

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
Área Departamental de Engenharia Química



Simulação em produção de biocombustíveis Via BTL

JOSE AGOSTINHO PINTO DOS SANTOS
(Licenciado em Engenharia Química)

Trabalho Final de Mestrado para a obtenção de grau de
Mestre em Engenharia Química e Biológica

Orientadores:

Prof. Doutor Teodoro José Pereira Trindade

Prof. Doutor Jaime Filipe Borges Puna

Setembro 2018

Resumo

A necessidade de ultrapassar a dependência energética na União Europeia em particular na área dos combustíveis líquidos através da utilização de fontes renováveis endógenas introduziu uma procura acentuada de novas tecnologias nas quais a produção de biocombustíveis via biomass-to-liquid utilizando para o efeito a síntese de Fischer-Tropsch é uma tecnologia de considerável interesse.

Baseando-se em casos de sucesso como a SASOL ou SHELL que integram o processo Fischer-Tropsch na produção de hidrocarbonetos a partir de carvão e gás natural torna-se natural a substituição destas bases energéticas pela biomassa dada a abundância desta na maior parte dos países da Europa e implicitamente uma contribuição única na redução dos gases com efeito de estufa o qual se enquadra perfeitamente no próximo programa 2020-2030.

O propósito desta dissertação de Mestrado é implementar em Hysys um programa de simulação de uma produção de hidrocarbonetos líquidos a partir da biomassa utilizando como referência duas unidades industriais Varnamo, Suécia como o Gaseificador e Gussing, Áustria como reator catalítico heterogéneo combinando-os entre si e ajustando o programa de simulação às características técnicas de funcionamento de cada instalação.

A corrente de Syngas e o perfil de produção de hidrocarbonetos do simulador serão comparados com as características de produção das indústrias de referência o que permitirá avaliar se o programa de simulação se encontra ajustado à realidade e quais as condições operacionais dos reatores que permitem extrapolar um rácio de consumo de biomassa versus quantidade e ponderação dos vários combustíveis líquidos produzidos

Através do simulador obtiveram-se produções de combustíveis líquidos no valor de 54, 126 e 27 litros/h respetivamente em gasolina, gasóleo e querosene (jetfuel). Considerando uma produção equivalente ao simulador e o consumo de gasóleo biocombustível em cerca de 14% do seu valor atual, resulta na necessidade de abastecimento de 778.072 m³ em biocombustível, pelo que uma fábrica BTL com dimensão equivalente ao simulador (100 ton/dia de biomassa) garante 0.051% deste valor se funcionar nas condições indicadas (220 dias/ano com 18 horas/dia) ou cerca de 0.14% numa base 24/7 e 365 dias.

Palavras chave

Biomassa , Biocombustíveis, Fischer-Tropsch, Produção de hidrocarbonetos líquidos, Varnamo, Gussing, Simulação Hysys, Programa 2030,

Abstract

The need to overcome energy dependence in the European Union and in particular in the field of liquid fuels through the use of endogenous renewable sources has introduced a marked demand for new technologies in which the production of biomass-to-liquid biofuels using synthesis of Fischer-Tropsch is a technology of considerable interest.

Based on successful cases such as SASOL or SHELL that integrate the Fischer-Tropsch process in the production of hydrocarbons from coal and natural gas it becomes natural to replace these energy bases with biomass given the abundance of this in most countries of Europe and implicitly a unique contribution to the reduction of greenhouse gases which fits perfectly into the next 2020-2030 program.

The purpose of this Master's thesis is to implement in Hysys a simulation program for a production of liquid hydrocarbons from the biomass using as reference two industrial units Varnamo, Sweden as the Gasifier and Gussing, Austria as a heterogeneous catalytic reactor combining them with each other and adjusting the simulation program to the technical characteristics of each installation.

The Syngas current and the hydrocarbon production profile of the simulator will be compared with the production characteristics of the reference industries, which will allow to evaluate if the simulation program is adjusted to the reality and what the operating conditions of the reactors that allow to extrapolate a ratio of biomass consumption versus quantity and weight of the various liquid fuels produced.

Productions of liquid fuels of 54, 126 and 27 liters/h were obtained respectively in gasoline, gas oil and kerosene (jetfuel). Considering a production equivalent to the simulator, a consumption of biofuel diesel at about 14% of its current value, results in the need to supply 778,072 m³ in biofuel, so that a BTL factory with a dimension equivalent to the simulator (100 ton/dia of biomass) guarantees 0.051% of this value if it works in the indicated conditions (220 days/year with 18 h/day) or about 0.14% on a 24/7 basis and 365 days.

Key words

Biomass, Biofuels, Fischer-Tropsch, Liquid hydrocarbon production, Varnamo, Gussing, Hysys simulation, 2030 Program

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho das quais destaco com um estimado carinho a minha filha Raquel Santos e a minha companheira Filomena Fernandes que me incentivaram a concluir o Mestrado.

Agradeço a todos os meus professores que ao longo dos meus anos de estudo no ISEL me proporcionaram conhecimento para atingir esta etapa na minha vida e em especial aos meus orientadores, professor Doutor Teodoro José Pereira Trindade e professor Doutor Jaime Puna pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Obrigado a todos

Índice

Resumo	i
Abstract	iii
Agradecimentos	v
Índice geral	vii
Índice figuras	ix
Índice quadros	xiii
Índice acrónimos e abreviaturas	xiv
1 - Introdução	1
1.1 - Introdução á biomassa	1
1.2 - Enquadramento ao processo Fischer-Tropsch	3
1.3 - Objetivos	6
1.4 - Estrutura do trabalho	8
2 - Produção e consumo de combustíveis líquidos	9
2.1 - Consumo energético	9
2.2 - Consumo de combustíveis líquidos	10
2.3 - Balança energética Portuguesa	12
2.4 - Perspetivas do consumo de combustíveis em Portugal	12
3 - Biocombustíveis	15
3.1 - Enquadramento jurídico dos biocombustíveis	15
3.2 - Legislação	17
3.3 - Vantagens legislativas para o diesel via BTL	18
3.4 - Produção de biocombustíveis em Portugal	21
3.4.1 - Futuro do FAME	23
4 - Biomassa	25
4.1 - Quantificação estatística da Biomassa em Portugal	25
4.2 - Condições económicas condicionantes	27
5 - Processos de conversão da biomassa	29
5.1 - Introdução	29
5.2 - Pirolise	30
5.3 - Gaseificação	31
5.3.1 - Processo químico da gaseificação	33
5.3.2 - Reator de gaseificação de leito fixo	34
5.3.3 - Reator de gaseificação de leito fluidizado	35
5.4 - Cinética da gaseificação	39

5.5 - Parâmetros de controlo do gaseificador	43
6 - Processo biomass to liquid (BTL)	47
6.1 - Introdução	47
6.2 - Fabricas SASOL e SHELL	47
6.2.1 - Tecnologias SASOL	48
6.2.2 - Catalisadores metálicos para processo FT	52
6.3 - Teoria cinética para modelização de Fischer Tropsch	56
6.3.1 - Introdução	56
6.3.2 - Modelo Andesern-Schulz-Flory (ASF)	56
6.3.3 - Modelos cinéticos	61
7 - Modelo de simulação de BTL	69
7.1 - Modelo do reator de Gaseificação	69
7.1.1 - Biomassa e pirolisador	73
7.1.2 - Combustor	75
7.1.3 - Módulo de reação secundária	77
7.1.4 - Módulo reator secundário	78
7.2 - Considerações sobre implementação gaseificador em Hysis	79
7.3 - Modelo reator para simulação Fischer-tropsch	81
7.3.1 - Reatores para Fischer-tropsch	82
7.3.2 - Regime de trabalho	83
7.3.3 - Simulador de Fischer-tropsch para FT em Hysis	83
8 - Conclusões	89
8.1 - Análise do gaseificador no simulador	91
8.1.1 - Volume do gaseificador	91
8.1.2 - Estudo do tempo de residência	91
8.1.3 - Influência do gaseificador na composição do gás	92
8.1.4 - Influência da pressão no caudal e composição do gás no gaseificador	94
8.1.5 - Caraterização do syngas produzido pela simulação (corrente 60)	95
8.1.6 - Avaliação do gaseificador no simulador	95
8.2 - Análise do reator de catálise para Fischer-Tropsch	97
8.2.1 - Simulação do reator de catálise de Fischer-Tropsch	97
8.2.2 - Sensibilidade do simulador FT ao volume do reator de Fischer-Tropsch	99
8.2.3 - Produção de combustíveis líquidos	100
8.2.4 - Balanço mássico da simulação	101
8.2.5 - Avaliação do projeto para Portugal	102
8.2.6 - Conclusões finais	103

9. Sugestões de trabalhos futuros	105
9.1 - Introdução	105
9.2 - Reator de FT	105
9.3 - Operação de Hydrocraking	107
9.4 - Processo Rectisol	108
9.5 - Produção de Metanol via gaseificação	108
Anexo 1: Notas adicionais de parametrização do gaseificador	111
Anexo 2: Diagrama global do simulador em hysys	115
Referências	117

Índice de Figuras

Figura 1 – Redução de gases com efeito de estufa por biocombustível	19
Figura 2 – Produção de biocombustíveis em Portugal	21
Figura 3 – Principais fontes de ácidos gordos para biocombustíveis FAME	22
Figura 4 – Principais NUTSII para efeitos de estatística da biomassa	25
Figura 5 – Processos físicos para a extração de energia da biomassa	29
Figura 6 – Processo termoquímico e produtos energéticos disponíveis	30
Figura 7 – Utilização energética do syngas	32
Figura 8 – Gaseificadores de leito fixo	34
Figura 9 – Diagrama do Gaseificador “Twin Fluid Bed”	35
Figura 10 – Reator de duplo estágio	36
Figura 11 – Redução do alcatrão em função da temperatura de topo	38
Figura 12 – Processo de gaseificação Vernamo (Suécia)	43
Figura 13 – Flowsheet do processo SASOL I	48
Figura 14 – Flowsheet do processo SASOL II	49
Figura 15 – Comparação da composição das correntes de output FT	50
Figura 16 – Comparação Fe/Co em regime de baixa temperatura	51
Figura 17-Custo e eficácia relativa dos catalisador metálicos para FT	52
Figura 18 – Preparação de catalisador carboreto férrico via precipitação	53
Figura 19 – Preparação de catalisador oxido de ferro na forma cristalina via hidrólise	53
Figura 20 – Preparação do catalisador de cobalto por processo anti-solvente	54
Figura 21 – Equação da distribuição das espécies de hidrocarbonetos via Fischer-Tropsch	58
Figura 22 – Mecanismo de inserção da espécie CH ₂	59
Figura 23 – Segunda via do mecanismo de inserção da espécie CH ₂	60
Figura 24 – Efeito do oxido de cálcio na distribuição ASF em catalisador de ferro a diferentes temperaturas	61
Figura 25 – Distribuição de hidrocarbonetos líquidos de Yong Kim	62
Figura 26 – Mecanismo reacional para o modelo cinético FT	63
Figura 27 – Passos reacionais elementares da cinética FT	63
Figura 28 – Ajustamento teórico e experimental do modelo proposto	65
Figura 29 – Mecanismo propagação via hidrogenação/desorção para oelfinas	66
Figura 30 – Módulos e correntes do gaseificador TNEE	71
Figura 31 – Flowsheet do gaseificador tipo TNEE	72
Figura 32 – Flowsheet de simulação biomassa/pirolisador	74
Figura 33 – Flowsheet de simulação do combustor	76
Figura 34 – Flowsheet de simulação do gaseificador	77
Figura 35 – Flowsheet de simulação do reator secundário	78
Figura 36 – Flowsheet de simulação de secagem da biomassa	79

Figura 37 – Flowsheet do processo de produção de biocombustíveis em FT	81
Figura 38 – Flowsheet do processo em AspenHysis em FT	82
Figura 39 – Modelos de Reator para síntese de FT a baixa temperatura	83
Figura 40 – Reator de leito fluidizado multitubular	85
Figura 41 – Flowsheet da síntese de FT	86
Figura 42 – Set compressores	86
Figura 43 – Modelo de Hillestad no simulador Hysis	87
Figura 44 – Flowsheet destilação e separação dos hidrocarbonetos	87
Figura 45 – Diagrama do processo de gaseificação da biomassa	90
Figura 46 – Algoritmo para as reações secundárias homogêneas	93
Figura 47 – Algoritmo para as reações secundárias heterogêneas	93
Figura 48 – Posição do reator de Hydrocracking na malha de operação	107
Figura 49 – Aplicações industriais de metanol	109
Figura 50 – Preço de mercado do metanol	109
Figura 51 – Reações de produção de metanol via reforming do metano	110
Figura 52 – Flowsheet da síntese de metanol	110
Figura 53 – Folha de cálculo SPDR-Pirolizer para cálculo composição gás	111
Figura 54 – Folha de cálculo SPDR-Pirolizer para cálculo da fração última char	112
Figura 55 – Folha de cálculo SPDR-sand para cálculo da fração make-up e Purga	112
Figura 56 – Flowsheet do reciclo, saída do reator secundário, entrada gaseificador	113

Índice de Quadros

Quadro 1 – Principais plantas FT e produção instalada	4
Quadro 2 – Distribuição em % da dependência energética da UE 28 por país	9
Quadro 3 – Balança comercial de produtos combustíveis em Portugal	10
Quadro 4 – Consumo de combustíveis por set de atividade	11
Quadro 5 – Venda de combustíveis em 2017	11
Quadro 6 – Balança de transação corrente de ramas e combustíveis	12
Quadro 7 – Veículos em circulação por classe	12
Quadro 8 – Desafios á certificação de biocombustíveis	20
Quadro 9 – Potencial de produção de biocombustíveis em Portugal	21
Quadro 10 – Taxa de incorporação de biocombustíveis em portugal	22
Quadro 11 – Estimativa de biomassa não interferente com a cadeia alimentar	26
Quadro 12 – Composição típica do óleo	31
Quadro 13 – Aplicações versus capacidade calorifica do syngas	32
Quadro 14 – Condições experimentais de Yan CAo	38
Quadro 15 – Parâmetros de referencia para simulação de gaseificação	45
Quadro 16 – Esquema simplificado das três tecnologias para DFBG	69
Quadro 17 – Análise última da composição da biomassa	73
Quadro 18 – Correlação para a determinação dos gases de pirólise	74
Quadro 19 – Coeficiente de formação para C1-C20 incluindo água	84
Quadro 20 – Parâmetros de dimensionamento do reator FT em Hysys	85
Quadro 21 – Influência do tempo de residência na composição final do syngas (TNEE, 1 bar)	91
Quadro 22 – Influência do tempo de residência na corrente 9 e composição final syngas (18 bar) ...	91
Quadro 23 – Acção do gaseificador na composição de gas (18 bar)	92
Quadro 24 – Perfil das principais correntes á pressão de 1 e 18 bar	94
Quadro 25 – Comparação da composição entre Varnamo e Simulador	95
Quadro 26 – Resumo dos parâmetros operacionais entre modelos	96
Quadro 27 – Parâmetros de funcionamento reator de FT	97
Quadro 28 – Resumo dos parâmetros de simulação de FT	98
Quadro 29 – Estudo da variação do volume do reator de FT	99
Quadro 30 – Estudo da variação do valor de Void do reator de FT	100
Quadro 31 – Distribuição da produção do simulador por produto combustível	101
Quadro 32 – Perfil distribuição de produtos combustíveis	101
Quadro 33 – Consumo de combustíveis líquidos	102
Quadro 34 – Cálculo do consumo total de biomassa	102
Quadro 35 – Cálculo de produção de biocombustíveis (BTL/ano)	103
Quadro 36 – Constantes de velocidade obtidas de acordo com Todi et Al	106

Índice de acrónimo e abreviaturas

- (BTL) – Biomass-To-Liquid
- (H.of.G) – Handbook of gaseification
- (GTL) – Gas-to-Liquid
- (CTL) – Coal-to-Liquid
- (TOE) - Tonelada de óleo equivalente
- (FAME) – Ester metil de ácidos gordos
- (BBL) - Barril de petróleo (42 galões)
- EU – União Europeia
- (SASOL) – Afrikaanse Steenkool en Olie
- (SHELL) – Royal Dutch sheel
- (Syngas) – gás de síntese
- (WGSR) – Reação secundária da água com o gás de síntese
- (Fouling) – Incrustação ou depósito numa tubagem

Capítulo 1

Introdução

1.1 Introdução á Biomassa

As fontes energéticas clássicas, gás, hidrocarbonetos, carvão e biomassa em geral, têm uma origem comum na fotossíntese. A fixação natural de energia solar sob a forma de matéria vegetal e a sua acumulação geológica permitiu o acesso da humanidade a abundantes fontes de energia, as quais foram sendo progressivamente introduzidas em aplicações do dia-a-dia e, substituídas entre si, de acordo com o nível tecnológico atingido pela sociedade ao longo da evolução humana.

A União Europeia (UE) não dispôs até ao início do séc. XXI de uma política comum relativa à energia pelo que cada país adaptou a sua estratégia do tipo de fonte energética tendo por base a existência de reservas próprias, o custo de importação caso não disponha de reservas (este último fator é fortemente limitativo dependendo do grau de industrialização), e não garantindo um sentido comum de precaução face á possibilidade de ocorrência de sanções políticas estratégicas a partir dos seus fornecedores habituais.

Excetuando o carvão no qual a Europa detém reservas próprias, os hidrocarbonetos líquidos e gás natural são as principais fontes energéticas consumidas na Europa e ambas provêm de zonas políticas instáveis e não democráticas pelo que o corte do gás natural pela Gazprom à Ucrânia no inverno de 2005 ampliou o sentimento de insegurança e aumentou a urgência na criação de uma política comum energética.

A UE ao introduzir no final dos anos 90 os primeiros objetivos na redução de gases de estufa, estabelecendo quotas de emissão, e introduzindo um mecanismo de controlo através de compra de autorizações, impôs aos estados membros, e transversalmente a todos os seus cidadãos, um custo energético adicional utilizando-o como agente modelador junto do consumidor com o objetivo de reduzir o consumo.

Um sentido de urgência na redução da dependência energética motivado por pressões políticas do seu principal fornecedor forçou a UE a criar uma política integrada entre os principais países industriais centrais. Geograficamente dispostos no centro da Europa e abastecidos pelos vários gasodutos de gás natural do Cáucaso a França, Alemanha, Bélgica, Holanda entre outros desenvolveram uma nova política energética em conjunto através da comissão europeia mais focada nas Bioenergias e que atualmente decorre no decénio entre 2010 e 2020 mas com continuidade assegurada até 2030.

A utilização de Bioenergias permite concretizar três objetivos fundamentais na nova política energética da UE os quais são o aumento da produção energética endógena, a redução de gases com efeito de estufa e a implementação de condições económicas que permitam o desenvolvimento de polo industrial de bioenergias, com o consequente aumento do número de postos de trabalho e melhoria da balança de transação corrente de cada país através da redução na importação de petróleo bruto.

O programa 2020, aprovado em 2007 e atualmente a finalizar e o National Renewable Action Plans (NREAPs), obriga cada estado membro a apresentar um plano inicial e respetiva monitorização do incremento da via ecológica na produção de eletricidade, térmica e combustíveis líquidos sem esquecer a necessidade na redução do seu consumo e aumento da eficiência térmica na ordem dos 20%.

Em 2014 a Comissão Europeia reviu as metas e objetivos do programa 2020 e aprovou uma nova estratégia de longo prazo face às alterações climáticas pelo que introduziu novos objetivos resultando no aumento para 27% na introdução de energias renováveis até 2030. A concretização deste objetivo contempla todas fontes de energia natural e inclui pela primeira vez a biomassa sob todas as formas do seu consumo. A bioenergia é assim para a UE um salto tecnológico lógico que permite complementar/substituir progressivamente as fontes de energia fóssil.

Introduzir a biomassa no contexto da sua utilização intensiva é prestar homenagem á sua história na Europa. Hoje a valorização da biomassa é residual mas os anos de 1940 a 1944 foram considerados áureos na sua utilização. A gaseificação através dos equipamentos a gasogénio permitiram a circulação de veículos civis nas zonas ocupadas, gás para alimentação de caldeiras e outras aplicações energéticas reduzindo o impacto negativo da 2ª Grande guerra.

A biomassa e a energia solar apresentam atualmente o maior potencial de crescimento na produção energética e na redução na emissão de gases com efeito de estufa. A desmobilização tecnológica da biomassa deveu-se principalmente á facilidade do craking na melhoria da eficiência de produção de hidrocarbonetos líquidos e mais recentemente à investigação tecnológica focada no vento, com a implementação de projetos subsidiados pelos estados membros.

A utilização industrial da biomassa caracteriza-se pela necessidade de criar critérios de decisão fundamentais ao sucesso operacional e rentabilidade final. O investimento inicial, custo de aquisição e transporte da biomassa do local de origem para o local de consumo, baixo valor energético da biomassa verde e a dispersão geográfica entre as áreas florestais densas e as áreas agrícolas, dificultam a decisão na localização do gaseificador podendo ainda a escolha ser dificultada por ação política local ou outra.

Em resumo, a valorização da biomassa em unidades de produção de vapor, cogeração ou produção térmica individual são de momento os mercados de escoamento da biomassa. No entanto os avanços tecnológicos em gaseificadores de duplo reator de leito fluido “Double Fluidized Bed” permitem a utilização da biomassa em múltiplas aplicações energéticas incluindo a produção de combustíveis líquidos via processo de Fischer-Tropsch, sendo um passo lógico na diversificação da sua utilização,

seguindo assim alguns exemplos industriais tais como a SASOL e SHELL que muito contribuem para que possamos almejar a implementação de um processo BTL com sucesso. Este trabalho é efetuado com o intuito de contribuir para a divulgação desta tecnologia esperando ser uma síntese de conhecimentos relacionados com o processo Biomass to Liquid (BTL) e disponibilidade do processo num simulador.

1.2 Enquadramento ao processo Fischer-Tropsch

O petróleo como principal fonte de combustível para transportes teve o seu início no princípio do século XX com a substituição progressiva do transporte ferroviário pelo rodoviário e pelo crescimento exponencial dos veículos com motores de combustão interna familiares. Inicialmente desenvolvidos por Nikolaus Otto (1864), a França, Inglaterra, Alemanha e Itália são os países europeus que se destacam na história pela inovação do motor original e nas tecnologias inovadoras inicialmente utilizadas nos veículos pessoais de luxo produzidos em pequenas fabricas e com uma produção estritamente manual muito especializado.

Cabe no entanto aos Estados Unidos um papel significativo na introdução deste novo meio de transporte alternativo no qual se destaca a produção em massa do modelo T segundo o processo de linha desenvolvido por Ford. A gasolina, destilado do petróleo com melhor desempenho no motor em termos de potência estabelece-se como principal combustível para os veículos automóveis mantendo ainda hoje a sua primazia no consumo quando avaliado a nível mundial.

No entanto a importância do petróleo e a sua classificação pelas principais potências militares como matéria-prima estratégica ocorre nos anos 30 induzido pelo desenvolvimento dos novos navios de linha da Royal Navy, classe Queen Elisabeth, com propulsão garantida por uma turbina a vapor, o que garante melhor relação peso-potência face ao motor a vapor, reduzindo-se o espaço consignado aos depósitos de carvão e substituindo-os por depósitos mais pequenos de óleo pesado permitindo assim o desenvolvimento de um novo design de navio de guerra. Como Winston Churchill afirmou nas suas notas políticas nesta fase de transição “as vantagens militares navais conferidas pelo fuel líquido são inestimáveis” contudo “os fornecedores de fuel líquido estão nas mãos de empresas estrangeiras (Trusts) sobre controlo estrangeiro” (Dahl, 2000).

A implementação do óleo como força motriz de todas as marinhas de guerra e posteriormente a mercante, as necessidades de combustíveis líquidos para satisfazer o consumo de veículos terrestres na primeira guerra mundial e a motorização das economias dos países desenvolvidos confirma a necessidade política de que cada país deverá assegurar a sua própria fonte de combustível líquido numa Europa em que as reservas energéticas disponíveis são maioritariamente carvão e aonde apenas existe petróleo nos poços da Roménia e Cáucaso Russo.

É neste contexto que em 1920, no Instituto Kaiser Wilhelm na Alemanha dois cientistas Franz Fischer e Hans Tropsch desenvolvem o processo Fischer-Tropsch (FT) de conversão do carvão em hidrocarbonetos líquidos. Uma avaliação económica comparativa à destilação convencional do petróleo permite concluir que o processo FT é dispendioso pois as condições de pressão e temperatura necessárias consomem quantidades superiores de energia às obtidas sob forma líquida.

No entanto a existência de vastos recursos estratégicos de carvão (área do Ruhr) e as condições de isolamento político e militar da Alemanha após a 1ª guerra mundial colocam o processo FT como fundamental no aprovisionamento de combustíveis líquidos necessários à economia da nação Alemã.

Dois casos de sucesso desta tecnologia que merecem destaque são a implementação de fabricas FT na Alemanha durante a 2ª guerra mundial, no total de 9 unidades e com produção instalada no final de 1944 de 4.179.566 litros de gasolina e diesel (*Pinheiro,2002*) e a política energética da Africa do Sul através da South African Coal oil and Gas corporation (SASOL) com a produção de combustíveis líquidos a partir do carvão e capacidade instalada para contribuir com 40% das necessidades de combustíveis líquidos os quais ascendem a 169.540 mil barris/dia em 2012. (*Global Economy, 2018*)

Hoje, a tecnologia FT mantêm-se como uma potencial fonte de combustíveis líquidos sendo a empresa SASOL considerada líder na tecnologia e número de instalações em produção. No entanto face às alterações climáticas e aos custos associados á compra dos créditos de carbono necessários á autorização de emissão o ciclo Carvão-para-Líquido (CTL) é preterido a favor do Gas-to-Liquid (GTL) dado que o consumo de carvão implica uma forte emissão de CO₂.

Países com fortes reservas de gás como o Qatar implementaram ou estão a considerar avançar para a produção de líquidos combustíveis através do FT como forma de reduzirem a dependência da importação de combustíveis líquidos. De seguida apresenta-se uma tabela considerando a capacidade instalada e expectativa de novos investimentos em instalação a nível mundial de GTL

Quadro 1: Principais plantas e produção instalada [Quiroga,2016]

Fabrica	Capacidade BBL	Origem Fonte de Energia	Localização	Ano Operação
Shell				
Planta GTL	14.700	Gás Natural	Malásia	1993
Pearl GTL	70.000	Gás Natural	Qatar Fase 1	2009
Pearl GTL	70.000	Gás Natural	Qatar Fase 2	2011
Shell, NPC	75.000	Gás Natural	Irão	Estudo
Exxon Mobil				
Planta GTL	154.000	Gás Natural	Qatar	2011

Considerando os dados disponíveis verificamos que em 2012 existiam 17 fabricas a nível mundial com capacidade de produção instalada até 1.390.700 bbl/dia, maioritariamente combustível diesel a partir de GTL mas com capacidade de produção de nafta e GLP, como produtos secundários associados á tecnologia.

A implantação de unidades FT implica sempre a existência de condições políticas, económicas e estratégicas muito próprias não sendo por isso facilmente acessível a um pequeno país como Portugal optar pelo modelo. Segundo uma apresentação difundida pelo marketing internacional da SASOL (2005) são indicados os seguintes dados técnicos e económicos a cumprir na íntegra como condição de eleição para um projeto CTL para uma produção de 40.000 a 80.000 bbl/dia. **(Quiroga,2016)**

- Reservas próprias de gás ou carvão no valor de 1 a 4 biliões de toneladas de carvão
- Preço do barril de petróleo superior a USD 35\$/bbl
- Condições geológicas próxima geograficamente às jazidas para armazenamento do CO₂.
- Grandes reservas de água na área geográfica da produção
- Consumo energético elevado com forte importação > 60%

Em 1984 a fábrica SASOL III teve um custo de investimento real de US\$2.520 milhões para uma capacidade de produção de 150.000 bbl/dia. **(Sasol,2005)**. Considerando o caso Português não existem recursos geológicos em Portugal para a implantação com sucesso económico de uma fábrica de FT. A opção de utilização desta tecnologia na Europa é uma decisão que tem de estar integrada numa política energética comum

Para efeitos de Política energética a UE28 estabelece programas comunitários a cada 10 anos pelo que neste momento decorre o decénio 2010-2020 tendo já sido preparado e votado na comissão europeia em 2015 o programa para 2020-2030. Estes programas estabelecem metas da integração energética tendo por base a redução da dependência energética condição fundamental para a decisão de investimento

Duas fronteiras limites ao processo Coal to liquid (CTL) e gás to liquid (GTL) são o seu impacto na redução da emissão de gases de estufa e a utilização de fontes primárias endógenas o que numa rápida análise podemos considera-las de difícil inclusão na futura política energética da UE. Adicionalmente o novo programa impõe metas progressivas no crescimento das energias renováveis. Para o efeito foi estabelecida a meta de 20% no programa 2020 e 35% no 2030. (2030 Energy Strategy)

1.3 Objetivos

O futuro programa 2030 estipula a obrigação de incorporação até 35% de combustíveis líquidos rodoviários com certificação ecológica no objetivo de reduzir a emissão real de gases com efeito de estufa, particularmente a emissão de CO₂.

Identificar o potencial da via Biomass to liquid (BTL), implementar o processo de produção BTL em simulador recorrendo a artigos de especialidade e a compilação de informação tecnológica relevante que permita tornar este trabalho uma ferramenta base para novos desenvolvimentos é o objetivo estipulado neste trabalho.

Adicionalmente o foco principal deste estudo é aplicado ao caso Português com particular atenção para a transformação da biomassa disponível em Portugal integrando-o na estratégia nacional para os biocombustíveis. Incluir neste objetivo a utilização do material lenhocelulósico disponível nas matas nacionais promovendo a indústria nacional e contribuindo para redução e intensidade dos incêndios é claramente uma oportunidade nas conclusões deste trabalho. Para isso os objetivos propostos são concretizados com a resposta das seguintes questões:

- Potencial de biomassa disponível em Portugal
- Produção de um programa de simulação em Hysis integrando a informação dos mecanismos cinéticos disponíveis quando existentes no desenvolvimento dos reatores de gaseificação e síntese de Fischer-Tropsch
- Definição do Flowsheet da operação no simulador
- Ajustamento das condições operacionais do simulador a casos industriais de sucesso já confirmado nomeadamente **Varnammo** (Suécia) e **Gussing** (Alemanha)
- Análise dos valores de output do simulador referente ao gaseificador (syngas) e reator de síntese de combustíveis líquidos e compara estes valores aos obtidos nos casos mencionados
- Confirmar o grau de ajustamento do simulador aos casos reais.

Considerando o sucesso dos objetivos propostos a utilização do simulador permitirá dar resposta a um conjunto de questões relacionadas com o balanço mássico da fábrica BTL:

- Quantidade de biomassa consumida num ciclo de atividade da carga de catalisador FT
- Produção estimada em kg/h e total de combustíveis líquidos produzidos
- Caracterização dos combustíveis segundo as classes de utilização.
- Grau de substituição dos biocombustíveis no mercado nacional

Não serão abordados em simulação os balanços energéticos e consequente otimização do processo como a recuperação energética e utilização de syngas para a cogeração elétrica. No entanto serão quantificadas as correntes que potencialmente possam ser utilizadas em outras aplicações industriais relevantes.

Para efeitos de futuras utilizações deste simulador em novos trabalhos académicos serão referidas bibliografias complementares que permitirão ampliar o programa de simulação com o objetivo final de simulação de uma biorefinaria aonde se inclua o reforming catalítico e o processo Rectisol.

Neste trabalho estará sempre presente o objetivo de dotá-lo de uma base teórica de suporte á qualidade da informação disponibilizada tendo em conta ser uma oportunidade de disponibilizar informação state of art com elevada relevância para o tema.

Informação sobre legislação Portuguesa e reservas disponíveis de biomassa são incluídas de forma a permitir uma base de avaliação global económica para a implementação de uma fábrica BTL em Portugal, integrando a defesa da floresta com a redução da dependência energética de Portugal

1.4 Estrutura do trabalho

A dissertação abrange um vasto conjunto de temas que podem ser divididos em biomassa, gaseificação, síntese de FT e catalisadores e por último a simulação com as suas conclusões.

Na biomassa o tema aborda o quadro jurídico muito favorável á implementação deste tipo de projeto pelo que é quantificada a quantidade de biomassa disponível anualmente para recolha por área geográfica (Norte/Centro/Sul) e por espécies pois os seus custos são distintos. Inclui-se no tema a qualificação da biomassa em termos energéticos dando-se uma explicação sumária ao tema.

O processo BTL é composto por uma unidade fabril em que duas fábricas com distintas tecnologias funcionam em serie. A abordagem é realizada separando-se o processo de gaseificação da síntese de FT destacando-se em ambas o tema da cinética química com uma abordagem simples.

Na gaseificação inicia-se pelos principais tipos de gaseificadores Updraft e Downdraft discutindo-se as características de funcionamento. Principal destaque é dado ao Double Fluidized Bed gaseifier que é atualmente o tipo de gaseificador utilizado nas grandes instalações. Considera-se uma abordagem dos principais parâmetros de funcionamento como temperatura e pressão entre outros.

O reator de síntese de FT é um Slurry Bed reator que utiliza catalisador metálico pelo que será abordada as vantagens da utilização do ferro ou cobalto como catalisador. Modelo reacional ASF ou cinético como o que mais se aproxima ao real desempenho será detalhado e discutido tendo em conta a limitação objetiva a este trabalho.

São implementados em Hysys o gaseificador e o reator de catálise heterogénea que tentará recriar com a máxima exatidão a informação disponível sobre o funcionamento das atuais produções de coal-to-liquid (CTL) e gas-to-liquid (GTL). No simulador os parâmetros de funcionamento serão os de Varnammo e Gussing escolhidos por serem os mais representativos em utilização direta da biomassa.

Por último serão discutidos os resultados experimentais do simulador em concordância com os objetivos acordados.

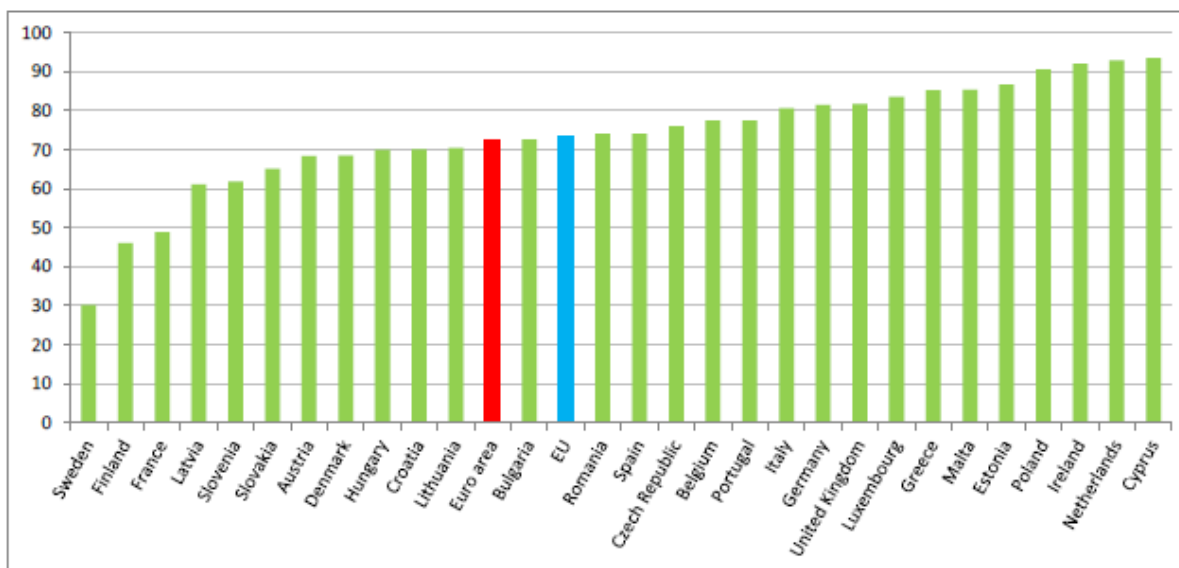
Capítulo 2

Produção e consumo de combustíveis líquidos

2.1 Consumo energético

Relativamente a Portugal, este segue em linha com os países pertencentes à UE28 e está fortemente dependente na utilização de combustíveis convencionais na sua economia. Com um consumo próximo dos 23 Mtoe/ano correspondente a 1,41% do consumo europeu, aproximadamente 73% desta energia são combustíveis fósseis importados [Eurostat, 2015].

Quadro 2: Quantificação percentual da dependência energia fóssil na UE28 (Eurostat)



Globalmente é de realçar o esforço efetuado pelos países que compõem a UE28 relativamente á necessidade da redução do consumo energético pelo que em 2015 atingiu-se um valor de 1.628 Mtoe, sensivelmente inferior ao consumo de 1990. Esta redução é um dos principais objetivos desta nova politica pelo que todos os consumos energéticos são quantificados anualmente e os valores obtidos são utilizados para definição das novas metas obrigatórias relativas à substituição progressiva por energias renováveis.

Em Portugal o consumo de energia em 2015 foi superior a 1990 em cerca de 5 Mtoe em oposição ao trend de descida global e apresentamos uma dependência exterior de 78% relativas a fontes fósseis (importação).

Este crescimento deve-se ao facto de que o consumo de 1990 não é tão representativo relativamente ao resto da Europa pois tem de se ter em conta o atraso considerável em infraestruturas (1990-2000). Naturalmente desde 2005 o crescimento não representa um maior consumo mas sim um ajustamento ao grau de desenvolvimento comparativo á UE.

2.2 Consumo de combustíveis líquidos em Portugal

Portugal dispõe de duas refinarias de produtos petrolíferos localizadas em Sines e Matosinhos que permitem o abastecimento de combustíveis líquidos ao mercado. De acordo com dados estatísticos relativos a 2013 importou-se para refinação em Portugal 12.500.412 toneladas de Petróleo (**Apetro,2014**). Investimentos efetuados durante o ano de 2012, com a inclusão de uma coluna de Hydrocracking permitiu a reutilização para reforming do fuelóleo com menor valor comercial aumentando a produção de Diesel, tornando Portugal exportador nesta categoria.

Quadro 3: Balanço comercial de produtos petroliferos em Portugal (**Apetro,2014**)(Ton)

Produto	2011		2012		2013		
	Imp.	Exp.	Imp.	Exp.	Imp.	Exp.	
Petróleo Energético	GPL	474.599	81.277	431.170	77.464	603.721	67.954
	Gasolina	190.149	819.331	159.535	898.498	102.280	1.211.443
	AV. Gás	2.086		1.153		1.701	
	Jets	247.223		179.914	42.594	14.877	42.840
	Gasóleo	1.350.511	120.782	889.938	350.482	577.716	1.692.703
	Petróleos	817		924		980	
	Fuel	212.732	1.266.401	233.291	1.439.463	375.257	1.594.347
	Coque	413.789		489.222		407.900	
	Biodiesel					3.331	20.052
Petróleo Não Energético	Nafta	524.587	278.953	262.276	580.874	204.433	376.928
	Lubrificantes	48.418	129.221	38.445	127.026	39.137	94.259
	Asfaltos	243.250	112.435	188.199	84.130	162.765	67.073
	Parafinas	4.993	8.044	7.300	8.848	4.514	5.778
	Solventes	2.310	14.775	909	13.397	957	10.526
	Propileno		61.808		82.277		86.741
Total	3.715.464	2.893.027	2.882.276	3.705.053	2.499.569	5.270.644	

O consumo interno de Petróleo em 2013 foi de 9.340.034 toneladas correspondendo a 9.647.516 toneladas equivalente de petróleo (Tep) e cerca de 74% deste valor é consumido pelo mercado dos combustíveis terrestres. O mercado em Portugal de produtos combustíveis líquidos está particularmente vinculado ao consumo de Diesel motivado por uma política de imposto diferencial o qual que garante um menor custo de aquisição relativo á gasolina.

