen Energy. - 2005. - Vol. 30. - pp. 769-784. - 7.

**Kumar Ajay, Jones David D. e Hanna Milford A.** Thermochemical Biomass Gasification: A Review of the Current Status of the Technology. Energies. - 2009. - Vol. 2. - pp. 556-581.

Larminie J e Dicks A Fuel cell systems explained . - : Wiley, 2003.

**Lee Byeong-Kyu, Jung Kwang-Ryun e Park Sung-Hoon.** Development and application of a novel swirl cyclone scrubber- (1) Experimental . Journal of Aerosol Science. - 2008. - Vol. 39. - pp. 1079-1088. - 12.

Lee J.H.; Heo, J.W; Lee, D.S; Kim, J; Kim, G.H; Lee, H.W; Song, H.S; Moon, J.H. The impact of anode microstructure on the power generating characteristics of SOFC. Solid state ionics. - 2003. - Vol. 158. - pp. 225-232. - 3-4.

**Lee K.W. e Mukund R.** Filter Collection [Seção do Livro]. Aerosol Measurement - Principles, Techniques, and Applications / A. do livro Baron Paul A. e Willeke Klaus. - : John Wiley & Sons, 2001. - 2nd Edition.

Lee Seung Jong; Jung, Kwang-Ryun; Park, Sung-Hoon. Development of a pilot-scale acid gas removal system for coal syngas. Korean J. Chem. Eng. - 2007. - Vol. 24. - pp. 1128-1132. - 6.

**Lehner M, Mayinger F and Geipel W.** Separation of dust, halogen and PCDD/F in a compact wet scrubber. . Trans IChemE. - 2001. - Vol. 79. - pp. 109-116.

Levenspiel Octave. Chemical Reaction Engineering . - : John Wiley & Sons, 1999.

Lippert T; Bruck, G; Sanjana, Z; Newby, R; Bachovchin, D. Westinghouse Advanced Particle Filter System . Advanced Coal-Fired Power Systems '96 Review Meeting. - Morgantown, West Virginia : [s.n.], 1996.

Liu M; Aravind, P.V; Woudstra, T; Cobas, V.R.M; Verkooijen, A.H.M. Development of an integrated gasifier–solid oxide fuel cell test system: A detailed system study. Journal of Power Sources. - 2011. - Vol. 196. - pp. 7277-7289.

**Long Zhengwei and Yao Qiang.** Evaluation of various particle charging models for simulating particle dynamics in electrostatic precipitators . Journal of Aerosol Science. - 2010. - Vol. 41. - pp. 702-718. - 7.

Luyben William. Chemical reactor design and control. Wiley, 2007.

Lv Pengmei; Yuan, Zhenhong; Ma, Longlong; Wu, Chuangzhi; Chen, Yong; Zhu, Jingxu Hydrogen-rich gas production from biomass air and oxygen/steam gasification in a co-corrente gasifier. Renewable Energy. - 2007. - Vol. 32. - pp. 2173-2185. - 13.

**M. Manuel F. Fernández e C Agustín M. Alcaraz** Integrated gasification combined cycle : Report / Electric Power Research Institute (IIE). - 2001.

**Mahishi M. R. e Goswami D.Y.** An experimental study of hydrogen production by gasification of biomass in the presence of a CO2 sorbent . International Journal of Hydrogen Energy. - 2007. - Vol. 32. - pp. 2803 – 2808.

**Marina O.A** [et al.] Reversible poisoning of nickel/zirconia solid oxide fuel cell anodes by hydrogen chloride in coal gas . Journal of Power Sources. - 2010. - Vol. 195. - pp. 7033-7037.

**Martinez J.D, Silva Lora E.E e Viera Andrade Rubenildo** Experimental study on biomass gasification in a double air stage co-corrente reactor. Bio mass and Bioenergy. - 2011. - Vol. 35. - pp. 3465-3480.

Martínez Juan Daniel [et al.] Syngas production in co-corrente biomass gasifiers and its application using internal combustion engines . Renewable energy. - 2012. - Vol. 38. - pp. 1-9.

**Martinez Juan Daniel.** Estudo Experimental do Conjunto Gaseificador de Biomassa em Reator Co-corrente com Duplo Estágio de Fornecimento de Ar e Motor de Combustão Interna e : Dissertação de Mestrado / Instituto de Engenharia Mecânica ; Universidade Federal de Itajubá. - 2009.

**Matsuzaki Y e Yasuda I.** The poisoning effect of sulfur-containing impurity gas on a SOFC anode: Part I. Dependence on temperature, time, and impurity concentration. Solid State Ionics. - 2000. - Vol. 132. - pp. 261-269. - 3-4.

Mc Cabe W. L. e Smith J.C. Operaciones Unitarias en Ingeniería Química . - Mexico : Editorial Mc Graw Hill, 2002. - Sexta Edición.

**McKendry P.** Energy Production from Biomass (Part 3): Gasification Technologies. Bioresource Technology. - 2002. - 1 : Vol. 83. - pp. 55-63.

Midilli A; Dogru, M.; Howarth, C. R.; Ling, M. J.; Ayhana, T. Combustible Gas Production from Sewage Sludge with a Co-corrente Gasifier. Energy Conversion & Management. - 2001. - Vol. 42. - pp. 157-172.

Midilli A; Dogru, M.; Akay, G.; Howarth, C. R. Hydrogen production from sewage sludge via a fixed bed gasifier product gas. International, Journal of Hydrogen Energy. - 2002. - Vol. 27. - pp. 1035-1041. - 10.

Milne T.A, Evans R.J e Abatzoglou N. Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation and Conversion . - Colorado : NREL (National Renewable Energy Laboratory), 1998.

**Mishra Pankaj, Singh Prafull e Baredar Prashant.** Impact of moisture level in atmosphere on Biomass Gasification: A Bioenergy for Sustainable Development. International journal of environmental sciences. - 2010. - Vol. 1. - pp. 640-644. - 4.

**Mohan B e Meikap B.C.** Performance characteristics of the particles removal in a novel spraycum-bubble column scrubber . Chemical Engineering Research and Design. - 2009. - Vol. 87. - pp. 109-118. - 1.

**Mohan B. Raj, Biswas Sanjay e Meikap B.C.** Performance characteristics of the particulates scrubbing in a counter-current spray-column. . Separation and Purification Technology. - 2008. - Vol. 61. - pp. 96–102.

**Morris Michael e Waldheim Lars.** Update on project ARBRE, UK - A wood-fuelled combined-cycle demonstration plant. - 2002. - November de 2010. - http://www.icheme.org.

**Mukunda H. S. [et al.]** Gasifiers and combustors for biomass - technology and field studies . Energy for Sustainable Development. - 1994. - 3 : Vol. 1.

**Mun Tae-Young, Seon Pyeong-Gi e Kim Joo-Sik.** Production of a producer gas from woody waste via air gasification using activated carbon and a two-stage gasifier and characterization of tar. Fuel. - 2010. - pp. 89, 3226–3234.

**Nagel F., Jenne M. e Stucki. S.** Link-up of a SOFC with an updraft-wood gasifier via hot gas processing . Fuel Cell Seminar-30th Anniversary. - Honolulu, HI. : [s.n.], 2006.