O preço médio de venda destes combustíveis é composto pelo custo de produção o qual em 2017 foi de 0,381 e 0,397 €/l respetivamente para gasolina 95 e diesel, ao qual se adiciona outros custos e também as margem de comercialização. Relativamente à incidência de impostos no valor de venda estes são de 62.86% para a gasolina 95 e 57.22% no diesel. Os impostos são cumulativos incidindo em primeiro lugar o imposto sobre produtos petrolíferos (ISP) e na transação o IVA a 23%.

O consumo de combustíveis líquidos atingiu em 2013 o valor de 8.224.861 Tep. Comparando o consumo de acordo com as várias atividades comerciais verificamos que a categoria de transportes são o principal consumidor dos líquidos confirmando-se o Diesel como o combustível preferido do mercado.

Quadro 4 : Consumo de combustíveis por sector atividade (Tep) (Apetro, 2014)

	Agricultura e Pescas	Indústria	Transportes	Doméstico	Serviços	Total
GPL	5.122	69.207	36.720	452.570	46.779	610.398
Gasolina	858	31	1.148.705	-	-	1.149.594
Gasóleo	345.737	173.309	3.969.900	60.117	59.845	4.608.908
Fuel	2.496	82.282	678.093	-	18.503	781.374
Jets	-	-	1.074.587	-	-	1.074.587
	354.213	324.829	6.908.005	512.687	125.127	8.224.861

Dados mais recentes publicados pela Direção Geral de Energia e Geologia sobre o consumo de combustíveis líquidos são incluídos tendo em atenção a informação de dados provisórios para 2017 emitida pela entidade.

Quadro 5: Venda de combustíveis em 2017 (DGEG, 2018)

Tipo de combustível	Toneladas	Tep/ton ⁽¹⁾	Tep
Gás (auto)	34.333	1.056-1.080	36.736
Gasolina 95	951.354	1.051-1.075	1.008.435
Gasóleo rodoviário	4.446.130	1.010-1.034	4.535.052
Jet fuel	1.423.845	1.046	1.489.341
Biodiesel de incorporação	282.933	0.645	182.491

¹ Despacho 17313/2008

Entre 2013 e 2017 o Diesel e o Jet Fuel são os combustíveis com maior crescimento de consumo com cerca de 14 e 38% respetivamente.

2.3 Balança energética Portuguesa

Portugal apresenta uma balança comercial deficitária em termos energéticos. Segundo o relatório da DGEG - fatura energética de 2016 importou 3.22 mil milhões de euros em ramas e produtos refinados cerca de 1,8% do total de importações nesse ano. No entanto a existência de duas refinarias em Portugal permite melhorar a balança de transações correntes de energia exportando produtos refinados nomeadamente gasolina.

Quadro 6: Balança transação corrente de ramas e combustíveis (DGEG, 2016)

(2016)	Importação		Exportação	
	10 ³ Ton	10 ⁹ EUR	10 ³ Ton	10 ⁹ EUR
Ramas	14.219	3.985	--	--
Prod. Refinados	3.457	1.138	8.326	2.834
Biomassa	275	23	641	80
Biocombustível	29	35	59	44

Referente às transações de biocombustíveis verifica-se que em média importamos a 1.206€/t e exportamos a 745€/t, não existindo mais valia face à importação. De forma oposta os valores de venda e compra da Biomassa são favoráveis a Portugal com um custo médio de importação de 83.6€/t e na exportação de 124€/t.

2.4 Perspetivas de consumo de combustíveis em Portugal

Considerando a informação estatística disponível na base **PORDATA** e na Associação de comércio Automóvel de Portugal (**ACAP, 2014**) o consumo de combustíveis líquidos é suportado por uma frota de 6.095.506 viaturas com um tempo médio de vida de 11,2 anos. De acordo com os valores estatísticos para 2014 a frota é composta por:

Quadro nº7 : Veículos em circulação por classificação (**PORDATA & ACAP (2014)**)

	Nº de veículos ¹	Média de Anos ¹	Nº veículos a Gasolina ²	Nº veículos Gasóleo ²
Passageiros	4.496.000	11.6	2.286.681	3.740.210
Comerciais ligeiros	1.118.000	11.7		
Pesados de passageiros	14.500	15.1		
Pesados mercadorias	119.000	13.9		

Relativamente á utilização de combustíveis alternativos tais como GPL ou outros nos quais estão incluídos os veículos elétricos temos que em 2014 existiam 47.775 movidos a GPL e 14.840 elétricos/outros representando 0,77 e 0.24% do total.

No entanto é neste segmento que entre 2014 e 2016 decorre o maior crescimento de quota de mercado. Face ao aumento de 1,8% do número total de para 6.208.000 o crescimento de veículos a gás foi de 6,3% e de veículos elétricos/outros de 74% para 25.852. Este efeito de mercado é ainda incipiente face ao número total movidos a combustíveis líquidos.

Capítulo 3

Biocombustíveis

3.1. Enquadramento jurídico dos biocombustíveis

A estratégia Nacional de Biocombustíveis em Portugal está determinantemente associada à linha de objetivos acordados ao nível da EU28 nomeadamente aos targets obrigatórios de incorporação de energias renováveis nos combustíveis líquidos. O atual objetivo da União Europeia (Energy Strategy) que decorre até 2020 envolve a redução em cerca de 20% na emissão de gases com efeito de estufa, aumento das de energias renováveis até 20% e uma poupança de 20% no consumo global europeu. Estes objetivos conhecidos pela sigla 20-20-20 têm como pano de fundo o combate à mudança de clima, redução da poluição do ar e à redução da dependência do carbono por parte da EU.

Um documento de referência da comissão Europeia sobre todos os aspetos políticos e económicos que têm de ser tidos em conta está resumido no *“STOCKTACTING DOCUMENT TOWARDS A NEW ENERGY STRATEGY FOR EUROPE 2011-2020”*, elaborado pela equipa responsável de acompanhamento da Comissão Europeia e aonde são identificados muitos dos objetivos do programa e necessidades de harmonização respeitantes aos ETF ou seja às licenças de emissão de CO₂, custos e impacto nos orçamentos de cada Estado Membro e na necessidade do aumento da independência energética da UE28.

Considerando apenas o subsector dos Biocombustíveis é mandatário no programa 20-20-20 a incorporação de 10% de energias renováveis no sector dos transportes. No entanto não foram considerados critérios de avaliação qualitativos ou indicativos preferenciais respeitantes às várias opções ecologicamente disponíveis para a concretização desse objetivo.

Para o efeito são estabelecidos protocolos industriais entre cada estado e a indústria local para a produção de Biocombustíveis, nomeadamente de Biodiesel e Bioetanol (reduzido consumo em Portugal), tendo sido dada preferência ao processamento de oleaginosas potencialmente dedicadas ao consumo alimentar e desviadas para a produção de combustíveis em detrimento de outras fontes alternativas com maior impacto na real redução da emissão de carbono e não interferentes com o plano alimentar.

A indústria de produção de Biodiesel obtido por esterificação de ácidos gordos (FAME) e que representa a grande maioria da percentagem de incorporação de combustíveis ecológicos obrigatória por lei é totalmente dependente da produção agrícola de oleaginosas e da produção de metanol as quais não são indústrias neutras em emissão de gases de estufa.

Considerando a importância de uma real redução de gases com efeito de estufa a comissão europeia considerou fundamental para o decénio que decorrerá de 2020 a 2030, proceder a uma avaliação criteriosa do processo relativo á substituição de combustíveis convencionais, considerando essencial diferenciar e bonificar quantitativamente os combustíveis ecológicos que efetivamente contribuam nesta redução. A avaliação do impacto de cada combustível ecológico levará ao exato valor de emissão de gases englobando a matéria-prima e todo o ciclo produtivo.

No critério de sustentabilidade, independencia da cadeia alimentar, a comissão decidiu premiar/diferenciar os biocombustíveis que não interajam com a cadeia alimentar reduzindo a disponibilidade alimentar e aumentando artificialmente o seu preço com impacto negativo para as classes socialmente mais sensíveis. Para este critério foi criada uma certificação obrigatória que garante a origem da matéria-prima a partir de áreas não dedicadas ao cultivo para consumo humano. Uma avaliação criteriosa do atual Biodiesel de acordo com âmbito do programa 2030 não impossibilita a continuidade do seu programa de incorporação. No entanto a utilização de oleaginosas com origem certificada e uma fonte de metanol mais sustentável deverá obrigatoriamente reduzir a margem comercial dos produtores ou aumentar significativamente o custo dos combustíveis por forma a manter a indústria do FAME ativa.

Tendo por base os objetivos enunciados da comissão europeia e Conselho Europeu em Outubro de 2014, confirmou um novo acordo estratégico energético europeu denominado “2030 Energy Strategy”, que implementa para o decénio 2020-2030, uma política energética mais ambiciosa a nível europeu e também mais estruturante a nível ambiental, com considerado cuidado na transformação energética da Europa sem grande impacto no custo final da energia, incluindo a redução efetiva na emissão de CO₂ e valorização de energia alternativas consignando bonificações para as fontes mais limpas. Um dos aspetos mais relevantes na orientação ambiental deste programa é associado ao aumento das energias renováveis a nível dos combustíveis para transporte passando o objetivo de incorporação de 10% em 2020 para 14% em 2030. Inclui também uma preferência no desenvolvimento da motricidade elétrica complementar à incorporação dos biocombustíveis.

No quadro legislativo para 2030 particular interesse é dedicado aos biocombustíveis no sentido da sua avaliação ecológica. Considera-se que a incorporação de um Biocombustível deve resultar numa redução efetiva na emissão de gás carbono pelo que deverá receber uma certificação de controle aonde será necessário registar a sua origem, identificação e certificação das áreas de cultivo e emissão de relatórios dos gases de estufa libertados (NUTS2).

A atual legislação aplicável á produção de biocombustíveis é a Renewable Energy Directive (2009/28/EC), Fuel quality Directive (2009/30/EC) e a Directive to Reduce Indirect land use change for Biofuels and Bioliquids ((EU) 2015/1513).

3.2 Legislação

A implementação de biocombustíveis em Portugal é regulada através da transposição da legislação europeia. Um levantamento efetuado por **(Carrapato, 2010)** no âmbito da utilização de óleos alimentares utilizados para produção de biodiesel, permite fazer um resumo da legislação aplicável aos biocombustíveis e Bio Líquidos. Do acervo legislativo enunciado passível de ser aplicado aos biocombustíveis e em particular aos utilizados como combustíveis de transporte destacamos os mais relevantes:

Diretiva 2003/30/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de Maio, relativa à promoção da utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis para efeitos de transporte rodoviário estabelece que cada Estado-Membro da União Europeia deveria assegurar que, até 31 de Dezembro de 2005, os biocombustíveis correspondessem a 2% em toda a gasolina e gasóleo vendidos devendo de se atingir progressivamente, 5,75% em 2010 e 10% em 2020.

Directiva 2009/28/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Abril, relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis, a qual se destina a dar cumprimento ao compromisso assumido pela União Europeia de, até 2020, de 10% da energia final consumida no sector dos transportes ser proveniente não só de biocombustíveis como de outras fontes renováveis. Revoga e altera a Diretiva n.º 2003/30/CE e é transposta para o direito nacional pelo Decreto Lei n.º 117/2010 nomeadamente os artigos 17º, 19º e o nº6 do artigo nº1 bem como o anexo IV. De salientar os seguintes pontos relativos à incorporação de biocombustíveis:

- Introdução de um mecanismo de monitorização e de redução das emissões de gases com efeito de estufa
- Estabelece os critérios de sustentabilidade de produção e utilização de biocombustíveis e bio líquidos independentemente da sua origem
- Estabelece os mecanismos de promoção de biocombustíveis para os anos de 2011 a 2020.

Portaria n.º8/2012, o presente regulamento estabelece o regime de funcionamento da Entidade Coordenadora do Cumprimento de critérios de Sustentabilidade (ECS) que é atribuído ao Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG). A esta entidade são dadas as responsabilidades de:

- Registo dos operadores económicos, incorporadores de biocombustíveis, produtores de biocombustíveis, importadores de matérias-primas base do biocombustível e verificação do cumprimento dos critérios de sustentabilidade.
- Emissão, registo e controlo das quantidades de biocombustíveis incorporados no consumo nacional através da gestão dos Títulos de Biocombustíveis para transporte, TdB para gasolina e diesel
- Definição de targets de produção para as entidades produtoras de biocombustíveis através de leilão para a emissão de autorizações de produção.
- Emissão de taxas para consumidores e produtores de biocombustíveis para acesso à plataforma da ECS

Decreto Lei n.º 69/2016, procede á segunda alteração do Decreto Lei n.º 117/2010, no qual o Artigo 24º define coimas para o incumprimento das entidades produtoras e combustíveis convencionais relativamente ao objetivo de incorporação estabelecido por lei. Segundo o artigo:

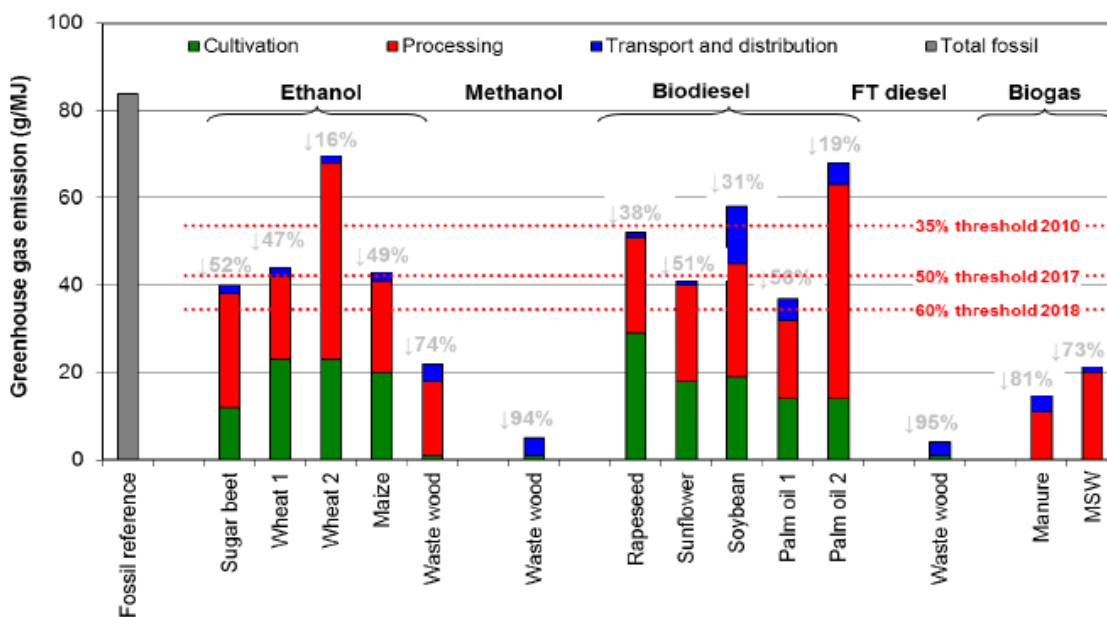
- O incumprimento das obrigações de apresentação dos TdB como comprovativo da incorporação dos biocombustíveis determina o pagamento de compensações no valor de 2000€ por cada TdB em falta (equivalente a 1 TOE).
- Medida alternativa ao pagamento de coima no caso de não cumprimento é a autorização por parte do LNEG em permitir a incorporação em falta do quantitativo no trimestre seguinte mas com a agravante de 1,5x o valor em falta.

Considerando a legislação em vigor de acordo com o objetivo comunitário de incorporação de biocombustíveis sustentáveis em 10% do total de combustíveis utilizados para transporte até 2020, esta substituição deverá ser efetuada com produtos que reúnam efetivas condições para a redução de gases com efeito de estufa pelo que devem de atingir uma redução na emissão de gases com efeito de estufa de 50% caso a origem industrial do biocombustível seja 31 de Dezembro de 2016 e/ou de 60% no caso de origem em instalações cuja produção seja autorizada a partir de 2017. Esta % é avaliada pelo LNEG segundo Regras para o cálculo definidas pelo Anexo 1 do DL n.º117/2010.

3.3. Vantagens legislativas para o Diesel via B-T-L

Para efeitos da avaliação económica do Diesel FT como substituinte de combustíveis líquidos o legislador garantiu uma diferenciação positiva quando foram estabelecidas regras referentes à redução das emissões gasosas. Assim considerou-se os seguintes ajustamentos positivos:

a) No Anexo I referente aos “valores típicos e valores por defeito para os futuros biocombustíveis que, em Janeiro de 2008 não existam no mercado ou nele estavam presentes em quantidades pouco significativas” o Diesel FT está classificado. Considerando que a origem do material lenho-celuloso está de acordo com os critérios de sustentabilidade do Artigo n.º3, em que reúne os critérios de uso de solos previsto nos artigos 7º e 8º, sem origem em áreas de forte biodiversidade, áreas integradas no Sistema Nacional de áreas Classificadas e proteção de ecossistemas animais de espécies protegidas, são garantidos valores de 93 a 95% na redução de emissão de gases. Estes valores colocam o Diesel FT num patamar superior relativamente às várias fontes de Biodiesel referidas no anexo. (36-88%)



Fonte: 2015, **ECOFYS**

Figura 1 : Redução dos gases com efeito de estufa por Biocombustível (ENMC,2014)

Esta avaliação da Entidade Nacional para os mercados de combustíveis identifica que a partir de 2018 a redução obrigatória em 60% na redução de gases com efeito de estufa limita a incorporação do biodiesel como fonte válida caso as matérias-primas vegetais não sejam certificadas.

a) O sistema de incorporação do biocombustíveis é realizada através da emissão, utilização e entrega dos títulos de biocombustíveis (TdB) controlado pelo LNEG entre agentes produtores e incorporadores. Cada TdB representa 1 equivalente de petróleo (Tep). É estabelecido um diferencial positivo na aquisição destes títulos sempre que for considerando que a fonte de material lenho celulósico esteja de acordo com as restrições que decorrem da própria legislação e desde que seja aprovado pelo LNEG. Assim segundo o Artigo 14º, alínea 4, “no caso das matérias-primas utilizadas na produção dos biocombustíveis sejam provenientes de material lenho-celulósico não alimentar ou material lenho-celulósico, por cada Tep de biocombustíveis incorporados no consumo há lugar à emissão de 2 TdB.

b) O teor energético dos biocombustíveis medido pelo poder calorífico inferior (PCI) e superior (PCS) é referente ao tep/t. Os valores para os vários biocombustíveis classificados podem ser encontrados no Anexo II do DL n.º 117/2010, teor energético dos biocombustíveis para transportes. Consultado a lista podemos constatar que Biodiesel, éster metílico produzido a partir óleo alimentar ou animal é de 0.884 e 0.788 tep/T, PCI e PCS respetivamente. O valor para Diesel FT é de 1.051 e 0.812, superior ao diesel convencional que é de 1.027 e 0.860.

Quer a qualidade energética quer as vantagens legislativas no quadro 2030 permitem concluir que a incorporação de Diesel FT face ao FAME é muito vantajosa. Adicionalmente a leitura da Diretiva 2015/1513 pela ENMC revela os objetivos para os anos > 2016 mais focados na utilização substituintes de 2ª e 3ª geração, não só como forma de reduzir o impacto na utilização dos solos agrícolas pela

indústria dos biocombustíveis mas tornar real a contabilização e o efeito na redução dos gases de estufa.

Quadro 8: Desafios colocados à certificação de biocombustíveis (ENMC,2014)

Incentivos - 2017/2020	Desafios - 2017/2020	Obrigações - 2017/2020
<ul style="list-style-type: none"> • Promover biocombustíveis com baixos riscos de alteração indireta do uso de solo (ILUC) • Minimizar os incentivos à fraude relacionada com a produção de biocombustíveis de matérias residuais • Os incentivos a biocombustíveis (matérias residuais) que não contrariem os esforços para reduzir desperdícios ou aumentar reciclagem • Preparar a transição para biocombustíveis avançados 	<ul style="list-style-type: none"> • Utilização de matérias-primas da biomassa sem elevado valor económico para outros fins • Aproximação de “uma Sociedade de Reciclagem”: <ul style="list-style-type: none"> ○ Evitar a produção de resíduos ○ Utilização de resíduos como recursos ○ Ter em atenção a prioridade mais elevada do que a valorização energética na hierarquia de resíduos (Diretiva 2008/98/CE) • Biorrefinarias integradas e diversificadas 	<ul style="list-style-type: none"> • Introduzir os valores ILUC nas estimativas de redução de emissão de GEE • Limitar a quantidade de biocombustíveis produzidos a partir de cereais, culturas ricas em amido, açucareiras e oleaginosas • Restringir a utilização destes biocombustíveis (7%) para a contabilização a nível nacional para o cumprimento dos objetivos fixados na DER • Procurar atingir um nível mínimo de consumo de biocombustíveis avançados, fixando um objetivo nacional (não obrigatório)

Em resumo, a emissão de 2 TdB, o teor energético superior e por consequência um menor volume de incorporação permitem considerar que existe uma driving force para que a partir de 2020 ocorra uma redução do consumo de FAME e o início do crescimento do Diesel FT proveniente da via BTL na quota de 14% referente ao diesel convencional.

Esta mudança é ecologicamente positiva mas em termos políticos poderá apresentar perturbações de mercado difíceis de superar porque o custo final do Diesel FT não é atualmente conhecido podendo aumentar o custo final do combustível Diesel e em simultâneo afetar a política de preços da PAC, provocado pela redução da procura para FAME o que levará á quebra de rendimentos dos produtores de oleaginosas e milho. A manutenção da estabilidade do preço e a redução do preço das oleaginosas deverão ser objeto de uma particular atenção durante a fase de transição.

3.4 Produção de biodiesel em Portugal

Em Portugal a utilização de biodiesel remonta aos anos 90 em que de forma incipiente foi após algumas ações de divulgação incorporado no consumo pelos STCP, carris entre outros consumidores. A partir da implementação da Diretiva 30/2003 decorreu o desenvolvimento na produção de biodiesel através da abertura de várias unidades para FAME, as quais produzem o biodiesel utilizando três fontes distintas de matéria-prima nomeadamente a partir de éster metílico de ácidos gordos (FAME), recuperação de óleos alimentares utilizados via hidrogenação de óleos vegetais conhecido pela sigla HVO e a importação de Bio-ETBE ou bio etér etil ter-butílico.

Quadro 9: Potencial de produção de Biodiesel em Portugal (Gírio, 2010)

Empresa	Cap Instalada (Ton)	Prod 2007
Iberol	120.000	92.874
Torrejana	109.500	44.540
Prio-biocombustíveis	101.500	29.989
Biovegetal (SGCE)	123.600	9.788
Sovena	95.000	0
Total	549.600	177.191

Os principais produtores de Biodiesel em Portugal são empresas que iniciaram a sua produção entre 2006 e 2008 e que em 2010 atingiram um valor máximo de 549.600 toneladas na capacidade instalada. A Iberol e a Torrejana detidas pela empresa Tracopol produzem em exclusivo para a GALP (Mendes,2015). A portaria n.º: 1391-A/2006 fixa as quantidades máximas de biocombustíveis com isenção de ISP no valor de 100.000 Ton/operator o limitou o potencial máximo instalado por unidade.

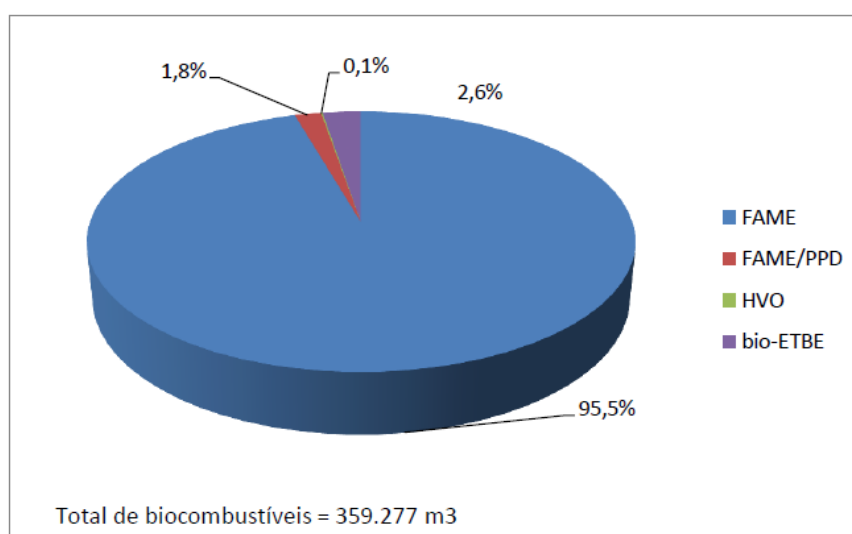


Figura 2: Produção de biocombustíveis em Portugal (LNEG,2014)

A produção de biocombustíveis atingiu 294.607 toneladas em 2014, referente a uma densidade média de 0,820 de biodiesel, considerando-se que a produção FAME correspondeu a 95,5%.

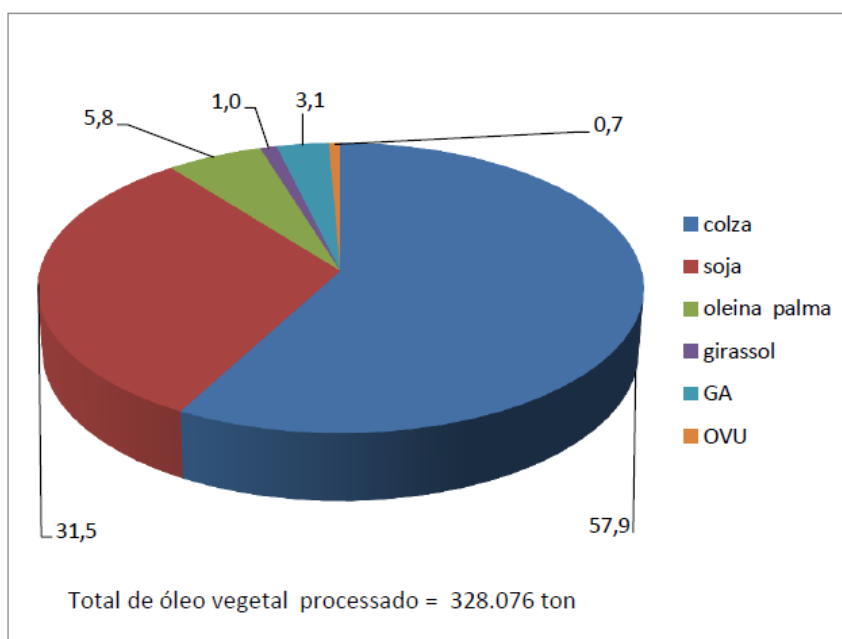


Figura 3: Principais fontes de ácidos gordos para biocombustíveis (LNEG,2014)

Relativamente á quantidade de óleo utilizado para a produção de FAME a sua origem foi maioritariamente colza e soja. Adicionalmente foram também incorporados na produção 1236 toneladas de óleos hidrogenados alimentares usados (HVO) e 5481 toneladas de gordura animal.

A importação de biocombustíveis no ano de 2014 foi de 407, 367 e 225 m³ respetivamente de Bio-ETBE, HVO e FAME, o que resulta num valor residual face á produção interna, de cerca de 1 a 2,5%.

Quadro 10: Taxa de incorporação de biocombustíveis em Portugal (dgtc,2014)

(em toneladas / quilolitros / percentagem)

		Un.	2009	2010
Biocombustíveis introduzidos no gasóleo	PRG	t	249 125	329 272
		t	–	18 858
	Total	t	249 125	348 130
		kl	282 135	394 258
Gasóleo introduzido no consumo	t	5 127 269	5 159 500	
	kl	6 140 442	6 179 042	
Proporção de biocombustíveis no gasóleo introduzido no consumo		%	4,59	6,38

Através da consulta do relatório de auditoria à produção e incorporação de Biocombustíveis do Tribunal de contas (dgtc,2014) constatamos que para uma obrigatoriedade de incorporação de 6 e 10% relativos a 2009 e 2019 o valor máximo foi de 6,38%. A incorporação em gasóleo rodoviário segundo o artigo 176.º do Decreto lei 42/2016 e de 28/12 refere um valor objetivo de 7,5% em 2016 e para 2020 um crescimento do valor para 10%. (Silveira, 2017).

3.3.1 Futuro do FAME

A manutenção do FAME como combustível biológico depende em primeiro lugar da utilização de oleaginosas com origem certificada. Esta premissa é obrigatória e a existência de áreas e produções certificadas será determinante para o seu futuro. A competição do FAME com o número de Tdb emitidos por tonelada é outra vertente do problema. Reduzir a emissão de gases de estufa durante a sua produção é fundamental para obter a vantagem da emissão de 2 Tdb por tonelada equivalente.

O processo de fabrico e a origem do metanol também são partes da equação na emissão de gases do na produção do FAME. Analisando o processo de fabrico este decorre a 60-65°C e o balanço mássico da reação de esterificação alcalina de óleo de soja, com 1% de catalisador já é calculado para uma conversão de 100% do óleo. A proporção do álcool metílico utilizado é de 6:1 em que 100 g de ácidos gordos (0.3607 mol) cerca de 105 g de óleo reage com o metanol na base de 1:1 em termos molares sendo necessários 23 g de metanol pois é utilizada uma razão de 6:1 para deslocar o equilíbrio. Considerando a reação de esterificação não é possível qualquer redução no consumo de reagente para contabilização positiva na redução dos gases com efeito de estufa referentes á produção de metanol. Outras tecnologias existem e podem ser utilizadas na produção de biodiesel mas esta avaliação é efetuada na actual tecnologia e base reacional

Uma redução da emissão de gases na produção de FAME poderá ocorrer caso se opte pela utilização da biomassa para produção de metanol. A reação de esterificação consome 11,g de metanol por molde de FAME. Considerando o consumo de 11,g/104 g de óleo de soja os cerca de 328.076 T/2014 de biodiesel consumiram 36.279 Ton de metanol. (Vieira,2015). Por outro lado considerando a manutenção do metanol como agente de esterificação a sua produção ocorre a partir do gás natural, (reforming do metano) pelo que o impacto na produção de CO₂ (condições P/T) é bastante elevada no acréscimo de gases de estufa relativo ao FAME.

Em resumo, a redução dos gases com efeito de estufa do FAME é possível através da redução da % relativa correspondente á produção de metanol pelo que poderá ser considerado vantajoso pelos fabricantes de FAME a implementação de um processo de produção a partir de um gaseificador a biomassa (Reforming do metano).

Considerando um preço de mercado 0,48€/L, (compra de barril de 200 litros), podendo o preço para compras de grandes volumes rondar o intervalo entre [0,28-0,35]. Este tipo de estratégia terá de ser tomada em grupo para redução dos custos de investimento e poderá contribuir também para a redução da balança de transação corrente de Portugal.

Capítulo 4

Biomassa

4.1 Quantificação estatística da biomassa em Portugal

A biomassa como fonte de recursos químicos apresenta algumas desvantagens relativamente a uma fonte limpa e singular como o gás natural. De composição heterogénea, folhas caules e raízes, com elevada % de água e integrando várias origens, agricultura, floresta e resíduos industriais (serrações, etc) obriga ao estudo atempado do tipo de composição e processo de preparação necessário para obter uma mistura com características físicas e energéticas homogéneas que permita o controlo operacional de um gaseificador. Qualquer política para aproveitamento da biomassa tem de ter em conta uma estratégia global que inclua uma oferta de biomassa centralizada, com reduzido custo de transporte e uma estrutura homogénea do produto, que em termos energéticos (LHH,MHL) ou de composição qualitativa.

A resolução do Conselho de Ministros n.º163/2017, cumpre a função legislativa de considerar a biomassa como parte integrante da mudança de paradigma industrial na utilização dos recursos renováveis. Inserido nesta temática a Bioenergia é uma prioridade e o Plano Nacional de promoção de bio refinarias é incentivado para o decénio 2020-2030 dentro do plano europeu RED II o qual será responsável pela introdução de critérios de sustentabilidade para toda a biomassa. Incluído nesta resolução está a avaliação dos potenciais de disponibilidade de biomassa para utilização em bio refinarias com a avaliação regional dividida por nomenclatura das unidades territoriais para fins estatísticos NUTS II, que nos dão os valores a nível regional.



Figura 4: Principais NUTS II para efeito estatístico biomassa

Os valores estatísticos incluem biomassas de origem florestal e agrícola explicitando o valor residual por tipo de cultura, milho, podas, etc. As Regiões NUTS II são a Norte, Centro, Área metropolitana de Lisboa, Alentejo e Algarve.

O valor estatístico da biomassa disponível é dado em Ton/ano e é subdividido em dados quantitativos referentes á fonte de origem.

Quadro 11: Estimativa da biomassa não interferente com a cadeia alimentar (nº163/2007)

NUTS II	Resíduos agrícolas	Resíduos florestais
Norte	648.843	851.695
Centro	987.813	1.060.708
A.M.Lisboa	182.161	107.310
Alentejo	1.416.275	645.154
Algarve	161.335	310.817
Total	3.396.427	2.975.684

Os valores do quadro 12 referem-se ao potencial das principais biomassas residuais para valorização económica num contexto de bio refinarias sem competição com a alimentação humana e animal o que vai ao encontro do modelo RED II. Incluem-se nestes valores matos e cobertos vegetais que carecem de um estudo local/regional mais aprofundado considerando um balanço entre a disponibilidade para a regeneração da floresta e em simultâneo o potencial de propagação do fogo florestal.

Publicado em 21 de Outubro de 2017 não inclui o impacto dos grandes fogos de Agosto e Outubro na zona Centro bem como o fogo mais recente da serra de Monchique em Agosto de 2018 que face á extensão reduziram o valor disponível. É de realçar que os resíduos agrícolas superam os florestais.

Outras fontes bibliográficas estão disponíveis e resultam já de uma preocupação da iniciativa privada sobre a disponibilidade e variedade da biomassa efetuados por várias entidades das quais destaco:

- Ibero Massa Florestal – Projeto n.º: 34001 – Estudo do potencial energético de calor de cada biomassa/resíduo agrícola e vegetal
- Direção Nacional das fileiras florestais, Junho 2017 – Culturas energéticas florestais, primeira abordagem do levantamento da situação atual
- Comissão de agricultura e Mar, Junho de 2013- Relatório do grupo de trabalho da biomassa
- INE – Estatísticas Agrícolas, 2016
- ICNF – Áreas dos usos do solo e das espécies florestais Portugal continental, 2013

A consulta permite obter uma caracterização geográfica das principais espécies florestais de Portugal, expectativa do valor energético e comparar com os valores dados pelo RCM. (D.L.163/2017).

4.2 Considerações económicas condicionantes

As condições económicas para a gaseificação passam pelo elevado OPEX (investimento), no equipamento e na escolha da tecnologia (ciclos de paragem). O sistema de gaseificação é tanto mais rentável quanto o maior número de aplicações de consumo possíveis associados à sua produção. Produção de energia térmica, turbina elétrica para cogeração elétrica e ainda venda dos resíduos de char são vias de maximização dos resultados financeiros (CAPEX) pelo que o volume do gaseificador pressupõe sempre uma capacidade nitidamente superior ao potencial de consumo.

A adaptação do gaseificador a várias qualidades da biomassa é essencial para a eficácia do investimento. A disponibilidade em quantidade e qualidade da biomassa normalmente estipula geograficamente a localização do gasificador. Um exemplo é a instalação de Varnamo na Suécia inserido no meio florestal.

No entanto outras tecnologias podem-se associar para o aumento da quantidade de biomassa disponível a baixo custo. Segundo o Handbook of Biomass (Read et al,1988) a torrefação permite concentrar a biomassa reduzindo os custos logísticos da matéria-prima por variação do volume. O custo de biomassa por tonelada (MAF) é definido como a biomassa sem cinza e sem água ou seja €/T MAF. A variação de água e cinza poderá estar entre 1% e 50% em resíduos florestais e cerca de 20% em resíduos agrícolas.

A torrefação, densificação da biomassa verde em pellets é uma forma viável de reduzir custos de transporte, centralizar pequenas produções e implementar centros de distribuição permitindo a deslocalização geográfica do gaseificador. Ao reduzir em 20% em massa e 10% em valor energético permite obter valores de 18 a 20 GJ/m³, comparando com os 26 a 33 GJ/m³ da antracite e melhora a operação de pulverização antes da admissão do gaseificador.

Capítulo 5

Processos de conversão da biomassa

5.1 Introdução

A biomassa é uma fonte de elevado valor energético com inúmeras vantagens económicas na qual se destaca ser uma fonte renovável endógena com reduzido impacto na emissão de gases com efeito de estufa. A biomassa sendo o primeiro elo da cadeia do carbono do ecossistema retém a energia sob a forma de estruturas vegetais e sob o ponto de vista tecnológico é possível extrair essa energia e proceder á sua transformação em múltiplos produtos.

A utilização da Biomassa como fonte de energia é hoje uma atividade que recai fundamentalmente na área de produção de produtos energéticos na área doméstica (pellets), produção de carvão vegetal (alimentar) e ainda a produção de calor em centrais de biomassa direcionadas para a produção elétrica. (Bridgwater. A.V,2003)

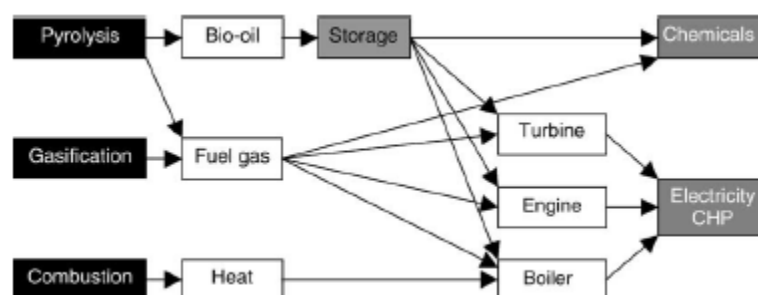


Figura nº5: Processos físicos para a extração de energia da biomassa (Bridgwater. A.V,2003)

A transformação da biomassa num vetor energético fácil de produzir, armazenar e utilizar como reserva líquida ou gasosa de energia, equivalente aos combustíveis convencionais, utiliza o processo de aquecimento como forma de extração dos componentes energéticos voláteis ou transformados líquidos de forma quase equivalente aos processos de destilação utilizados na indústria dos hidrocarbonetos.

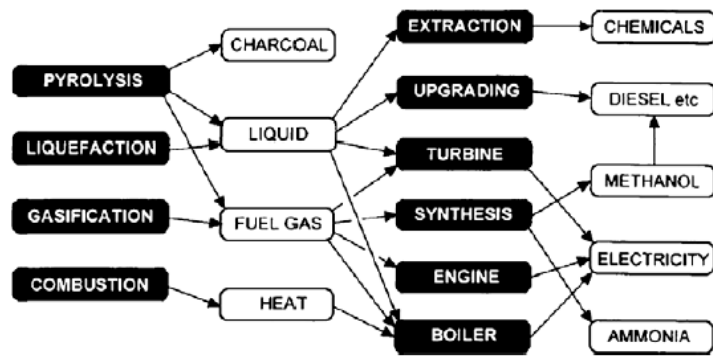


Figura nº6: Processos termoquímicos e produtos energéticos disponíveis (Bridgwater. A.V,2003)

Globalmente considera-se que a partir da pirolise e da gaseificação é possível obter todos ou quase todos os produtos secundários que se obtêm a partir da destilação convencional de hidrocarbonetos pelo que a principal diferença entre os processos reside na sua rentabilidade.

A biomassa contém uma elevada percentagem de água o que dificulta e onera todo o processo. Considerando o objetivo de produção de energia a pirólise e a gaseificação são as opções tecnológicas que se baseiam no processo de aquecimento da biomassa mas sob condições operacionais distintas. A temperatura e concentração de oxigénio são parâmetros importantes que diferenciam estas duas operações.

5.2 Pirolise

A pirolise é o processo tecnológico de transformação da biomassa em líquido combustível com maior facilidade de implementação a nível industrial. É um processo direto de destilação da madeira em que as condições de temperatura produzem o líquido pirolítico (Bio-óleo) rico em elementos com capacidade combustível os quais são de seguida separados por destilação secundária. O bio óleo é o resultado da decomposição térmica da madeira e é obtido através do aquecimento da madeira num reator na total ausência de oxigénio.

Durante o aquecimento da biomassa ocorrem três intervalos de tempo distintos relativos á temperatura atingida. A pré-pirolise que ocorre entre os 120°C-200°C é caracterizada por uma ligeira perda de peso da biomassa resultado da evaporação de água e libertação de CO e CO2.

Estruturalmente decorre a quebra das ligações internas fibrolenhosas da madeira. Uma segunda etapa na decomposição decorre até aos 300°C e é o responsável pela extração do bio óleo sendo caracterizado pela perda acentuada do peso da biomassa. O último estágio é caracterizado pela produção de gases a partir do char.

Quadro 12: Composição típica do bio óleo (**Bridgwater. A.V,2003**)

Physical property	Bio-oil	Heavy fuel oil
Moisture content (wt.%)	15–30	0.1
pH	2.5	–
Specific gravity	1.2	0.94
Elemental composition (wt.%)		
C	54–58	85
H	5.5–7.0	11
O	35–40	1.0
N	0–0.2	0.3
Ash	0–0.2	0.1
HHV (MJ/kg)	16–19	40
Viscosity (at 50 °C, cP)	40–100	180
Solids (wt.%)	0.2–1	1
Distillation residue (wt.%)	Up to 50	1

Tempos de residência no reator e origem da biomassa são relevantes na composição e quantidade de bio óleo produzido. Tendo por objetivo final obter um produto líquido a decomposição térmica da biomassa tem de ser efetuada sob condições de rápida pirólise. Tipicamente um curto tempo de exposição ao calor (1s) e temperaturas de 500°C permitem obter frações razoáveis de bio óleo. Nestas condições o tempo de aquecimento da biomassa deverá ser na ordem dos 200°C/s antes de ser atingido o valor máximo de temperatura. (**Bridgwater. A.V,2003**)

O produto obtido apresenta duas fases físicas com composição distinta pelo que a primeira contém água e dissolvidos nesta compostos oxigenados, solúveis e de baixo peso molecular. A segunda de caráter oleoso contém compostos orgânicos aromáticos de elevado peso molecular. Comparando as composições entre o bio óleo e o fuel óleo, o primeiro contém uma elevada quantidade de água, um pH corrosivo, que em caso de queima poderá prejudicar gravemente bombas, tubagens e permutadores e um Low heating value de 16-19 MJ/kg. (**Zhang et al, 2009**).

Considerando as características do bio óleo este deverá ser sujeito a operações de concentração e limpeza para atingir as propriedades equivalentes ao fuel óleo. É importante referir que outros fatores podem influenciar as especificações finais da composição do bio óleo tais como a dimensão da partícula a sofrer aquecimento (< 1 mm), o controlo exato da temperatura no processo e [450 – 550°C], a extração rápida dos vapores impedindo ou reduzindo a concentração de água no interior.

5.3 Gaseificação

A gaseificação de biomassa é um processo térmico que converte o carbono e hidrogénio retido nas fibras da biomassa em gases combustíveis (H₂, CO e CH₄) numa ponderação distinta dependente das condições do processo e da % de oxigénio durante o processo. Esta operação pode ser vista como uma espécie de pirólise em que as temperaturas do processo são superiores [700°C – 800°C] e é necessário injetar um agente oxidante, oxigénio ou vapor de água, com o intuito de induzir de início uma combustão parcial da biomassa. Da gaseificação de biomassa obtêm-se um gás denominado gás de síntese (syngas).

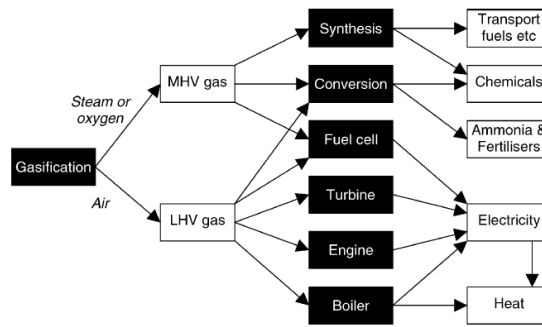


Figura nº7: Utilização energética do syngas (Bridgwater. A.V,2003)

Este processo de recuperação energética está tecnologicamente testado ao longo dos últimos 70 anos, tendo sido uma das principais fontes de combustível para carros civis durante a 2ª guerra Mundial (gasogénio). Atualmente a China e a Índia são países com um maior número de centrais para produção de syngas, como objetivo de aquecimento ou produção de energia elétrica.

Quadro 13: Aplicações versus capacidade calorífica do syngas (Zhang et al,2010)

Type of synthetic gas	Typical heating values (MJ/m ³)	Applications in industry
Low-heating-value gas	3.5–10	Gas turbine fuel, boiler fuel, and fuel for smelting
Medium heating-value gas	10–20	Gas turbine fuel, hydrogen production, fuel cell feed, chemical and fuel synthesis, and substitute natural gas with methanation process
High heating-value gas	20–35	Gas turbine fuel, SNG and hydrogen production, fuel cell feed, and chemical and fuel synthesis
Substitute natural gas (SNG)	>35	Substitute for natural gas, hydrogen and chemical production, fuel cell feed

O processo tecnológico escolhido e o agente oxidante utilizado ditam a potencial utilização do gás de síntese pois esta é fortemente dependente da capacidade calorífica final. A capacidade calorífica, medida pelo valor calorífico médio do gás (MJ/m³) está dependente da ponderação dos seus principais constituintes (CO, H₂, H₂O, CH₄, etc).

A utilização de ar atmosférico como agente oxidante para a gaseificação é uma opção tecnológica de reduzido custo mas com forte impacto na capacidade calórica do gás de síntese pois apresenta forte ação de diluição devido à composição da corrente com 70% azoto. Considerando em volume, o fluxo de ar injetado provoca um efeito de diluição penalizando fortemente a concentração do CO e H₂, os principais agentes energéticos.

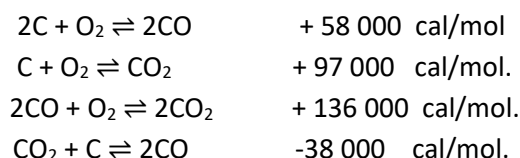
O aproveitamento da biomassa através da gaseificação é considerada como ambientalmente neutra porque utiliza parte da biomassa e o resíduo (char) como fonte energética para o aquecimento do gaseificador.

De forma equivalente ao bio óleo não é possível a utilização direta do gás de síntese devido á presença quer de compostos de enxofre quer de resíduos de alcatrão sendo necessário a utilização de processos físicos para a limpeza do gás antes da sua queima ou aplicação via catalítica. Estes processos de limpeza são energeticamente caros e com a utilização de metanol como agente de limpeza (scrubing) do gás de síntese. Deverá por isso ser utilizada uma tecnologia e condições operacionais de gaseificação que minimizem a sua concentração.

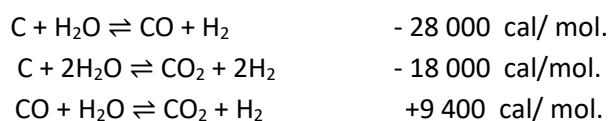
5.3.1 Processo químico da gaseificação

A gaseificação é um processo termoquímico resultando na produção de gás de síntese (syngas) a partir de um processo de pirolise e atmosfera parcialmente redutora. O processo inicia-se pelo aquecimento da biomassa a cerca de 300-400°C, no qual são libertados gases a partir de uma fase equivalente à pirólise, seguindo-se a oxidação dos gases libertados e a produção de um carvão vegetal (char), leve e poroso, rico em carbono sólido no qual permanece uma % reduzida de componentes voláteis. (Read T.B. et al,1982)

O contacto do char com uma corrente oxidante catalisa um conjunto de reações químicas, denominadas reações de Boudarbord cuja corrente gasosa final contém CO, H₂ e CH₄ como os componentes mais valiosos. Estas reações provêm da oxidação do carbono pelo oxigénio:



A oxidação pode ser total, e neste caso é a combustão do carbono ou é parcialmente oxidativa originando a formação de monóxido de carbono. Este conjunto de reações decorrem no gaseificador e são exotérmicas por natureza fornecendo calor ao processo, tornando-o autossuficiente. A concentração final do CO a partir destas reações é baixa, cerca de 11% o que torna o syngas um agente pobre para reações de catálise cuja velocidade de reação seja dependente da concentração desta espécie (B-T-L). A combinação da gaseificação com as reações de Water Gas Shift Reaction (WGSR) é o processo utilizado para o seu enriquecimento e torná-lo um fluido gasoso com elevado potencial para catálise. (CO/H₂)



As reações de WGSR, decorrem num reator secundário no qual o syngas proveniente do gaseificador é misturado com uma corrente de vapor de água e uma pequena quantidade de char. O contacto do

vapor de água com o carbono sólido presente no char em condições de pressão e temperatura adequadas permite a oxidação do carbono (char) com a libertação de CO e H₂. Estas reações são endotérmicas necessitando de aquecimento exterior. A conjugação dos dois processos permite enriquecer a % final de CO e H₂.

5.3.2 Reatores de gaseificação de leito fixo

A gaseificação, oxidação parcial do carbono, decorre entre 700-1000 K. Estima-se que para atingir 600 K é necessário consumir 1,6-2,2 KJ/g de biomassa representando 6 a 10% do calor de combustão de biomassa anidra (HHV) em processo. (Read T.B. et al,1988)

Esta, decorre numa sequência de etapas (durante o aquecimento) sendo a primeira correspondente ao ciclo de evaporação da humidade considerando a utilização de Biomassa verde [50% (Kg/Kg água)]. De forma a reduzir o consumo de biomassa na fase de aquecimento procede-se em separado á secagem da biomassa verde através do acoplamento ao gaseificador (montante) um secador alimentado através da recuperação de gases quentes. A biomassa seca para gaseificação deverá conter 10-20% de humidade. Ao atingir-se os 300 a 500°C ocorre a devolatização da biomassa com a formação do char sólido e libertação de voláteis incluído alcatrão, hidrocarboneto condensável. O alcatrão acima dos 600°C sofre craking sobre a superfície do char.

A quantidade de alcatrão e a quantidade de voláteis e gases emitidos depende da temperatura final e da velocidade de aquecimento (°C/s). A composição final contém ainda alifáticos, metano, etano e etileno. No intervalo de 700°C-1000°C ocorre a gaseificação, oxidação do char com O₂ gerando-se CO, CO₂, H₂ e CH₄. Temperaturas superiores a 1000°C, reduzem a quantidade de alcatrão no syngas pois aumentam o poder catalítico do char. No entanto reduzem o teor de CO e H₂, reduzindo o HHV do gás de síntese e o potencial da sua utilização. (Read T.B. et al,1988). Os reatores para gaseificação classificam-se de acordo com a cinética interna da biomassa, ou seja estáticos ou dinâmicos, existindo assim reatores de leito fixo e de leito fluidizado.

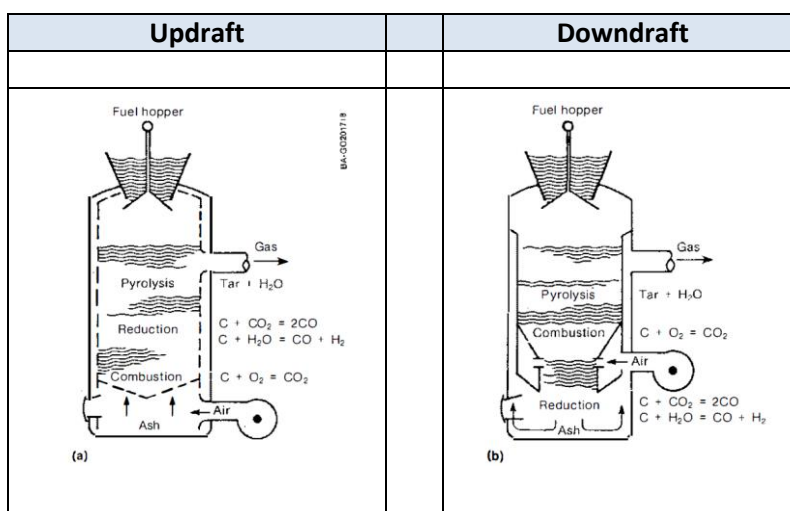


Figura 8: Gaseificadores de leito fixo(Read T.B. et al,1988)

Os reatores de leito fixo caracterizam-se pela admissão da biomassa através de uma abertura superior coexistindo no seu interior uma estratificação em 3 zonas reacionais, pirolise redução ou gaseificação

e combustão. Na zona de redução decorre a oxidação parcial do char originário da biomassa parcialmente pirolisada incluindo as reações de WGSR entre o syngas produzido e o vapor de água libertado na fase de aquecimento.

Estes reatores diferem entre si pela orientação da entrada da corrente gasosa pelo que a admissão de ar no **Downdraft** ocorre ao nível intermédio do reator e nos **Updraft** na zona inferior. As principais zonas reacionais não são separadas fisicamente mas sim dependentes da concentração de oxigénio. A alteração da posição da entrada do ar altera per si o posicionamento das zonas reacionais. Os reatores de leito fixo apresentam vantagens e desvantagens com destaque na formação de alcatrão, remoção de cinzas e velocidade na produção de depósitos (fouling) o que obriga á paragem da operação. (Read T.B. et al,1982)

5.3.3 Reatores de gaseificação por leito fluidizado

Os reatores de leito fluidizado apresentam maior complexidade mas compensam-na com uma maior e melhor performance na produção do syngas. Várias configurações estão disponibilizadas no mercado, desde o mais simples gaseificador de leito fluidizado, apenas com um reator aonde decorrem as reações de pirolise, gaseificação, WGSR até ao mais complexo gaseificador gémeo com câmara de combustão acoplada, mais conhecido como gaseificadores de dupla câmara ou Twin Fluid Bed gasefier. (Bridgwater, 2003)

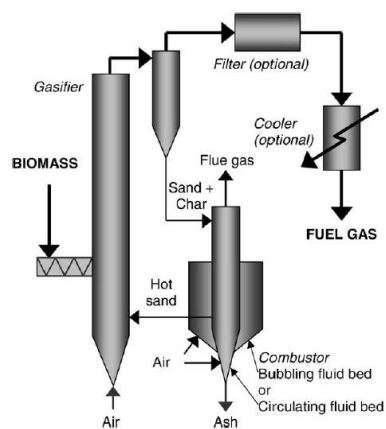


Figura 9: Gaseificador “Twin Fluid bed”

As características, vantagens e desvantagens de leito fixo versus leito fluidizado e entre si podem ser consultados no artigo de Bridgwater (2003). Tecnologicamente mais complexo o “Twin Fluid Bed” foi escolhido para operar o processo BTL em GUSSING na Áustria, aonde decorre um projeto piloto de avaliação do potencial de utilização de biomassa para a produção de hidrocarbonetos, pelo que também foi o modelo escolhido para o simulador deste trabalho.

Este gaseificador é composto por um reator duplo no qual o gaseificador é um leito fluidizado, aquecido indiretamente por um fluido sólido (areia, olivina). No gaseificador é introduzida biomassa seca/pulverizada, a qual é misturada num leito fluidizado composto pelo material de aquecimento e

char. Em presença de oxigénio ocorrem as reações de Boudbourd. A velocidade espacial estabelece um caudal (m/s) de saída e esta corrente sofre uma separação num ciclone.

A fase gasosa é dirigida para um segundo reator, reator secundário, e os sólidos seguem para um reator de combustão. Neste, é introduzido ar em excesso para combustão total do char. A energia de combustão libertada aquece o sólido, veículo de transferências de calor para o gaseificador. No reator secundário, alimentado pela fase gasosa contendo o syngas e por um pequeno caudal de sólidos decorrem as reações WGSR. **(Bridgwater, 2003).**

Uma limitação á utilização deste tipo de reator é o seu custo de investimento e consumo de biomassa. Considera-se a sua rentabilidade económica para caudais de biomassa > 10 Ton/h, o qual é perfeitamente adequado às elevadas quantidades de biomassa requeridas para produção de metanol e/ou hidrocarbonetos mais complexos.

No entanto a necessidade de utilizar o char, ainda com elevada % de carbono, no combustor para aquecimento do sólido de aquecimento implica uma redução muito significativa do rendimento do processo pelo que é necessário aumentar o consumo de biomassa para uma mesma corrente de syngas. Para além da questão económica, são referidos por Bridgwater uma característica negativa associada ao modelo “Twin Fluid Bed” que é a produção de syngas com concentração de alcatrão superior aos restantes modelos.

É adequada a introdução e mistura de catalisadores metálicos, no sólido de aquecimento, para a promoção do seu craking, dado que podem ser ativados no combustor em temperaturas até 1200°C. O ajustamento dos parâmetros operacionais e a otimização do design do gaseificador é também uma forma de limitar/reduzir não só o custo mas também aumentar a eficiência do craking sobre o char, reduzindo o conteúdo do alcatrão.

Uma proposta para alteração do design de um gaseificador de leito fluidizado, com o objetivo de eliminar o alcatrão foi proposto por **Yan Cao et Al, 2006**. Utilizando serradura como fonte de biomassa e ar atmosférico como agente oxidante propôs o conceito de um reator vertical compartimentado em duas áreas operacionais com temperatura e atmosfera distintas.

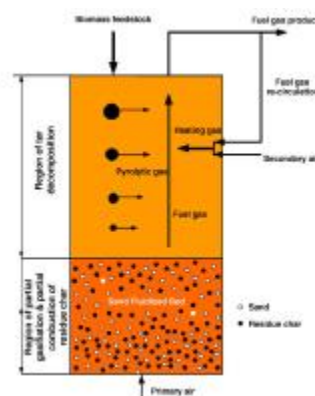


Figura 10: Reator de duplo estágio (Yan Cao et al, 2006)

A região inferior é um leito fluidizado Standard aonde a fonte de ar atmosférico contacta com a biomassa e se produz o gás de síntese. Nesta área decorre em simultâneo a combustão parcial da biomassa, com a libertação de CO₂, a produção de char e a presença de vapor de água promove as reações WGSR. A parte inovadora deste modelo consiste no contato entre a corrente ascendente de syngas com o caudal de biomassa fresca cuja entrada ocorre através do topo permitindo em simultâneo a secagem e a devolatização com a libertação dos gases voláteis incluindo o alcatrão. Esta mistura gasosa encontra-se em condições fortemente redutoras o que impede a sua combustão instantânea e impedindo a conversão do CO em CO₂.

Uma recirculação parcial do gás de síntese da zona superior é reenviado para o caudal de ar atmosférico de entrada, o qual ao passar pela zona de combustão contacta com o char criando-se à temperatura de combustão as condições de craking do alcatrão (superfície do char). Tempos de residência são estabelecidos de forma a obter um gás de síntese com o limite mínimo de alcatrão apropriado para turbinas e motores.

Vantagens associadas a este modelo é sem dúvida a redução do investimento inicial. A hibridização obtida pelo leito "fixo" fluidizado (zona inferior) e a fluidização que permite o envio de syngas para a zona superior, separando-o do char, permitindo eliminar os reatores de combustão e secundário e potenciar a secagem da biomassa.

Como fator negativo destaca-se a degradação da capacidade calorífica do syngas no caso de se utilizar ar atmosférico (70% azoto). Influenciar o gradiente vertical da temperatura na zona inferior evita a combustão do metano e hidrocarbonetos leves aumentando a sua % na composição do syngas e possibilitando um LHV até 5000 KJ/Nm³. A substituição do ar por oxigénio é também um meio de concentrar o gás de síntese mas deve-se evitar a utilização de vapor de água como agente fluidizador pois existe suficiente água proveniente da própria biomassa.

A importância do artigo (**Yan Cao et al, 2006**) no âmbito da gaseificação está relacionado com o conceito de reciclo parcial do gás de síntese como forma de melhoria da sua capacidade calorífica. Este conceito é aplicável em simulação e sendo experimental permite uma abordagem dos resultados para posterior comparação no simulador.

De forma a quantificar o efeito do reciclo o autor utilizou uma fonte exterior de gás para a sua substituição no aquecimento do sistema. Foram obtidos valores experimentais num intervalo de variação de 200°C, em ambas as câmaras, mas em separado e conjugou-se a variação do rácio ar/biomassa com a variação da temperatura.

Quadro 14: Condições experimentais de (Cao et Al,2006)

Biomassa	Mistura de madeiras (serradura)
Conteúdo volátil biomassa	70%
Conteúdo em Carbono biomassa	17,9%
Conteúdo em oxigênio biomassa	35,4%
Densidade biomassa	450 kg/m ³
Agente gaseificante	Ar atmosférico comprimido
Leito Fluidizador	Areia
Densidade leito fluidizador	1,47 kg/m ³
Composição areia	94,7% em SiO ₂
	1,7% em FeO ₂
	2,4% em Al ₂ O ₃
Velocidade de fluidização	0,041 m/s.
Volume de ar atmosférico	2x o necessário para atingir a velocidade de fluidização da areia
Temperatura de topo (reciclo)	650°C a 850°C
Temperatura combustão	750°C a 950°C

Considerando os 750°C na temperatura de topo, e variando a temperatura de base [650-854°C], obteve uma redução de alcatrão na concentração de syngas de 1227 mg/Nm³ para 338 mg/Nm³. (70%). Fixando em 650°C a temperatura do módulo inferior e atingindo um máximo de 854°C no módulo superior obteve 21,24 mg/Nm³, atingindo-se o valor mínimo de 12.34 mg/Nm³ ao subir até 934°C.

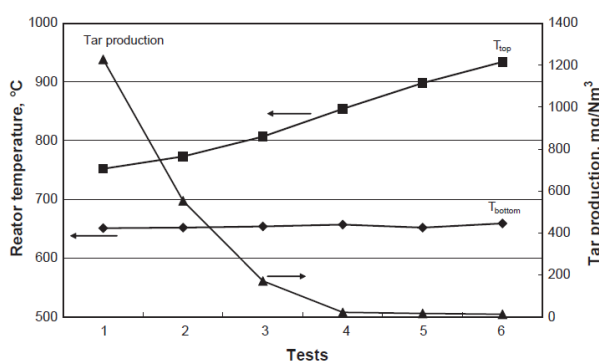


Figura nº11: Redução do alcatrão em função da temperatura de topo

Face aos resultados obtidos e fixando-se as temperaturas de topo em 850°C e base em 650°C como ótimas na redução do teor de alcatrão procedeu-se á avaliação da variação do rácio ar/biomassa e ar/fonte exterior na composição do syngas. Concluiu-se que para as temperaturas acima indicadas o rácio ar/biomassa é crítico na qualidade do gás de síntese. O aumento do volume de ar atmosférico tem forte impacto na capacidade calorificado gás. Com valores entre 2,0 - 2,5 Nm³/kg é atingido um LHV de 5000 KJ/Nm³.

Mantendo um rácio de ar/biomassa neste intervalo e estudando o impacto da variação do reciclo, substituído pelo rácio gás aquecimento/Kg de biomassa num intervalo [0,4 a 0,5 Nm³/kg] obtiveram-

se concentrações de $H_2 = 9.27\%$, $CO = 9.25\%$ e $CH_4 = 4.21\%$. Temperaturas superiores reduzem a capacidade calorífica do syngas para 3000 KJ/Nm^3 . Um valor de $2.5 \text{ Nm}^3/\text{kg}$ de biomassa permite sustentar a pirolise eliminando o perigo da combustão. Neste valor a conversão de carbono é de 87%.

5.4 Cinética da gaseificação

Considerados como equipamentos de baixa complexidade técnica os gaseificadores apresentam contudo uma forte dificuldade para o desenvolvimento de um modelo cinético que permita aos investigadores projetar e modelar um simulador que permita otimizar projetos em gaseificação.

Esta dificuldade está ligada ao número de reações de oxidação entre outras passíveis de ocorrer durante o seu funcionamento, pelo que a combustão parcial de carvão mineral ou biomassa libertam inúmeros compostos para além do CO , CO_2 e H_2 , os quais, reagindo em atmosfera parcialmente oxidante são a origem das espécies aromáticos, alifáticos, aldeídos e outros compostos, parcialmente oxidados de forma aleatória às temperaturas utilizadas, impedindo assim o desenvolvimento do modelo matemático por excesso de espécies presentes.

O desenvolvimento de um modelo de gaseificação para a biomassa torna-se ainda mais difícil pois a estrutura e composição das espécies vegetais varia consoante a área geográfica e a espécie o que aumenta drasticamente o número de compostos iniciais passíveis de oxidação.

Duas opções possíveis para o desenvolvimento do modelo são a via experimental baseada em ensaios laboratoriais, pequenos modelos de gaseificador em funcionamento sob condições operatórias pré-definidas, os quais permitem obter resultados em acordo com as condicionantes do problema ou a via teórica com um método de aproximação de simplificação modular das várias etapas reacionais que ocorrem no gasificador.

Reduzir a complexidade do modelo e estudar cada um dos módulos reacionais em separado permite avaliar a influência que cada um dos parâmetros operacionais condiciona e influencia os resultados (Pressão, temperatura, humidade).

Devolatilização, pirolise, char, gaseificação e combustão são os módulos que não sendo estanques entre si permitem a simplificação e estudo do processo sendo os rácios ar/biomassa, temperatura, pressão, reciclo do gás de síntese, velocidades de aquecimento, etc, os parâmetros de influência em cada etapa.

A gaseificação inicia-se com a fase de aquecimento a qual decorre com o aumento da temperatura a velocidade pré-determinada do material fibrolenhoso. A devolatilização inicia-se a partir dos 200°C e decorre com a libertação de vapor de água e compostos voláteis. A temperatura interna da biomassa sobe proporcionalmente á velocidade de libertação deste material. Temperaturas de pirólise da biomassa ($>350^\circ\text{C}$) aumentam a quantidade de compostos libertados. Ensaios efetuados em esferas de teca com 10-25 mm confirmam a redução em 10% do diâmetro e cerca de 80% em peso. Inicia-se também a queima dos matérias voláteis libertados contribuindo para o aumento da temperatura interna do gaseificador. Ao esgotar-se os voláteis o oxigénio acede á superfície e interior da biomassa

iniciando a combustão parcial e nesta fase com temperatura >500°C dá-se início à gaseificação e a biomassa reduz o seu peso em 25%.

Estudos efetuados demonstram que a separação entre etapas é fortemente dependente do tamanho da partícula. Na fase final da gaseificação forma-se o char, partícula sólida, com elevado conteúdo em carbono sólido, mas ainda com propriedades intermédias entre biomassa e carvão. A sua capacidade reativa é a principal fonte na produção do gás de síntese. O objetivo de maximizar o poder calorífico e a composição do syngas em CO e H₂ é fortemente dependente da capacidade reativa do char.

A equação cinética do grau de conversão do char t(s) segundo um modelo cinético para a reatividade do char é discutido por **(Di basi,2010)** em que propõe a seguinte aproximação:

$$R = -\frac{1}{m} x \frac{\Delta M}{\Delta T} = \frac{1}{1-X} x \frac{\Delta X}{\Delta T} \quad \text{com} \quad X = \frac{M-M_0}{M_0-M_f}$$

(M= Massa num dado instante; M₀ = Massa inicial; M_f = Massa final)

o valor de R reflete a perda de massa que decorre no tempo a partir de uma amostra inicial. Esta relação avalia o grau de conversão através da gravimétrica, relação física da reatividade do char mas não possibilita a inclusão de outros parâmetros qualitativos fortemente influenciadores do seu comportamento durante a gaseificação.

Aspetos “ambientais” com impacto tais como a variabilidade da superfície interna nomeadamente a área disponível, número de pontos ativados de reativo na superfície e taxa de porosidade do char são fundamentais para a caracterização deste modelo pelo que se definiu uma nova equação cinética ajustada do grau de conversão do char, t(s)

$$R = r_c * X * r_s$$

Ao incluir os parâmetros r_c e r_s imprime-se uma variação qualitativa à simples perda de massa atingindo-se o objetivo de desenvolver uma lei cinética ajustada às condições de gaseificação. Um termo cinético r_c contribui com a influência dos parâmetros de gaseificação e r_s corresponde ao termo estrutural do char dependente das características da biomassa utilizada. O estudo em separado de cada um dos parâmetros permite definir uma lei cinética ajustado às condições de cada problema. Prever a composição do syngas relacionando as propriedades do combustível sobre as condições de pirólise, variabilidade da madeira, pré-tratamento ou seja grau de humidade e diâmetro da partícula e a reatividade final do char é potencialmente obtido pela lei cinética.

O parâmetro r_s diretamente ligado à variabilidade da biomassa traduz características de influência da qualidade do char tais como conteúdo em cinzas, estrutura de poros dependente de espécie para espécie, altamente direcionais e que ocorrem durante a devolatização (cavidades intrafibrilares) e formação de carbono amorfo ou cristalino. O parâmetro r_c estabelece uma relação entre as condições operacionais no gaseificador e a qualidade do char. Relativamente à gaseificação pode ser definida uma taxa (velocidade) de conversão por massa remanescente, ou seja existe uma relação entre a quantidade de massa do char, o tempo de residência e a sua reatividade na produção do syngas.

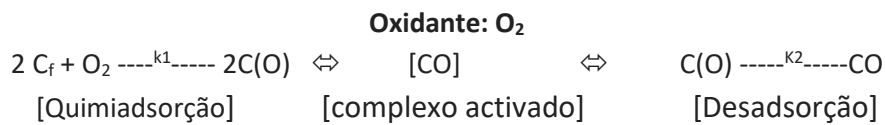
As condições de velocidade de aquecimento e temperatura final da pirólise a que a biomassa é sujeita afetam a reatividade do char. Os principais impactos são traduzidos na quantidade de carbono (carbonato) residual e no número de centros reativos presentes no char após esta etapa. Ensaios de velocidade de aquecimento [1-300 K/s] e temperaturas até 600°C, resultam num char reativo quanto maior a velocidade de aquecimento. Tempo de retenção de [20-100s] não tiveram impacto na reatividade.

Temperaturas durante a fase de pirólise < 600K e altas velocidades de aquecimento da biomassa aumentam a quantidade de carbono presente no char, rápida devolatização, obtendo-se uma estrutura microcristalino do carbono com maior sítios ativos reativos ao CO. Tempos de residência elevados equivalem a temperaturas superiores de pirólise identificadas por um char com uma ordem estrutural superior mas de menor reatividade

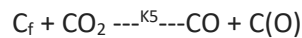
A variação da pressão, vácuo e/ou alta pressão influencia a reatividade do char. Elevadas pressões durante a pirólise dão origem a um carvão mais compacto com uma menor interna área de superfície. Para considerações de uma pirólise a vácuo obtém-se uma maior reatividade podendo rondar um aumento de 20%. Resumindo, no parâmetro r_c a reatividade aumenta com a taxa de velocidade do aquecimento pelo aumento da área interna de superfície e o aumento da pressão durante a pirólise origina partículas de maior diâmetro devido ao fenómeno de grafitização a altas pressões.

O módulo da gaseificação é o segundo passo deste processo de produção de gás de síntese e está fortemente dependente da qualidade do char. O rendimento é afetado pelas condições de operação do gaseificador nomeadamente temperatura, pressão, reagente de gaseificação entre outros. A principal reação da gaseificação é a conversão do CO₂ sobre os centros ativos do char C(s) gerando CO. O modelo cinético que permita integrar os fenómenos de transporte como o calor, massa e as condições operacionais, vapor ou carbono, tempo de residência e temperaturas permitiria identificar o tempo de residência necessário e por consequência o dimensionamento do reator.

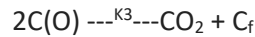
O mecanismo proposto por (Di basi,2010) fundamenta-se na formação do CO através da reação dos gases O₂, H₂O e CO₂ sobre o carbono sólido. A adsorção dos gases reagentes á superfície do char é um fenómeno de adsorção heterogénea pelo que as reações parciais na formação de CO que ocorrem nos centros ativos do carbono sólido podem ser expressas através do modelo de Langmuir-Hinshelwoold. O modelo deverá incluir na velocidade global as reações diretas que levam á formação do CO incluindo as secundárias que levam á sua degradação.



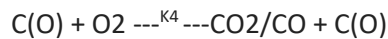
Oxidante CO₂:



Reação na fase gasosa do CO



Oxidação do CO

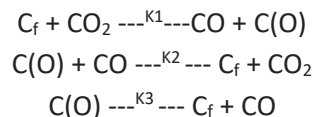


As constantes cinéticas do tipo Arrhenius aplicáveis aos equilíbrios apresentam valores distintos o que implica diferenças na velocidade entre reações. Por exemplo, a reação do oxigénio sobre o carbono apresenta velocidade superior á da formação a partir do CO₂ pelo que $K_1 \gg K_5$.

Considerando as reações competitivas entre K_3 e K_4 com velocidade dependente do balanço de gases e de valor inferior a K_1 o mecanismo reacional preponderante na produção de CO é limitado pela velocidade de adsorção/desadsorção do oxigénio, e é expressa por:

$$R_c = \frac{K_1 * K_2 * P_{O_2}}{K_1 P_{O_2} + K_2}$$

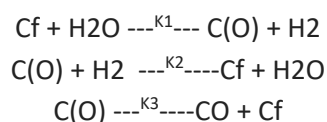
Para a gaseificação com CO₂ é foi proposto um modelo de mecanismo (teórico) considerando a adsorção do CO₂ e a competição do CO:



Assim as velocidades na formação de CO a partir da reação do oxigénio e do dióxido de carbono é dado por:

$$r = \frac{K_1 P_{CO_2}}{1 + \left(\frac{K_2}{K_3}\right) P_{CO} + \left(\frac{K_1}{K_3}\right) P_{CO_2}}$$

Por último a utilização do vapor de água é também uma via de produção do CO. Considerando a temperatura requerida superior á do CO₂ e O₂ (> 800°C), ocorrem interações reacionais entre o vapor de água e o CO₂ e CO incluindo-se entre estas as de WGSR as quais aumentam a concentração de hidrogénio, o qual compete diretamente com o centro ativo ativado [CO] na superfície formando-se água.



A lei de velocidade é dada pela expressão:

$$r = \frac{K_1 P_{H_2O}}{1 + \left(\frac{K_1}{K_3}\right) P_{H_2O} + f(P_{H_2})}$$

Em todos os modelos associados a reações de adsorção heterogénea a sua velocidade depende da pressão parcial dos gases P_{CO_2} , P_{O_2} e P_{H_2O} . O potencial de difusão no meio é particularmente importante pois o acesso da fase gasosa á superfície interna do char deve ser incentivada com os parâmetros de controlo adequados através do rácio O_2/H_2O , temperatura, pressão e tempo de residência.

5.5 Parâmetros de controlo dos gaseificadores.

A escolha das condições de processamento da biomassa no gaseificador deve ser ponderada no sentido de maximizar a produção de gás de síntese reduzindo o seu consumo. Tal como anteriormente indicado a gasificação inicia-se em regime de pirolise e o CO_2 produzido é cooptado pela corrente de ar atmosférico ao ser reintroduzido no interior misturado com o vapor de água e oxigénio não consumido pela combustão reagindo sobre o char e libertando-se CO e H_2 . Considerando as questões relacionadas com a redução de complexidade tais como a separação da área de pirolise/gasificação entre as duas variáveis de entrada no sistema, biomassa e ar atmosférico, apenas esta última permite atuar com eficácia no controlo do processo.

Este controlo é efetuado tendo em consideração o rácio ar/biomassa (variável manipulada) e os valores de rácio CO/H_2 , como variável de medida. O ar, oxigénio ou vapor de água apresentam diferenças significativas na velocidade de reação sobre o char pelo que a primeira opção no processo recai sobre a escolha do veículo de fluidização. Considerando a existência de inúmeras variações entre modelos de gasificador, opções de funcionamento e distintos parâmetros de atuação é necessário proceder ao seu resumo, obtendo-se valores de referência para utilizaao na simulação.

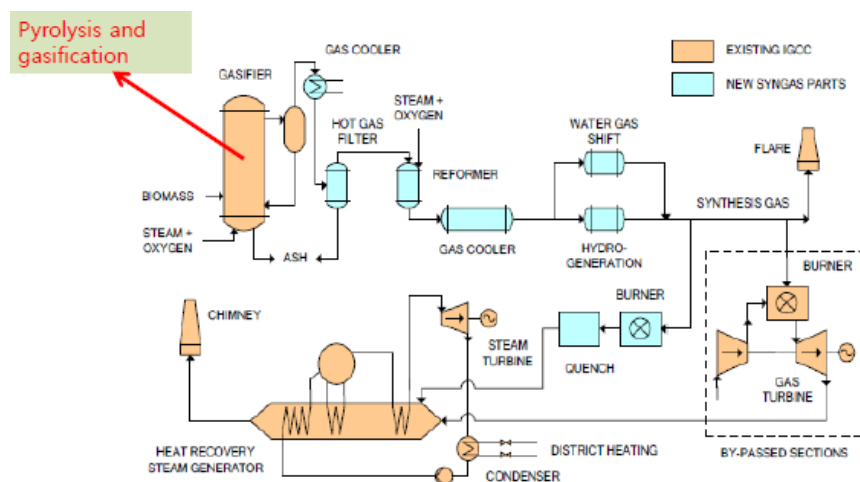


Figura 12: Processo de gaseificação da central de Varnamo, Suécia (Song, 2014)

Um projeto atual de gaseificação de biomassa encontra-se operacional em Varnamo, Suécia e permite obter a dimensão da instalação industrial necessária ao processo. Este gaseificador fluidizado a ar, processa biomassa desde 1996 sob a forma de lascas de madeira e tem como objetivo a produção de energia elétrica e calor. As condições operacionais são de 950-1000°C, pressão de 18 atm e consome em média 100Ton/dia de material lenhoso. Sobre estas condições obtêm-se um valor 5 MJ/m³.n. O gás de síntese é arrefecido a 350-400°C e enviado para uma turbina de gás para produção de 4,2MW a cerca de 40 bar/455°C. A corrente de saída da turbina contém ainda capacidade energética que é utilizada numa turbina de vapor que produz adicionalmente 1.8 MW.

Considerando a necessidade de estabelecer as condições operacionais de gaseificação no simulador a consulta de **(Read T.B, 1988)** permite recolher informação compatível para ser utilizada como referência no simulador.

Quadro 15: Parâmetros de referência para simulador de gaseificação (Read T.B,1988)

Condições de gaseificação		Simulador
Rendimento no aquecimento gaseificador	30% da biomassa	Sim
Temperatura da gaseificação:	800 – 1100°C	Sim
Secagem da biomassa	Opcional na redução do consumo por aquecimento	Sim
Consumo de oxigênio	Caudal teórico em sistema de queima de biomassa adiabático com ar ou oxigênio puro, o rácio de oxigênio puro é de 1,476 (massa de O ₂ /biomassa) e de 6.36 no caso de se utilizar ar atmosférico. Para efeitos de gaseificação estabeleceu-se uma relação em massa de 0.25 num contexto de oxidação parcial da biomassa durante a formação de char. Valores inferiores a 0.25 são os indicados na área da pirolise que decorre durante o aquecimento da madeira	Sim
Teor de CO ₂	Corrente ascendente com valores de concentração 20 a 100%. Quanto maior a % mais completa é conversão do char. A valores inferiores mesmo o aumento do tempo de residência não se atinge a conversão total.	
Tempo de permanência:	Dependente do diâmetro da partícula e como referencia entre 4.5 – 20 mm	
Densidade da partícula do char	Mantêm-se constante até ao valor de 75% da sua conversão	
Agente gaseificador	Gaseificação de char com vapor de água apresenta uma velocidade superior do que com CO ₂ á pressão atmosférica. Valores de pressão superiores ocorre a redução de velocidade (>1.5 MPa).	
Efeito catalítico dos residuais metálicos no char	A reatividade do char com o CO ₂ aumenta proporcionalmente com o grau de conversão em condições de baixo e média concentração. Este fenómeno pode ser explicado pelo aumento da área superficial durante a gaseificação. No entanto acima dos 70% ocorre um pico de reatividade que pode ser explicado pelo aumento do efeito catalítico dos metais (Na,k) presentes na cinza. Um ensaio efetuado com char lixiviado em ácido, com redução do conteúdo em cinzas demonstrou uma redução da reatividade.	
Composição de syngas	Varnamo, Swedden. CO= 16 a 19% CO ₂ = 14.4 a 17.5 H ₂ =9.5 a 12% H ₂ O= CH ₄ =5.8 a 7.5% N ₂ =48 a 52%	Sim
Teor em alcatrão	5g / Nm ³ - 10 mg / Nm ³	
Teor de particulas	10 mg / Nm ³	
LHH	4 Mj/Nm ³	Sim
Teor em cinza	2 a 10%	Sim
Estabilidade CO	< 700 °C	
Reciclo syngas	Redução do teor alcatrão	Sim

Capítulo 6

Processo Biomass to Liquid (BTL)

6.1 Introdução

Na edição, Biomass to Power, (**World Market for biomass Power Plants 7th, 2016**) são identificadas cerca de 3.600 unidades industriais de conversão de Biomassa no mundo, das quais 3.200 são dedicadas á produção de eletricidade pela via da combustão com total capacidade instalada de 51 GW. Mais ainda é referido um crescimento para 5.700 unidades de conversão de biomassa para produção de eletricidade em 2015 com um potencial de instalação de 74 GW, resultando num aumento de 58% em apenas 9 anos refletindo o potencial de utilização da biomassa.