**Nagel F.P, Schildhauer T.J e Biollaz S.M.A.** Biomass-integrated gasification fuel cell systems – Part 1: Definition of systems and technical analysis . International Journal of hydrogen energy. - 2009. - Vol. 34. - pp. 6809-6825.

**Neeft J.P.A.** Rationale for setup of impinger train as used in the technical specification of sampling and analysis of tar and particles in teh product gases of biomass gasification e : Report CEN-BT/TF 143. - Netherlands : [s.n.], 2005. - p. 14.

**NETL.** National Energy Technology Laboratory . The Energy Lab. - 2010. - 2011. - http://www.netl.doe.gov.

NFCRC. National Fuel Cell Research Center . - University of California, 2010. - http://www.nfcrc.uci.edu/2/.

**Oakey J, Simms N e Kilgallon P.** Gas turbines: gas cleaning requirements for biomass-fired systems. Materials Research. - 2004. - Vol. 7. - 1.

**Olofsson I, Nordin A. e Soderlind U.** = Initial Review and Evaluation of Process Technologies and Systems Suitable for Cost-Efficient Medium-Scale Gasification for Biomass to Liquid Fuels. - University of Umeå, 2005. - http://www.biofuelregion.se/dokument/5\_95.pdf.

**Omosun A. O., Bauen A. e Brandon N. P.** Modeling system efficiencies and costs of two biomass-fuelled SOFC systems. Journal of Power Sources. - 2004. - Vol. 131. - pp. 96-106.

**Ouweltjes J. P. e Aravind P. V.** Biosyngas utilization in solid oxide fuel cells with Ni/GDC anodes. Journal of Fuel Cell Science and Technology. - 2006. - Vol. 3. - pp. 495-498.

**Page S e Krumdieck S.** System level energy efficiency is the greatest barrier to development of the hydrogen economy. Energy Policy . - 2009. - Vol. 37. - pp. 3325–3335.

**Paiva J, Salcedo R e Paulo A.** Impacto of particle agglomeration in cyclones . Chemical Engineering Journal. - 2010. - Vol. 162. - pp. 861-876. - 3.

**Panopoulos K.D, Fryda L.E e Karl J.** High temperature solid oxide fuel cell integrated with novel allothermal biomass gasification Part I: Modelling and feasibility study.. Journal of Power Sources. - 2006. - Vol. 159. - pp. 570-585.

Pathak B. S; Kapatel, D. V.; Bhoi, P. R.; Sharma, A.M.; Vyas, D. K. Design and development of sand bed filter for upgrading producer gas to IC engine quality fuel. . International energy journal.. - 2007. - Vol. 8. - pp. 15-20.

**Pettersson A. Maria Zevenhoven, Britt-Marie Steenari, Lars-Erik Åmand.** Application of chemical fractionation methods for characterisation of biofuels, waste derived fuels and CFB co-combustion fly ashes. Fuel. - 2008. - Vol. 87. - pp. 3183-3193.

**Pettersson Magnus; Nilsson, Bernt; Birgersson, Jonas; Simonson, Erik.** Analysis and validation of a simplified model of a wet flue gas cleaning system. J. Proc. Cont.. - 1997. - Vol. 8. - pp. 69-76. - 1.

**Peukert W. e Wadenpohl C.** Industrial separation of fine particles with difficult dust properties . Powder Technology. - 2001. - Vol. 118. - pp. 136-148.

**Placek T.D. e Peters L.K.** Analysis of particulate removal in venturi scrubbers—role of heat and mass transfer . AICHE J. - 1982. - Vol. 28. - pp. 31-39.

**Primavera A; Trovarelli, A.; Andreussi, P.; Dolcetti, G.** The effect of water in the low-temperature catalytic oxidation of hydrogen sulfide to sulfur over activated carbon. Applied Catalysis A: Geral. - 1998. - Vol. 173. - pp. 185-192.

**Protopapas G.** Integrated Biomass Gasification – SOFC Systems e : Master of Science Thesis / Faculty of Mechanical Engineering ; Delft University of Technology. - Delft : [s.n.], 2006.

**Puig-Arnavat Maria, Bruno Joan Carles e Coronas Alberto.** Review and analysis of biomass gasification models. Renewable and Sustainable Energy Reviews. - 2010. - Vol. 14. - pp. 2841–2851.

**Ramage J and Scurlock J.** Renewable Energy Power for a Sustainable Future [Book]. - Oxford university Press : G. Boyle, 1996.

**Rapagnà S; Jand, N; Kiennemann, A; Foscolo, P.U.** Steam–gasification of biomass in a fluidized-bed of olivine particles. Biomass & Bioenergy. - 2000. - Vol. 19. - pp. 187-197.

**Rapagná S; Provendier, H.; Petit, C.; Kiennemann, A.; Foscolo, P.U.** Development of catalysts suitable for hydrogen or syn-gas production from biomass gasification. Biomass and Bioenergy. - 2002. - Vol. 22. - pp. 377-388.

**Rapagnà Sergio; Gallucci, Katia; Marcello, Manuela Di; Matt, Muriel; Nacken, Manfred.** Gas cleaning, gas conditioning and tar abatement by means of a catalytic filter candle in a biomass fluidized-bed gasifier . Bioresource Technology. - 2010. - Vol. 101. - pp. 7123-7130.

**Rase Howard F.** Fixed Bed Reactor Design and Diagnostics: Gas Phase Reactions . - Butterworths, Boston : [s.n.], 1990.

**Rasmussen J. F.B. e Hagen A.** The effect of H2S on the performance of Ni–YSZ anodes in solid oxide fuel cells . Journal of Power Sources. - 2009. - Vol. 191. - pp. 534-541.

**Reed Thomas B e Das Agua.** Handbook of Biomass Co-corrente Gasifer Engine System . - Colorado : Solar Energy Research Institute (SERI), 1988.

**Reijnen K and Brakel J. Van.** Gas Cleaning at High Temperatures and 13gh Pressures: A Review . Powder Technology. - 1984. - Vol. 40. - pp. 81-111.

**REN21.** . Renewable Energy Police Networks. - 2011. - Fevereiro de 2012. - http://www.ren21.net/Portals/97/documents/GSR/REN21\_GSR2011.pdf.

**Rensfelt Erik.** State of the Art of Biomass Gasification and Pyrolysis Technologies . SYNBIOS - the Syngas Route to Automotive Biofuels. - Stockholm : [s.n.], 2005. - http://www.ecotraffic.se/synbios/konferans/presentationer/19\_maj/gasification/synbios\_rensfelt\_erik.p df.

**Rentizelas A; Karellas, S.; Kakaras, E; Tatsiopoulos, I.** Comparative techno-economic analysis of ORC and gasification for bioenergy. Energy Conversion and Management. - 2009. - Vol. 50. - pp. 674–681. - 3.

**Rezaiyan J e Cheremisinoff N.P** Gasification Technologies . - : CRC Press. Taylor & Francis, 2005.

**Rodríguez-Maroto J; Gomez-Moreno, F.J.; Martin-Espigares, M.; A. Bahillo, M. Acha.** Study of electrostatic precipitator efficiency as function of the electrical field intensity and particle properties in a pilot coal combustion plant . Journal of Aerosol Science. - 1996. - Vol. 27. - pp. S643-S644. - 1.

**Rollins M.L; Reardon, L; Nichols, D; Lee, P; Moore, M; Crim, M; Luttrell, R; Hughes, E.** Economic Evaluation of CO2 Sequestration Technologies. Task 4, Biomass Gasification-Based Processing : Final report DE-FC26-00NT40937 / DOE. - 2002. - p. 87.

**Ruiz, Juan Carlos.** Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos (SOFC) . - 2009. - fevereiro de 2010. - http://www.sofc.es.

Salcedo R.L.R; Chibante, V.G; Fonseca, A.M; Cândido, G. Fine particle capture in biomass boilers with recirculating gas cyclones: Theory and practice. . Powder Technology. - 2007. - Vol. 172. - pp. 89–98.

**Saxena S.C, Henry R.F e Podolski W.F.** Technologiy Status of Particulate Removal from High Temperature, High Pressure Combustion Gases . Aerosol Science and Technology. - 1982. - Vol. 1. - pp. 235-257. - 2.

**Schmidt D.D e Gunderson J.R.** Oportunities for Hydrogen: An Analisis of the Application of Biomass Gasification to Farming Operations Using Microturbines and Fuel Cells . Proceedings of the 2000 DOE Hydrogen Program Review. - 2000.

**Schweiger A e Hohenwarter U.** Small scale hot gas cleaning device for SOFC utilization of woody biomass product gas. [Conference]. Processdings of 15th biomass conference. - Berlin : [s.n.], 2007.

Sciubba Enrico. Modeling, Simulation and Optimization of a Syngas Desulfurization Device e : Report RSE/2009/195 / Mechanical and Aeronautical Engineering ; University of Rome 1, "La Sapienza". - Roma : [s.n.], 2009. - p. 46.

Sharma S.D; Dolan, M.; Park, D.; Morpeth, L.; Ilyushechkin, A.; McLennan, K.; Harris, D.J.; Thambimuthu, K.V. A critical review of syngas cleaning technologies — fundamental limitations and practical problems . Powder Technology. - 2008. - Vol. 180. - pp. 115-121. - 1-2.

Sharma Sunil D; Dolan, M.; Ilyushechkin, A.Y.; McLennan, K.G.; Nguyen, T.; Chase, D. Recent developments in dry hot syngas cleaning processes . Fuel. - 2010. - Vol. 89. - pp. 817-826.

Shoko E, McLellan B e Dicks A. L. Hydrogen from coal: Production and utilization technologies. International Journal of Coal Geology. - 2006. - Vol. 65. - pp. 213-222..

**Silva A.M., Teixeira J.C.F. e Teixeira S.F.** Experiments in a large-scale venturi scrubber: Part I: Pressure drop . Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. - 2009. - Vol. 48. - pp. 59-67. - 1.

**Singhal Subhas e Kendal Kevin.** High Temperature Solid Oxide Fuel Cells. Fundamentals, Design and Applications . - : Elsevier, 2003. - 1856173879.

**Skoblia S; Malecha, J.; Koutsky, B.; Buryan, P.** Hot gas cleaning for biomass gasification for clean gas production . International Freiberg Conference on IGCC & XtL Technologies. - 2005.

Skodras G; Kaldis, S.P; Sofialidis, D; Faltsi, O; Grammelis, P; Sakellaropoulos, G.P. Particulate removal via electrostatic precipitators — CFD simulation . Fuel Processing Technology. - 2006. - Vol. 87. - pp. 623-631. - 7.

**Smolder K and Baeyens J.** Cleaning of hot calciner exhaust gas by low density ceramic filters . Powder Technology. - 2000. - Vol. 111. - pp. 240-244.

**Soetaert W e Vandamme E.** Biofuels / ed. Willey. - Ghent : [s.n.], 2009. - p. 257. - 047002674X.

**Spliethoff Hartmut.** Power Generation from Solid Fuels [Book]. - Munich : Springer, 2010. - p. 672.

**Spooren Tom; Raveel, Ann; Adams, Bart; Toit, Gerrit Du; Waller, Peter.** Semiwet scrubbing: Design and operational experience of a state-of-the-art unit . Environmental Progress. - 2006. - Vol. 25. - pp. 201-207. - 3.

**Stemmler M e Müller M.** UNIQUE = Thermodynamic process model for the fate of trace elements throughout the system.. - 2009. - http://www.uniqueproject.eu/public/deliverables/D8.1.pdf.

**Stevens D.J.** Hot Gas Conditioning: Recent Progress with Larger-Scale Biomass Gasification Systems e : NREL/SR-510-29952 / National Renewable Energy Laboratory. - Golden, CO : [s.n.], 2001. - p. 88.

**Stoppiello Giovanni.** Biomass Gasification - Process analysis and dimensioning aspects for cocorrente units and gas cleaning lines e : PhD Tesis / University of Bologna. - 2010. - p. 167.

Sulaymon A.H e Mustafa Y.A. Aerosol filtration using quartz sand filter. Amer. J. Environ. Sci. - 2012. - Vol. 8. - pp. 385-395. - 4.

Sutton David, Kelleher Brian e Ross Julian R.H. Review of literature on catalysts for biomass gasification. Fuel Processing Technology. - 2001. - Vol. 73. - pp. 155–173.

**Taheri Mahboobeh e Mohebbi Ali.** Design of artificial neural networks using a genetic algorithm to predict collection efficiency in venturi scrubbers. Journal of Hazardous Materials. - 2008. - Vol. 157. - pp. 122-129. - 1.

**Tijmensen M; Faaij, A; Hamelinck, C; Van Hardeveld, M.** Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification. Biomass & Bioenergy. - 2002. - Vol. 23. - pp. 129-152.

**Tijmensen M.J.A.** The Production of Fischer-Tropsch Liquids and Power Through Biomass Gasification e : Tese doutorado. - : Utrech University, 2000.

**Toonssen R, Woudstra N e Verkooijen A.H.M.** Decentralized generation of electricity from biomass with proton exchange membrane fuel cell. Journal of Power Sources. - 2009. - Vol. 194. - pp. 456-466.

**Trembly J.P., Gemmen R.S. e Bayless D.J.** The effect of coal syngas containing HCl on the performance of solid oxide fuel cells: Investigations into the effect of operational temperature and HCl concentration . Journal of Power Sources. - 2007. - Vol. 169. - pp. 347-354.

**Tsai Jiun-Horng, Tsai Chien-Liang e Hsu Yi-Chun.** adsorption of hydrogen sulfide and methyl mercaptan mixture gas on alkaline activated carbon. Journal of Chinese Institute of Environmental Engineering. - 1999. - Vol. 9. - pp. 145-152. - 3.

**Turn S.Q, Kinoshita C.M e Ishimura DM**.An experimental investigation of alkali removal from biomass producer gas using a fixed bed of solid sorbent, Industrial and Engineering Chemistry Research . - 8 : Vol. 40. - pp. 1960-1967.

**Uberoi M., Punjak, W. A. e Shadman, F.,** The Kinetics and Mechanism of Alklali Removal from Flue Gas by Solid Sorbents . Progr. Energy Combust. Sci.. - 1990. - 16. - p. 205.