Um dos principais exemplos de substituição do carvão por biomassa em centrais antigas é a Drax, uma produtora de energia do Reino Unido, com uma política energética sustentável a qual investiu num programa de requalificação de 3 das 6 unidades de produção a carvão com cerca de 800 milhões de euros de investimento, permitindo uma capacidade combinada de 2.000 Mw. A introdução progressiva da biomassa em unidades consumidoras de carvão permite obter vantagens significativas na estratégia europeia de energia e nas mais valias económicas referentes ao trading de licenças de emissão de CO₂.

A adaptação da tecnologia de queima de carvão em centrais termoeletricas para implementação de uma bio refinaria depende apenas de a montante ser estabelecido um módulo de preparação, trituração e secagem que permita fornecer biomassa seca com qualidade energética ajustada ao processo térmico.

No entanto a utilização da biomassa em centrais de produção de eletricidade não esgota a sua utilização pelo que o investimento em bio refinarias é na atualidade um processo em desenvolvimento na Europa. A gaseificação e o ciclo de Fischer Tropsch para produção de hidrocarbonetos líquidos, como exemplo a SASOL na Africa do Sul e a SHELL no Dubai com base no na utilização de carvão (CTL) ou gás natural (GTL) respetivamente são a prova do potencial de aplicação desta tecnologia para aproveitamento da biomassa.

6.2 Fabricas SASOL e SHELL

SASOL e SHELL são atualmente empresas que apostam no ciclo FT como um processo de transformação de carvão e gás natural em hidrocarbonetos líquidos. Duas das unidades mais conhecidas dedicadas ao processo GTL são a Pearl GTL joint venture entre a Qatar Petroleum/Sheel e a Oryx GTL joint venture entre o Qatar Petroleum /SASOL. A SASOL, empresa sul africana detêm a tecnologia mais avançada em processo FT e várias unidades industriais CTL, sendo a principal responsável pelo abastecimento de combustíveis e lubrificantes da Africa do Sul.

6.2.1 Tecnologia SASOL

A empresa Sul Africana iniciou a sua atividade em 1950 e cinco anos depois inaugurou a sua primeira instalação em Sasolburg com o processo FT desenvolvido com a ajuda de tecnologia alemã. Existem atualmente dois processos distintos para produção de hidrocarbonetos, SASOL I e SASOL II & III cuja diferença reside na utilização de tecnologia de reatores e níveis de complexidade de flowsheet.

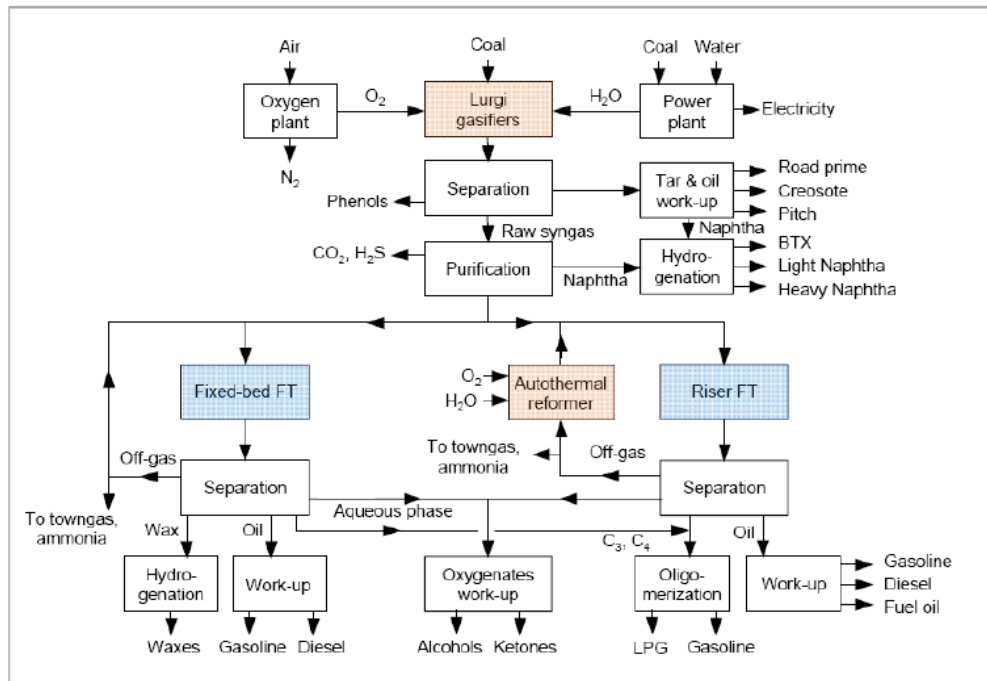


Figura nº13: Flowsheet processo SASOL I

O processo SASOL I envolve a utilização do carvão como matéria-prima sendo necessário proceder á sua gaseificação. Esta é efetuada através do gaseificador LUNGI desenvolvido para a gaseificação do carvão, largamente utilizado em grandes cidades para a produção de gás de síntese de iluminação e que utiliza a água e oxigénio como reagentes numa reação de oxidação do carvão, a quente, para a produção de um caudal contendo na sua composição CH_4 , CO , H_2 e CO_2 .

Com origem num material fóssil (carvão) o gás de síntese assim produzido necessita de um processo extensivo de operações para a limpeza e ajustamento ao grau de pureza necessário do gás de síntese produzido. Neste processo o gás de síntese é processado num reator de leito fixo em que o catalisador é colocado num feixe de tubos de pequeno diâmetro. As condições operacionais de temperatura e pressão são entre 493-523 K, com pressões de 2.7 MPa.

Um dos principais problemas das reações de FT é o controlo de temperatura do reator face ao calor libertado pois todas as reações são exotérmicas. A temperatura é controlada por uma elevada velocidade espacial (250 s^{-1}), elevado rácio de reciclo (1/20) e um volume de vazio elevado. (Quass, 1987)

SASOL II & III

Em 1975 a SASOL inicia uma nova fabrica (SECUNDA, 1975) com um processo tecnológico de produção de hidrocarbonetos distinto da 1ª geração (1955). Duas principais diferenças residem na produção de gás de síntese e na tecnologia de reator para o FT.

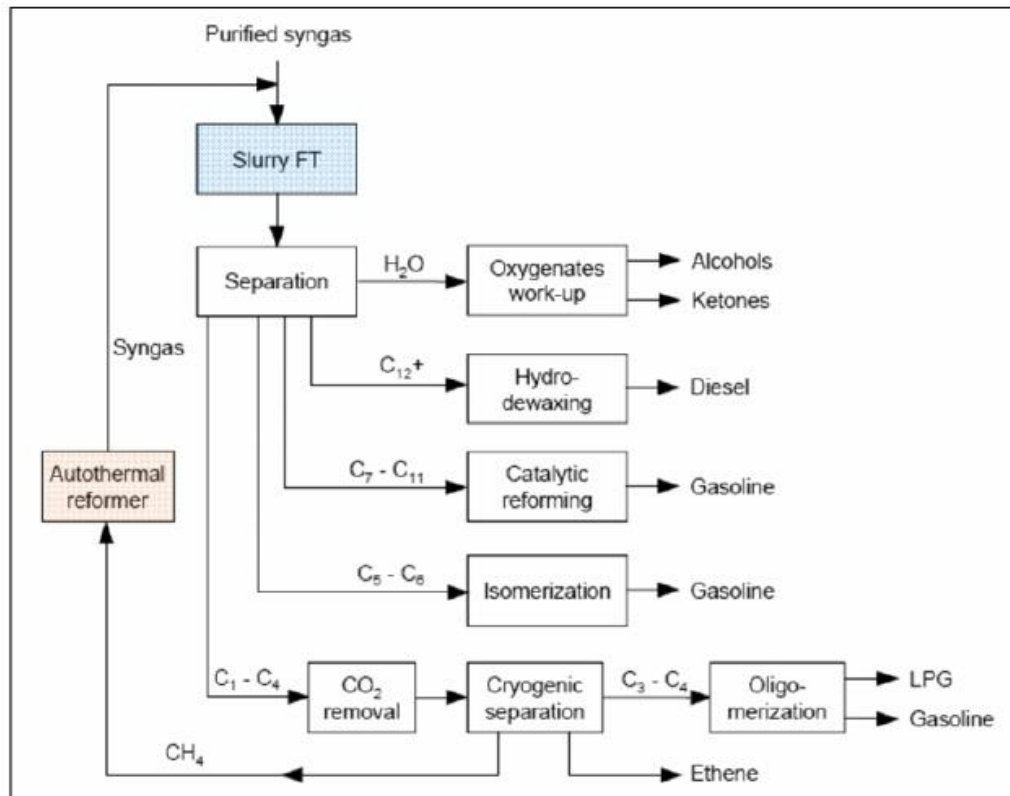


Figura 14: Flowsheet do processo SASOL II

A escolha para a produção de syngas recaiu no processo autothermal Reforming (ATR) cujo objetivo é a produção de gás de síntese a partir da oxidação parcial de um hidrocarboneto com oxigénio ou vapor de água. A alimentação do reator de ATR pode ser gás propano liquefeito, nafta, gás natural e correntes secundárias gasosas do processo FT tal como CH_4 . Esta escolha permite a utilização das reservas naturais de gás e a reutilização da corrente de saída do CH_4 (steam methane reforming) proveniente do FT, a qual também pode ser reutilizada para a produção de metanol. É importante salientar a presença de uma unidade de separação de gases por criogenia a qual deverá ter um elevado custo energético.

A unidade SASOL-QATAR (Oryx Plant) utiliza oxigénio como agente oxidante pelo que é necessário uma operação adicional de separação do ar atmosférico, cerca de 0,15 a 0,25 kg O_2 /Nm³ gás de síntese, numa base de 1x10⁶ Nm³/h (air-liquide-ATR). Relativamente á unidade SECUNDA, é utilizado um reator de Slurry em que o syngas passa num líquido com suspensão de catalisador e em que o reator apresenta menor temperatura operacional. A temperatura é de 593K, pressões de 2,7 MPa, com rácio de reciclo de 1,5 e velocidade de gás 2000-3000 Nm⁻³/h. Relativamente á seletividade existem diferenças substâncias no caudal de saída face á sua composição. Considerando três tipos de reatores:

	Multi-tubular fixed-bed reactor	Riser reactor	Slurry reactor
Conditions			
Inlet T (K)	496	593	533
Outlet T (K)	509	598	538
Pressure (bar)	25	23	15
H ₂ /CO feed ratio	1.7	2.54	0.68*
Conversion (%)	60 – 66	85	87
Products (wt%)			
CH ₄	2.0	10.0	6.8
C ₂ H ₄	0.1	4.0	1.6
C ₂ H ₆	1.8	4.0	2.8
C ₃ H ₆	2.7	12.0	7.5
C ₃ H ₈	1.7	1.7	1.8
C ₄ H ₈	2.8	9.4	6.2
C ₄ H ₁₀	1.7	1.9	1.8
C ₅ – C ₁₁ (gasoline)	18.0	40.0	18.6
C ₁₂ – C ₁₈ (diesel)	14.0	7.0	14.3
C ₁₉ ⁺ (waxes)	52.0	4.0	37.6
Oxygenates	3.2	6.0	1.0

Figura 15: Comparação da composição das correntes de output de reatores FT

A composição em gasolina e hidrocarbonetos pesados (ceras) é a principal diferença entre os reatores de leito fixo e Slurry. (Líquido/catalisador). Informações adicionais estão disponíveis em artigos dispersos dos quais se destacam valores de dimensionamento das unidades, cinética e catalisadores utilizados.

A produção de hidrocarbonetos varia entre 50.000 bbl/dia a 150.000 bbl/dia, dependendo o catalisador utilizado e tipo de reator. Relativamente aos catalisadores utilizados, ferro e cobalto foram as opções financeiramente viáveis apresentando no entanto algumas condições técnicas que limitam a utilização do cobalto (dependente da temperatura do reator).

O catalisador de ferro é utilizado a alta temperatura em reatores de leito fluidizado com formação de elevado número de % de gases para redução do potencial de aglomerações.

CATALYST COMPARISON - PERCEPTION vs. REALITY				
Concept	Perception		Reality	
	Co	Fe	Co	Fe
Chain Growth Probability (α)	High	Low	Intermediate	Low to High
Activity	High	Low	High	High
Olefin Selectivity	Low	High	Low	High
H ₂ /CO Ratio for Feed	2+	0.5 to 2.5	1.0 to 2+	0.5 to 2+
Water-Gas-Shift, Activity and CO ₂ Selectivity	Very Low	High	Very Low	Intermediate to High
Methane Selectivity	High	Low	Intermediate	Low to very low
Temperature	Only Low	Low to High	Only Low	Low to High
Temperature Sensitivity, Activation Energy	Very Sensitive	Slight	Slight	Slight
Temperature Sensitivity, Product Distribution	Sensitive	Slight	Very Sensitive	Very Slight
Pressure Sensitivity, Product Distribution	Very	Slight	Very	Slight
Sulfur Tolerance	Very Little	Very Little	Very Little	Intermediate
Stability, Life Time	Long	Short	Long	Long
Cost	Expensive	Cheap	Expensive	Cheap to Expensive
Separation from Wax	Easy	Difficult	Easy	Very Difficult
Robustness	Excellent	Poor	Excellent	Very Poor

Figura 16: Comparação Fe/Co em FT em regime de baixa temperatura

O processo com o catalisador de cobalto gera hidrocarbonetos de maior peso molecular pelo que reduz drasticamente a quantidade de gás disponível na fase líquida para o crescimento da cadeia de carbono. Para uma maior probabilidade de crescimento da cadeia obtêm-se um valor α de $0,87 \pm 0,2$ (ASF) não dependente da promoção do catalisador. (inclusão de potássio ou outro metal)

Relativamente ao ferro o valor de α é dependente da presença do promotor (K) e na sua quantidade sendo o valor de α ao redor de 0.7, relativo a baixa concentração e 0,90 a 0,95 em alta concentração. Existe uma relação em que quanto maior o valor α maior o crescimento do peso molecular do hidrocarbonetos, sendo que com o ferro obtêm-se produtos com maiores cadeias de carbono. No entanto um maior valor de α pode não corresponder a uma maior produtividade. (Luo et Al, 2006). A produtividade/carga do catalisador Cobalto tem uma carga de 20/80 em suporte.

A produtividade do catalisador de cobalto é de 1g/g.cat.h e a do ferro varia entre 0.5g/g cat.h podendo em altas concentrações de CO (competição com CH₄ e WGS) para cerca de 5g/g cat.g com 30% de conversão de CO abaixo dos 75%. Como o catalisador de ferro contém 60/40 a produtividade é de 3g/g cat.h pelo que o Ferro apresenta 3x superior face ao Cobalto em termos de atividade. Considera-se que o catalisador de cobalto é útil para o gás de síntese derivado do gás natural aonde o rácio H₂/CO se aproxima de 2 condição para a síntese de FT. O gaseificador LURGI utilizado pela SASOL apresenta um rácio de 2 e com um catalisador de Ferro aonde parte do hidrogénio é removido do gás de síntese devido á capacidade de WGS do Fe. Relativamente ao Cobalto é necessário ter um ajustamento antes

da entrada no reator pois não apresenta capacidade WGSR e é exigido. (é necessário mais CO para aumentar a produtividade do ferro)

6.2.2 Catalisadores metálicos para processo FT

A simulação em Hysis do processo de Fischer Tropsch não permite introduzir diretamente o efeito de reação de um catalisador de Ferro ou Cobalto pelo que apenas é possível atuar na simulação utilizando o algoritmo que representa a o catalisador podendo ajustar-se o Void (espaço livre) e o tempo de residência, este último atuando através da variação do volume do reator mantendo o caudal de gás de síntese. No entanto é importante registar neste trabalho alguma informação sobre os catalisadores normalmente utilizados e suas vantagens

Assim a utilização de catalisadores na síntese de FT deve-se ao trabalho realizado por Sabatier e Sandersen os quais utilizaram os catalisadores Niquel (Ni) e Cobalto (Co) numa reação com monóxido de carbono do qual resultou metano. Considerando outros catalisadores Fischer e Tropsch optaram pelo ferro (Fe) para a produção de hidrocarbonetos mas constataram a rápida desativação. As principais características de um catalisador são a seletividade, produtividade e tempo de desativação as quais dependem do processo de produção do catalisador e a utilização de promotores entre outros.

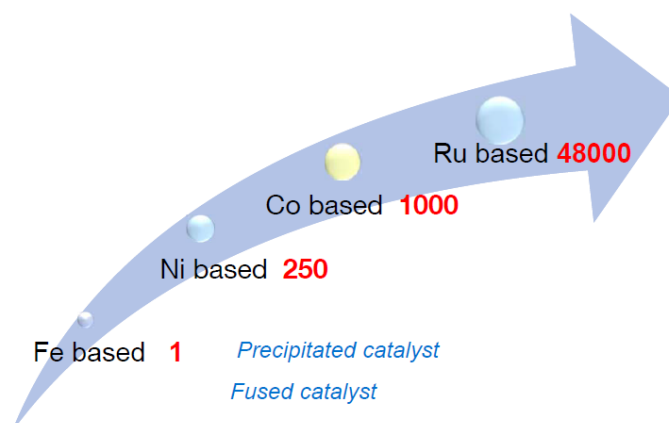


Figura 17: Custo e eficácia relativa dos catalisadores metálicos para FT

Na síntese de FT a escolha de catalisadores recai nos metais do grupo VIII, representados na figura nº com custos de investimento crescentes proporcionais á eficácia catalítica. De momento o ferro e o cobalto são os mais utilizados dependendo também a sua escolha da qualidade do gás de síntese, tipo de reator da instalação e temperatura de trabalho.

As instalações industriais que utilizam a tecnologia FT em laboração elegeram o ferro como o catalisador que melhor convêm á síntese e com os melhores benefícios/custo. No entanto a ativação do catalisador ferro é dispendiosa, difícil e apresenta dificuldades técnicas acrescidas devido não só a presença de impurezas mas também ás inúmeras formas de cristalização e á complexidade envolvente para a produção da espécie de catalisador escolhido.

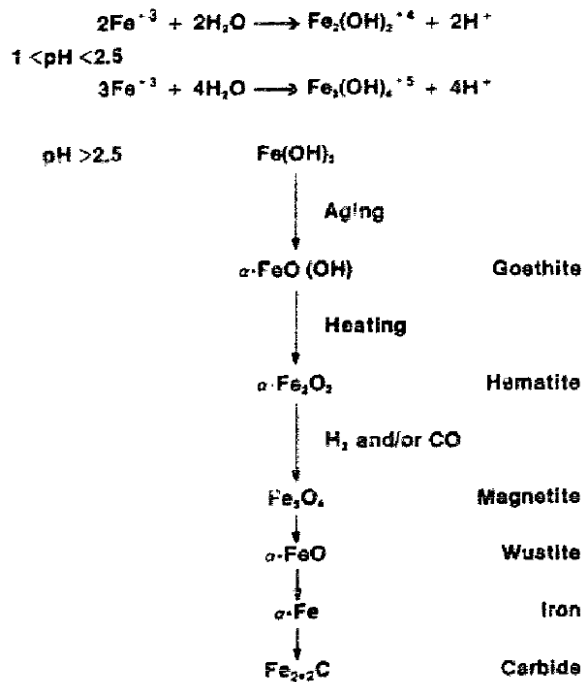


Figura 18: Preparação do catalisador de carboneto férrico via precipitação

A preparação com sucesso do catalisador a partir da via de precipitação, obtenção da forma de cristalização e composição exata depende da espécie inicial do ferro, óxido ou magnetite, da química coloidal envolvida e a capacidade de proceder às operações de filtração, lavagem e purificação eliminando os íões prejudiciais ao catalisador. Outras formas menos complexas foram desenvolvidas tendo em conta a redução do custo tais como o método de hidrólise que se inicia com o íão Fe^{3+} obtendo-se $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. (Rao, 1991)

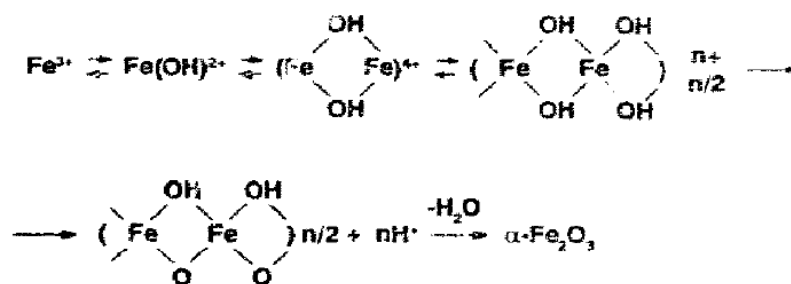


Figura 19: Preparação de catalisador óxido de ferro na forma cristalina via hidrólise

De forma equivalente a preparação de um catalisador de cobalto pode ser efetuada através de múltiplas técnicas destacando-se a combinação de dois métodos, impregnação em suporte seguido de precipitação homogénea (Shimura, 2014), método estudado para a aplicação do catalisador em refinarias de biomassa.

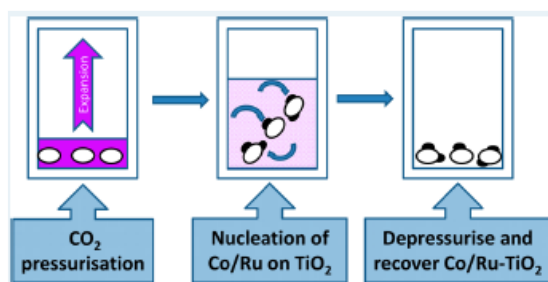


Figura 20: Preparação de catalisador cobalto por processo antisolvente

Um método recente que permite ultrapassar algumas dificuldades face á precipitação do cobalto durante o processo de impregnação num suporte é a preparação do catalisador utilizando uma corrente supercrítica de CO₂ o qual impede a ligação arbitrária do cobalto pré calcinado com um promotor de ruténio pois decorre a existência de duas fases de solvência. (Marin et al, 2012)

A eficiência de um catalisador depende exclusivamente do modelo de conectividade com as espécies envolventes e relativamente a este processo inicia-se com a ligação ao H₂ e CO explicada de acordo com o mecanismo do carboneto através da adsorção das espécies. Durante o processo o CO liga-se partilhando uma ligação dativa de 2e⁻ enquanto que o hidrogénio doa os seus e⁻ ao metal. A inclusão de espécies promotoras no catalisador com o intuito de poderem transferir os seus e⁻ para o catalisador aumentado a capacidade de interação do catalisador é atingida quando se adiciona um óxido de potássio como doador de eletrões ao catalisador Fe. Obtêm-se várias vantagens das quais se destacam:

- 1. Aumento do rácio olefina/parafina:** maior disponibilidade de adsorver o Co em detrimento do H₂ alterando o equilíbrio, o que resulta num decréscimo de velocidade do passo de hidrogenação no crescimento da cadeia. Quer o passo de terminação quer o passo de desadsorção são dependentes deste o que promove o crescimento da cadeia obtendo-se hidrocarbonetos com maior peso molecular e maior % de olefinas
- 2. Aumento da atividade da WGS:** apenas o catalisador ferro apresenta capacidade para a produção de H₂ durante a síntese de hidrocarbonetos aumentando a concentração do gás no reator através da reação de Boudouard, dependente da adsorção em ferro e presença de água.
- 3. Aumento da desativação do catalisador:** superior % de espécies com cadeias de hidrocarbonetos maiores leva a uma maior deposição de carbono na superfície do catalisador.

Ainda dentro dos catalisadores de ferro a sílica é considerada como aditivo em reatores de leito fixo pois promovem a ligação do catalisador férrico ao suporte durante a operação de precipitação.

O custo do metal catalisador é a principal drive force na escolha do catalisador. Em 1999 numa base de custo com o Fe = 1, o custo dos restantes metais do 8 grupo são 230, 250, 31.000 e 570.000 respetivamente Co, Ni, Ru e Rh pelo que apenas o Fe e Co estão disponíveis de grosso modo para serem o catalisador principal estando os 3 restantes a serem utilizados como aditivos. Conhecer as

principais vantagens e desvantagens entre a utilização de Fe ou Co e em que condições é fundamental para um critério de escolha.

Uma comparação da atividade entre catalisadores pode ser feita na base da medição da sua atividade padronizada através do cálculo do número de centros ativos via quimissorção com H₂, e repetitiva quantificação no caudal de saída e obtemos o número de centros ativos por grama de catalisador. O conceito de "Turnover number" é utilizado e calculando-se o número de moléculas reagidas/centro ativo. **(Vannice, M.A ,1975)**.

No entanto as avaliações de TON são efetuadas em laboratório sobre condições otimizadas e não representam as condições reais existindo desvios comportamentais pelo que em condições de FT (200°C, 20 atm) a superfície do catalisador está coberta por uma capa de resíduos de carbono ativo (Fouling) podendo esperar cerca de 10-20% do valor teórico.

São considerados valores de TON de Fe= 0,160 s⁻¹; Co= 0,028 s⁻¹; Ni= 0,038 s⁻¹e Rh= 0,325 s⁻¹ pelo que podemos afirmar o Fe com comportamento superior ao Co. Os valores TON para comparação devem ter em conta a presença de aditivos ou promotores para se poder efetuar uma comparação sensível e diferenças estruturais entre o Co e o Fe. Por exemplo, uma razão entre vários catalisadores de Co com número de centros ativos diferentes versus a conversão permite confirmar uma relação linear entre nº de centros e grau de conversão. Tal não é possível extrapolar para o Fe, porque catalisadores de ferro podem conter várias espécies com cargas elétricas distintas tais como carboretos, óxidos e Fe metálico. Adicionalmente existe alguma dúvida sobre a espécie catalítica ativa, carboreto (FeC) ou óxido (Fe₃O₄), considerando-se que o TON em catalisador de ferro não é uma medida exata. **(Davis ,2007)**

Coexistem algumas diferenças entre estas duas espécies que promovem a diferença na sua escolha e utilização.

1. A velocidade de conversão da espécie CO não é linear pois o catalisador de ferro é também ativo na conversão via WGS com produção de hidrogénio competindo com a síntese de hidrocarbonetos, A velocidades espaciais elevadas o catalisador de ferro é mais ativo e inversamente é o catalisador de cobalto.
2. A atividade do catalisador de ferro é mais ativo a temperaturas superiores 220°C e a pressões superiores.
3. Por último é importante salientar que a atividade do catalisador Fe é expressa por 1 g de ferro enquanto que para o cobalto é 1 g de catalisador.

Por último, a seletividade do catalisador é também um parâmetro a ter em atenção. Com a utilização de um catalisador de ferro o CO adsorvido pode ser convertido em CH₄, produção de H₂ via WGS e síntese de hidrocarbonetos. A produção de metano é incrementada quando a conversão de CO atinge valores superiores a 75% e uma das razões para esse incremento prende-se com o aumento da concentração de água pelo que a reação de WGS e síntese de hidrocarbonetos atingem velocidades similares e dá-se o aumento da razão H₂/CO.

6.3 Teoria cinética de modelização de Fisher-Tropsch

6.3.1 Introdução

Vários modelos foram desenvolvidos ao longo dos últimos anos tendo por objetivo a formulação matemática de um modelo que permitisse estimar com exatidão o resultado final da distribuição de produtos com origem na síntese de combustíveis via **Fisher-Tropsch (FT)**. Esta procura está diretamente relacionada com a necessidade de projetar e dimensionar unidades de produção FT, como uma alternativa ao processo de refinação. Considera-se como o primeiro avanço nesta demanda o modelo proposto por Schulz o qual se baseia na classificação das reação como de polimerização no qual as espécies :CO ou :CH₂ são os monómeros base para o crescimento da cadeia de carbono. Este modelo é hoje atualmente conhecido como modelo ASF

6.3.2 Modelo Andersen-Schulz-Flory (ASF)

Schulz, considerou que qualquer espécie superior a C₁ presente na composição final da corrente de saída do reator é proveniente de uma reação de polimerização da qual resulta um conjunto variado de espécies com maior ou menor crescimento da cadeia de carbonos na molécula sendo que este crescimento é dependente de um grau de probabilidade conhecido por α . A probabilidade do crescimento de uma cadeia de polímeros é dada pelo balanço entre a velocidade das reações de propagação (Rp) e por oposição a esta das velocidades de terminação e/ou de transferência (Rt), pelo que a equação que a define é dada por:

$$\alpha = \frac{Rp}{(Rp + \sum Rt)}$$

Por definição, qualquer espécie P com i carbonos deverá ser polimerizada caso ocorram α_i polimerizações consecutivas pelo que a probabilidade de P é dada por $P_i = \prod \alpha_i$ em que $i = [1 \text{ a } P]$ e probabilidade de cada uma é dada por α^P . Por sua vez o número de moléculas formadas de uma espécie n_p é proporcional ao grau de probabilidade α^P .

$$n_p = a \times \alpha^P$$

Considerando a necessidade de traduzir os cálculos em fração mássica (m_p) de uma espécie na composição final tal é possível calculando inicialmente a massa do monómero presente (M_p) e estabelecendo uma relação de proporção ao grau de probabilidade da sua ocorrência, utilizando a massa molar, o número de espécies P e o grau de probabilidade P

$$M_p = M_m \times P \quad \Leftrightarrow \quad m_p = A \times P \times \alpha^P \quad \text{com} \quad A = M_m \times a$$

Duas restrições são estabelecidas neste modelo e respetivamente o grau de probabilidade $\alpha^P < 1$, e $\sum m_p = 1$. Considerando a unidade, a aplicação desta distribuição permite o cálculo da probabilidade de crescimento da cadeia.

Em resultado da fração mássica ser uma função continua a sua integração no intervalo de espécies consideradas no modelo p ex: $P = [0 - 40]$ obtemos a expressão matemática linearizada do modelo apresentado por Schulz que é base de muitas das apresentações de modelos e resultados experimentais

$$\log_{10} \frac{mp}{P} = \log_{10} Ln^2 \alpha + (\log_{10} \alpha) x P$$

Em resultado de publicações sobre funções de distribuição teóricas sobre formações moleculares por parte de Flory e o estudo aprofundado da catálise do processo de FT sobre ferro (Fe) e cobalto (Co) por Andersen esta equação foi batizada de Andersen-Schulz-Flory.

Andersen e Schulz publicaram em conjunto um trabalho exaustivo, (**Anderson, 1959**) no Bulletin 580, Bureau of Mines, US Government respeitante ao estudo detalhado da Física e Química da síntese de Fischer-Tropsch. Este estudo foi experimental e teve como objetivo aprofundar as condições experimentais necessárias á conversão do carvão mineral em combustíveis líquidos

É aceite pela comunidade científica de que as reações de FT são reações de polimerização envolvendo passos de crescimento da cadeia carbonada. A distribuição final da composição pode ser tipicamente descrita pela teoria de ASF. Ao descrever o crescimento da cadeia baseado no grau de probabilidade α é postulado que o seu valor é independente do número de carbonos do polímero.

O trabalho realizado por (**Davies, 1991**) teve por objetivo proceder a uma revisão bibliográfica com destaque para a avaliação á teoria de distribuição ASF face aos desvios que se obtiveram em resultados experimentais sobre catalisadores de Fe, Co, Ru. Como conclusão que muitos dos resultados experimentais obtidos sobre várias formas de catalisadores de ferro determinaram um melhor ajustamento dos valores gráficos á utilização de dois graus de probabilidade numa nova forma do modelo ASF. Com ênfase na utilização de carbono marcado ^{14}C para identificação do crescimento de cadeias, permitiu concluir que existe pelo menos duas cadeias que crescem independentemente e levam ambas a grupos diferentes de produtos finais.

(**J.Patzlaff et al, 1999**) observou o efeito da reabsorção da espécie eteno no crescimento secundário de cadeias carbonadas e conseqüente distribuição das espécies no produto final sobre catalisadores de ferro e cobalto, injetando eteno na corrente de CO e H₂. Foi recolhido um conjunto de informações das quais se destacam:

- 1) Se os estudos do crescimento da cadeia carbonada se baseiam na inserção ou adição de intermediários C1 com constante probabilidade de crescimento então a distribuição de espécies final pode ser obtida pela ASF com probabilidade de crescimento constante.
- 2) Vários ensaios concluíram que produtos formados sobre catalisadores de ferro com promotores alcalinos sofrem forte desvio na distribuição ASF podendo ser este desvio ser explicado através da representação de uma sobreposição de duas distribuições ASF.

- 3) Este desvio é ajustável a uma interpretação bimodal e pode ser explicado teoricamente pela existência de duas áreas de promoção da reação catalítica, alcalinas e não alcalinas no catalisador aditivado.
- 4) Adicionalmente os desvios também podem ser explicados pela ocorrência de fenómenos de readsorção de espécies Alcenos-1. Limitações de difusão em poros do catalisador cheios de líquidos hidrocarbonetos atrasam a remoção da espécie, aumentando o tempo de residência e permitindo a readsorção no centro ativo e início de uma via de crescimento secundário da cadeia. Este desvio pode ser adicionalmente incentivado pela maior ou menor solubilidade dos hidrocarbonetos gasosos através da interface das ceras líquidas pelo que a probabilidade de readsorção é proporcional ao nº de carbonos da cadeia.

O resultado experimental obtido permite aos autores do artigo afirmar que para catalisadores de ferro a distribuição do crescimento de produtos na síntese de FT pode ser bem caracterizado através da sobreposição de duas distribuições ASF em catalisador de ferro não ativado. Em conclusão utilizaram a proposta de distribuição de Satterfield aonde duas distribuições independentes de crescimento de cadeia são supra impostas para uma representação gráfica de acordo com os resultados experimentais e aonde coexistem dois graus de probabilidade. De notar que a determinação do grau de probabilidade α_1 e α_2 é baseado apenas para espécies com número de carbono superior a >2, pois o metano pode ter origem em vários passos reacionais não tendo uma origem por polimerização e o etano pode per si ser integrado numa cadeia ou ser ele próprio o iniciador da cadeia.

$$X_i = A \times \alpha_1^{i-1} + B \times \alpha_2^{i-1}$$

O cálculo das constantes A e B e o modelo matemático que permite obter o valor da fração molar produzida foi desenvolvido por Satterfield e é dado pela seguinte equação e representação gráfica:

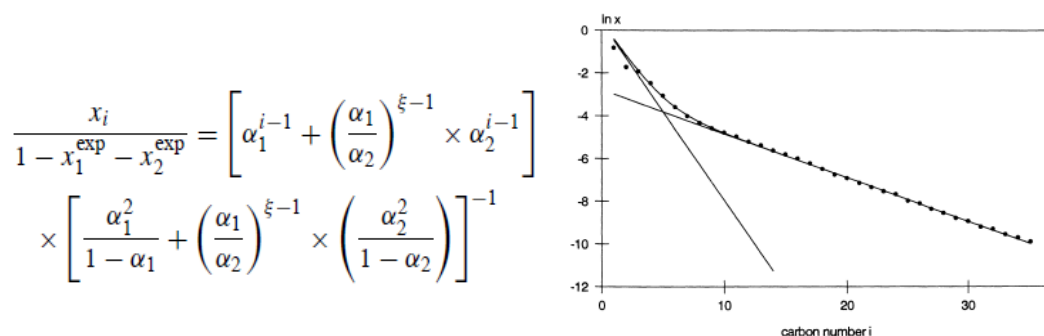


Figura 21: Equação da distribuição das espécies de hidrocarbonetos via Fischer-Tropsch (J.Patzlaff et al ,1999),

Em que ξ representa o ponto de interseção entre as duas retas e toma o valor desse ponto para efeito de cálculo.

- 1) A adição de promotores alcalinos tem um forte crescimento da probabilidade de α_2 , aumentando a fração final proveniente de espécies provenientes de crescimento secundário.

- 2) Os valores de probabilidade α_1 e α_2 são dependentes das condições reacionais sendo independentes da Pressão parcial do H₂ e α_1 é ligeiramente aumentado com o incremento da Pressão parcial do CO.

Um modelo matemático que permita o ajustamento dos dados experimentais obtidos não substitui a necessidade de um modelo reacional que permita explicar de forma robusta o mecanismo de propagação da cadeia carbonada. Adicionalmente deverá incluir uma explicação para quaisquer desvios à teoria subjacente. O modelo ASF baseado na constante probabilidade de crescimento não dá explicação à existência de outras espécies químicas tais como aldeídos, álcoois e alcenos nem como o aumento da probabilidade de crescimento da cadeia carbonada com o aumento do número de carbonos

(Gaube et al,2008) apresentou um modelo reacional para o modelo ASF tendo em atenção os desvios e incluindo para o efeito uma explicação para a ocorrência das espécies, aldeídos e álcoois e a predominância das espécies parafinas face às olefinas no produto final.

Para tal propõe um mecanismo reacional composto por dois caminhos reacionais catalíticos distintos e independentes e em que faz a ligação às probabilidades de crescimento α_1 e α_2 com a inserção da espécie :CO e :CH₂ respetivamente.

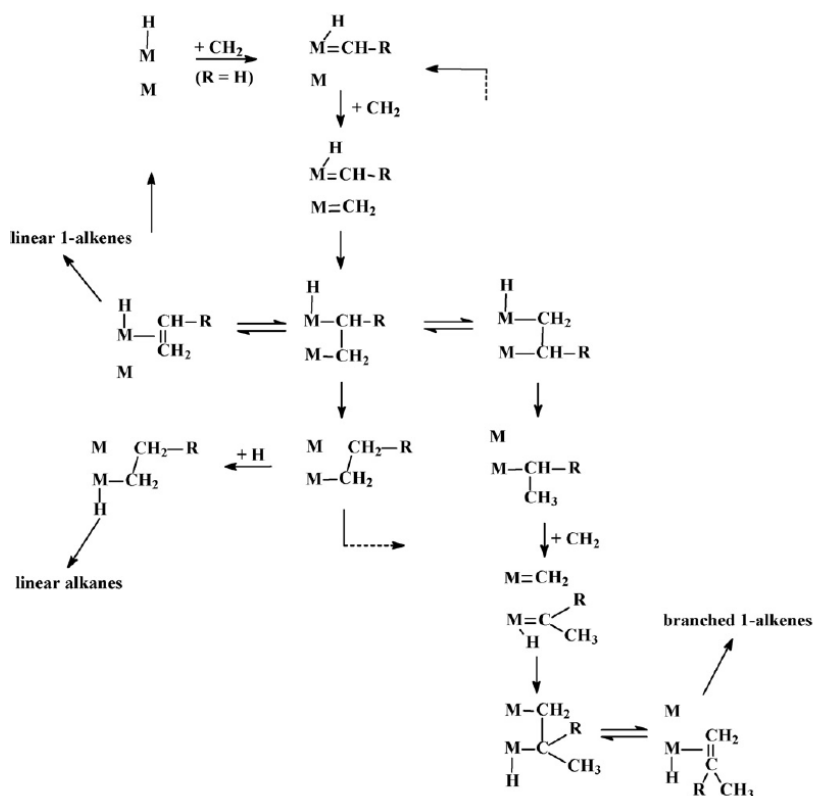


Figura 22: Mecanismo de inserção do radical :CH_2

Considerando a utilização de Syngas no processo reacional a concentração de gás é rico em monóxido de carbono (CO) e hidrogénio (H₂). O mecanismo proposto por vários autores para a formação de :CH_2 no meio reacional envolve a dissociação do CO sobre catalisador seguido da hidrogenação do C por H₂ formando CH₂. O oxigénio ligado ao catalisador é também hidrogenado formando-se água.

O mecanismo proposto na figura 22 explica sucintamente as vias de formação de várias espécies tais como alcanos, 1-alcenos lineares e 1-alcenos ramificados. Neste caso é visível que a formação de C2 das várias espécies tem um passo comum na iniciação que envolve dois centros ativos adjacentes estabelecendo-se uma sequência em que o primeiro monômero de CH₂ liga-se a um centro hidrogenado, seguindo-se uma segunda ligação num segundo centro ativo com um segundo CH₂. A proximidade dos centros ativos permite a formação de duplas ligações entre os CH₂, formando-se ligações duplas que permitem a formação de espécies Alcenos e alcanos consoante as condições reacionais. A concentração de H₂ é importante para a formação alcanos lineares. O crescimento da cadeia ocorre quando uma espécie CH₂-R substitui por competição o CH₂ no passo inicial.

A ocorrência de álcoois e aldeídos é explicada pela 2ª via reacional na qual a espécie CO não sofre dissociação mas sim uma inserção direta através da migração como grupo alquil de um alceno complexo com o centro ativo metálico.

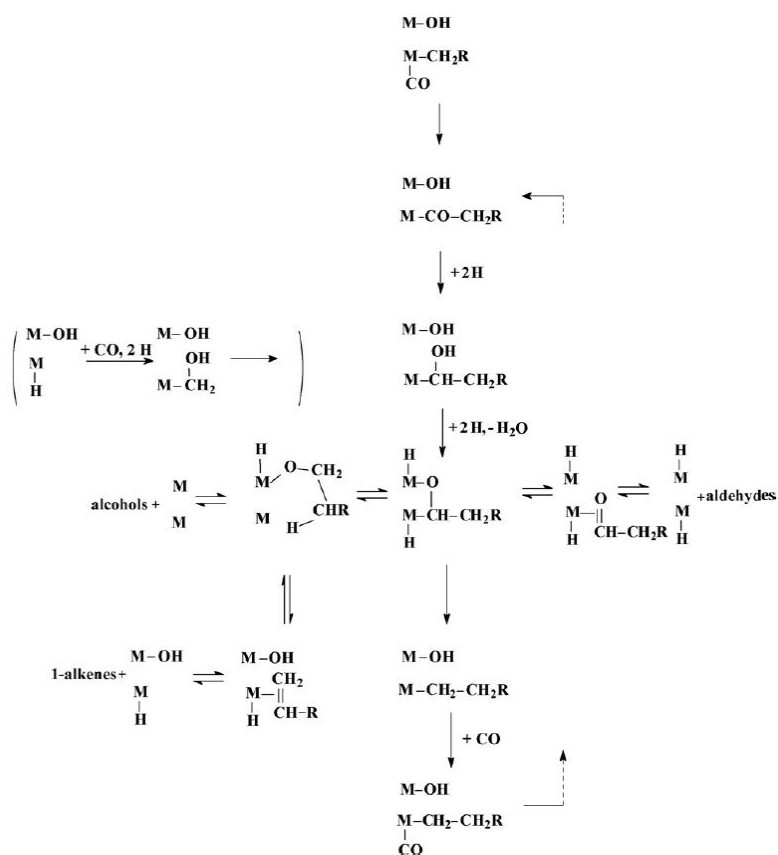


Figura 23: Segunda via do mecanismo de inserção do radical :CH₂

É assumido pelo modelo que a terminação ocorre pela conversão do aldeído intermediário em álcool o qual é desidratado obtendo-se 1-Alceno ou em menor extensão a espécie álcool. Esta rota de terminação é reversível podendo o álcool ser desidratado em olefinas. Outros autores citados no artigo demonstraram que as espécies álcool e aldeído são convertidas sobre o catalisador ferro.

A principal condição do modelo é a incompatibilidade entre os mecanismos a qual é verificada pela supraposição das duas distribuições no gráfico. Esta é devida pode ser explicada pelo facto de que o mecanismo nº1 o passo de iniciação com a formação do monómero CH_2 e a remoção de H_2O ocorre fora do circuito reacional enquanto que no mecanismo n.º2 decorre durante a reação no catalisador e no decurso do crescimento da cadeia.

Assume-se também que a coordenação entre os centros ativos adjacentes estão sempre disponíveis para a ligação ao CH_2 . No entanto no segundo um dos centros ativos está sempre ocupado com o ião hidróxido.

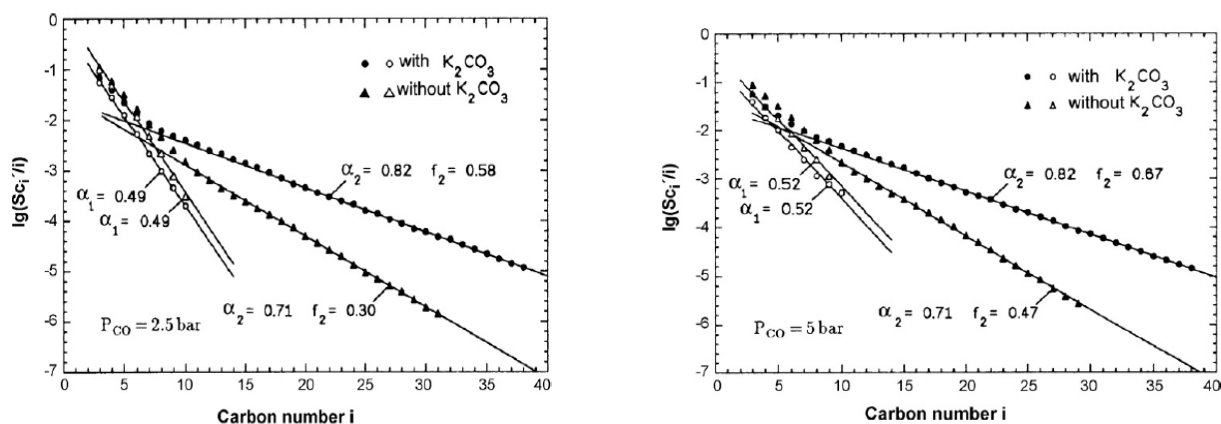


Figura 24: Efeito do óxido de cálcio na distribuição ASF em catalisador de ferro a diferentes temperatura. (Gaubé et al,2008)

Como conclusão ao modelo o autor refere existe vasta referencia a experiencias de alimentação de reatores com 1-alcenos, CH_2N_2 , e álcoois com resultados distintos deve-se em último lugar á confirmação de duas vias reacionais e elevada P_{H_2} e utilizando o CH_2N_2 é favorecida a 1ª via reacional. Com a utilização de álcoois e aumento do P_{CO} é favorecida a 2ª linha reacional com formação de álcoois e aldeídos.

6.3.3 Modelos Cinéticos

A teoria de distribuição de ASF com os consequentes ajustamentos pode ser utilizada como uma ferramenta de cálculo para o estudo das frações mássicas de cada espécie a partir do cálculo das variáveis α_1 , α_2 e ζ , baseado em dados experimentais e utilizando os seus valores para a determinação de frações mássicas em modelos estimando os resultados caso se utilizem diferentes valores para as distribuições. No entanto, com o desenvolvimento e utilização de programas de software como o aspen Hysys e Hysys é possível implementar modelos de simulação industrial utilizando as ferramentas cinéticas inseridas neste tipo de software.

De facto e independente da existência de software para simulação muitos investigadores determinaram a necessidade de ultrapassar a utilização da teoria ASF e proceder ao modelos FT a partir da cinética aplicada a modelos de catálise heterogénea pelo que esta síntese é estudada como reação catalítica heterogénea em que uma corrente rica em CO e H_2 é convertida numa vasta gama de hidrocarbonetos é vastamente estudada existindo vários modelos cinéticos.

Introduzindo a teoria ASF no universo da simulação (Kim et al, 2009), demonstrou ser possível obter um modelo em AspenHysys que corrobora os dados experimentais obtidos num reator de coluna SBRC (slurry Bubble Column Reactor) utilizando para o efeito um catalisador Co/ γ -Al₂O₃, com um rácio de 20/100 sobre o volume do meio líquido. Aplicando o modelo de Anderson-Schultz-Flory para cálculo α (probabilidade de crescimento da cadeia)

$$\log \left(\frac{W_n}{n} \right) = \log \left[\frac{(1 - \alpha)^2}{\alpha} \right] + n \log \alpha$$

A partir do gráfico dos resultados experimentais obtidos pelo reator SBRS (à esquerda) e aplicando log de acordo com a equação obtemos a distribuição das frações (à direita) entre 1<n<30 carbonos via cálculo do simulador, podendo ser comparado com os valores experimentais:

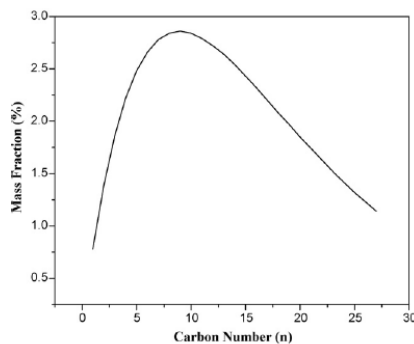


Fig. 6. Mass fraction of FTS products obtained by simulation.

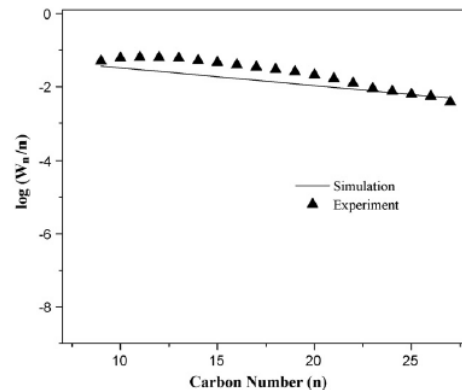


Figura 25: Distribuição dos hidrocarbonetos líquidos via síntese de Fischer-Troposch (Kim et al, 2009)

Este modelo é um exemplo que permite confirmar o ajustamento ASF aos resultados obtidos pelo AspenHysys e a sobreposição é teoricamente correta mas não têm em linha de conta a presença de olefinas, álcoois, ácidos e outras espécies residuais pelo que não garante a realidade conceptual do processo cinético com os resultados industriais do processo

No entanto já em anos anteriores (Botao et al, 2007) opta por uma abordagem diferente desenvolvendo um mecanismo cinético para previsão das distribuições da composição de hidrocarbonetos e espécies oxigenadas sobre catalisador metálico.

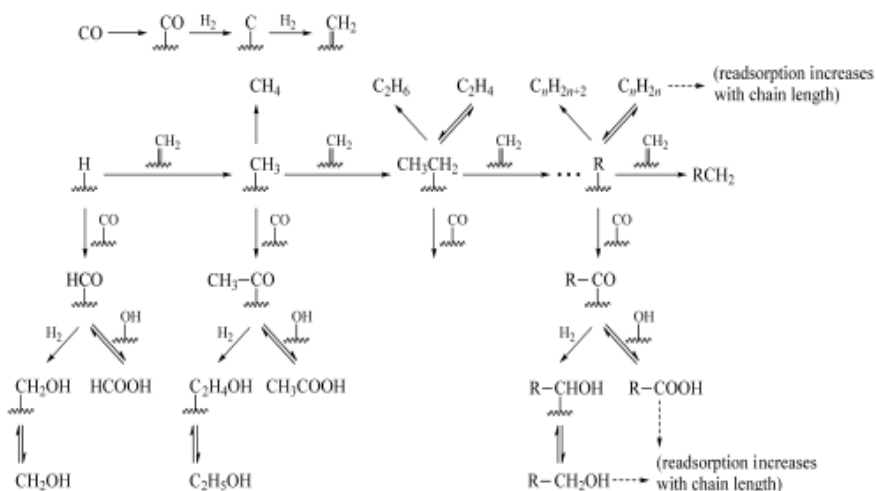


Figura 26: Mecanismo reacional para o modelo cinético de Fischer-Tropsch

O desenvolvimento das expressões cinéticas do modelo é efetuada tendo por base o modelo reacional desenvolvido e aplicando modelo de adsorção de Langmuir a cada passo reacional considerando para o efeito de que todas as reações são catalíticas e dependentes da existência de centros disponíveis para o efeito. Iniciando-se a reação com a ligação da espécie CO ao centro ativo [S], seguindo-se a inserção da espécie carboneto (CH₂), identificou no modelo 12 reações catalíticas elementares derivando expressões cinéticas para cada uma delas.

Destas considerou 5 como passos determinantes para o valor da velocidade da reação global e influenciadores na ocorrência de espécies secundárias, ácidos, álcoois e olefinas, as quais denominou de rate determining step (RDS).

1	$CO + s = CO-s$	
2	$CO-s + H-s = C-s + OH-s$	
3	$C-s + H_2 = CH_2-s$	
4	$H_2 + 2s = 2H-s$	
5(n)	$CH_2-s + H-s \rightarrow CH_3-s + s$	RDS
	$CH_2-s + C_nH_{2n+1}-s \rightarrow C_{n+1}H_{2n+2}-s + s$	RDS
6	$HO-s + H-s = H_2O + 2s$	
7	$H-s + CO-s = HCO-s + s$	
	$C_nH_{2n+1}-s + CO-s = C_nH_{2n+1}CO-s + s$	
8	$HCO-s + H_2 = HCHOH-s$	
	$C_nH_{2n+1}CO-s + H_2 = C_nH_{2n+1}CHOH-s$	
9(n)	$HCHOH-s + H-s = CH_3OH + 2s$	RDS
	$C_nH_{2n+1}CHOH-s + H-s = C_nH_{2n+1}CH_2OH + 2s$	
10(n)	$HCO-s + OH-s = HCOOH + 2s$	RDS
	$C_nH_{2n+1}CO-s + OH-s = C_nH_{2n+1}COOH + 2s$	
11(n)	$CH_3-s + H-s \rightarrow CH_4 + 2s$	RDS
	$C_nH_{2n+1}-s + H-s \rightarrow C_nH_{2n+2} + 2s$	
12(n)	$C_nH_{2n+1}-s = C_{n+1}H_{2n+2} + H-s$	RDS

Figura 27: Passos reacionais elementares da cinética Fischer-Tropsch (Botao et al,2007)

A metodologia de Langmuir leva obrigatoriamente a considerar passos em equilíbrio. No entanto nem todas as expressões são balanços sendo evidenciadas que a hidrogenação (5n) e dissociação 10,11, e 12 não são dependente de qualquer equilíbrio no centro ativo. Este modelo destaca a também a importância da inserção secundária da espécie CO na formação de álcoois e ácidos incorporando esta inserção em passos secundários no centro ativo e não num mecanismo em separado de acordo com o modelo ASF.

Para o cálculo das constantes cinéticas K_n , ($n = n.^o$ passo da reação) e energias de ativação E_n para cada uma das reações pressupõe um conjunto de fundamentos em que a existência de apenas um único centro catalítico para todas as reações, estado estacionário nos passos de equilíbrio, e os passos de terminação e crescimento de cadeia são os passos determinantes da reação.

Impõe também o cálculo da concentração de centros ativos vazios [s] e centros ativos ocupados intermédios tais como $[CH_3-S]$, $[C_nH_{2n+2}-S]$, estendendo-se este cálculo a todas as espécies intermediárias. Estas concentrações são essenciais para o cálculo intermédio mas não serão expressas nas equações de velocidade final para cada uma das espécies

$$\alpha_{T,n} = \frac{[C_nH_{2n+1}-s]}{[C_{n-1}H_{2n-1}-s]} = k_5[CH_2-s]/(k_3[CH_2-s] + k_9e^{-c_n}K_1K_7K_8p_{H_2}p_{CO}[H-s] + k_{10}e^{-c_n}K_1K_7p_{CO}[OH-s] + k_{11}[H-s] + k_{12}e^{-c_0n}) \quad (n > 1)$$

Inclui também um parâmetro $\alpha_{T,i}$ correspondendo ao fator crescimento da cadeia de cada uma das espécies contendo uma cadeia de carbono ($i = n.^o$ carbonos) incorporando o modelo ASF. Este fator permite ajustar os valores teóricos aos resultados experimentais e com uma designação que o afasta de ser uma probabilidade mas agora consequência das condições experimentais.

$$\begin{aligned} R_{CH_3OH} &= k_{9,1}K_1K_4K_7K_8p_{CO}p_{H_2}^2 [s]^2 \\ R_{CH_4} &= k_{11,1}[CH_3-s][H-s] = k_{11,1}\alpha_{T,1}K_2p_{H_2} [s]^2 \\ R_{C_nH_{2n+1}OH} &= k_9e^{-c_n}K_1K_4K_7K_8p_{CO}p_{H_2}^2 \prod_{i=1}^{n-1} \alpha_{T,i} [s]^2 \\ R_{C_nH_{2n-1}OOH} &= k_{10}e^{-c_n}K_1K_7p_{CO}p_{H_2O} \prod_{i=1}^{n-1} \alpha_{T,i} [s]^2 / K_6 \\ R_{C_nH_{2n+2}} &= k_{11}[C_nH_{2n+1}-s][H-s] = k_{11}K_4p_{H_2} [s]^2 \prod_{i=1}^n \alpha_{T,i} \\ R_{C_2H_4} &= k_{12,2}[C_2H_5-s] = k_{12,2}\sqrt{K_4p_{H_2}} [s] \prod_{i=1}^2 \alpha_{T,i} \\ R_{C_nH_{2n}} &= k_{12}e^{-c_0n}[C_nH_{2n+1}-s] = k_{12}e^{-c_0n}\sqrt{K_4p_{H_2}} [s] \prod_{i=1}^n \alpha_{T,i} \end{aligned}$$

As equações estabelecidas para cada um dos compostos estão designadas por famílias de compostos e relativamente às parafinas e olefinas podem ser desdobradas para $i > 2$ e incluem constantes de formação, de dissociação relativamente á formação de cada família, considerando as condições reacionais de pressão dos reagentes CO e H₂ e ainda a temperatura reacional. Para efeito de cálculo os parâmetros cinéticos, constantes (K_n), e energias e ativação (E_a), encontram-se tabeladas no quadro nº2, do respetivo artigo.

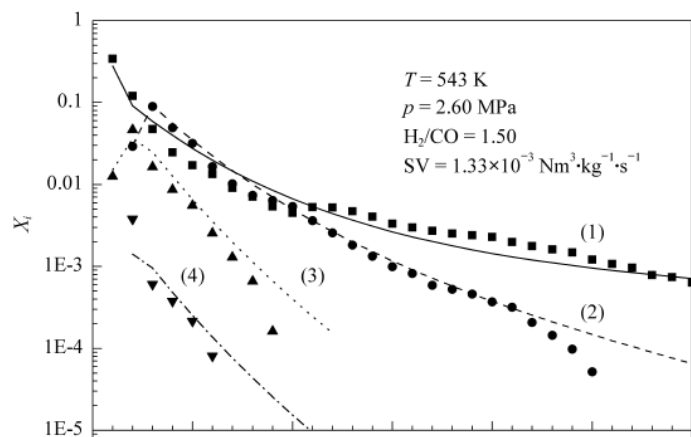


Figura 28: Ajustamento teórico e experimental do modelo proposto

Utilizando o método de avaliação, média residual relativa absoluta, obtém-se um valor de 32,8% entre os valores obtidos por cálculo comparado com dados experimentais. Estão incluídos neste cálculo todas as espécies parafinas (1), olefinas (2), álcoois (3) e ácidos (4). O modelo prevê corretamente a distribuição das espécies calculadas considerando-se o significativo desvio de algumas espécies resultado de fenómenos de reabsorção/reações secundárias o que leva ao aumento do valor αt com o aumento do nº de carbonos. Com este modelo observa-se também um decréscimo da fração de álcoois, ácidos e olefinas com o aumento do nº de carbonos. Adicionalmente confirmam-se os seguintes aspetos do modelo:

- 1) A previsão de distribuição de álcoois e ácidos apresenta uma linha paralela com os dados experimentais
- 2) Confirma-se a redução dos rácios olefinas-ácidos-álcoois/hidrocarbonetos formados

Duas explicações são plausíveis para a explicação da redução mais rápida do rácio de álcoois e ácidos face às olefinas. Ou ocorre a formação de aldeídos, cetonas e esteres via intermediários oxigenados ou estas espécies químicas, álcoois e ácidos são reabsorvidos e tomam parte em reações de crescimento da cadeia. Face aos resultados experimentais uma baixa concentração de aldeídos, cetonas e esteres obriga a considerar a segunda via a mais consentânea com a realidade.

A utilização do modelo baseado no mecanismo do carboneto (inserção do $:\text{CH}_2$) assumindo o crescimento da cadeia a partir do passo de desadsorção das olefinas, estando o crescimento dependente também do número de carbonos da espécie é uma base consistente para o

desenvolvimento de trabalhos para aprofundamento do mecanismo cinético pelo que (Todic et al ,2014), utiliza esta aproximação para a formação do seu modelo cinético

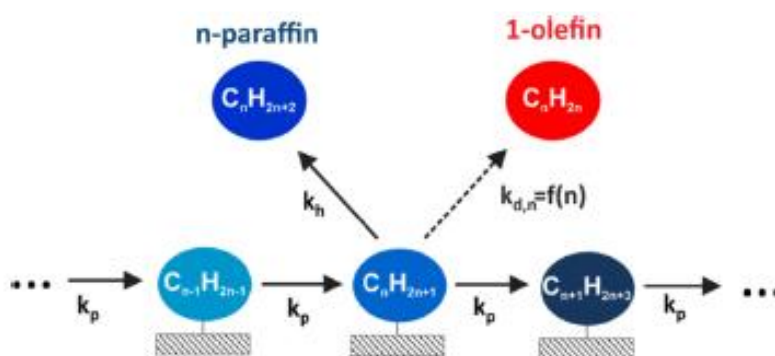


Figura 29: Propagação da cadeia, hidrogenação para n-parafinas k_h ou desorção para-olefinas ($k_{d,n}$)

Adota uma aproximação equivalente a Teng et al, com a definição de passos reacionais em equilíbrio e também inclui o mecanismo da desadsorção das olefinas como o principal responsável pela maior probabilidade de ocorrer reações secundárias. Segundo **Teng et al** tal deve-se ao aumento da solubilidade das olefinas e a fissorção preferencial no catalisador aumentando a concentração destas junto do centro ativo e aumentando a probabilidade de ocorrerem reações secundárias. Esta “reatividade” aumenta linearmente com o número de carbonos da cadeia na olefina.

No entanto a abordagem de Todici diverge do anterior autor na forma de considerar o mecanismo das olefinas. Propõe antes que no centro ativo aonde decorre a ligação de uma parafina as reações elementares crescimento da cadeia, desadsorção da cadeia (olefinas) e hidrogenação da cadeia, formando-se parafinas que a velocidade de crescimento após hidrogenação é independente do comprimento da cadeia mas a desadsorção da cadeia e formação das olefinas é dependente do número de carbonos da espécie. Em comum, esta diferença decorre da interação da cadeia com a superfície do catalisador resultando num maior tempo de residência pelo que por motivos das forças de Van Der Waals quanto maior o peso molecular maior esta força.

São referidos dados experimentais que permitem considerar a existência de uma razão linear entre o número de carbonos e a força de ligação. Considerando-se a expressão dessa energia de ligação como uma energia de ativação pode ser expressa através de uma relação linear em que $E_{d,o}^n$ é a energia de activação da desorção de uma olefina com n carbonos $E_{d,o}^0$, a energia base de desorção e E_n é a contribuição energética de cada CH_2 adicional

$$E_{d,o}^n = E_{d,o}^0 + \Delta E_n$$

Utilizando a $E_{d,0}^n$ na equação de Arrhenius podemos calcular a constante de velocidade da desadsorção 1-olefinas para todas as espécies de acordo com o número de carbonos:

$$\begin{aligned} k_{d,n} &= A_d e^{-E_{d,0}^n/RT} \\ &= A_d e^{-(E_{d,0}^0 + \Delta E n)/RT} \\ &= A_d e^{-E_{d,0}^0/RT} e^{-\Delta E n/RT} \end{aligned}$$

Agrupando os termos da equação desenvolve-se matematicamente C que substitui a exponencial de Arrhenius e obtêm-se a constante de velocidade de formação das olefinas

$$k_{d,n} = k_{d,0} e^{cn} \quad \text{com} \quad c = -\frac{\Delta E}{RT}$$

Este modelo matemático inclui para o cálculo da formação das espécies, a constante de velocidade, energia de ativação cálculo de centros ativos disponíveis [S], incluindo uma avaliação energética do passo de desadsorção das olefinas considerado preponderante para o aparecimento de espécies secundárias e/ou crescimento da cadeia em que as olefinas podem competir com o CH₂. Dentro da avaliação do modelo e aplicando o método estatístico de ajustamento, média residual relativa absoluta obtêm-se consoante as condições reacionais valores estimados entre 21,2% e 25.5%.

A necessidade de implementação num simulador de um modelo para FT não permite a utilização de inúmeros modelos cinéticos ou não que expressem o modelo de polimerização de cadeia comum a FT. Um excelente artigo de revisão é o de **(Ostadi et al, 2016)** que reúne 30 modelos publicados desde 1949 a 2016 e no qual se inclui Todici et All citado anteriormente.

A diversidade de modelos deve-se eventualmente à utilização de vários tipos de catalisadores, tipo de suporte e promotores, tamanho da partícula do catalisador e poros do catalisador, em adição a diferentes tipos de reatores e condições reacionais distintas como temperatura, pressão e rácio H₂/Co. Observa-se que a grande maioria dos modelos entre 1980 até 2012 converge para a utilização da isotérmica de Langmuir-Hinshelwood (LH) como modelo cinético expresso como uma lei de velocidade baseada no consumo de CO (Rco). Ao longo dos vários anos ocorreram evoluções do modelo de LH de adaptação das condições experimentais ao modelo teórico. Estas adaptações passaram pela adição ao modelo de variáveis semi-empíricas. Outro importante ajustamento foi a inclusão do parâmetro [água] ao modelo proposto. Tal ocorreu pela primeira vez em 1990, aonde foi corroborado um efeito cinético positivo sobre Co/Al₂O₃.

O papel da água na atividade catalítica apresenta ainda algumas contradições. Vários autores concluíram que o efeito da água depende do suporte e da sua natureza e este autor por exemplo, propõe um modelo de crescimento de cadeia de acordo com a teoria ASF, sobreposição de α_1 e α_2 , calculando as suas probabilidades com inclusão do fator temperatura e concentração de água no meio reacional

Capítulo 7

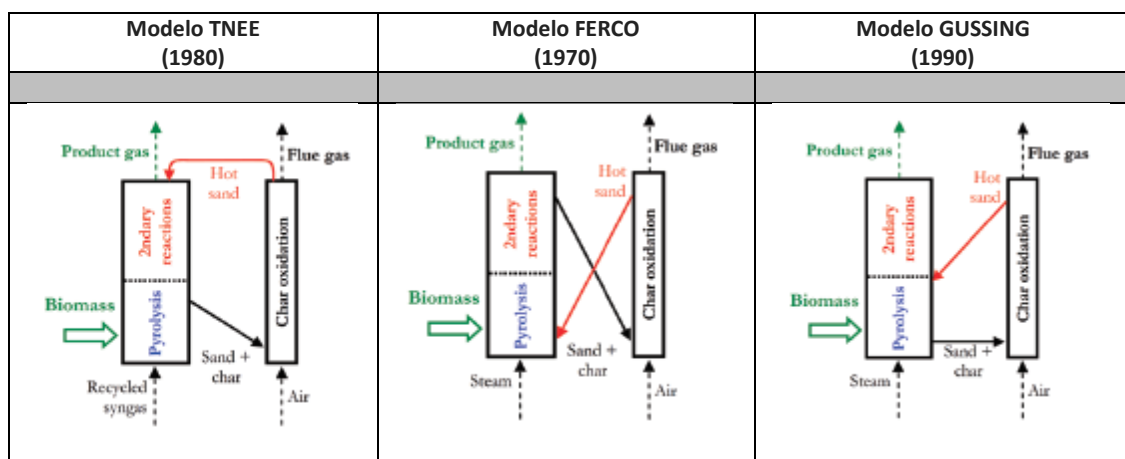
Modelo de simulação BTL

7.1 Modelo de reator de Gaseificação

O modelo industrial para FT apresenta duas grandes unidades operacionais na sua malha correspondendo ao gaseificador e ao reator de FT. A transformação da biomassa numa corrente de gases contendo uma mistura enriquecida de CO e H₂ (syngas) é garantido pelo gaseificador pelo que a escolha da tecnologia de gaseificação a adotar neste tipo de projeto deve ter em conta o balanço entre a eficácia de transformação da biomassa em syngas, minimizando o custo energético e sua adaptabilidade a inúmeras fontes de biomassa cuja diversidade na composição, densidade, % em voláteis, teor em água dificultam o rendimento final da operação. A tecnologia de leito fluidizado de dupla câmara (DFB) apresenta-se como uma tecnologia promissora para produção de um syngas de elevada qualidade (rácio CO/H₂) sem que ocorram fenómenos de diluição do gás pelo efeito injeção de ar atmosférico cuja % de azoto tem o efeito de diluição da corrente de saída. Esta tecnologia permite a utilização de gás reciclado (syngas) ou vapor de água como agentes gaseificadores. (Abdelouahed et al, 2012)

Dentro das tecnologias de leito fluidizado a Bubbling Fluidizid Bed (BFB), Circulating Fluidizid Bed (CFB) e a Dual fluidizid Bed Gasefier (DFBG) (**quadro nº16**) são tecnologias disponíveis baseados em leito fluidizado mas diferem entre si no desenho funcional do gaseificador. O conceito para o desenho funcional do tipo de reator DFB, dois reatores paralelos em circulação de massa e energia, surgiu na década de 1970 e tem sido desenvolvido tendo em conta a necessidade de produzir um elevado conteúdo de gás de síntese com reduzido teor em alcatrão.

Quadro 16: Esquema simplificado de três tecnologias para DFBG



Comum às várias soluções de DFBG (quadro nº16), as transferências de massa e energia diferem no local de entrada (topo/base). Adicionalmente os caudais de fluido gasoso podem ter diferentes velocidades, High velocity Pneumatic Riser (HVPR) ou Low Velocity Fluidized bed (LVFB), dependendo do registo de gaseificação oxidação da biomassa que se pretenda obter.

Ar atmosférico, vapor de água e/ou gás de síntese reciclado podem ser utilizados como agentes de fluidização. Todos os modelos separam fisicamente a zona de oxidação da biomassa (queima) da gaseificação através da utilização de um reator secundário no qual se estabelece as condições ideais para que ocorram as reações de WSR, necessárias ao aumento do teor em H_2 do gás de síntese final. Outra diferença significativa relaciona-se com local de injeção do leito quente o qual proveniente do combustor pode ser inserido no gaseificador em co-corrente ou contracorrente

Para um DFB de alto rendimento foi demonstrado que a melhor escolha é a instalação de um módulo de gaseificação sob um regime de baixa velocidade de fluidização (LVFB) e um regime de elevada velocidade pneumática (HVPR) no reator de oxidação. Esta escolha permite aumentar o tempo de residência da biomassa na área de pirólise gaseificação permitindo a formação de char e relativamente ao combustor um maior aporte de oxigénio garante uma queima total do char garantido o máximo poder calórico.

Um fator determinante na influência da qualidade final do gás de síntese é a relação entre caudal de leito aquecido conjugado com o local de injeção. O leito de areia aquecido é utilizada como fluido de transporte de energia entre módulos e é o responsável pela manutenção da temperatura interna no gaseificador e reator secundário (WSG). O local de injeção inicial no WSR, ou no gaseificador (base ou topo) tem efeito no resultado final pois quanto maior o contacto entre a areia a alta temperatura e a corrente de gás maior o favorecimento na oxidação do alcatrão e conseqüente redução da sua % no gás final. A utilização do reciclo de gás de síntese ou a utilização de vapor de água é preferencial.

A escolha de implementação no simulador Hysys recai sobre o processo TNEE, Não sendo um gaseificador classificado de alto rendimento, o desenho operacional que inclui o reciclo do gás de síntese como agente gaseificador do modelo em formato parcial (%) ou total, é um fator importante para a oxidação do alcatrão no simulador. A entrada do leito de areia aquecido proveniente do combustor pelo topo do gaseificador em contracorrente com a fase gasosa de saída permite obter o máximo tempo de contacto entre o calor da areia e o gás final, promovendo o cracking do alcatrão á temperatura máxima. O modelo de gaseificador TNEE é implementado em Hysys através de uma divisão modular entre as quatro principais configurações reacionais.

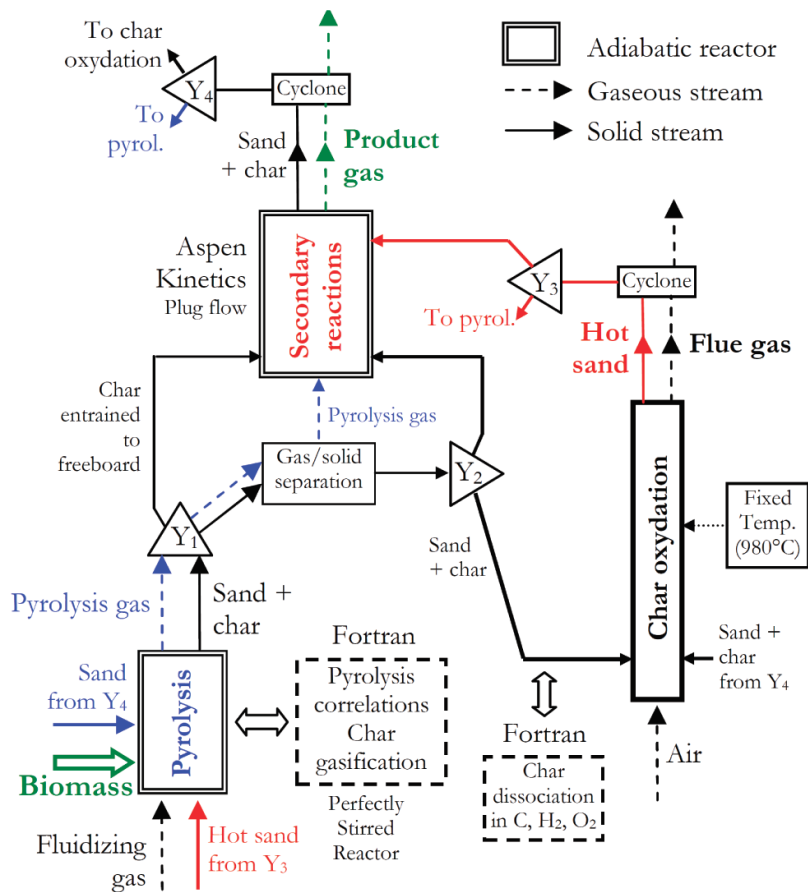


Figura 30: Módulos e correntes do gaseificador TNEE

O reator global consiste na interconexão dos módulos correspondentes ao pirolisador, gaseificador, combustor e reator secundário. Cada módulo é instalado no simulador como operação unitária e contém um conjunto de reações cinéticas capaz de simular o ambiente reacional característico de cada um deles. Otimizar em separado cada um dos reatores reduz a complexidade e conectá-los entre si através de correntes de massa e energia permite a simulação “real” na operação de gaseificadores DFBG.

A ligação das correntes entre módulos é efetuada através de nós de conexão identificados por Y₁, Y₂, Y₃ e Y₄ os quais permitem separar fases sólidas e gasosas bem como modelar a intensidade dessa separação permitindo gerir a temperatura interna do reator.

$Y_1 = \frac{\text{kg char no reactor WSR}}{\text{Total kg de char produzidos}}$	$Y_3 = \frac{\text{Leito quente para o reactor WSR}}{\text{Total leito á saída da combustão}}$
$Y_2 = \frac{\text{Leito + kg char no reactor WSR}}{\text{total leito + caudal char após pirolise (separado)}}$	$Y_4 = \frac{\text{Kg leito entrada no pirolisador proveniente do reactor WSR}}{\text{Leito proveniente do reactor WSR}}$

As ligações permitem efetuar as seguintes relações mássicas:

Y₁- Relaciona diretamente a quantidade de char presente no reator secundário injetado a partir do pirolisador.

7.1.1 Biomassa e Pirolisador

Num processo de simulação em HYSIS não é possível utilizar a biomassa na sua forma original. A adaptação ao processo de simulação passa pela utilização dos valores da composição **análise elementar** em C,O,H,N,S como forma de introduzir a variedade (espécie vegetal) e possibilitar o ajuste aos balanços mássicos necessários ao simulador.

Um trabalho bastante completo sobre a caracterização da biomassa foi efetuado por **Alakangas, 2005**), relativo às propriedades da biomassa como matéria-prima energética. Foi efetuado na Finlândia e inclui os parâmetros do valor calorífico, composição química, conteúdo em humidade, densidade, tamanho de partícula, conteúdo em cinza, e composição da cinza das principais. Uma das grandes vantagens deste trabalho são os valores experimentais efetuados em laboratório segundo as normas ISSO e uma caracterização dos valores da biomassa divididos entre tronco, galhos e raízes de várias espécies. Os valores presentes permitem o ajustamento do simulador às várias espécies de biomassa europeia.

No entanto para efeitos da simulação deste trabalho foi utilizado a informação do trabalho de **(Ragland et Al,1990)**, respeitante às propriedades última da biomassa em análise de combustão.

As principais propriedades da biomassa são obtidas em valor seco e correspondem à necessidade de ter dados das propriedades físicas da biomassa. Estas são a densidade (kg/m^3) e as propriedades térmicas, condutividade térmica ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$) da biomassa e char e o calor específico ($\text{Kj kg}^{-1} \text{K}^{-1}$). Sendo propriedades específicas da biomassa que dependem da temperatura estão disponíveis algoritmos para introdução no simulador.

Relativamente à introdução da composição da biomassa existem duas opções podendo ser através da introdução direta de correntes de C,H,O,N,S características da biomassa ou neste caso a utilização de dados experimentais da pirolise os quais em modelo matemático de correlação permitem calcular a composição dos gases à saída do pirolisador.

Quadro 17: Análise última da composição da biomassa **(Ragland et Al,1990)**

<i>Element</i>	<i>Average of 11 hardwoods^a</i>	<i>Average of 9 softwoods^a</i>	<i>Oak bark^b</i>	<i>Pine bark^b</i>
C	50.2	52.7	52.6	54.9
H	6.2	6.3	5.7	5.8
O	43.5	40.8	41.5	39.0
N	0.1	0.2	0.1	0.2
S	—	0.0	0.1	0.1

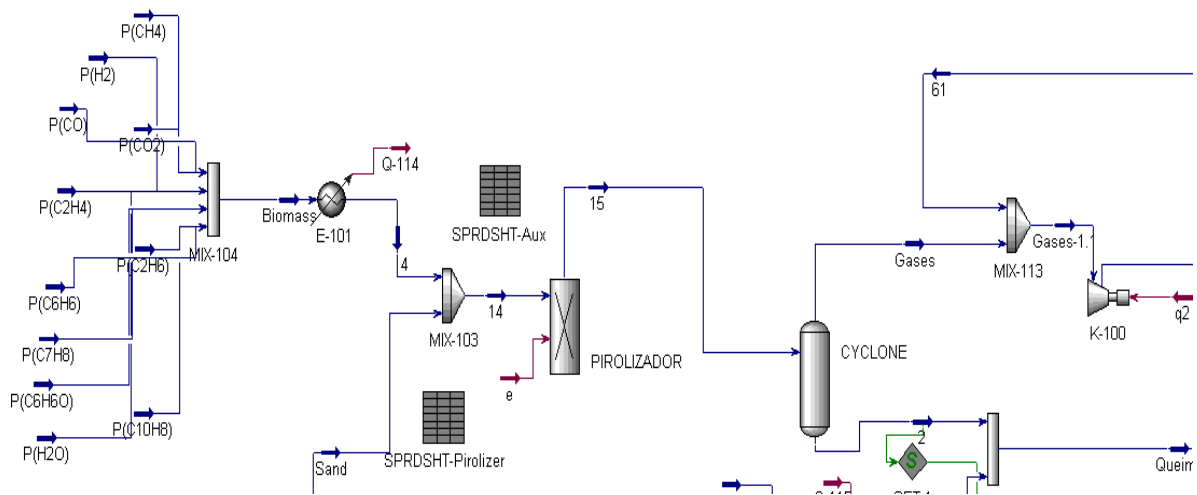


Figura 32: Flowsheet em Hysys Simulação Biomassa/Pirolizador

Para efeitos desta simulação utilizou-se uma correlação que permite simular a corrente do pirolizador. Em **SPRDSHT-Pirolizador** a simulação da pirolise em Hysys utiliza os dados presentes no quadro 17. Com base em valores experimentais os vários algoritmos $Y_i = aT^2 + BT + C$ permitem em função da temperatura calcular a fração mássica de cada espécie presente na corrente de saída do pirolizador. O Y_i é a fração mássica da espécie, á temperatura T (K), gerada pela emissão de calor proveniente da areia e o valor é calculada no modelo a partir de biomassa anidra.