Van der Drift A; Boerrigter, H.; Coda, B.; Cieplik, M.K.; Hemmes, K. Entrained flow gasification of biomass e. - : ECN, 2004.

**Van Loon Mark.** Preliminary Design of a Gas Cleaning System for testing Solid Oxide Fuel Cells with Biomass Gasifiers e / Energy Technology Section, Faculty Mechanical Engineering ; TU Delft.. - 2005.

Wang Lijun; Weller, Curtis L.; Jones, David D.; Hanna, Milford A.. Contemporary issues in thermal gasification of biomass. Biomass and Bioenergy. - 2008. - Vol. 32. - pp. 573-581.

**Wang Rui.** Investigation on a new liquid redox method for H2S removal and sulfur recovery with heteropoly compound . Separation and Purification Technology. - 2003. - Vol. 31. - pp. 111-121.

Wang Xiaohui; Sun, Tonghua; Yang, Ji; Zhao, Ling; Jia, Jinping. Low-temperature H2S removal from gas streams with SBA-15 supported ZnO nanoparticles. . Chemical Engineering Journal. - 2008. - Vol. 142. - pp. 48-55.

**Wang Yin; Yoshikawa, Kunio; Namioka, Tomoaki; Hashimoto, Yoshirou.** Performance optimization of two-staged gasification system for woody biomass [Periódico]. - : Fuel Processing Technology, 2007. - Vol. 88. - pp. 243–250.

Wendt H, Götz M e M. Linardi. Tecnologias de células a combustível.. Quimica nova. - 2000. - Vol. 23. - 4.

**Weston F., Seidman N. L. e James C.** = Model Regulations for the output of specified air emissions from smaller-scale Electric Generation Resources. - 2000. - www.raponline.org.

**Wiens B.** Bens Wiens Consulting = The Future of Fuel Cells. - 2010. - http://www.benwiens.com/energy4.html.

Williams M.C. Fuel Cell Handbook . - Morgantown : EG&G Technical Services, Inc, 2004. - 7th.

Williams R. Project 1.1 – Technology Assessment for Biomass Power Generation – UC Davis e : Final Report Smud regen program, contract # 500-00-034 / University of California. - 2004. - p. 176.

**Xiao Yonghou; Wang, Shudong; Wu, Diyong; Yuan, Quan.** Catalytic oxidation of hydrogen sulfide over unmodified and impregnated activated carbon. . Separation and Purification Technology. - 2008. - Vol. 59. - pp. 326–332.

Xu Ch; Donald, Jaclyn; Byambajav, Enkhsaruul; Ohtsuka, Yasuo. Recent advances in catalysts for hot-gas removal of tar and NH3 from biomass gasification . Fuel. - 2010. - Vol. 89. - pp. 1784-1795.

Xu Chunchuan; Gong, Mingyang; Zondlo, John W.; Liu, XingBo; Finkle, Harry O.. The effect of HCl in syngas on Ni–YSZ anode-supported solid oxide fuel cells . Journal of Power Sources. - 2010. - Vol. 195. - pp. 2149-2158.

Xu Guangwen; Murakami, Takahiro; Suda, Toshiyuki; Matsuzaw, Yoshiaki; Tani, Hidehisa. Two-stage dual fluidized bed gasification: Its conception and application to biomass. fuel Processing Tecnology. - 2009. - Vol. 90. - pp. 137-144.

Yamasaki T; Kozu, H; Yamagata, S; Murao, N; Otha, S; Shiya, S; Ohba, T. Effect of Superficial Velocity on Tar from Co-corrente Gasification of Biomas. Energy and Fuels. - 2005. - Vol. 19. - pp. 1186-1191.

Yang Linjun; Bao, Jingjing; Yan, Jinpei; Liu, Jinhui; Song, Shijuan; Fan, Fengxian. Removal of fine particles in wet flue gas desulfurization system by heterogeneous condensation. . Chemical engineering journal.. - 2010. - Vol. 156. - pp. 25-32.

Yaws Carl. Chemical Properties Handbook: Physical, Thermodynamics, Engironmental Transport, Safety & Health Related Properties For Organic & Inorganic Chemical . - : McGraw-Hill Professiona, 1998.

**Yildiz I.** Integrated gasification - SOFC systems with high temperature gas cleaning systems e : MSc Thesis / Technology Section, Faculty of Mechanical Engineering ; TU Delft. - 2007.

**Yongwon J e Chi T.** New correlations for predicting the effect of deposition on collection efficiency and pressure drop in granular filtration.. J. Aerosol Sci. - 1991. - Vol. 22. - pp. 187-200. - 2.

**Yun Yongseung, Yoo Young Don e Chun Seok Woo** Selection of IGCC candidate coals by pilot-scale gasifier operation . Fuel Processing Technology. - 2007. - Vol. 88. - pp. 107-116. - 2.

**Zhou Li; Chen, Ping; Li, Ming; Zhou, Yaping.** A Study of the Removal of Minor Amounts of H2S from Natural Gas by Activated Carbon. Adsorption Science & Technology. - 2002. - Vol. 20. - pp. 969-976. - 10.

**Zhu W.Z e Deevi S.C** A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells. Materials Science and Engineering A. - 2003. - Vol. 362. - pp. 228-239.

**Zuberbühler U.** Gasification of biomass: An overview on available technologies . 2nd European Summer School on Renewable Motor Fuels. - 2007.

Zwart R; van der Heijden, S; Emmen, R; Dall, J; Ahrenfeldt, J; Stoholm, S; Krogh, J. Tar removal from low-temperature gasifiers : ECN-E--10-008 Report / ECN. - 2010.

Zwart R.W.R; Drift, A. Van der; Bos, A.; Visser, H.J.M.; Cieplik, M.K.; Konemann, H.W.J.. Oil-Based Gas Washing-Flexible Tar Removal for High-Efficient Production of Clean Heat and Power as Well as Sustainable Fuels and Chemicals. . Environmental Progress & Sustainable Energy. - 2009. - 3 : Vol. 28. - pp. 324-335.

### Anexo A.

# CÁLCULOS DO PROJETO DOS EQUIPAMENTOS.

## A1. FILTRO DE AREIA

Foram determinadas as eficiências de cada um destes mecanismos (Equações A.1-A.10) e a eficiência total de remoção para um tamanho de partícula definido (Equação A.11). O comprimento do leito (H) e o diâmetro (D), foram calculados, fixando a eficiência total de remoção em 99%, para um tamanho de partícula removida ( $d_p$ ) de 3 µm, uma velocidade do gás dentro do filtro de 0,12 m/s (na faixa de 0,1-0,2 m/s) (Mukunda, et al., 1994) e as Equações A.12 e A.13.