Quadro 18: Correlações para a determinação das frações mássicas dos gases da pirolise
(Abdelouahed et Al,2012)

product	a	b	c
CH ₄	-4.341×10^{-5}	10.12×10^{-2}	-51.08
H ₂	1.362×10^{-5}	-2.517×10^{-2}	12.19
CO	-3.524×10^{-5}	9.770×10^{-2}	-24.93
CO ₂	3.958×10^{-5}	-9.126×10^{-2}	64.02
C ₂ H ₄	-6.873×10^{-5}	14.94×10^{-2}	-76.89
C ₂ H ₆	8.265×10^{-6}	-2.105×10^{-2}	13.38
C ₆ H ₆	-3.134×10^{-5}	7.544×10^{-2}	-42.72
C ₇ H ₈	-4.539×10^{-6}	0.687×10^{-2}	1.462
C ₆ H ₆ O	1.508×10^{-5}	-3.662×10^{-2}	22.19
C ₁₀ H ₈	-8.548×10^{-6}	1.882×10^{-2}	-9.851
H ₂ O	5.157×10^{-5}	11.86×10^{-2}	84.91

Assim é efetuado cálculo em função da temperatura e utilizando as frações mássicas de cada espécie é composta uma corrente única a montante do pirolizador (MIX-104). Cada espécie está ligada á folha de cálculo **SPRDSHT-PIROLIZADOR** e qualquer mudança de temperatura efetuada no **SPRDSHT-Aux** ajusta automaticamente o valor de cada fração mássica. Por último o objeto **PIROLIZADOR** é uma mera representação no Flowsheet não tendo um sentido funcional no cálculo.

Relativamente às correntes do simulador temos o MIX-104, Sand, Mix-103, Ar atmosférico como correntes de entrada no pirolisador e á saída a corrente 15. O pirolisador funciona com o **SPRDSHT-PIROLISADOR** no qual tal como foi explicado anteriormente estão inseridas as correlações para a determinação dos gases de pirolise de saída (15). O **SPRDSHT-Aux** funciona como suporte ao **SPRDSHT-PIROLISADOR** e apenas detêm a função de ajustamento da temperatura da pirólise.

A corrente **SAND** (areia) provêm do combustor com a temperatura ajustada á oxidação do char (aquecimento do pirolisador). A corrente de areia deverá ser 14x em massa da biomassa por hora. O ar atmosférico é uma corrente colocada no pirolisador que simula a necessidade de oxigénio para reiniciar o pirolisador após uma limpeza. (**N₂**)

O modelo seguido para o gaseificador define que cerca de 10% da biomassa que entra no processo após pirolise forma o char o qual será enviado para queima no combustor. É nesta fase que se forma o char, sólido residual que contém suficiente carbono para aproveitamento no combustor e que por oxidação fornece calor para o aquecimento do fluido de transferência de energia térmica, o qual pode ser areia, olivina ou bolas de cerâmica, **Goransson et al (2010)**.

Relativamente às espécies disponíveis após o pirolisador estas correspondem á escolha do autor e são uma ínfima parte das mais de 100 possíveis de ser parte da composição do gás (**corrente 15**) Neste modelo são utilizados as espécies principais CH₄, H₂, CO, CO₂ e H₂O necessárias á produção do gás de síntese e as espécies Etileno, Fenol, Tolueno, Benzeno e Etano são representantes das principais 4 famílias classificadas como espécies secundárias e que para efeito de simulação representam a libertação de alcatrão. Pode-se assim valorizar no balanço mássico a % final no gás de síntese dos resíduos de alcatrão. Esta relação é válida em condições operacionais entre 700 a 1000°C.

7.1.2 Combustor

O combustor é o módulo no qual decorre a combustão do char. A sua função no flowsheet é o aquecimento do material de transferência térmica. É um processo com elevado consumo de ar atmosférico para obter o máximo rendimento na combustão. O set de reações implementado corresponde à reações de oxidação total do char e biomassa residual proveniente do pirolisador.

No combustor decorre a combustão de 10% em massa da biomassa utilizada. No **SPRDSHT-PIROLISADOR** é realizado um cálculo adicional em que a partir do valor mássico (10%) são calculadas as quantidades referentes aos elementos químicos C,H₂,N₂,O. Estes entram na corrente char e constituem o valor que vai ser sujeito a combustão com ar atmosférico em excesso.

7.1.3 Módulo do gaseificador

No módulo do gaseificador coexistem uma fase sólida, mistura de areia e char, e uma fase gasosa composta por gases provenientes da pirólise. A presença de uma fase sólida com elevada temperatura permite que ocorram reações químicas dos elementos gasosos catalisadas e reações homogêneas entre espécies na fase gasosa. Em ambas as fases decorrem reações de craking do alcatrão na superfície do char. Estão incluídas as reações de WGSR.

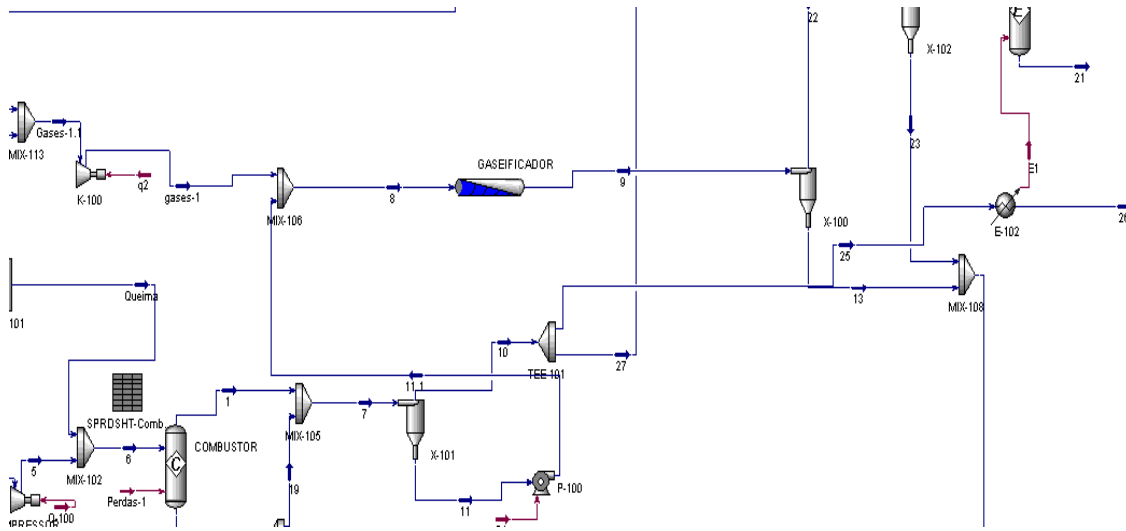
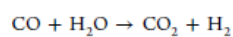
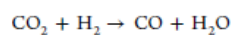
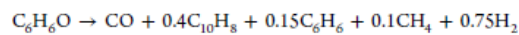
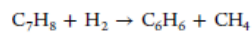
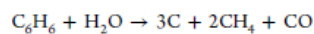
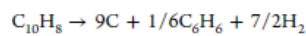


Figura 34: Flowsheet Simulação gaseificador

O gaseificador contém assim dois set reacionais referentes às reações homogêneas e as reações heterogêneas. Em princípio o gaseificador trabalha com uma % de char pois a sua superfície de carbono ativo permite reações catalíticas equivalentes ao craking que reduzem a quantidade de alcatrão final. (Abdelouhed et Al, 2012)



$$r_2 = 3.4 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{350000}{RT}\right) C_{C_{10}H_8}^{L6} C_{H_2}^{-0.5}$$

$$r_3 = 4 \times 10^{16} \exp\left(-\frac{443000}{RT}\right) C_{C_6H_6}^{1.3} C_{H_2}^{-0.4} C_{H_2O}^{0.2}$$

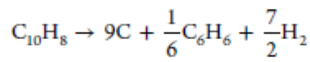
$$r_4 = 1.04 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{247000}{RT}\right) C_{C_7H_8} C_{H_2}^{0.5}$$

$$r_5 = 10^7 \exp\left(-\frac{10^5}{RT}\right) C_{C_6H_6O}$$

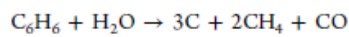
$$r_6 = 1.2 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{318000}{RT}\right) C_{H_2}^{0.5} C_{CO_2}$$

$$r_7 = k_7^0 \exp\left(-\frac{102400}{RT}\right) C_{H_2O} C_{CO}$$

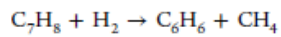
with $k_7^0 = 1.35 \times 10^5$ from ref 61
 $k_7^0 = 5.2 \times 10^5$ optimized



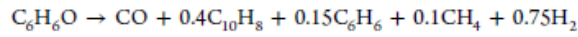
$$r_8 = 21.11 \exp\left(-\frac{61000}{RT}\right) \frac{m_{char}}{V_R} C_{C_{10}H_8}$$



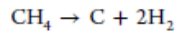
$$r_9 = 21.11 \exp\left(-\frac{61000}{RT}\right) \frac{m_{char}}{V_R} C_{C_6H_6}$$



$$r_{10} = 21.11 \exp\left(-\frac{61000}{RT}\right) \frac{m_{char}}{V_R} C_{C_7H_8}$$



$$r_{11} = 95798 \exp\left(-\frac{79000}{RT}\right) C_{C_6H_6O}$$



$$r_{12} = 10^{-2} \exp\left(-\frac{263000}{RT}\right) \frac{m_{char}}{V_R} P_{CH_4}$$

É de referir contudo que na central de gaseificação de biomassa de Varnamo na Suécia é utilizado um catalisador (MgO) com eficácia na redução da concentração do alcatrão. (Sthal,1999)

A corrente **8** á entrada do GASEIFICADOR contém a mistura de todos os gases provenientes do pirolisador que são misturados com a areia a 900°C proveniente do combustor. À saída a corrente **9** entra no ciclone **X-100 e X102** aonde se separa a corrente gasosa da areia de aquecimento. São necessários dois ciclones em serie para se atingir uma redução a 99,89% da areia pelo que a corrente 12 contém 12 kg/h de areia em 4433 kg/h de corrente gasosa do gás de síntese.

7.1.4 Módulo Reator secundário

O reator secundário representa a etapa de reforming catalítico do metano (CH₄). Às condições operacionais do gaseificador a corrente **12** contém 8.8% de metano. A utilização deste reator permite utilizar este metano fazendo-o reagir com o H₂O presente na corrente aumentando a concentração em CO e H₂, enriquecendo o gás de síntese final quer em potencial para FT quer em termos energéticos para queima.

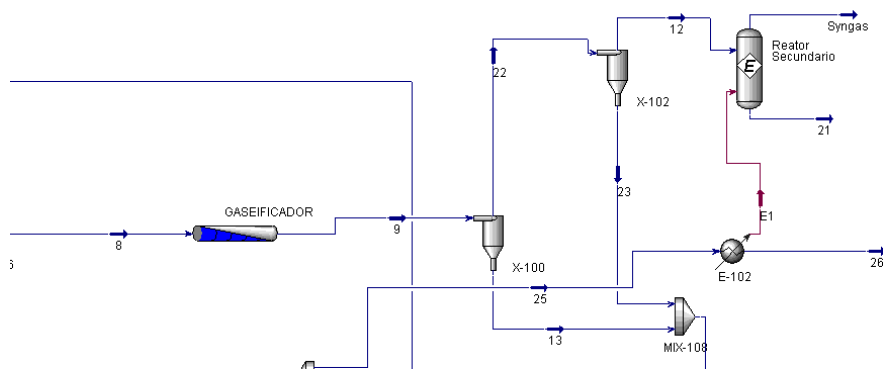


Figura 35: Flowsheet simulação reator secundário

Adicionalmente as condições para o reforming do metano também são favoráveis a uma outra reação secundária que é a oxidação total do CO pela água reduzindo a sua concentração mas aumentando a concentração de hidrogénio o que vai melhorar o rácio CO/H₂ necessário ao FT. O set de reações utilizados neste reator encontram-se disponíveis na biblioteca do Hysys 9.2

Do reator secundário saem duas correntes, 21 e Syngas. Esta última destina-se ao reator de FT e a primeira contém os 12 kg/h de areia (fase sólida) correspondendo a um tratamento com um ciclone adicional.

7.2 Considerações sobre a flowsheet do gaseificador em Hysis

O modelo adotado no artigo para esta simulação é baseado no desempenho da conversão da biomassa o qual depende das velocidades de reação, tempo de residência estimado, etc. No artigo a necessidade de cálculo do reator é alcançado em diferentes arquivos FORTRAN acoplados ao simulador, entradas do reator (taxas de fluxo de massa e entalpia), temperatura, e pressão (etc.) são transferidos dos arquivos Aspen para Fortran e retorno do valor de produto, razões mássicas, etc, o que permite a implementação da modelagem de reatores por meio de correlações empíricas (rendimento do produto em função de temperatura). Nesta simulação todos os cálculos são efetuados internamente pelo Hysis sendo utilizada a folha de cálculo disponível pelo que a adaptação ao Hysis 9.2 não expressa na totalidade todo o potencial desse artigo.

Secagem da biomassa

O pré-aquecimento e secagem da biomassa é efetuada através da canalização da corrente de gases de combustão (combustor), considerando-se uma redução de 50% para 17% no seu conteúdo de água. Funcionalmente permite a utilização de qualquer biomassa, verde/seca durante 365 dias/ano, reduzindo a dimensão do reator. Temperatura da biomassa á entrada é de 20°C.

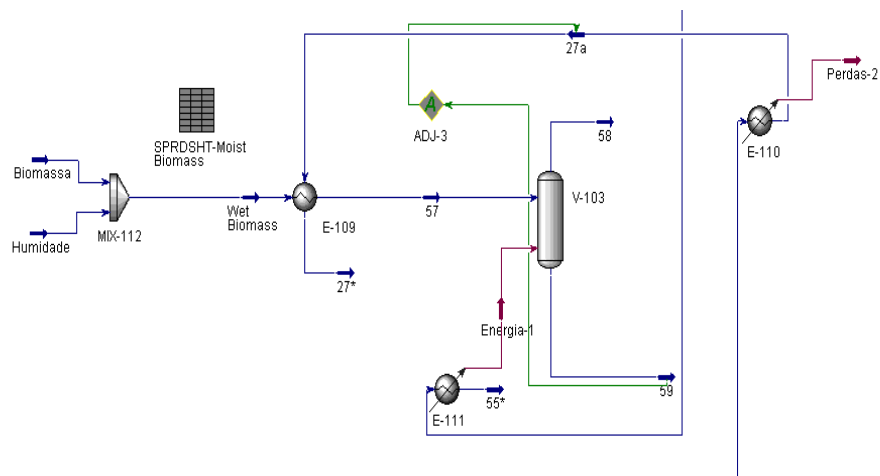


Figura 36: Flowsheet simulação secagem da biomassa

O secador de biomassa recebe correntes de energia para o seu funcionamento através do aproveitamento dos gases de combustão (10) proveniente do combustor. O separador TEE-101 copia a corrente 10 em duas novas correntes, 27 e 25. A corrente 25 destina-se á avaliação via permutador E-102 da capacidade de produção de vapor de água. A corrente 27 destina-se ao aquecimento da biomassa.

Por outro lado o secador recebe a corrente 55 proveniente do reator de FT e que contém os elementos leves (C1-C3), água e gases do reator a 629°C que passam pelo permutador E-111 e aquecem a

biomassa. A mesma corrente contendo os gases leves poderá de seguida ser aproveitada para queima e ligada a uma turbina para produção de eletricidade (Vapor de água)

Nota

È necessário proceder a uma ressalva no potencial de utilização desta corrente. Uma das principais dificuldades do FT é o controlo de temperatura interna do reator. Temperaturas acima dos 250°C podem reduzir a capacidade do catalisador ou mesmo sinterização pelo que a temperatura de 629°C referida da saída dos gases deverá ser reduzida para a temperatura do reator de FT ou seja até Max 300°C num futuro trabalho de otimização energética.

Areia

Considera-se a areia um sólido convencional (SiO_2). Não existe na base de dados pelo que foi definido como não convencional com densidade de dióxido de silício (2,65 g/cm³) e as propriedades termodinâmicas podem ser encontradas em **Swamy et Al,1994**

Pirolisador

Reator isotérmico a 760°C sendo necessário implementar uma corrente de calor Q considerando-se um valor de $Q=0$ utilizando a corrente de areia como compensação. O caudal de biomassa é assumido como 1 kg/s de biomassa anidra. Temperatura do gás fluidizador toma a temperatura de saída do reator secundário e pressão de 1 atm.

Reator secundário

Reator PFR em modo adiabático. A corrente de saída é separada em corrente sólida (areia) e gases (syngas). 14% do gás de síntese é reciclado como gás fluidizador. Volume do reator a 7.89 m³. A equação de Estado de RK-Aspen (Redlich-Kwong-Aspen) é recomendado para aplicações de processamento de hidrocarbonetos, processamento de gás, refinaria e petroquímicos. È utilizado para calcular propriedades termodinâmicas dos componentes no simulador.

Combustor

Reator isotérmico de conversão com temperatura interna estabelecida pela temperatura de corrente de saída (areia) que deve manter-se fixa a 980°C. O equilíbrio é estabelecido pela caudal de corrente de ar atmosférico que alimenta a combustão e deverá ser sempre exato para a conversão. O caudal de areia deverá ser 14,9 x o caudal de biomassa de entrada (Kg/kg)

A otimização do reator DFBG deverá ser efetuada segundo a avaliação dos seguintes parâmetros para obter o máximo rendimento em CO e H₂

- 1) Avaliação da inserção de uma corrente de vapor de água a ser introduzida no reciclo de syngas parcial/total como agente fluidizador/aumento da reação WGSR.
- 2) Simular o ajuste da corrente mássica do leito de areia!
- 3) % de ajustamento da corrente de areia e char na temperatura interna de cada módulo e prever o impacto na rentabilidade final.

- 4) Temperatura do gaseificador, concentração de alcatrão final e composição do syngas final
- 5) Impacto da variação da razão m_{char}/V_{reator} na eficiência das reações catalíticas heterogêneas no reator secundário

7.3 Modelo do reator para simulação Fischer-Troposh

A síntese de Fischer-Troposh (FTS) é uma reação catalítica heterogênea na qual uma corrente contendo CO e H₂ é convertida na superfície de um catalisador (Fe/Co) numa vasta gama de hidrocarbonetos dos quais se destacam as n-parafinas e Iso-parafinas, duas famílias cujos componentes representam a maioria dos hidrocarbonetos para combustíveis e olefinas. Outras espécies álcoois, aldeídos e olefinas também são resultado desta síntese.

O processo de catálise heterogênea possui um flowsheet similar ao processo de craking do petróleo pelo que dispõe de um reator catalítico, destilação principal, reator de reforming catalítico e destilador secundário. Inclui também um scrubber para a eliminação do alcatrão do syngas

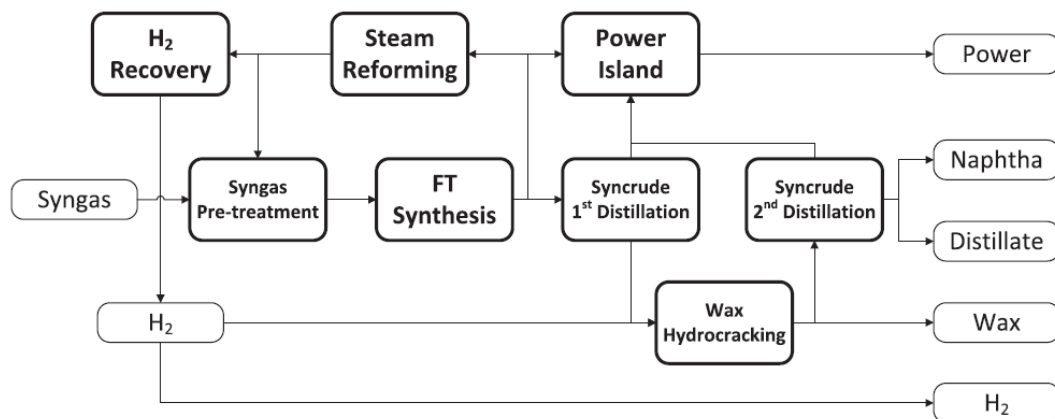


Figura 37: Flowsheet do processo de produção de combustíveis por FT

Neste flowsheet a corrente de gás de síntese (gaseificador) é limpa pelo scrubber (pré-tratamento do gás de síntese) e segue diretamente para o reator catalítico. Segue-se a separação da corrente das suas várias fases (gás/liquido) através de um splitter. De seguida a corrente líquida segue para uma primeira destilação que separa as frações leves das pesadas entre c10-C12 e restantes. Por último o reator de reforming para catalisar as frações pesadas, ceras e olefinas em frações leves. Segue-se a última fase de separação e composição do blend de cada um dos combustíveis. (Selvatico,2016)

A existência de uma corrente gasosa rica em H₂ e contendo outros voláteis C₁ – C₃ permite a implementação de dois processos auxiliares, produção de energia elétrica com potencial venda para o exterior e recuperação de uma parte ou a totalidade da corrente de gás para recuperação de H₂ com o objetivo de enriquecimento da corrente de syngas sempre que a razão CO/H₂ não for a mais adequada. Em caso de excesso de produção de H₂ este pode ser armazenado ou vendido como gás.

A unidade de scrubber está diretamente ligada ao tratamento do syngas e é responsável pela eliminação de resíduos de alcatrão provenientes da gaseificação da biomassa e utiliza metanol na lavagem do gás reduzindo o conteúdo em alcatrão.

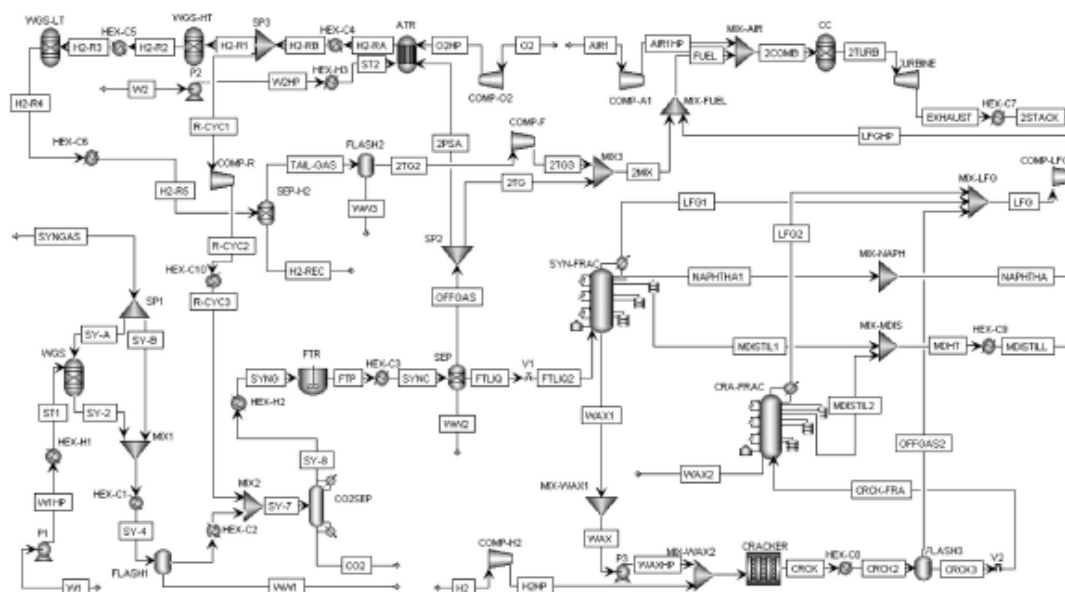


Figura 38: Flowsheet do processo completo em AspenHysis para FT (Selvatico,2016)

Não se enquadra no âmbito deste trabalho a implementação completa do processo de FT face à complexidade do mesmo. No entanto é pertinente fornecer algumas explicações sobre os processos secundários de forma a permitir o registo de informação que permita a continuidade deste projeto.

7.3.1 Reatores para FT

As reações catalíticas de FT são altamente exotérmicas apresentando uma entalpia de 170 KJ/mol mesmo abaixo dos 250°C. Vários autores determinam que as condições ótimas de FT são temperaturas entre 200 a 250°C e pressões de até 22 a 25 atmosferas. São vários os tipos de reatores e desenhos utilizados para o efeito da síntese de destilados e influenciam determinantemente a rentabilidade e ciclo do processo. (Guettel,2008)

Quanto maior a % de hidrocarbonetos de cadeia longa no caudal de produtos maior a quantidade de energia libertada o que influencia por sua vez a ocorrência de sinterização e a acumulação de fouling, ocorrendo a desativação e produção excessiva de metano. A gestão, ou seja o processo de dissipação de calor é uma das principais considerações no desenho de um reator de FT.

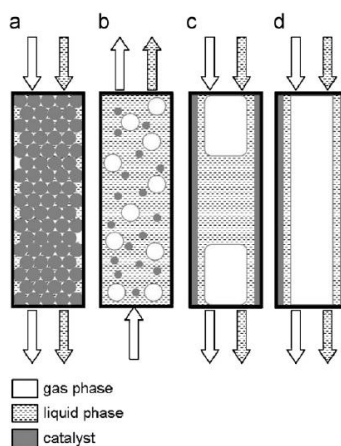


Figura nº39: Reatores para a síntese de FT de baixa temperatura (Guettel,2008)

Destacam-se pela sua utilização industrial ou ainda pelo desenho moderno quatro reatores adequados para catálise heterogénea. Destes dois são aplicáveis á síntese de FT a) reator de leito fixo, b) reator de bolha (Slurry bubble).

Os reatores de leito fixo (FBR) foram a escolha da SHELL para o programa de síntese de destilados mas apresentam algumas desvantagens como a baixa utilização do catalisador e remoção deficiente dos resíduos, queda de pressão interna e necessidade de paragens para manutenção. Os reatores de Slurry Bobble (SBC) para FT são comercializados pela SASOL e a sua principal característica é a necessidade de separação e regeneração do catalisador da corrente líquida

7.3.2 Regime de trabalho

Dois regimes de trabalho podem ser implementados para a produção de combustíveis. Denominados como HTFT e LTFT respetivamente regimes em alta e baixa temperatura no processo. O regime de alta temperatura, cerca de 300-350°C, produz principalmente hidrocarbonetos leves e é mais adequado á produção de gasolinas e pela elevada seletividade 1-olefinas que se podem separar como base a outros componentes químicos. Nesta gama de temperaturas apenas podem ser utilizados catalisadores de Fe, enriquecido com metais de transição.

A utilização de catalisadores de cobalto a estas temperaturas produzem uma elevada quantidade de metano. O intervalo 180-250°C corresponde a um processo de baixa temperatura, catalisadores de cobalto [180-200°] e ferro [200-220°C] são adequados ao processo existindo um processo trifásico dentro do reator sólido-líquido-gás e o perfil de caudal de saída é o ideal para a produção de destilados de média temperatura tais como gasóleo e querosene. No entanto o espetro de produtos inclui ceras as quais podem ser reencaminhadas para a indústria química ou ser sujeitas a reforming catalítico.

7.3.3 Simulador Fischer-Tropsch para FT em Hysis

A simulação do reator de FT em Hysis recaiu na opção de desenvolver o modelo cinético, mais realista relativamente ao ASF. Baseado no modelo de **Todic et Al**, explicado já em pormenor na aproximação cinética foram efetuados cálculos para a determinação das constantes de velocidade para as espécies de alcano C1-C20 e alcenos C4-C20.

Não tendo sido possível obter valores de simulação para os caudais de saída do simulador (consultar 10.1) optou-se pela utilização de um modelo experimental que garanta uma distribuição das espécies no simulador através da seguinte expressão desenvolvida segundo o modelo ASF. (Hillestad, 2015)

$$\text{coef esteq} = (1 - \alpha) * \alpha^{i-1}$$

O índice α representa a probabilidade de formação da espécie em questão. O modelo foi desenvolvido para as espécies C1 – C20, Alcanos, podendo ser estendido até C30. A variação de α pode estar compreendido no intervalo [0,70 ; 0,95] tendo este modelo estudado para $\alpha=90$.

Quadro 19: Coeficientes de formação para C1-C20, incluindo água

Reagentes			
CO	-1		
H ₂	-2,1		
Produtos			
H ₂ O	1		
Metano	0,01	n-C11	0,003
Etano	0,009	n-C12	0,003
Propano	0,009	n-C13	0,003
n-butano	0,007	n-C14	0,003
n-pentano	0,007	n-C15	0,002
n-hexano	0,006	n-C16	0,002
n-heptano	0,005	n-C17	0,002
n-octano	0,005	n-C18	0,002
n-nonane	0,004	n-C19	0,002
n-Decano	0,004	n-C20	0,001

O cálculo do funcionamento e configuração do reator seguiu a metodologia proposta para um reator de Fischer-Tropsch de Khan et Al, (2015). Os cálculos são efetuados tendo em conta a proposta de uma reação catalítica utilizando o seguinte modelo cinético

$$-r_A = \frac{kP_{H_2}^2 P_{CO}}{1 + \alpha P_{CO} P_{H_2}^2}$$

A utilização do modelo ASF de Hillestad permite obter a composição final da corrente de saída do reator de FT de acordo com o coeficiente α a definir. O dimensionamento de um reator pode seguir as considerações cinéticas do modelo de Khan. Este artigo é uma referência na forma simples em que apresenta os cálculos de dimensionamento para um reator catalítico.

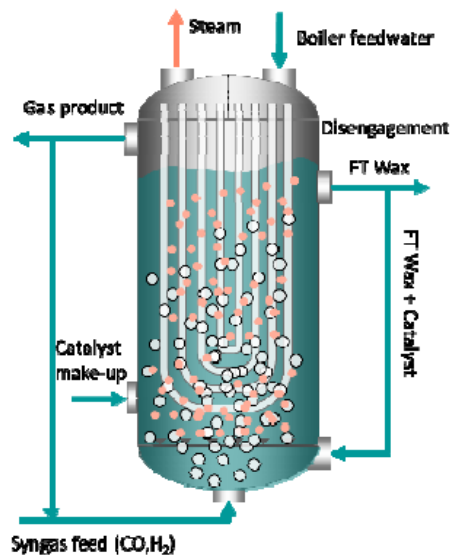


Figura 40: Reator de leito fluidizado multi-tubular

O artigo permite obter todas as variáveis necessárias para o simulador Hysys. As condições operacionais de temperatura e pressão estão de acordo com os valores encontrados na literatura científica.

Quadro 20: Parâmetros de dimensionamento do reator FT em Hysys

	Dimensionamento Reator de Fischer-Tropsch		
Tipo	Fixo Multitubular	Volume Catalisador	6,06 m3
Alimentação	Syngas	Número de Tubos	3637
Caudal	5.000 gmol/h	Diâmetro exterior tubo	38 mm
Temperatura	250 - 270°C	Diâmetro interior tubo	34,8 mm
Pressão	25 bar	Comprimento tubo	4,88 m
Catalisador	Ferro (Cu,K2O,Sio2)	Comprimento casco	3,21 m
Volume reator	16,48 m3	Comprimento casco	5,85 m
		Perda de pressão	0.78

A densidade do catalisador é neste caso de 7840 kg/m³. Após o cálculo do valor da velocidade da reação (r_a) para as condições de pressões parciais do H₂ e CO obteve-se um valor de $r_a = 1.75 \times 10^{-5}$ kmol/kg s.

Se compararmos esta velocidade global com as velocidades cinéticas obtidas no cálculo de Todici et Al as quais variam no intervalo $[3.875 \times 10^{-5} ; 2.93 \times 10^{-7}]$ dependendo da espécie química, verificamos uma ordem de grandeza idêntica para os valores obtidos nesse cálculo.

$$Volume\ reator = \frac{Caudal \left(\frac{Kmol}{s} \right)}{(Vel * Dens) \frac{Kmol}{s} . m3} * (\%conversão)$$

Multiplicando o valor de r_a (kmol/kg s) pelo valor da densidade (Kg/m^3) obtemos o valor da velocidade global em $\text{kmol}/\text{s m}^3$ necessário para o cálculo de volume do reator que é de $16,84 \text{ m}^3$ considerando uma conversão de 60%.

A necessidade de avaliar a capacidade de simulação e a sua comparação a um processo BTL real é o objetivo deste trabalho pelo que optou-se por seguir o projeto da Universidade de Viena mais conhecido por projeto piloto de Gussing como base para o dimensionamento do reator pelo que o reator terá um volume de 20 litros. (Ripfel-Nitsch et Al, 2007)

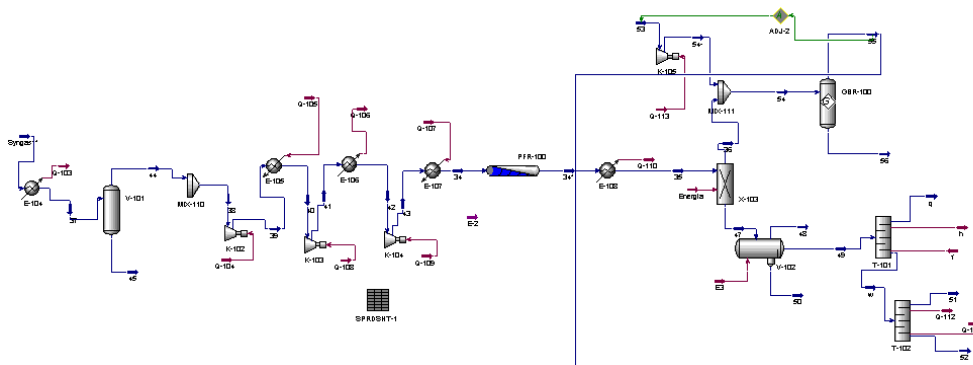


Figura 41: Flowsheet da síntese de Fischer-tropsch

O processo inicia-se com a entrada do syngas proveniente do gaseificador a cerca de 1200°C e 1 bar de pressão. Contendo um elevado conteúdo de água é necessário proceder à sua separação. Através de um permutador reduz-se a temperatura a 30°C (E104) e no separador de fases V-101 obtêm-se uma corrente de base (45) com água a 30°C . A corrente 44 segue com a fase gasosa.

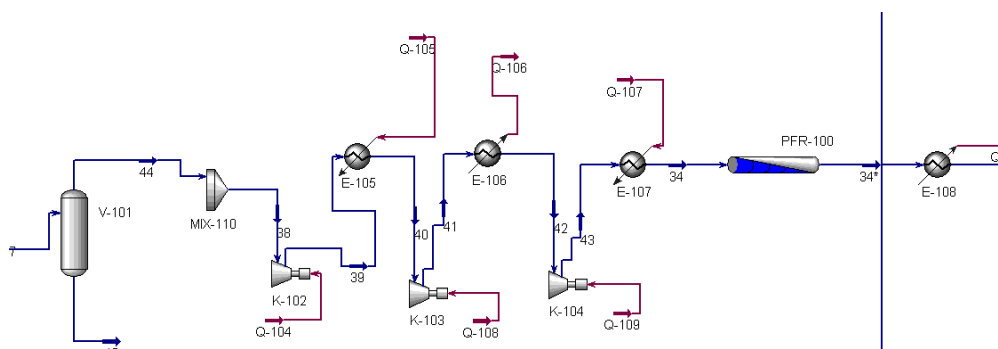


Figura 42: Set de compressores

A síntese decorre entre 22 a 25 bar pelo que se optou por um set de compressores para reduzir o consumo energético. O aumento de pressão dá-se em três fases [2.9 – 8.62 – 25] bar. O permutador E-107 é necessário para fazer entrar a corrente gasosa a 250°C pois o set reacional instalado no reator não permite simular o efeito termodinâmico das reações catalíticas.

O reator utilizado na simulação é um Plug Flow Reaction (PFR-100) e foi inserido no seu funcionamento o modelo do artigo de Hillestad que reflete uma aproximação ASF para a determinação das espécies e

suas probabilidades de ocorrência. Este modelo é uma reação catalítica heterogênea em que a partir do caudal das espécies CO e H₂ é definido um coeficiente de partição entre cada uma das espécies de hidrocarbonetos. Esta distribuição é baseada num modelo real de produção via Fischer-tropsch.

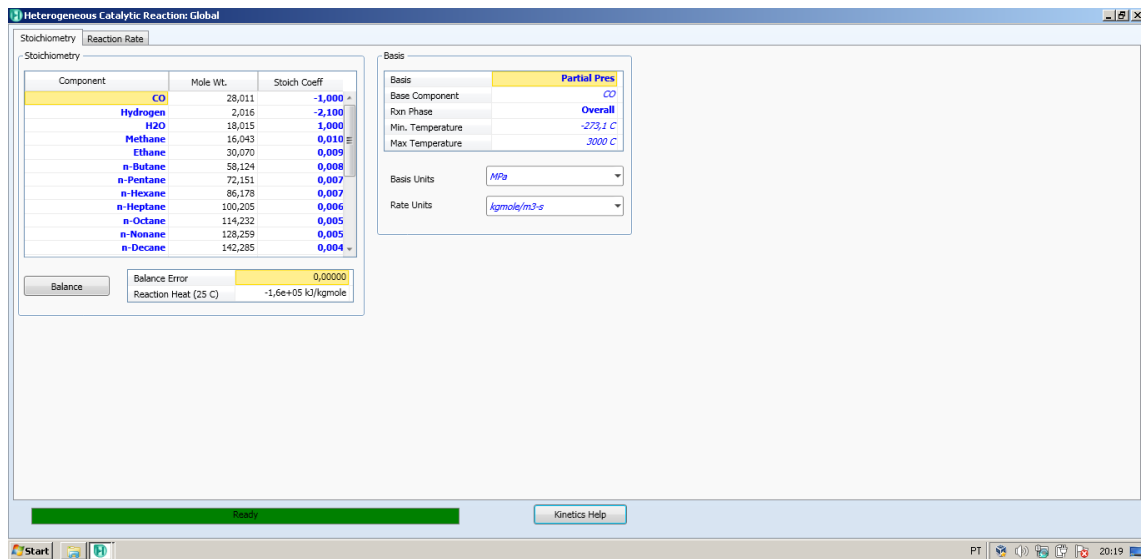


Figura 43: Modelo de Hillestad no simulador

Relativamente às condições de parametrização do reator de ensaio BTL deveria de ter um volume de 20 litros para um caudal de syngas de 7 m³/h, com um enchimento de 20% (m/m) de catalisador metálico em slurry de acordo com o projeto Gussing.