Eficiência por Intercepção

$$E_I = \frac{(1-\epsilon) \cdot \frac{d_p^2}{d_a}}{K(1+\frac{d_p}{d_a})}$$
(A.1)

$$K = -\frac{1}{2}\ln(\epsilon) - \frac{3}{4} + \epsilon - \frac{\epsilon^2}{4}$$
(A.2)

Eficiência por Sedimentação gravitacional

$$E_{S} = \frac{G_{ri}}{1 + G_{ri}}$$
(A.3)  
$$\frac{\rho_{p}.d_{Pi}^{2}.g.}{(1 + \frac{2S_{i}\lambda}{2})}$$
(A.4)

$$Gr_{i} = \frac{\frac{p_{P} \cdot u_{Pi} \cdot y}{18\mu} \left(1 + \frac{2S_{i} n}{d_{Pi}}\right)}{U}$$
(A.4)

$$S_{i} = 1.277 + 0.4e^{-1.10} \frac{d_{Pi}}{2\lambda}$$

$$(1 - \varepsilon)^{1/3} d_{p} u^{-2/3}$$
(A.5)

Eficiência por difusão browniana

Eficiência por impactação

$$E_D = 2.58 \left(\frac{1-\epsilon}{K}\right) \qquad \cdot \frac{u_p \cdot u}{D^{dif}} \tag{A.6}$$
$$D^{dif} = \frac{k_B \cdot T \cdot C_u}{(A.7)}$$

$$D^{dif} = \frac{\kappa_B \cdot 1 \cdot C_u}{3\Pi \cdot \mu \cdot d_P} \tag{A.7}$$

 $E_N = \frac{\left[(29.6 - 28\varepsilon^{0.62}) \cdot N_{Ri}^2 - 27.5 \cdot N_{Ri}^{2.8}\right] \cdot S_t k_i}{4K^2}$ (A.8)

$$S_t = \frac{C_u \cdot \rho_P \cdot d_P^2 \cdot u}{18 \cdot \mu \cdot d_q}$$
(A.9)

Eficiência para uma partícula só

Eficiência total do leito

$$E_i = 1 - (1 - E_S)(1 - E_N)(1 - E_I)(1 - E_D)$$
(A.10)

$$\eta_L = 1 - exp\left[\frac{-4E_i\alpha H}{\pi d_a(1-\varepsilon)}\right]$$
(A.11)  
$$A_c = \frac{\phi_g}{\pi d_a} = \frac{\pi D^2}{\pi d_a}$$
(A.12)

Área do leito

inercial

do leito 
$$A_f = \frac{\varphi g}{v_g} = \frac{\pi B}{4}$$
 (A.12)  
A queda de pressão foi calculada usando a equação semi empírica de Ergun's e

Forchheimer equação 3.14.

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{\mu . v_g . \, 150(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 . \, d_p^2} + \frac{\rho . \, v_g^2 . \, 1.75(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3 . \, d_p} \tag{A.13}$$

O tempo de saturação foi calculado levado em consideração a condição de saturação do filtro, com  $\sigma$ =10<sup>-3</sup>, para uma concentração máxima de partículas na entrada do filtro (C<sub>in</sub>) de 1 g/Nm<sup>3</sup>, e uma concentração de saída (C<sub>in</sub>) de 0,05 g/Nm<sup>3</sup>, e a Equação A.14, de acordo com o estudo feito por (Yongwon, et al., 1991). O valor obtido para o tempo de saturação foi de 10h, após o qual é necessária a limpeza o troca do leito de areia.

$$\sigma = \frac{1}{H} \int_0^\theta u. \left( C_i - C_{eff} \right) d\theta \tag{A.14}$$

## A2. REATORES E FILTRO CERÂMICO.

### Transferência de calor.

Os cálculos relativos à transferência de calor foram feitos considerando a temperatura máxima de operação (T<sub>g</sub>) para cada equipamento, 150 °C, para o reator de leito fixo de carvão

ativado, 850 °C para o reator de dolomita e 350 °C para o filtro cerâmico. Uma camada de isolamento de espessura 50 mm será considerada em todas as superfícies expostas dos equipamentos ao exterior. O material isolante considerado é a lã de rocha. Uma vez que o coeficiente de radiação deste material é pequeno, as perdas de calor por radiação podem ser desprezadas. O coeficiente de condutividade térmica, de acordo com as especificações do material é de 0,05 W/m.K. Além disso, a temperatura de entrada do gás de síntese no downcomer (T<sub>o</sub>) é considerada como 100°C.

Para os cálculos de transferência de calor foram necessárias às propriedades do gás e do ar. As propriedades do gás foram determinadas usando as equações A.15 e A.16, levando em consideração a composição do gás apresentada na Tabela 3.2. Assumiu-se comportamento de gás ideal para cada componente e para a mistura dos gases. Na Tabela A.1 são apresentadas as propriedades calculadas para o gás e para o ar.

$$y_i = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4$$
(A.15)

$$y_g = \sum y_i * x_i \tag{A.16}$$

Onde

y<sub>i</sub>: Propriedade do componente i

A,B,C,D,E: Constantes (Yaws, 1998)

T: Temperatura (K)

x<sub>i</sub>: Composição do componente i

yg: Propriedade do gás

Tabela A.1. Propriedades do gás de síntese.

Propriedades	Unidade	Gás de síntese			Ar
		150 °C	350 °C	850 °C	20 °C
Peso molecular médio, PMg	g/mol		24.3385		28.9660
Densidade, $\rho_g$	kg/m <sup>3</sup>	0.6995	0.4778	0.2635	0.9632
Capacidade calórica, Cpg	kJ/kg.K	3.4421	3.5327	3.7653	1.0118
Viscosidade, $\mu_g$	N.s/m <sup>2</sup>	1.9260E-5	2.6003E-5	4.0187E-5	2.1381E-5
Condutividade térmica, kg	W/m.K	0.0645	0.0901	0.1479	0.0304
Viscosidade cinemática, v	m <sup>2</sup> /s	-	-	-	2.2199E-5

Os dados adicionais usados para os cálculos com as equações A.17-A.32, além das propriedades do gás e do ar, são mostrados na Tabela A.2.

Parâmetro	Unidade	Reator de carvão	Reator de dolomita	Filtro cerâmico
Øg	m <sup>3</sup> /s	0.0036	0.0096	0.0053
k <sub>is</sub>	W/mK	0.05	0.05	0.05
T <sub>p</sub>	°C	155	860	360
$T_{\infty}$	°C	20	20	20
To	°C	60	100	150
Tg	°C	150	850	350
D	m	0.0226	0.0366	0.212
L <sub>is</sub>	m	0.05	0.05	0.05
$L_i = D + 2L_{is}$	m	0.1226	0.1366	0.312

Tabela A.2. Dados adicionais para os cálculos de transferência de calor no projeto.

$$Q_g = \phi_g \cdot \rho_g \cdot Cp_g \cdot (T_g - T_o)$$
(A.17)

$$Q_g = U.A_g.\Delta T_{LMTD} \tag{A.18}$$

$$\Delta T_{LMTD} = \frac{g}{\ln\left(\frac{T_p - T_o}{T_p - T_g}\right)} \tag{A.19}$$

$$Re = \frac{D.v_g.\rho_g}{\mu_g}$$
(A.20)

$$v_g = \frac{\phi_g}{A_{dc}} = \frac{4\phi_g}{\pi D^2}$$
(A.21)

$$f = 0.25(0.79.\ln\text{Re} - 1.64)^{-2}$$
 Válido Re > 2000 (A.22)

$$\Pr = \frac{C_{\rm p.}\,\mu}{\kappa} \tag{A.23}$$

$$Gr = \frac{g.\beta L_i^3 (T_p - T_{\infty})}{v^2}$$
(A.246)

Convecção natural ao ambiente Ra = Pr. Gr

$$Nu = \frac{\frac{f}{2}(Re - 10^{3})Pr}{1 + 12.7\left(\frac{f}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \left(Pr^{\frac{2}{3}} - 1\right)} 2300 < Re < 5x10^{6}, 0.5 < Pr < 10^{6}$$
(A.26)  

$$Nu = 3.66 \quad Re < 2000$$

Convecção natural ao ambiente 
$$Nu = \left(\frac{0.825 + 0.387 \text{Ra}^{1/6}}{\left[1 + \left(\frac{0.492}{\text{Pr}}\right)^{9/16}\right]^{8/27}}\right)^2$$
 (A.27)

$$U_{g} = \frac{Nu. k_{g}}{D}$$
(A.28)

$$Q_{p} = k_{is} \cdot \frac{2\pi Li}{\ln\left(\frac{r_{ext}}{r_{in}}\right)} (T_{iso} - T_{ambiente}) \quad \text{Isolamento}$$
(A.29)

$$Q_{p} = U_{c} \cdot 2 \cdot \pi L_{i} \cdot (T_{is} - T_{\infty}) \quad \text{Ambiente}$$
(A.30)

(A.25)

$$U_{c} = 0.27 Ra^{\frac{1}{4}} \cdot \frac{k}{D_{c}}$$
 (A.31)

$$Q_{pc} = U_c. \left(\pi r_{prato}^2 + 2\pi r_{prato}. L_{iso}\right) \cdot \left(T_{prato} - T_{\infty}\right)$$
(A.32)

Das equações A.17 e A.18, são obtidas as quantidades de calor necessárias para atingir a temperatura de operação em cada equipamento, assumindo um diâmetro de tubo de entrada de 1". A potência total necessária a ser fornecida às resistências é obtida levando em consideração as perdas de calor no downcomer e no corpo do equipamento (reator e filtro) com o ambiente. Para o cálculo das perdas de calor pela passagem do gás no downcomer, são usadas as equações A.20-A.22 e para obter o coeficiente de transferência de calor as equações A.28 e A.31. No caso das perdas com o ambiente são usadas a equações A.22-A.27 e A.32 para determinar o coeficiente de transferência de calor.

Para facilitar os cálculos das perdas de calor da superfície dos equipamentos com o ambiente, o equipamento é dividido em três partes; corpo, tampa superior ou topo (flange) e tampa inferior ou fundo do reator. O flange superior pode ser dividido em duas partes: um prato idêntico ao fundo do reator e duas aletas circulares com um diâmetro interno igual ao diâmetro do corpo do equipamento. Para a placa do fundo, levando em conta transferência por convecção natural é usada a equação A.16 para calcular o coeficiente de transferência de calor (Bejan, et al., 2003; Koumoutsos, et al., 1991). E finalmente com os coeficientes nas equações A.29 e A.30 resolvidas simultaneamente, é determinada a temperatura na superfície do isolamento e as perdas com o ambiente.

Nas equações acima foi considerado que a transferência de calor na camada de isolamento ocorre apenas na direção z. Isso é feito para simplificar os cálculos de transferência de calor dentro do volume de material. Além disso, assume-se que a temperatura do prato de aço é uniforme e igual à temperatura do resto do equipamento.

Para calcular a perda de calor na seção que foi considerada como uma aleta no flange superior, e necessário considerar a eficiência do sistema. Este é definido como a razão entre o calor transferido da aleta para o ambiente, é o calor que é transferido se toda a aleta estivesse à mesma temperatura da superfície de diâmetro interior do corpo do equipamento (Koumoutsos, et al., 1991). Se o coeficiente de transferência de calor entre o ar e o aço é  $U_{aço}$ , e a superfície de transferência de calor da aleta é  $A_{aleta}$ , então a eficiência da aleta pode-se calcular usando as equações A.33-A.38:

$$\varepsilon_{aleta} = l_{aleta-eq} \cdot \sqrt{\frac{2U_{aleta}}{U_{aço} \cdot b_{aleta}}}$$
(A.33)

$$\eta_{aleta} = \frac{Q_{aleta}}{Q_{max}} = \frac{\int_{A_{aleta}} U_{aço}(T - T_o) dA}{U_{aço}(T_{base} - T_o) A} = \frac{tanh(\xi_{aleta}l_{aleta-eq})}{(\xi_{aleta}l_{aleta-eq})}$$
(A.34)

$$l_{aleta-eq} = l_{aleta} + \frac{1}{2}b_{aleta} \tag{A.35}$$

$$r_{aleta-eq} = r_{aleta-in} + l_{aleta-eq} \tag{A.36}$$

$$A_{aleta} = 2\pi r_{aleta-eq} b_{aleta} \tag{A.37}$$

$$Q_{aleta} = \eta_{aleta}. U_{aleta}. A_{aleta}. (T_{base} - T_o)$$
(A.38)

Onde T é a temperatura real da aleta num determinado ponto do seu comprimento,  $T_o$  é a temperatura do ar, e  $T_{base}$  é a temperatura da aleta no ponto onde está ligada ao corpo do reator, igual à  $T_{parede}$ . Foi assumido que as perdas de calor ocorrem somente na superfície de seção transversal da aleta que está exposta ao ambiente, desconsiderando as perdas de calor das superfícies isoladas da aleta. O coeficiente de transferência de calor  $U_{aleta}$  é considerado igual ao coeficiente de transferência de calor do corpo do reator, pois eles têm um raio similar (Koumoutsos, et al., 1991).

A perda total de calor no equipamento é dada pela soma de todas as perdas de calor de acordo com a equação A.39:

$$Q_{Total} = Q_{dc} + Q_{corpo} + 2Q_{prato} + 2Q_{aleta} + Q_{g\acute{a}s}$$
(A.39)

Finalmente, foi determinado o comprimento dos tubos de entrada dos termopares nos equipamentos, a fim de proteger as conexões em cada extremidade. Levando em consideração que o diâmetro do termopar e pequeno pode ser considerado como uma barra sólida para efeito dos cálculos de transferência de calor. Com o diâmetro da barra suficientemente pequeno e condutividade do material suficientemente grande, a temperatura da barra ao longo de sua seção transversal é considerada uniforme, e a transferência de calor unidimensional. Das considerações anteriores, são definidas as equações A.40 e A.41 que permitem determinar a temperatura no tubo dos termopares para proteger as conexões dos mesmos. Todos os resultados obtidos são mostrados na Tabela A.3.

$$T_{tc} = T_w \frac{\cosh[m(l_{tc} - x)] + \frac{U_{tc}}{k_{aço} \cdot m} \operatorname{senh}[m(l_{tc} - 1)]}{\cosh(m.l_{tc}) + \frac{U_{tc}}{k_{aço} \cdot m} \operatorname{senh}(m.l_{tc})}$$
(A.40)

$$m = \left(\frac{2U_{tc}}{k_{aço}.r_{tc}}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{A.41}$$