No entanto no simulador Hysys a corrente do gás de síntese proveniente do gaseificador apresenta um caudal de 3.771 kg/h, cerca de 4.936 m³/h (STD), muito superior ao projeto pelo que se optou por dimensionar o volume do reator ao gaseificador mantendo a razão proporcional ao projeto Gussing. Assim para este caudal o PFR-100 tem um volume de 14 m³ e calculando o volume de catalisador a 20% referente ao caudal mássico da corrente obtemos um volume de 9,6 m³ do reator preenchido ou seja um Void de 32%. Esta estratégia de simulação permite conectar o gaseificador Varnamo com um consumo de 100 t/dia de biomassa, (5 T/h) com o projeto Gussing resultando a possibilidade de integramos duas operações reais e proceder á comparação dos resultados com o simulador.

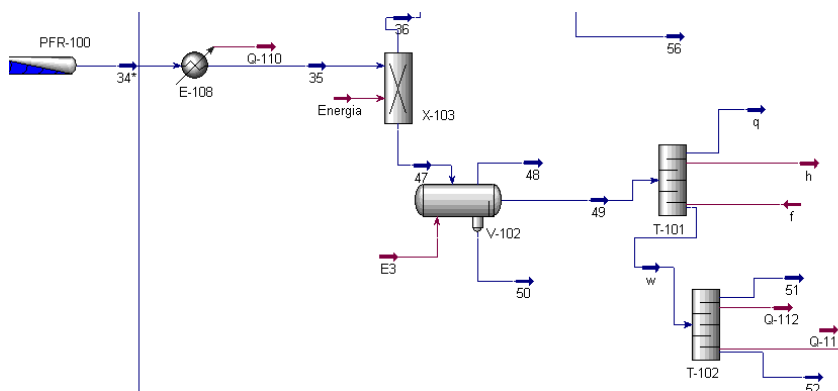


Figura 44: Flowsheet destilação e separação dos hidrocarbonetos

A corrente de saída do reator (PFR-100) sofre um arrefecimento a 100°C seguindo-se um splitter no qual a corrente 36 apresenta fase de vapor contendo as espécies metano, etano, CO₂, Etileno CO e H₂. A corrente 47 contém a fase líquida com todos os hidrocarbonetos de C4 a C20 e água na fase de vapor. Segue-se um separador de fases no qual a 30°C água é totalmente separada na corrente 50, na corrente 38 saem gases de C5-C7. A corrente 49 contém as espécies C6-C20 as quais vão ser separadas utilizando um efeito duplo com dois Shortcut destilations (T-101 e T-102). Foi tentada a separação por destilação na simulação em Hysis. No entanto esta opção em Hysis não funcionou pela insuficiência de computação na separação de 14 espécies.

Capítulo 8

Conclusões

Validar o simulador como um modelo académico com capacidade de cálculo na produção de líquidos combustíveis e quantificar o seu rendimento mássico na operação Biomass-to Liquid são os objetivos naturais desta dissertação. Para o efeito simular, modelar e operacionalizar o simulador são três aspectos distintos no desenvolvimento deste trabalho. Compreende-se cada uma das fases da seguinte forma:

Simular:

Identificar artigos científicos passíveis de serem implementados em ambiente Hysys e que permitam obter resultados viáveis considerando não ser possível a implementação de um processador matemático em modo iterativo como auxiliar de cálculo

Modelar

Ajustar os reatores de gaseificação e catalise a modelos industriais atualmente em funcionamento, dimensionando caudais, volumes do reator, tempo de residência, frações de vazio, etc

Operacionalizar

Ajustar na malha de processo dois reatores com escalas de produção distintas mantendo a sua proporcionalidade de funcionamento no simulador.

Como mencionado no Capítulo 7 os reatores de Varnamo (Suécia) e Gussing (Austria) foram escolhidos como referências reais neste simulador. Ambos com mais de 10 anos de funcionamento são considerados modelos industriais e académicos robustos e com elevado potencial de utilização em larga escala na Europa num futuro próximo. No entanto a informação disponível é escassa pelo que sempre que necessário procedeu-se a ajustamentos na parametrização de forma a complementar a simulação.

A estação de Varnamo é um gaseificador comissionado em 1992 e iniciou em pleno a sua produção em 1999. Consiste numa central de gaseificação para produção do gás de síntese a partir da queima de lascas de madeira (wood chips), no qual o gás produzido é lavado por um processo de scrubbing e é posteriormente queimado com ar atmosférico para a produção de energia.

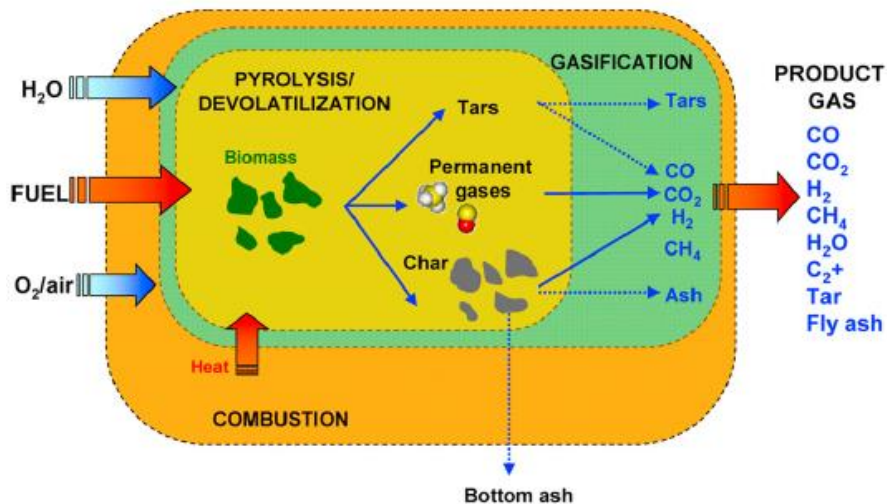


Figura 45 :Diagrama do processo de gaseificação de biomassa

Com pressões superiores a 18 Bar os gases de queima seguem para uma turbina aonde decorre a sua expansão produzindo aproximadamente 4 MW/h em eletricidade. Esta expansão reduz a pressão do gás mas mantém a sua temperatura em valores superiores a 1000°C, considerando-se uma temperatura de saída do gaseificador a 950°C. O gás quente circula para um recuperador no qual o calor é recuperado para a produção de vapor de água. O vapor de água assim produzido é aquecido a sobrepressão (40 bar, 455°C) e alimenta uma turbina de vapor para produção de eletricidade com capacidade de 2 MW/h.

Esta estação consiste assim num sistema de produção de energia misto que inclui um ciclo Rankine com capacidade para a produção global de 6MW/h em eletricidade e 9MW em energia térmica. A valorização calórica do gás de síntese é importante para a fábrica de Varnamo pelo facto de que a utilização última deste gás é a queima. Maior valor calórico é proporcional a uma maior temperatura de queima resultando num maior potencial na expansão de gases pelo que se considera a majoração na composição em CH₄/H₂ em detrimento do rácio H₂/CO mais adaptado ao ciclo de Fischer-Tropsch

Considerando a utilização dos parâmetros do projeto de Varnamo no desenvolvimento do simulador é necessário conhecer o volume do reator, caudal e composição do gás de síntese produzido. Relativamente á bibliografia consultada existe uma omissão sobre grande parte dos dados necessários para o simulador sendo por isso necessário proceder á deduções a partir da informação disponível gerando valores aproximados. Para o efeito quer o volume do reator quer o caudal do gás de síntese são desconhecidos. É possível no entanto determinar indiretamente o caudal pois um dos artigos afirma que 3% do gás de síntese (0.1 Kg/s) é desviado para efeito de monitorização.

Utilizando uma massa molecular média do gás (28,78 Kg/kgmol) e um caudal de 3.33 Kg/s, obtemos a conversão do caudal em kgmol/s ou seja 0.1158. Convertendo 0.1158 kgmol/s (PTN) para condições de 18 atm e 950°C, condições operacionais de funcionamento, considerando para o efeito o gás de síntese como gás perfeito, obtemos um caudal de 2355 m³/h de syngas.

Relativamente á composição do gás de síntese de Varnamo este contém cerca de 17% de CO, 10% de H₂, 6% de CH₄ e 48% de N₂ qualidade de gás não ajustado ao rácio H₂/CO de 2.1 mais adequado para efeitos da síntese de Fischer-Tropsch. O valor calórico deste gás assenta na fração de metano que complementa o H₂.

8.1. Análise do gaseificador no simulador

8.1.1. Volume do gaseificador

O gaseificador do simulador seguindo o modelo TNEE é de 7.89 m³ para um caudal de 1 kg/s de biomassa anidra. O gaseificador de Varnamo é alimentado com 100 Ton/dia de biomassa com um teor de 10% em humidade, num regime de operação ininterrupto de 24 horas. O consumo corresponde a cerca 5 Ton/hora e resulta em cerca de 4500 kg/h de biomassa anidra ou seja 1,25 kg/s, pelo que mantendo a proporcionalidade entre TNEE e Varnamo o simulador deverá ter um volume 9.86 m³.

8.1.2. Estudo do tempo de residência

Considerando a potencial sensibilidade dos fenómenos reacionais da gaseificação ao tempo de residência procedeu-se ao estudo do volume do reator levando em conta a influência do volume de gás proveniente do reciclo (10%).

Quadro 21: Influência do tempo de residência na composição final do Syngas (TNEE, 1 Bar)

Corrente (9)				
Gases (kgmol/h)	5m ³ + 10% reciclo	5m ³ + 20% reciclo	10 m ³ + 10% reciclo	10m ³ + 20% reciclo
CH ₄	2.82	2.89	2.8	2.83
H ₂	90.2	90.2	90.15	90.43
CO	95.7	95.7	95.6	95.86
CO ₂	11.02	11.02	11.5	10.99
C ₂ H ₄	7.5	7.5	7.5	7.5
C ₂ H ₆	0.27	0.27	0.27	0.27
C ₆ H ₆	1.70	1.75	1.62	1.82
C ₇ H ₈	1.76	1.74	1.84	1.62
C ₆ H ₆ O				
C ₁₀ H ₈	0.21	0.21	0.21	0.21
H ₂ O	26.85	26.84	26.9	26.78

No intervalo de 5 m³ – 10 m³, considerando a proporcionalidade entre o simulador e Varnamo, com reciclos de 10 e 20% de gás de síntese, não ocorre qualquer variação na composição final á saída do gaseificador (9). A pressão utilizada nesta comparação foi de 1 Bar considerando o modelo TNEE.

Tendo em conta que o gaseificador de Varnamo funciona a uma pressão de 18 bar procedeu-se ao estudo complementar da influência do tempo de residência no gaseificador nas condições reais de pressão.

Quadro 22: Influência do tempo de residência na corrente 9 e composição final Syngas (18 bar)

Gases (kgmol/h)	Corrente (9) (Saída gaseificador)			Corrente (60) (Syngas final)		
	5m ³ +10% Rec	10m ³ +10% Rec	15m ³ +10% Rec	5m ³ +10% Rec	10m ³ +10% Rec	15m ³ +10% Rec
CH ₄	0.018	0.019	0.019	2.91	2.91	2.91
H ₂	112.18	112.3	112.5	107.4	107.3	107.4
CO	107	107.1	107.3	106.1	106	106
CO ₂	14.74	14.7	14.65	14.7	14.67	14.7
C ₂ H ₄	8.33	8.33	8.33	8.33	8.32	8.32
C ₂ H ₆	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
C ₆ H ₆	1.91	2.04	2.16	3.84	3.82	3.85
C ₇ H ₈ (tolueno)	1.93	1.8	1.68	0.0028	-	0.006
C ₆ H ₆ O (fenol)	-	-	-	-	-	-
C ₁₀ H ₈ (naftaleno)	0.23	0.23	0.23	0.23	0.21	0.22
H ₂ O	24.2	24.13	24.05	25.18	25.15	25.18

A partir dos dados no quadro n.º 21 podemos verificar que nem o aumento do valor do reciclo nem a variação do volume do reator entre 5 a 10 m³ redundou em alterações significativas na composição, considerando em ambos os casos apenas a variação do tempo de residência. No entanto foi demonstrado que a variação da pressão influencia parcialmente a composição final á saída do gaseificador.

8.1.3) Influência do gaseificador na composição do gás

Fixando o volume de 10 m³ e uma pressão a 18 Bar, consistente com Varnamo, a eficiência do gaseificador na modelação do gás proveniente do pirolisador é avaliado pela diferença entre as correntes 8 e 9.

Quadro 23: Ação do gaseificador na composição do gás (18 bar)

Gases (kgmol/h)	Corrente (8) Pirolisador	Corrente (9) Saída
CH ₄	27.5	2.92
H ₂	30.87	107.4
CO	78.45	106.14
CO ₂	15.81	14.69
C ₂ H ₄	8.33	8.33
C ₂ H ₆	0.30	0.30
C ₆ H ₆	1.96	3.83
C ₇ H ₈ (tolueno)	1.87	-
C ₆ H ₆ O (fenol)	0.04	-
C ₁₀ H ₈ (naftaleno)	0.21	0.21
H ₂ O	50.57	25.17

Confirma-se que o gaseificador apresenta forte ação no ajustamento na composição nos gases CO, H₂ e H₂O, mas não apresentou qualquer efeito sobre a maior parte dos gases secundários. O gaseificador do simulador contém um Reaction Set que inclui equações de reações para a simulação de reações secundárias que ocorrem após a pirólise da biomassa na presença da areia e de resíduos de char, estes últimos substituídos pela concentração de carbono proveniente do reciclo do leito de combustão. As reações secundárias são classificadas de homogéneas pois decorrem em fase gasosa e heterogéneas quando ocorrem sobre catalisadores sólidos.

Este Reaction Set tenta simular a complexidade química que envolve a degradação dos componentes gasosos contaminantes aromáticos e outros tais como o etano, eteno e o dióxido de carbono

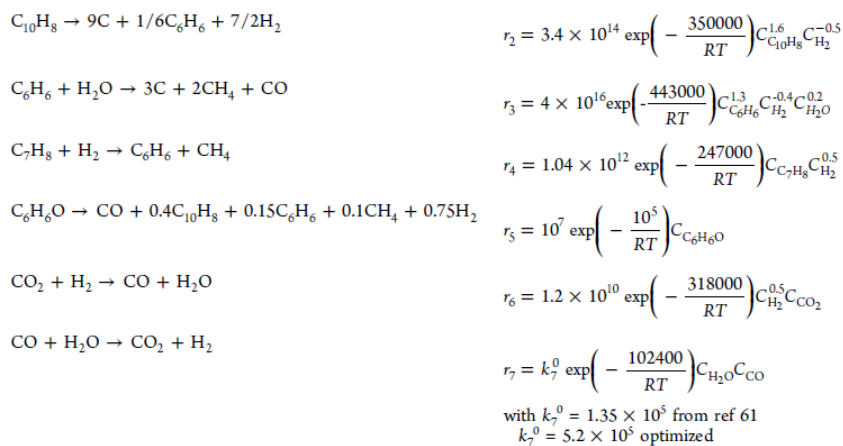


Figura 46: Algoritmos para as reações secundárias homogéneas (Abedluard,2012)

Respeitante às reações secundárias homogéneas a eficácia desta “ação” catalítica depende das concentrações dos próprios componentes e da concentração de água e hidrogénio livre no meio pois as equações de conversão são funções dependentes $r = (C_{H_2}, C_{H_2O})$.

Por sua vez os algoritmos das reações secundárias heterogéneas são dependentes da razão m_{char}/V_{reator} , considerando que estes algoritmos relacionam as reações de catálise heterogénea sobre o char envolvendo o craking dos gases

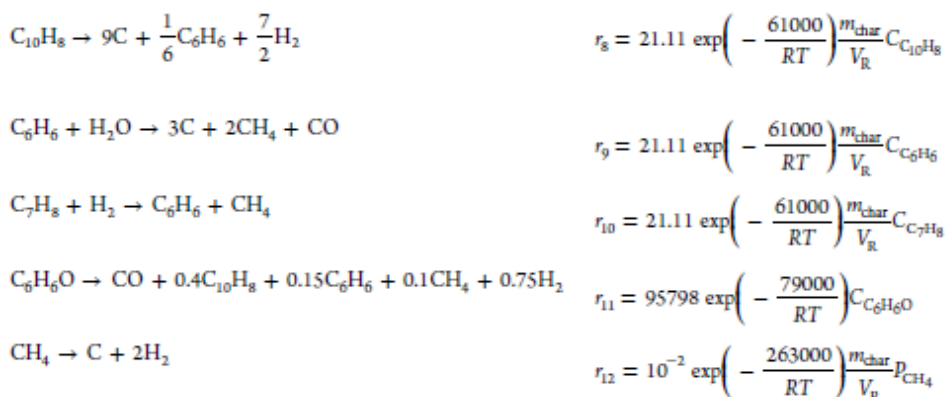


Figura 47: Algoritmos para as reações secundárias heterogéneas (Abedluard,2012)

Podemos concluir que a eficácia do gaseificador do artigo de Abdelouahed é fortemente dependente do cálculo exterior com a utilização do programa FORTRAN quando se trata de simular os gases que simulam o alcatrão e aromáticos.

8.1.4. Influência da pressão no caudal e composição do gás no gaseificador

Considerando a pressão no gaseificador é um fator que afeta a composição final do gás á saída do gaseificador é importante caraterizar essa variação em Kg/h para uma maior perceção das diferenças. O seguinte quadro resume as principais correntes e suas diferenças na composição ás duas pressões em estudo.

Quadro 24: Perfil das principais correntes á pressão de 1 e 18 bar

	Saída do pirolisador (1 bar)	Saída do gaseificador (1 bar)	Saída do gaseificador (18 bar)		Saída Reator secundário (18 Bar)
Gases (kg/h)	(15)*²	(9)*³	(9)*³	Variação	
CH ₄	391.09	0.30	46.8	++	501.4
H ₂	55.03	226.9	216.4	=	71.98
CO	2017.2	3006	2973.3	=	1802.7
CO ₂	572.5	645	645.9	=	1233.2
C ₂ H ₄	210.4	233.8	233.8	=	233.5
C ₂ H ₆	8.204	9.11	9.11	=	9.10
C ₆ H ₆	123.7	168.8	299.1	++	298.1
C ₇ H ₈	172.6	155.6	0.003	--	--
C ₆ H ₆ O	4.178	0.0067	--	=	0.003
C ₁₀ H ₈	25.19	30.44	27.9	=	27.88
H ₂ O	838.6	433.4	453.5	=	723.2
C	13.49	13.59	16.4	+	
Areia	73749	73012	73012	=	
Total (kg/h)	78180	77935	77935	=	
Caudal (m³/h)	17980	27480	1604	Efeito Compressão	

Biomass*¹: caudal do cálculo de SPRDSHT-Pirolizer

(15)*²: corrente após pirolize com soma do reciclo (areia + carbono)

(9)*³: corrente saída do gaseificador

Considerando três grandes conjuntos de gases nomeadamente metano, CO/H₂ e contaminantes do gás de síntese (alcatrão e aromáticos leves) verificamos as seguintes variações:

- 1) O metano sofre importante redução após a gaseificação mas recupera após o reator secundário pelo que este está a funcionar de forma inversa ao esperado não produzindo H₂ e CO através das reações de reforming do CH₄ utilizadas a partir da biblioteca do Hysys.
- 2) O gaseificador apresenta forte influência no aumento da produção de H₂, em que o seu valor após pirolisador aumenta cerca de 4 vezes.

3) Relativamente aos gases que simulam os contaminantes tais como aromáticos leves e alcatrão não sofrem variações drásticas mantendo-se nos valores de pirólise ou aumentando cerca de 20% como é o caso do naftaleno.

8.1.5. Caracterização do syngas produzido pela simulação (corrente 60)

O modelo TNEE utilizado na montagem do simulador apresenta um gaseificador estruturado com três módulos funcionais, pirolisador, gaseificador e reator secundário. Em cada um destes objetos encontra-se em funcionamento um Reaction Set pelo que é de prever mudanças na variação da composição nas várias correntes ao longo da malha do processo. O parâmetro do simulador “Act volume Flow (m³/h)” refere-se ao volume de gás nas condições de pressão e temperatura do sistema e é pelo qual serão realizadas as comparações. As condições de pressão são de 18 bar equivalentes às de Varnamo.

Assim para um valor de 5000 kg/h de biomassa consumida pelo pirolisador o caudal á saída do gaseificador na corrente 60 é de 1303 m³/h. Considerando a equivalência entre fração molar e fração volúmica obteve-se a seguinte composição do gás de síntese para os principais constituintes:

Quadro 25: Comparação da composição entre Varnamo e simulador (18 bar)

Composição Volume (%)	Varnamo (18 Bar) (Valor médio)	Simulador (18 Bar) Reciclo (10%)	% variação
CO (%)	17	30.34	76
H2 (%)	11	16.83	53
CH4 (%)	6.5	14.73	226
CO2 (%)	16	13.21	0.82

A diferença final das frações entre o modelo do simulador e Varnamo são relevantes com majoração em todos os gases importantes relativos á reação de catálise de Fischer-Tropsch. Para esta catálise o rácio H₂/CO de 2.1 não é atingido.

8.1.6. Avaliação do gaseificador no simulador

Globalmente os Reaction Set montados no simulador atuaram de acordo com o previsto á exceção do reator secundário. Obtiveram-se substâncias modificações na composição mássica entre os vários objetos o que demonstra o funcionamento do simulador e dos seus algoritmos. Não é demais referir que o modelo TNEE foi desenvolvido considerando o cálculo das correntes através de um modelo iterativo não tendo sido possível a implementação de um processo similar em Hysis devido á falta de conhecimentos em programação.

Consultando o quadro resumo comparativo entre os casos Varnamo, TNEE e o simulador verificamos que mantendo as devidas proporcionalidades decorre uma diferença significativa na composição final dos gases.

Quadro 26: Resumo dos parâmetros operacionais entre modelos

Varnamo		TNEE	Simulador	
Condições operacionais		Condições operacionais		
Biomassa				
Biomassa (Ton/dia)	100	12	100	
Biomassa (Ton/h)	5	0.5	5	
Teor Humidade (%)	5 – 20	38	10	
Composição Ultima				
C (%)		48.08	49.5	
H (%)		6.22	9	
O (%)		45.70	41	
Pirolisador				
Temperatura (°C)		760	919	
Caudal do leito areia (kg/s)		14.9	20.48	
Gaseificador				
Volume de gás (m ³)		7.89 (1 kg/s biomassa anidra)	10 (1.25 k/s biomassa anidra)	
Caudal (m ³ /h) (saída)	2355		28830	1602
Temperatura gaseificador (°C)	950 – 1000	980	959	
Pressão gaseificador (Bar)	18	1	1	18
Agente fluidizador	Ar atmosférico		Reciclo syngas	
Material do leito (MgO)	Magnesite	Areia	Areia	
Caudal do leito (Caudal biomassa anidra)		14.9%	169%	
Caudal de gás (Kg/s)	3.33		1.22	
Syngas				
Valor Calorifico (MJ/nm ³)	5.3 – 6.3			
Composição Volume (%)		(anidro)	(1 Bar)	(18 Bar)*¹
CO (%)	16 -19	45	60.76	30.34
H ₂ (%)	9.5 -12	21	4.13	16.83
CH ₄ (%)	5.8 -7.5	16	1.03	14.73
CO ₂ (%)	14.4-17.5	18	10.95	13.21
N ₂ (%)	48 – 52			
Benzeno (mg/nm ³)	5000-6300		9980	
Alcatrão (mg/nm ³)	1500-2200	45000	950	

*1: corrente 12, sem corrente de fluidizador de areia

Sendo o objetivo principal o desenvolvimento de um simulador proporcional ao processo Varnamo verificamos que não existe uma identidade exata nos resultados expressos em fração molar dos gases no caudal de saída do gaseificador do simulador. Resumindo as várias conclusões:

- O valor da fração molar do CO é o que apresenta maior diferença em todos os gaseificados, nas várias pressões estudadas, face ao exemplo de Varnamo
- O gasificador TNEE de acordo com o artigo funciona a 1 bar. Utilizando esta pressão no simulador obtiveram-se resultados fortemente divergentes na fração molar de H₂ e

especialmente excessivos no valor do CO quando comparado quer com TNEE quer com Varnamo.

- Na simulação a 18 bar, pressão no gaseificador, obtiveram-se valores mais aproximados na fração molar H₂/CO, quando comparado com Varnamo.

Em resumo, conclui-se que não se obteve uma identidade objetiva entre o simulador e o gaseificador de Varnamo. Os valores de fração molar dos gases em estudo foram superiores no simulador face a Varnamo. No entanto o rácio H₂/CO é semelhante obtendo-se respetivamente 0.53 e 0.64.

A utilização de um reator secundário com a ação de reforming catalítico apresentou-se como uma adaptação extra á malha TNEE. No caso de considerarmos a sua eliminação e optarmos pela corrente 9 como a corrente de gás de síntese final, obtemos uma fração molar para CO e H₂ respetivamente de 7.23 e 7.14 com um rácio H₂/CO = 1

8.2. Simulação do reator catalítico de Fischer-Tropsch

O reator de Gussing é um projeto piloto universitário austríaco para avaliação do potencial de produção BTL e que associa em malha um gaseificador do tipo DFBG a um reator catalítico para Fischer-Tropsch. O simulador segue o modelo de Gussing para o seu reator de FT adaptando os seus parâmetros de funcionamento ao modelo real. Os principais parâmetros operacionais de Gussing são:

Quadro 27: Parâmetros de funcionamento reator FT

	Gussing	Simulador
Composição Volume (%)		
CO (%)	22 - 25	30.34
H ₂ (%)	35 - 45	16.83
CH ₄ (%)	9 - 12	14.73
CO ₂ (%)	20 - 23	13.21
N ₂ (%)	2 - 3	
Caudal syngas (m ³ /h)	7	1303
Temperatura (°C)	230	250
Pressão	20 -22	25
Catalisador (m/m)(%)	20	20
Volume do reator (m ³)	0.02	3.6

8.2.1. Cálculo do volume do reator simulador

A corrente de gás de síntese de alimentação ao simulador do reator de Fischer-tropsch é proveniente do gaseificador a montante e o caudal disponível é de 1303 m³/h. Considerando os dados do artigo disponíveis o reator de Gussing apresenta um volume 0.02 m³ com uma alimentação de syngas de 7 m³/h. Não existe disponível na literatura qualquer menção às condições de pressão e temperatura do syngas da alimentação de Gussing nem sobre as características do catalisador utilizado sabendo-se apenas que é de carácter férrico.

Pelo que para a densidade optou-se por considerar um valor médio para um catalisador férrico fornecido pela literatura e e para o gás de síntese as condições do funcionamento do reator de catálise. Considerando a manutenção da proporção no dimensionamento do reator do simulador este deverá ter um volume adequado ao processamento da alimentação de 1303 m³/h. (Corrente 60)

Quadro 28: Resumo dos parâmetros simulação reator FT

	Simulador
Act Volume Flow (m ³ /h)	1303
Mass flow (kg/h)	4198
Densidade do syngas (kg/m ³)	3.22
Fração de vazios (%) (kg catal/Kg gás)	20
Densidade cat ferro (kg/m ³)	7840
Caudal de Catalisador (kg/h)	839.6
Volume do catalisador (m ³ /h)	0.107
Volume do reator (m ³)	3.61
Void (fração Vazio) (%)	97.2
Rácio (H ₂ /CO)	0.55

Para efeitos de cálculo considera-se que com uma fração em massa de 20% de catalisador sobre a massa de gás (4198 kg/h) cerca de 839.6 Kg/h é mantida constantemente no reator. O volume do catalisador é de 0.107 m³/h. Considerando o volume de 20 litros do reator de Gussing (0.020 m³) e 7 m³/h de caudal pela lei da proporcionalidade um caudal de 1303 m³/h necessitará de um reator no simulador com um volume de 3.72 m³.

- Volume livre: $3.72 \text{ m}^3 - 0.107 \text{ m}^3 = 3.613 \text{ m}^3$
- Void: $1 - (0.107/3.72) = 0.972 * 100 = 97.2$

Resulta assim que os cálculos de rentabilidade do reator deverão ser efetuados tendo em conta um Void de 97.2%, um caudal de 1303 m³/h de gás de síntese e um rácio de H₂/CO de 0.55

8.2.2. Sensibilidade do simulador FT ao volume do reator

Comum a toda a bibliografia respeitante á catálise de Fischer-Tropsch é a utilização das condições de pressão e temperatura respetivamente a cerca de 250°C e 25 bar quando é utilizado um catalisador férrico pelo que não estudaremos outros parâmetros do reator á exceção da sua sensibilidade ao tempo de residência.

Quadro 29: Estudo na variação do volume do reator FT

Caudal Kg/h	Volume do reator					
	3,7 m ³	5 m ³	7.5 m ³	10 m ³	17 m ³	20 m ³
CH ₄	460	460	460	460	462	462
C ₂ H ₆	8.41	8.43	8.49	8.57	12.57	12.57
n-C ₃	0	0				
n-C ₄	0.098	0.1453	0.247	0.386	7.25	7.25
n-C ₅	0.107	0.157	0.269	0.419	7.87	7.87
n-C ₆	0.1284	0.188	0.321	0.501	9.40	9.40
n-C ₇	0.1279	0.1878	0.320	0.499	9.37	8.9
n-C ₈	0.121	0.178	0.304	0.474	8.9	10
n-C ₉	0.13	0.2	0.34	0.53	10	8.87
n-C ₁₀	0.12	0.17	0.305	0.473	8.87	7.31
n-C ₁₁	0.01	0.146	0.25	0.348	7.31	7.97
n-C ₁₂	0.108	0.159	0.272	0.424	7.97	8.62
n-C ₁₃	0.117	0.173	0.294	0.459	8.62	9.28
n-C ₁₄	0.126	0.185	0.317	0.494	9.28	6.62
n-C ₁₅	0.09	0.132	0.226	0.353	6.62	7.06
n-C ₁₆	0.09	0.141	0.241	0.376	7	7.5
n-C ₁₇	0.1	0.15	0.256	0.399	7.5	7.93
n-C ₁₈	0.18	0.159	0.271	0.423	7.93	8.37
n-C ₁₉	0.11	0.167	0.286	0.446	8.37	8.2
n-C ₂₀	1.12	1.658	2.821	4.41	82.8	82.8
CO	1647	1645	1638	1630	1217	1216
H ₂	65.13	64.71	63.78	62.5	0.0087	0

Efetuando uma variação do volume do reator de catálise entre 3,7 e 20 m³ verificamos um crescimento constante na produção de hidrocarbonetos extensível a todos os produtos de C₄ a C₂₀. O limite do crescimento da produção são os 17 m³ de volume do reator devido ao esgotamento total do hidrogénio disponível.

Considerando distintos valores para o Void (fração de vazios) do reator, parâmetros que também é influente no tempo de residência verificamos que mantendo o volume fixo de 17 m³ não ocorre qualquer alteração na distribuição da corrente de saída do gaseificador aos valores estudados.

Quadro 30: Variação no valor do Void do reator FT (kg/h)

Void	0.8	0.4
CH ₄	463	463
C ₂ H ₆	12.75	12.75
n-C ₃	0	0
n-C ₄	7.25	7.20
n-C ₅	7.87	7.87
n-C ₆	9.4	9.4
n-C ₇	9.37	9.37
n-C ₈	8.9	8.9
n-C ₉	10	10
n-C ₁₀	8.87	8.87
n-C ₁₁	7.31	7.31
n-C ₁₂	7.91	7.91
n-C ₁₃	8.62	8.62
n-C ₁₄	9.28	9.28
n-C ₁₅	6.62	6.62
n-C ₁₆	7.06	7.06
n-C ₁₇	7.50	7.50
n-C ₁₈	7.93	7.93
n-C ₁₉	8.37	8.37
n-C ₂₀	82.8	82.8

8.2.3. Produção de combustíveis líquidos

As frações de hidrocarbonetos produzidos no reator de FT são separadas do caudal de produção em primeiro lugar por um separador gás/líquidos seguindo-se destilações fracionadas até serem obtidos vários blends de acordo com as temperaturas de destilação. No entanto quando foi instalado na malha do simulador duas colunas de destilação ocorreram dificuldades de cálculo na versão utilizada não tendo sido possível separar os componentes por destilação. Desta forma foram utilizados short cut distillations para obter os combustíveis.

Também por este motivo decidiu-se não executar os cálculos de otimização energética no simulador pois englobaria não só a utilização das correntes dos gases de combustão da biomassa e queima do gás de síntese (off-gás) na secagem mas também seria incluída a utilização destas correntes no processo de destilação fechando o ciclo entálpico.

No âmbito deste trabalho o foco são os combustíveis líquidos para veículos terrestres e aéreos dos quais os mais importantes são Diesel e o querosene. Verificamos que a maior produção no simulador é o Diesel seguida pela gasolina e por último o querosene.

Quadro 31: Distribuição da produção do simulador por produto combustível

Distribuição das frações de destilados			Simulador (Kg/h)	D _(20°C) (kg/m ³)	Simulador (L/h)
Temperatura (°C)	NºCarb.	Fração			
20	C ₁ – C ₄	Gás	481.7		
120	C ₅ – C ₁₀	Gasolina	54.4	700	72
170	C ₁₀ – C ₁₆	Querosene	46.8	820	57
270	C ₁₆ – C ₂₀	Diesel	106.6	880	120
340	C ₂₀ – C ₅₀	Lubrificante	-		
500	C ₅₀ – C ₇₀	Óleo	-		
600	>C ₇₀	Asfalto	-		

8.2.4. Balanço mássico do simulador

Com base no valor inicial de 5000 kg/h de biomassa na alimentação do gaseificador com 10% de humidade resultou através do simulador a produção de 249 litros de combustível. Considerando a necessidade de avaliar a robustez deste rácio para efeitos comparativos com Gussing relativo a eficiências do modelo de produção, tal não foi possível porque todos os artigos relacionados como projeto do reator de Gussing, consultados, não contém dados relacionados com rendimentos. Quaisquer cálculos baseados no simulador terão per si um valor puramente académico.

Quadro 32: Perfil distribuição de produtos combustíveis (energyeducation.ca)

Combustível	Barril (170 L Refinado)	Simulador (L) Short Cut Distillation
Gasolina	73	54.3
Gasóleo rodoviário	40	126.5
Jet Fuel	15.5	27.1

Uma possível comparação pode ser efetuada através da comparação entre a rentabilidade do destilado convencional do barril de petróleo e o simulador. Neste pressuposto é interessante verificar que a produção de gasolina e do querosene proveniente do simulador apresentam a mesma ordem de grandeza da destilação fracionada do petróleo. No entanto a produção de diesel é muito superior ao valor referência.

8.2.5. Avaliação do projeto para Portugal

Um dos objetivos deste trabalho é a utilização dos dados obtidos através do simulador para o cálculo das necessidades de alimentação de biomassa pressupondo a instalação de uma estrutura fabril BTL. Considerando uma economia de escala adaptada ao consumo de combustíveis líquidos em Portugal que é fortemente dependente em combustíveis convencionais consumiu-se os seguintes valores:

Quadro 33: Consumo de combustíveis líquidos (Apetro,2014)

Combustível	Toneladas	Densidade (Ton/m ³)	m ³
Gasolina	951.354	0.700	1.359.077
Gasóleo rodoviário	4.446.130	0.800	5.557.662
Jet Fuel	1.423.845	0.880	1.618.005

Para efeitos de Biocombustíveis o cálculo de biomassa necessária para a produção dos vários produtos combustíveis deverá ser realizado em conjunto (gasolina,diesel,jetfuel) supondo que qualquer excesso de um deles será economicamente viável a sua exportação.

Quadro 34: Cálculo do consumo total de biomassa via BTL

Combustível	m ³	Simulador (m ³)	Fator Multiplicativo	Biomassa (Ton)
Gasolina	1.359.077	0.0554	24.532.075	1.22x10 ⁸
Gasóleo rodoviário	5.557.662	0.126	44.108.428	2.2x10 ⁸
Jet Fuel	1.618.005	0.0271	59.704.981	2.9x10 ⁸

A necessidade de biomassa para cobrir o consumo de Jet Fuel é de 2.98x10⁸ toneladas. A partir dos valores presentes no quadro nº11 a disponibilidade de biomassa é de 6.3x10⁶ Toneladas. Conclui-se que a biomassa disponível não é suficiente para completa substituição via biocombustível, considerando os rendimentos obtidos no simulador.

No entanto a conversão de biomassa em combustíveis líquidos não tem por objetivo a total substituição da fonte convencional em todos os combustíveis. Podemos considerar que um dos maiores objetivos da utilização da biomassa é a substituição parcial do gasóleo rodoviário pelo que uma estratégia económica (fabrica BTL) tem de ser analisada do ponto de vista do programa 20/30 no qual é definido um objetivo de 40% em energias renováveis e um incremento de biocombustíveis em combustíveis rodoviários de 14%, sendo hoje obtido pela utilização do FAME no máximo até 7,5%.

Considerando que o FAME apenas poderá ser considerado válido para cumprir a quota dos 14% caso a fonte de oleaginosas seja classificada de origem sustentável. Face á dificuldade de certificar as origens sobre importações principalmente de países sul-americanos como o Brasil, é previsível que os custos de oleaginosas certificadas serão a partir de 2020 superiores aos atuais e substituir 10% do diesel consumido terá um impacto muito forte no preço final deste combustível.

Com base nestes pressupostos a biomassa poderá substituir gradualmente a utilização do FAME tendo por objetivo apenas 14% do consumo do gasóleo rodoviário convencional e nesta posição procedendo

a novos cálculos de consumo de biomassa (base gasóleo) apenas será necessário disponibilizar 6.17×10^6 toneladas das 6.3×10^6 Ton disponíveis.

8.2.6. Considerações finais

As 6.36×10^6 Ton inscritas como disponíveis resultam na soma de resíduos florestais e agrícolas produzidos em Portugal. No entanto a produção não corresponde á disponibilidade passível de ser utilizado. O custo de transporte, a qualidade da biomassa e questões relacionadas com a microparcels de floresta existentes em Portugal tornam difícil recolher, depositar e transportar esta quantidade de biomassa.

Um outro aspecto a ter em atenção, independente da disponibilidade ou não de biomassa é o potencial de produção de uma fábrica BTL. Uma refinaria funciona 24/7 e 365 dias/ano com um mínimo de paragens para manutenção sendo consideradas como uma indústria de tecnologia fiável. Por oposição as fábricas BTL são ainda uma tecnologia em estudo na qual os gaseificadores e os catalisadores de Fischer-Tropsch funcionando em conjunto necessitam de um longo período de adaptação até atingir uma eficiência equivalente a uma refinaria de petróleo.

Quadro 35: Cálculo de produção de biocombustíveis (BTL)/ano

Combustível	Simulador (m ³)	Dias Produção/ano	Horas produção/dia	Combustíveis (m ³)	Combustíveis (Ton)
Gasolina	0.0554	220	18	213	149
Gasóleo Rodov.	0.126	220	18	499	399
Jet Fuel	0.0271	220	18	107	94

Por último, considerando uma eficiência de produção equivalente ao simulador e uma substituição no consumo de gasóleo por biocombustível em 14%, resulta na necessidade de abastecimento de 778.072 m³. Os resultados confirmam que uma fabrica BTL apenas garante 0.051% se funcionar nas condições indicadas, extendendo-se para 0.14% numa base 24/7 e 365 de produção.

Capítulo 9

Sugestões de trabalhos futuros

9.1 Introdução

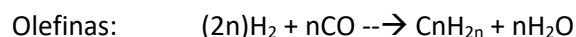
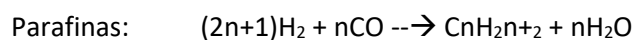
Quer pelas dificuldades encontradas durante o processo de simulação quer pelas inúmeras operações secundárias que complementam o processo de produção de hidrocarbonetos via BTL não é possível implementar neste trabalho um simulador global de todas as operações. Pelo que um dos objetivos deste trabalho é garantir informação base para o reator de gaseificação e FT abordando não só as principais cinéticas mas englobando informação adicional para que possa ser base de crescimento para outros trabalhos. Outro ponto importante é a limitação encontrada pela utilização do Hysis 9.2, versão universitária, o que impediu uma melhor utilização da informação disponível publicada pelos utilizados e que poderá ser melhorado pela informação adicional registada neste capítulo.