Parâmetro	Unidade	Reator de carvão	Reator de dolomita	Filtro cerâmico		
Entrada no equipamento - downcomer						
Vg	m/s	6.4828	17.2070	0.1514		
Re	-	6292.1431	3029.8662	588.6371		
Fator de atrito, f	-	0.0090	0.0114	-		
Pr	-	1.0288	1.0214	-		
Nu	-	24.1106	11.6100	3.6600		
Coef. transferência, U	W/m2.K	58.31	64.85	12.3734		
Comprimento	m	5.4	7.10			
downcomer	111	5.4	7.10	-		
		Perdas downcomer - a	mbiente	_		
Pr ar	-	0.7118	0.7180	-		
Gr	-	1.8615E+07	3.0779E+08	-		
Ra	-	1.3250E+07	2.2100E+08	-		
Nu	-	33.8307	77.5931	-		
U	W/m2.K	8.1190	14.6844	-		
Perdas de calor	W	136.3237	2457.4205	-		
Temperatura exterior	°C	27.93	79.60	-		
		Perdas corpo- amb	iente			
Pr	-	0.7118	0.7180	0.7390		
Gr	-	2.9771E+08	3.9521E+09	7.7184E+08		
Ra	-	2.1190E+08	2.8377E+09	5.7039E+08		
Nu	-	76.5237	170.0961	103.9479		
U	W/m2.K	7.2892	13.5618	9.9015		
Perdas de calor	W	4.4173	1632.1415	377.6205		
Temperatura exterior	°C	37.81	120.05	47.18		
	1	Perdas Topo, fundo- a	mbiente			
Pr	-	0.7118	0.7180	0.7390		
Gr	-	8,6773E+07	1,1427E+09	2,2497E+08		
Ra	-	6,1763E+07	8,2047E+08	1,6625E+08		
С	-	0.27	0.27	0.27		
U	W/m2.K	3.4387	5.5098	4.4046		
Perdas de calor	W	4.4173	57.6307	11.7973		
Temperatura exterior	°С	37.81	165.06	57.13		
	T	Perdas aletas topo- ai	nbiente			
U	W/m2.K	7.2892	13.5618	9.9015		
U <sub>aço</sub>	W/mK	16.938	24.300	20.880		
ξ <sub>aleta</sub>	-	0.4188	0.4769	0.4396		
$\eta_{aleta}$	-	0.9997	0.9996	0.9996		
Perdas de calor	W	32.6475	377.9109	11.1837		
Potência total mínima fornecida pelas resistências						
Calor gás	W	769.5116	6754.6022	1706.026		
Perda total	W	266.1240	4960. 6452	423.5645		
Potência	W	1035.6356	11715.2474	2133.5904		
Termopar						
Gr	-	9.9764E+03	1.3137E+05	2,5865E+04		
Ra	-	7.1009E+03	9.4330E+04	1,9114E+04		
U	W/m2.K	7.3229	11.7334	9.3798		
	-	12.9659	13.7020	13.6369		
Temperatura	°C	38.39	80.57	34.32		

Tabela A.3. Resultados dos cálculos da transferência de calor.

## A2. PLACA DE ORIFÍCIO.

Nesta seção descreve se o modelo de cálculo para a utilização da placa orifício na linha de fornecimento do gás para o sistema de limpeza. Considerando a instalação do instrumento numa tubulação de 1" de diâmetro nominal e tomadas de pressão diferencial localizadas nas extremidades do orifício, o modelo de cálculo aplicado é estabelecido na Norma ISO 5167 (2003) e ASME MFC-14M-2001. A seguir são mostradas as equações gerais consideradas pelo modelo matemático, as quais vão servir no estabelecimento das condições operacionais do instrumento de medida.

$$Q_m = \frac{e \cdot C \cdot A_{orificio} \cdot \sqrt{2 \cdot \rho \cdot \Delta P}}{\sqrt{1 - \beta^4}}$$
(A.42)

$$Q_a = \frac{Q_m}{\rho} \tag{A.43}$$

$$Q_s = Q_a \frac{P_1 \cdot T_{std}}{P_{std} \cdot T}$$
(A.44)

$$\rho = \frac{P_1}{R \cdot T} \tag{A.45}$$

$$e = 1 - \left(0.41 + 0.35\beta^4\right) \cdot \frac{\Delta P}{K \cdot P_1}$$
(A.46)

$$\beta = \frac{d}{D} \tag{A.47}$$

$$\operatorname{Re}_{D} = \frac{V_{tubo} \cdot D}{V} \tag{A.48}$$

$$\operatorname{Re}_{d} = \frac{V_{\operatorname{orificio}} \cdot d}{V}$$
(A.49)

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \tag{A.50}$$

$$w = \frac{\sqrt{1 - \beta^4} - C \cdot \beta^2}{\sqrt{1 - \beta^4} + C \cdot \beta^2} \cdot \Delta P \tag{A.51}$$

$$K_m = \frac{2w}{\rho \cdot V_{lubo}^2} \tag{A.52}$$

$$V_{tubo} = \frac{Q_a}{A_{tubo}} \tag{A.53}$$

$$V_{orificio} = \frac{Q_a}{A_{orificio}}$$
(A.54)

$$A_{tubo} = \frac{\pi}{4} D^2 \tag{A.55}$$

$$A_{orificio} = \frac{\pi}{4} D^2 \tag{A.56}$$

$$C = 0.5961 + 0.0261\beta^{2} - 0.216\beta^{8} + 0.000521 \cdot \left(\frac{10^{6} \cdot \beta}{\text{Re}_{D}}\right)^{0.7} + \left(0.0188 + 0.0063 \cdot \left(\frac{19000 \cdot \beta}{\text{Re}_{D}}\right)^{0.8}\right) \cdot \left(\frac{10^{6}}{\text{Re}_{D}}\right) \cdot \beta^{3.5} + \left(0.043 + 0.08e^{-10L_{1}} - 0.123e^{-7L_{1}}\right) \cdot \left(1 - 0.11 \cdot \left(\frac{19000 \cdot \beta}{\text{Re}_{D}}\right)^{0.8}\right) \cdot \frac{\beta^{4}}{1 - \beta^{4}} + \left(0.031 \cdot \left(\frac{2L_{2}}{1 - \beta} - 0.8 \cdot \left(\frac{2L_{2}}{1 - \beta}\right)^{1.1}\right) \cdot \beta^{1.3} \right) \cdot \beta^{1.3}$$
Si D < 0.07112 m (2.8 in), deve-se adicionar o seguinte termo 
$$+ 0.011 \cdot \left(0.75 - \beta\right) \cdot \left(2.8 - \frac{D}{0.0254}\right)$$
Para tomadas de pressão nas esquinas: L<sub>1</sub> = L'\_{2} = 0
Para tomadas de pressão a D y D/2: L\_{1} = 1 y L'\_{2} = 0.47

Para tomadas de pressão nas bridas: L' $_2 = 0.0254/D$  (D em metros)

As unidades das variáveis são dadas no sistema internacional

## Anexo B.

# PLANOS DO SISTEMA DE LIMPEZA.

## **B1. FILTRO DE AREIA**







342,9

350

e

1600

22

## **B2. FILTRO CERÂMICO**





Vista superior do filtro

Suporte do elemento filtrante

### **B3. REATOR DE LEITO FIXO COM CARVÃO ATIVADO**



Vista lateral do reator de carvão ativado

Vista frontal do reator

## **B4. REATOR DE LEITO FIXO COM DOLOMITA**



Vista lateral do reator de alcatrão

Vista frontal do reator

## **B5. LAVADOR VENTURI**



## **B6. LAVADOR POR NEBULIZAÇÃO (SPRAY)**


## **B7. PLACA ORIFÍCIO**



Direção do fluxo de gás

### ANEXO C.

# OPERAÇÃO DO GASEIFICADOR E SISTEMA DE LIMPEZA.

<u>Preparação para os testes.</u> Antes de iniciar os testes, precisa ser feita a verificação de alguns itens a fim de diminuir os erros que podem repercutir no êxito do experimento:

- Disponibilidade de biomassa no tamanho e na umidade adequada.
- Disponibilidade da água de refrigeração para o condensador do subsistema de prétratamento da amostra gasosa antes de entrar nos analisadores contínuos e para o condensador do sistema de amostragem das impurezas.
  - Disponibilidade de gás natural para a queima do gás gerado na etapa de partida ou de regime transiente do gaseificador, para diminuir o risco na operação e mitigar o impacto ambiental ao converter esses gases em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.
- Remoção de cinzas do gaseificador e do ciclone.
  - Disponibilidade dos reagentes (soluções de amostragem), materiais (sílica, gelo, impingers) e o correto funcionamento do sistema de amostragem (bomba de amostragem e medidor de vazão).
- Acondicionamento do filtro de microfibra de vidro para a coleta de partículas: 24 h em estufa a 150 °C.

- Carregamento do carvão ativado no reator de leito fixo e da areia no filtro.
- Disponibilidade de água para a operação dos lavadores.
- Disponibilidade de corrente elétrica para a conexão dos diferentes dispositivos do gaseificador e do sistema de aquecimento do reator de carvão e do filtro cerâmico.
- Zeragem e calibração dos analisadores contínuos para cada teste. Verificar disponibilidade de N<sub>2</sub> e gás padrao.
- Verificar travamento de válvulas.
- Limpeza do sistema de pre-limpeza dos analisadores.

**Execução dos testes.** Feita a checagem anterior, é possível a execução dos experimentos de gaseificação e operação do sistema de limpeza. As atividades envolvidas listam-se a seguir:

- Pesagem e carregamento de biomassa no gaseificador, verificação do correto fechamento da tampa do silo para evitar possíveis vazamentos do gás durante os testes. A capacidade do gaseificador, dependendo do tamanho e densidade da biomassa, varia entre de 60-70 kg.
- Partida do gaseificador através do visor na zona de oxidação (Ver Figura 4.14). Uma vez aceso, é colocada uma vazão de ar equivalente a 250 mm H<sub>2</sub>O, ate atingir uma temperatura aproximada de 600 °C na zona de combustão do reator. Neste ponto são ajustadas as condições de operação do teste a ser feito, correspondente ao regime de gaseificação. As pressões diferenciais das placas de orifício são monitoradas continuamente durante o teste para assegurar que a vazão de ar fornecido não sofra variações e seja sempre constante.



Figura 0.1. Partida do gaseificador.

- Acender o queimador piloto a gás na chaminé, assim que o gaseificador entrar em ignição e todo o sistema estiver fechado e pronto para o inicio do teste. Desligar o queimador piloto no momento que começar a produção de gás combustível.
- Ligar o sistema de aquecimento do filtro e do reator e deixar estabilizar a temperatura no valor de operação ±15 °C.
- Ligar analisadores continuos.
- Monitoramento da temperatura no interior do gaseificador com o sistema de aquisição de dados para determinar o regime permanente, possibilitando a amostragem do gás gerado e o acionamento do sistema de limpeza. Deve-se ter cuidado com a temperatura no silo de armazenamento e na zona de pirólise, pois o comportamento destas indica a necessidade de alimentação de biomassa o a formação de vácuo no interior do gaseificador.
- Uma vez o regime permanente seja atingido, o gás gerado poder ser passado pelos analisadores para determinar a sua composição. Os analisadores devem ter sido ligados pelo menos com uma hora de antecedência e previamente calibrados. A amostragem dos gases para os analisadores é realizada ligando a bomba de sucção do sistema de amostragem de gás, ajustando uma vazão de 1Nl/min no rotâmetro, previa abertura da válvula de passagem do gás do gaseificador até os analisadores.

<u>Sistema de limpeza.</u> Uma vez atingido o regime permanente pode ser ligado o sistema de limpeza, seguindo estes passos:

- Abrir as válvulas de água que entram nos lavadores e fixar a vazão de operação nos rotâmetros.
- Controlar a vazão de água de saída com abertura da válvula de acordo com o medidor de nível.
- Abrir a válvula de passagem do gás ao sistema de limpeza.
- Ligar o queimador piloto na chaminé do sistema de limpeza.

A coleta das amostras para determinar os teores de alcatrão, partículas,  $H_2S$ ,  $HCl e NH_4$ na entrada e saída do sistema de limpeza é realizada quando o gaseificador atinge o regime permanente. A sonda de amostragem deve ser colocada antes da partida do gaseificador e do sistema de limpeza, considerando que a tubulação onde se encontra o ponto de amostragem não tem uma válvula que possa bloquear a passagem de gás e que também não dispõe de aquecimento da tubulação.

**Desligamento.** Uma vez concluída a amostragem do gás, procede-se com o desligamento do sistema de limpeza fechando a válvula de passagem do gás. Logo é suspenso o fornecimento de água nos lavadores e desligada a energia no painel de controle.

O desligamento do gaseificador inicia-se interrompendo o fornecimento de ar no painel elétrico principal (desligamento do compressor), e fechando posteriormente as válvulas das linhas de ar. Logo se desligam os analisadores e valvula de amostragem, e finalmente é fechado o fornecimento de água no subsistema de acondicionamento da amostra gasosa.

### ANEXO D.

## ARTIGOS DERIVADOS DO PRESENTE TRABALHO

#### Artigos publicados.

Generación a pequeña escala, gasificador de biomasa- SOFC: diseño de un sistema de limpieza para el gas de síntesis. Proceedings X Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana de Hidrogeno. Septiembre de 2010.

Experimental study of tar and particles content from syngas produced in a double stage co-corrente gasifier. 25th international conference on Efficiency, cost, optimization, simulation and environmental impact of energy systems- ECOS. June 26-29, 2012, Perugia, Italy.

Influencia del segundo estadio de entrada de aire en el contenido de alquitrán del gas producido en un gasificador de lecho fijo co-corriente. VII congreso nacional de Engenharia Mecanica-CONEM. Sao Luis de Maranhao. Julho 31- Agosto 03 de 2012.

#### Artigos para publicação em revista.

Biomass Gasification and Solid Oxide Fuel Cell: A Review of Cleaning process Gas at Low Temperature. Submetido em Renewable & Sustainable Energy Reviews. Estado do artigo: em revisão.

Biomass Gasification with two-stage air supply downdraft: effect of operating conditions and uncertainty analysis. Submetido em Biomass & Energy. Estado do artigo: em revisão.

Removal of tar and particles in a sand and activated carbon filters for energy application with biomass gasification. Estado do artigo: em elaboracao a partir dos resultados da presente tese.

Experimental study of a low temperature gas cleaning process for a gasifier-SOFC system. Em elaboração a partir dos resultados da presente tese.