9.2 Reator de FT

A simulação do reator de FT em Hysis recaiu na opção de desenvolver um modelo cinético baseado no modelo de Todic et Al, explicado já em pormenor na aproximação cinética.

O ajustamento do modelo em Hysis sofreu algumas restrições sendo a mais importante a não utilização de folhas de cálculo FORTRAN de apoio ao cálculo cinético. A unidade de cálculo da velocidade é mol/gcat*h*Mpa, tendo sido convertido em mol/s utilizando para o efeito uma densidade do catalisador na ordem dos 7.6 g/cm³.

Relativamente ao reator a opção recaiu sobre o modo isotérmico. Foram efetuados cálculos para a determinação das constantes de velocidade para as espécies de alceno C1-C20 e alcenos C4-C20.



Obtiveram-se os valores cinéticos apresentados no Quadro 36.

Quadro 36: Constantes de velocidade obtidas de acordo com (Todic et al,2012)

Calculo das velocidades de cada uma das espécies de parafinas e olefinas (mol/gcat*h*Mpa)					
R _{CH4}	2,26E-03				
R _{C2H4}	9,89E-06				
Parafinas			Olefinas		
R _{C3H8}	9,10E-05		R _{C3H6}		1,2625E-04
R _{C4H10}	7,99E-05		R _{C4H8}		8,3629E-05
R _{C5H12}	7,14E-05		R _{C5H10}		5,6368E-05
R _{C6H14}	6,47E-05		R _{C6H12}		3,8503E-05
R _{C7H16}	5,92E-05		R _{C7H14}		2,6569E-05
R _{C8H18}	5,45E-05		R _{C8H16}		1,8477E-05
R _{C9H20}	5,06E-05		R _{C9H18}		1,2925E-05
R _{C10H22}	4,71E-05		R _{C10H20}		9,0813E-06
R _{C11H24}	4,40E-05		R _{C11H22}		6,4025E-06
R _{C12H26}	4,13E-05		R _{C12H24}		4,5254E-06
R _{C13H28}	3,87E-05		R _{C13H26}		3,2048E-06
R _{C14H30}	3,64E-05		R _{C14H28}		2,2729E-06
R _{C15H32}	3,43E-05		R _{C15H30}		1,6137E-06
R _{C16H34}	3,23E-05		R _{C16H32}		1,1467E-06
R _{C17H36}	3,04E-05		R _{C17H34}		8,1534E-07
R _{C18H38}	2,87E-05		R _{C18H36}		5,8001E-07
R _{C19H40}	2,71E-05		R _{C19H38}		4,1275E-07
R _{C20H42}	2,56E-05		R _{C20H40}		2,9380E-07

Utilizar os valores obtidos e Implementar diretamente o modelo cinético de **Todic et Al**, 2006 no reator de FT era o objetivo inicial evitando a utilização do MATLAB ou FORTAN como apoio de cálculo ao Hysis. No entanto a introdução no simulador do reator PFR não correspondeu á expetativa de obter um caudal de saída do reator de FT com as 40 espécies químicas previstas pelo modelo.

A primeira dificuldade colocada pelo programa Hysis foi a sua incapacidade de estimar o caudal para 40 espécies em simultâneo, sendo á exceção o hexano obtendo-se 0 kgmol/h para as restantes. Através de etapas sucessivas foram-se reduzindo o número de espécies na tentativa de obter resultados viáveis o que resultou num set final de apenas 15 espécies de alcanos como o número máximo. Esta alteração não surtiu qualquer efeito no simulador.

Duas possíveis causas que podem ter contribuído para esta limitação do Hysis foram a existência de uma limitação imposta no próprio programa ou a necessidade de uma memória RAM de processador superior. Neste caso o computador utilizado dispõe de 3 GB.

Mesmo com a utilização de 15 espécies de alcanos, eliminando a série de alcenos os valores obtidos do simulador foram nulos não existindo qualquer saída exceto valores de n-hexano. Considerando a teoria cinética muito mais realista relativamente ao estudo em simulação é pertinente a utilização de uma folha de cálculo acoplada ao Hysis de apoio ao cálculo.

O artigo de Branislav TODIC é complementado por um anexo para suporte de informação no qual se pode encontrar informação mais detalhada do modelo cinético mas não contém informação de como proceder á ligação á folha de cálculo.

Esta informação encontra-se bem detalhada na dissertação de **Moen, 2014**, o qual modelou em Aspen-Hysis uma fábrica de GTL com base no artigo citado.

9.3 Operação de Hydrocracking

Uma unidade de hydrocracking é fundamental numa produção industrial de hidrocarbonetos. A capacidade de modelar o perfil de saída da cadeia de hidrocarbonetos permite rentabilizar economicamente a unidade ajustando os líquidos combustíveis produzidos á necessidade do mercado

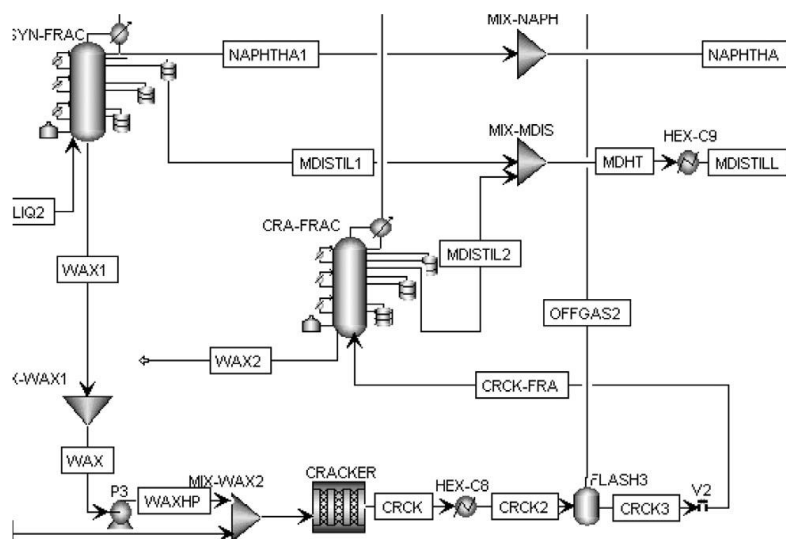


Figura 48: Posição do reator de hydrocracking na malha de operação

A produção de maior quantidade de gasolina ou diesel a partir da quebra das cadeias dos hidrocarbonetos superiores $>C_{20}$ é possível através da hidroisomerização seguida pelo hydrocracking da cadeia de parafina. O residual da 1ª destilação (WAX1) é enviado para um reator PFR que simula a operação. O artigo de **Selvatico et al, 2016** apresenta um modelo cinético tendo em atenção a existência de espécies lineares e ramificadas na corrente de saída do destilador. Este modelo considera olefinas, parafinas, álcoois, aldeídos e metil alcanos entre C1 e C30.

9.4 Processo Rectisol

A utilização de biomassa como agente de gaseificação necessita de alguns cuidados nomeadamente na limpeza do syngas produzido. Dado que as temperaturas não são superiores a 1100°C decorre a presença de ácido sulfídrico (H₂S) e resíduos de alcatrão na composição final do syngas sendo necessário proceder á sua remoção para evitar a degradação das bombas, queimadores e no caso do processo de Fischer Tropsch prevenir a colmatção e destruição do catalisador. Para o efeito o processo rectisol é o mais comum de utilização industrial e consiste na remoção de gases ácidos e alcatrão através de um processo de lixiviação com metanol. O metanol age como agente solvente.

O processo consiste na passagem do syngas por uma corrente de metanol a -40°C sob 2,76 a 6.89 Mpa de pressão. Uma variação de temperatura permite separar em duas correntes o CO₂ e o H₂S em separado. Outra possibilidade é a utilização de aminas que reage diretamente com os gases ácidos referidos. Uma avaliação de custos deve de ser tida em conta pelo que a utilização de metanol implica um baixo custo do álcool por comparação com as alquilaminas.

Por outro lado ambos apresentam custos energéticos elevados pois a amina necessita de um processo térmico de aquecimento e o metanol um processo de arrefecimento. Implementar um processo de scrubbing á saída do gaseificador com a simulação de um processo de refrigeração e recuperação de metanol é importante para aumentar o grau de exatidão.

Vazini et Al (2015) apresenta um estudo referente a um desenvolvimento de um processo de limpeza de syngas proveniente de biomassa. Obtiveram-se valores de 0.1 mg/Nm³ dos principais contaminantes.

A aplicação **ProSimPlus (2015)** desenvolveu um trabalho de simulação da desacidificação do syngas através do processo Rectisol. Este documento é relevante para uma rápida montagem em Hysis dado que não só apresenta um flowsheet global ao processo bem como caracteriza cada uma das correntes e condições operacionais de todos os equipamentos incluídos na malha. (ProSimPlus, 2015)

9.5 Produção para metanol via gaseificação

O metanol ou álcool metílico é um dos álcoois com maior aplicação industrial a nível mundial pois é um solvente industrial multidisciplinar com capacidade de dissolver alguns saís e ser facilmente recuperado. É também uma matéria-prima para inúmeras indústrias químicas como os plásticos, farmacêutica e extração.

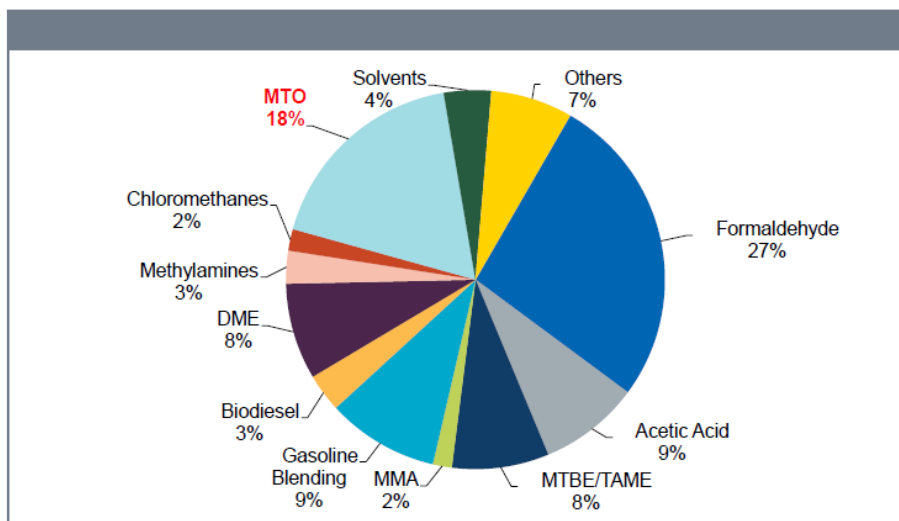


Figura 49: Aplicações industriais do metanol (Alvarado, 2006)

A Europa como área fortemente industrializada apresenta uma dependência elevada relativamente ao metanol. Com cerca de 7 milhões de m³ de consumo em 2016 a Europa apenas consegue produzir cerca de 50% deste valor estando dependente da importação de 2,5 M/m³ dos países produtores do médio oriente e Ásia com particular destaque da china.

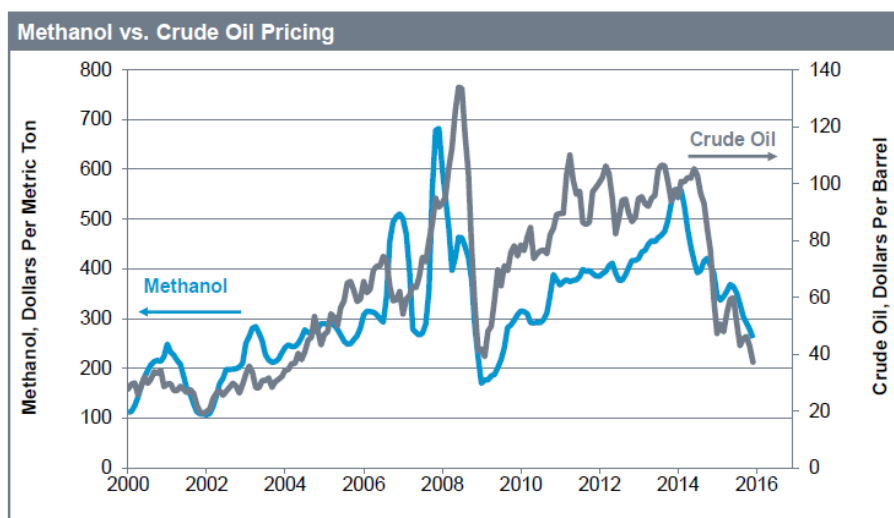
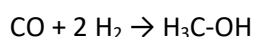


Figura 50: Preço de mercado metanol (Alvarado, 2006)

Sendo uma commodity com forte procura na Europa apresenta uma forte relação com a variação do preço do Brent com valor por T métrica de 180 a 200 dólares.



Respeitante á sua produção existem várias vias de síntese sendo a mais comum ás grandes unidades de produção a reação acima indicada sendo os componentes CO e H₂ comuns ao gás de síntese. Esta reação é obtida através de gás de síntese proveniente da reação de carvão ou gás natural a qual decorre sobre um catalisador a cerca de 300°C e a pressões de 200 a 300 atm.

A utilização parcial ou total da corrente do gás de síntese proveniente do gaseificador apresenta vantagens se utilizado para alimentar uma produção de metanol. Considerando a necessidade de viabilizar um empreendimento FT na produção de hidrocarbonetos líquidos um maior dimensionamento do gaseificador poderá reduzir o tempo de retorno do investimento. O mecanismo de reforming do metano (CH_4) é uma via alternativa para a produção de metanol. **Park et Al, (2014)** a partir de dados experimentais desenvolveu um modelo cinético para o reforming catalítico do metano

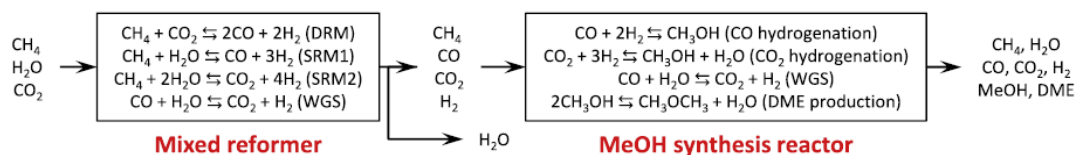


Figura 51: Reações de produção de metanol via reforming do metano

A produção via gaseificador decorre em dois passos reacionais no qual o primeiro é o reforming catalítico do CH_4 através da reação com o CO e H_2 . Uma vantagem do reforming é o aumento da pressão parcial do syngas inicial em hidrogénio. De acordo com o documento as condições de alimentação para o reator de produção do metanol é $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2$ respetivamente 13.9/13.1/73 e condições de pressão 5Mpa e 520 K de temperatura.

Estas condições operacionais são muito inferiores às utilizadas atualmente para a produção de metanol. A produção de metanol é catalisada por um compósito metálico $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e durante a reação forma-se dimetileter como composto secundário. No entanto este composto também têm aplicação energética podendo ser utilizado como combustível para motores internos.

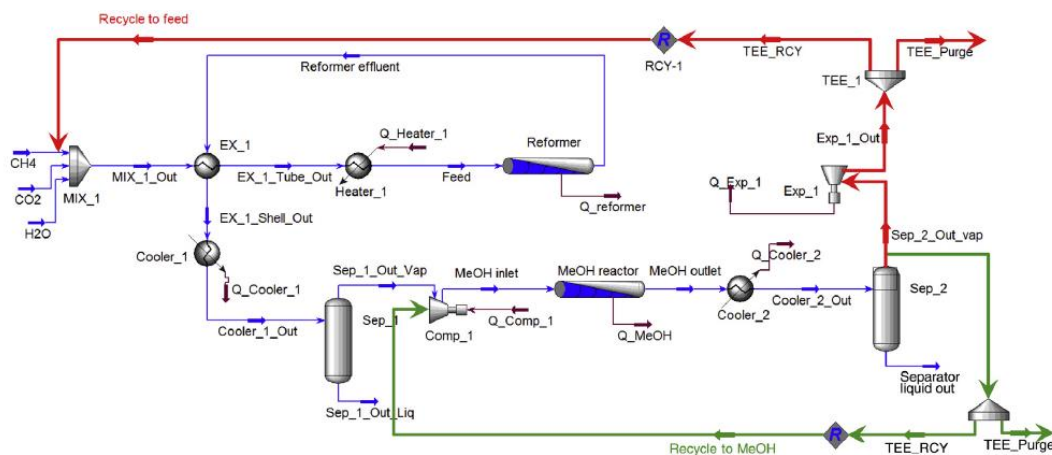


Figura 52: Flowsheet da síntese de metanol

Este artigo inclui um flowsheet desenvolvido em AspenHysis com a informação sobre as correntes do processo e as especificações para os dois reatores. As condições operacionais são provenientes de dados experimentais e são dimensionadas para 10 toneladas/dia de metanol. É considerada a utilização de um reciclo de gases pois a conversão do CH_4 é 89.55% e a conversão do CO é de apenas 39.56%, em condições de hidrogénio e monóxido de carbono de 97.3 e 28.1 Kmol/h

Anexo 1

Notas adicionais para a montagem do gaseificador

Considerando a necessidade de providenciar o nível de detalhe utilizado na montagem do simulador segue-se um conjunto de informações acessórias referentes aos vários níveis de interligação dos objetos e parametrização das correntes mássicas.

- O caudal de alimentação da biomassa no simulador é de 5000 kg/h de acordo com o modelo real de Varnamo
- O gaseificador é composto por três unidades, pirolisador, gaseificador e reator secundário.
- O cálculo dos componentes do gás de saída do pirolisador e gaseificador são dados através dos vários Reaction Set alimentados com os algoritmos do artigo de Abdelouahed.
- O reator secundário tem como função o reforming do CH₄ aumentando a concentração de CO e H₂. Este Reaction Set foi alimentado com as reações da biblioteca do Hysys referentes ao reforming
- O Reaction Set do pirolisador contém um conjunto de equações em função da temperatura que fazem um output de valor em %. Como exemplo a produção de CH₄ a 850°C corresponde a 7.82% dos gases provenientes da queima da biomassa pelo que através da multiplicação pela alimentação da biomassa obtemos o valor de 391.1 kg/h como quantidade de gás produzido pelo pirolisador

Current Cell	Exportable	Variable	Angles in	Edit Rows/Columns					
E5	<input type="checkbox"/>								
B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
3	Biomassa Seca [kg/h]	5000 kg/h		C	0.4950	2475 kg/h	675.4 kg/h		'(C)
4	Teor de Humidade...	10.00	0.10	H	9.000e-002	450.0 kg/h	207.7 kg/h		'(H2)
5				N	2.000e-003	10.00 kg/h	10.00 kg/h		'(N2)
6				O	0.4130	2065 kg/h	243.5 kg/h		'(O2)
8	T [C] =	850.0 C	Biomass Dry [kg/h]...	5000 kg/h		Biomass Wet [kg/h]...	5556 kg/h		
9	[K] =	1123 C	Moisture [kg/h] =	555.6 kg/h		Total Water [kg/h]...	838.7 kg/h		
11	Produto	c2	c1	c0	Yield (%)	Flow [kg/h]	C	H	O
12	CH4	-4.341e-005	0.1012	-51.08	7.82	391.1 kg/h	293.3 kg/h	97.77 kg/h	0.0000 kg/h
13	H2	1.362e-005	-2.517e-002	12.19	1.10	55.03 kg/h	0.0000 kg/h	55.03 kg/h	0.0000 kg/h
14	CO	-3.524e-005	9.770e-002	-24.93	40.34	2017 kg/h	864.5 kg/h	0.0000 kg/h	1153 kg/h
15	CO2	3.958e-005	-9.126e-002	64.02	11.45	572.5 kg/h	156.1 kg/h	0.0000 kg/h	416.4 kg/h
16	C2H4	-6.873e-005	0.1494	-76.89	4.21	210.4 kg/h	180.4 kg/h	30.06 kg/h	0.0000 kg/h
17	C2H6	8.265e-006	3.105e-003	13.38	0.1644	8.204 kg/h	6.662 kg/h	1.641 kg/h	0.0000 kg/h

Figura 53: Folha de cálculo SPDR-Pirolizer para calculo da composição de gases

- O cálculo do char para utilização no reator de combustão é obtido de forma indireta a partir do residual de biomassa não consumido. Como a gaseificação não é a combustão total com a transformação completa do carbono em CO₂ o algoritmo do pirolisador não transforma a 100% os 5000 kg de biomassa em gás. Considerando a análise última dos 5000 kg de biomassa em C,H,O, etc e a análise última dos gases provenientes da pirólise obtemos um residual de C,H,O,N, etc, pelo que os valores obtidos serão utilizados na alimentação do combustor.

	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1										
2						Biomass Analysis	Biomass Flowrate	Char Flowrate		
3		Biomassa Seca [kg/h]	5000 kg/h		C	0.4950	2475 kg/h	675.4 kg/h		(C)
4		Teor de Humidade...	10.00	0.10	H	9.000e-002	450.0 kg/h	207.7 kg/h		(H2)
5					N	2.000e-003	10.00 kg/h	10.00 kg/h		(N2)
6					O	0.4130	2065 kg/h	243.5 kg/h		(O2)
7										
8	T [C] =	850.0 C		Biomass Dry [kg/h]	5000 kg/h		Biomass Wet [kg/h]	5556 kg/h		
9	[K] =	1123 C		Moisture [kg/h] =	555.6 kg/h		Total Water [kg/h]	838.7 kg/h		
10										
11	Produto	c2	c1	c0	Yield (%)	Flow [kg/h]		C	H	O
12	CH4	-4.341e-005	0.1012	-51.08	7.82	391.1 kg/h	293.3 kg/h	97.77 kg/h	0.0000 kg/h	
13	H2	1.362e-005	-2.517e-002	12.19	1.10	55.03 kg/h	0.0000 kg/h	55.03 kg/h	0.0000 kg/h	
14	CO	-3.524e-005	9.770e-002	-24.93	40.34	2017 kg/h	864.5 kg/h	0.0000 kg/h	1153 kg/h	
15	CO2	3.069e-006	0.136e-003	64.03	11.48	573.6 kg/h	168.1 kg/h	0.0000 kg/h	414.4 kg/h	

Figura 54: Folha de cálculo SPDR-Pirolizer para calculo da fração ultima do char.

- Implementou-se uma purga com valor de 10% do reciclo e um make up de 10% na areia.
- O reciclo de entrada no pirolisador contém carbono o qual corresponde á presença de um residual de char o qual segundo os autores é necessário para que ocorra um craking de gases de cadeia longa (alcatrão, benzeno, etc) reduzindo o seu teor no syngas final.
- O reciclo de 14% de gás, a presença de um residual de char são determinantes no modelo real TNEE para a obtenção de um syngas de elevada qualidade. No entanto as reações de craking não são passíveis de ocorrer em simulação. No entanto foram implementadas para criar um sentido de realidade ao simulador.

	A	B	C	D
1	Biomassa Seca =	5000 kg/h		
2	Factor Multip. =	14.90		
3				
4	Sand =	7.450e+004 kg/h		
5				
6	Reciclo =	73749.8668 kg/h		
7	Make-up =	750.1 kg/h		
8				
9		Perdas		
10	Ciclone 1:	0.0000 kg/h		
11	Ciclone 2:	0.0000 kg/h		
12	Purga:	737.4987 kg/h		
13	Make-Up =	737.4987 kg/h		
14				

Figura 55: Folha de cálculo SPDR-Sand para calculo da fração make up e Purga.

- A areia é utilizada como fluidizador térmico entre objetos. Considerando uma alimentação de 5000 kg/h, o fator multiplicativo é de 14,9 ou seja um caudal de areia com cerca de 70.000 Kg/h. Para efeito de remoção de cinzas do combustor através da purga é colocado um Make up/Purga de 10% no caudal à saída do combustor.

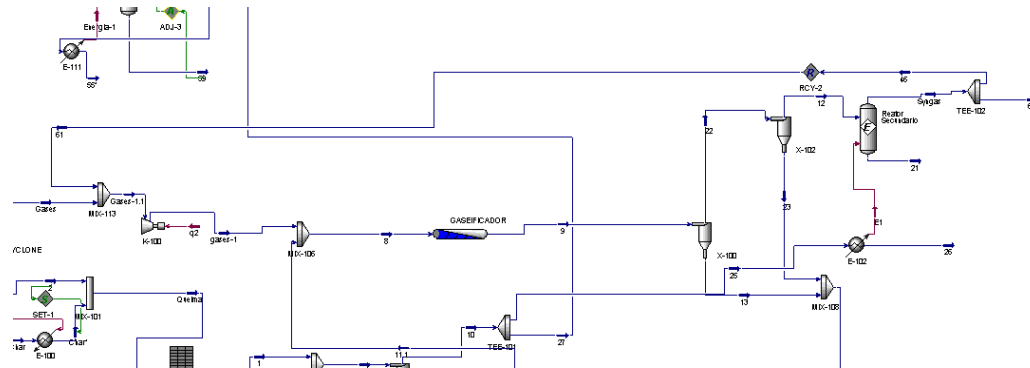
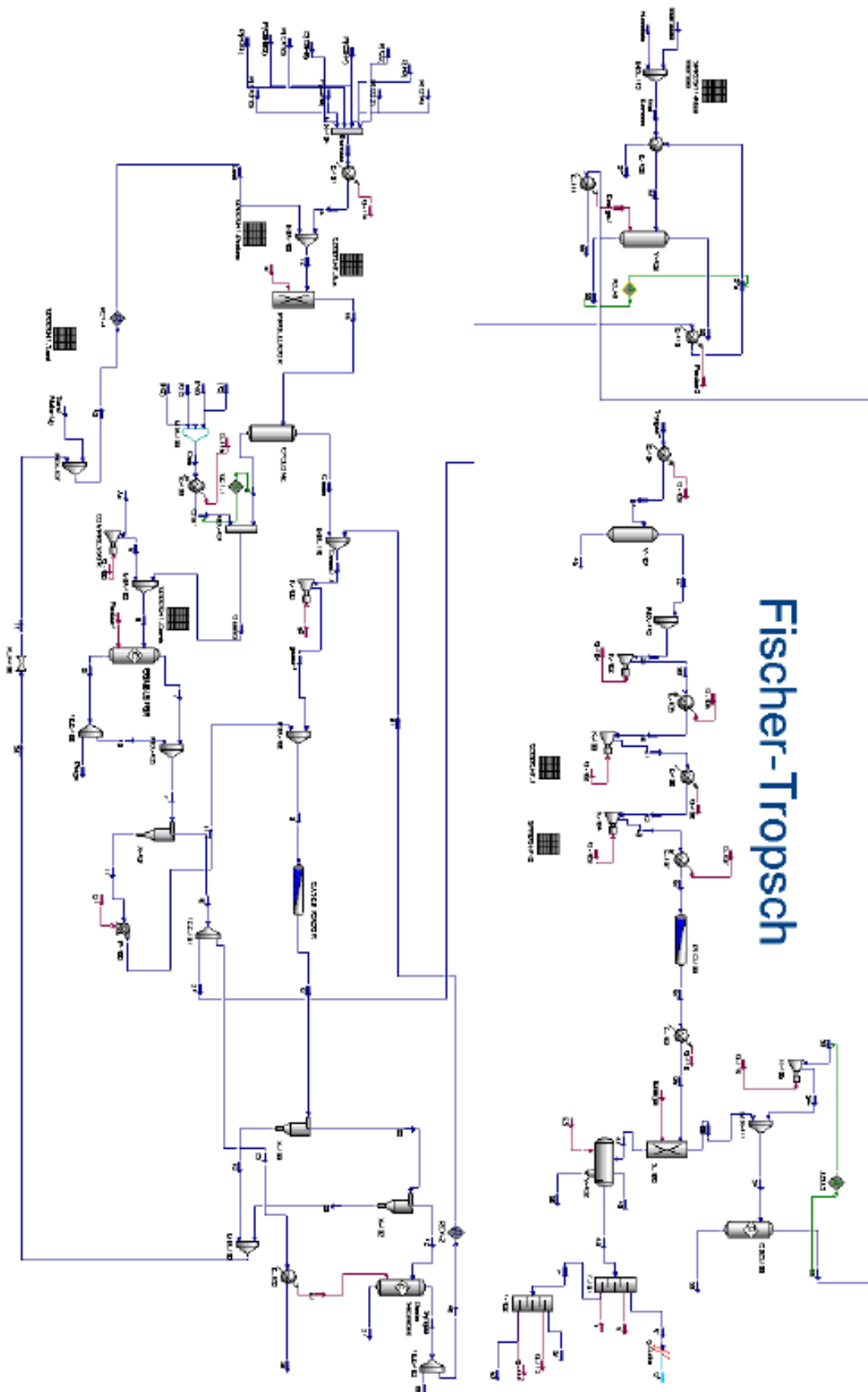


Figura 56: Flowsheet do reciclo, saída do reator secundário, entrada gaseificador.

- Por último o modelo de Abdeulard apresenta um reciclo á entrada do gaseificador cujo objetivo num projeto real é a redução do teor em alifáticos e alcatrão. O reciclo tem um valor de 10% do volume do syngas.

Anexo 2

Diagrama Global do simulador de produção em biocombustíveis



Artigos

- Alakangas,E;**(2005); *Properties of wood fuels used in Finland-BISOUTH-Project*; Technical research Center of Finland.
- Bridgwater A.V;**(2003); *Renewable fuels and chemicals by thermal processing of Biomass*; Chemical Engineering Journal, 91, 87 -102
- Burton H Davies;**(1991); *The Two-Alpha Value for Iron Fischer-Tropsch Catalyst: Fact or Fiction*; Center for Applied Energy Research; University of Kentucky, 2540 Research Park Drive, Lexington, KY 40511-8479, USA
- Cao Y, Wang Y, Riley J.T., Pan;**(2006); A novel biomass air gasification process for producing tar-free higher heating value fuel gas; *Fuel Processing Technology* 87 (2006), 343-353
- Carrapato R.M.G;** (2010); *Produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados por via alcalina.O caso de estudo da FCT-UNL*; faculdade de ciência e tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
- Di Basi C;** (2010); Kinetic modeling of biomass gasification and combustion; Departamento di Ingegneria Chimica; ThermalNet; intelligent Energy Europe.
- [Dahl, 2001]** Dahl, J.E; (2001); *from coal to oil*; Naval Innovation; National Defense University, Institute for National Strategic Studies, 260, Fifth Avenue SW Bg 64 Fort Lesley J. Nair, Washington DC, 20319; 1-7.
- Davide Selvatico,** Andrea Lanzini, Massimo Santarelli; (2015); *Low temperature Fischer-Tropsch fuels from Syngas: Kinetic modeling and process simulation of different plant configurations*; *Fuel* 186 (2016), 544-560
- ENMC-** Entidade Nacional para o mercado de combustíveis; *A atuação da ENMC desde abril de 2015*; 14 de Março de 2016
- Girio F,** Matos C; (2010); *Biocombustíveis & Sustentabilidade: oportunidades Nacionais 2011-2020*; LENG
- [Jogo et al., 2014]** Jogo M, Cardoso A, Girio F; (2014); Panorama de produção e importação de Biocombustíveis em Portugal – ano de 2014 -; LNEG
- J.Gaube,** H-F Klein; Studies on the reaction mechanism of the Fischer-Tropsch synthesis on iron e Cobalt; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 283 (2008) 60-68.
- Kristina Gorasson,** Ulf Soderlin, Jie He, Wennan Zhang; (2010); Review of Syngas production via biomass DFBG's; *Renewable and Sustainable Energy Review*, 15 (2011) 482-492, Elsevier.
- Katsuya Shimura ,** Tamahisa Miyazawa, Toshiaki Hanaoka, Satoshi Hirata; (2014); Preparation of Co/Al₂O₃ catalyst for Fischer-Tropsch synthesis: Combination of impregnation method and homogeneous precipitation method; *Applied Catalysis A: General* 475 (2014) 1-9
- Kristoffer Moen;** (2014); *Modeling and Optimization of a GTL Plant*; NTNU-Trondheim Norwegian university of science and Technology
- L. Abdelouahed,** O. Authier, G. Muviel, J.P. Corriou, G Verdier, A.Dufour; (2012); detailed Modeling of Biomass Gasification in Dual Fluidized Bed Reactors under Aspen Plus; CNRS, Laboratory of Reaction and Process Engineering, ENSIC, 1, Rue grandeville, BP 20451, 54001 Nancy Cedex, France; Energy&Fuels
- Mohammad Ostadi,** Erling Rytter, Magne Hillestad; Evaluation of Kinetic models for Fischer-Tropsch cobalt catalysts in a plug flow reactor; *Chemical Engineering Research and Design*; ELSEVIER, 3 Setembro 2016.
- Mendes L.F.B;**(2015); *Produção de biodiesel, situação atual e perspectivas futuras*; Faculdade de ciências e tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

M.Luo, S Bao, R.S Keogh, A. Sarkar, G. Jacobs and Burton H. Davies; (2006); Fischer Tropsch Synthesis: A Comparison of Iron and Cobalt catalysts; Center for applied Energy Research, University of Kentucky, 2540 Research Park Drive, Lexington, KY 40511-8479, USA

Magne Hillestad; (2015); Modeling the Fischer-Tropsch Product distribution and Model Implementation; Chem. Prod. Process Model (2015); 10(3): 147-159

Nonam Park, Myung-June Park, Kyoung-Su Ha, Yun-Jo Lee, Ki-Won Jun; (2014); *Modeling and analysis of a methanol synthesis process using a mixed reforming reactor: Perspective on methanol production and CO₂ utilization*; Fuel 129 (2014) 163-172

Patzhaef J, Liu Y, Graffman C, Gaub J; (1999) *Studies on product distribution of Iron Cobalt catalysed Fischer-Tropsch*; Applied catalyst A, General 186, 109 -119, Elsevier

Pinheiro, B.B; (2002); *Produção de combustíveis sintéticos a partir do gás natural, evolução e perspectivas*; Monografia de bacharelato; Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Economia.

Quiroga, G.P.; (2014); *Uso do gás natural para produção de óleo diesel no Brasil, pela rota gás-to-liquid: estudo da viabilidade técnica-econômica usando as reservas pré-sal*; Programa de Pós-graduação em energia, Instituto de Energia e Ambiente; Universidade de São Paulo; Fonte PUC-Rio Certificação digital 0511105/CA

Quan J.D, Skinner F.D; Process description of the SASOL I Coal gasification Plant; Gas Research Institute; Chicago, Illinois 60631

[Read et al., 1988] Read. T.B., A. Das (1988) Handbook of Biomass Downdraft Gasifier; Engine system; SERIUSP-271-3022.

Ragland K, Aertis D.J.; (1991); Properties of wood for Combustion Analysis; Department of Mechanical Engineering. University of Wisconsin-Madison, Wisconsin 537.6, USA

R.B. Andersen, J.F Schultz, L.J.E Hoper, H.H. Storch; (1995); *Physical chemistry of the Fischer-Tropsch synthesis*; United State Government Printing office, 1959

Robert Guettel, Thomas Turek; (2008): Comparison of different reactor types for low temperature Fischer-Tropsch synthesis: A simulation study; Institute of chemical process Engineering TU Clausthal, Leibnizstrass 17, 38678, Clausthal-Zellerfeld Germany; Chemical Engineering Science 64 (2009) 955-964.

Raimon P. Marin, Simon A. Kondrat, James R. Gallagher, Dan I. Enache, Paul Smith, Paul Boldrin, Thomas E. Davies, Jonathan K. Bartley, Garry B. Combes, Peter B. Williams, Stuart H. Taylor, John B. Claridge, Matthew J. Rosseinsky, and Graham J. Hutchings; (2013); Preparation of Fischer-Tropsch Supported Cobalt Catalyst Using a New Gas Anti-solvent process; ACS Catalyst, Research article, American Chemical Society.

Ramiar Sadegh-Vaziri, Marko Amovic, Rolf Ljunggren and Klas Engvall, (2015); *A Medium-Scale 50 MW fuel Biomass Gasification Based Bio-SNG Plant: A Developed Gas Cleaning Process*; *Energies* 2015, 8, 5287-5302;

Silveira J.T; (2017); *O regime dos biocombustíveis*; Curso de direito de energia; ICJP/Faculdade de direito de Lisboa

TENG Botao, CHANG Jie, WAN Haijun, LU Jiqing; ZHENG Shaocheng; LIU Ya, LIU YING, GUO Xiahui; A corrected Comprehensive Kinetic Model of Fischer-Tropsch Synthesis; Chinese journal of CATALYSIS; Volume 28, Issue 8, August 2007.

Todic, Tejas Bhatelia, Gilbert F. Froment, Wenping Ma, Gary Jacobs, Burtron H. Davis, Dragomir B. Bukur; Kinetic Model of Fischer-tropsch Synthesis in a Slurry reactor on Co-Re/Al₂O₃ Catalyst; I&EC Research, Industrial & Engineering Chemistry Research, ACS Publications; 2012 American Chemical Research.

V.U.S Rao, G.J. Stiegel, G.J. Cinquegrane e R.D. Srivastava; (1991); Iron-based catalyst for slurry-phase Fischer-Tropsch process: Technology review; Fuel process Technology, 30 (1992) 83-107, Elsevier.

Vieira M.J;(2012); Projeto de uma unidade laboratorial de produção de biodiesel; Escola Superior Tecnologia de Tomar, Instituto Politécnico de Tomar.

V.Swamy,Surendra K , Bo Sunderan, J Zhang; (1994); A thermodynamic assesment of silica phase diagram; Journal Geothermal research, vol 99 pag 11.784 -11.794

Yong Heon Kim, Ki-Won Jun, Hyunku Joo Chonghun Han, In Kyu Song; Asimulation study on gas-to-liquid (natural gas to Fischer-Tropsch fuel) process optimization; Chemical Engineering Journal; Agosto 2009.

Waqar Ali Khan, Imran Shamshad, Umar Shafiq e Ahmad Muktar; (2015); *Design Methodology for the Fischer-Tropsch Reactor for the Production of Green Diesel from Coal Syngas*; European Journal of advance in Engineering and Technology, 2015, 2(9): 20-24

Zhang L., Xu C., Champagne P.;(2010); Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass; Energy conversion and management 51 (2010) 969-982.

Song B;(2014); The product yeld of pyrolysis of biomass and a kinetic study of gasification of biomass char; kunsan National University, Forebion Bunsan.

Apresentações e artigos web

ProSimPlus Application (ProSim); (2015); *Syngas Deadcidification with Rectisol Process*; www.prosim.net

Sasol Coal-to-liquids developments; (2005); Presentation to the Gaseification Technologies Council Conf, 10-12 Outubro, 2005, San Francisco.

Energy consumption in 2015; *Energy consumption in the EU bellow its 1990 levels...*; News release; eurostat,20 Febuary 2017

AUDAX&ISCTE; (2016); *Contributo da Industria Petrolífera para a Economia Portuguesa*; Apetro, Associação Portuguesa de empresas petrolíferas,

DGEG; (2017); Vendas mensais de produtos de petróleo em Portugal 2017, dados provisórios.

DGEG; (2016); Fatura energética Portuguesa, N^o33; Abril de 2017

ACAP; (2014); Quadro n.º60: Idade e número de veículos em Circulação em Portugal em 31-12-2014 Ligeiros de passageiros- veículos comerciais-Motociclos;

PORDATA; (2017); Veículos rodoviários motorizados em circulação total e por tipo de combustível.

DGTC - Direção geral tribunal de contas ;(2014);*Auditoria à produção e incorporação de biocombustíveis*; relatório de auditoria n.º23/14-2^a secção

Marc Alvarado; (2016); *Metanol*; ISH,

Krister Stahl; (1999); Progress report: Varnamo Biomass Gasification Plant; Gasification Technologies Conference, San Francisco, California, October 17-20,1999

Karl Ripfel-Nitsche, Hermann Hofbauer, Reinhard Raunch, Markus Goritsching; (2007); 15th European Biomass Conference & Exhibition, 7-11 May 2007, Berlin,Germany

[Htts://energyeducation.ca/encyclopidea/in_a_barrel_of_oil](https://energyeducation.ca/encyclopidea/in_a_barrel_of_oil)