



MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE REATORES DE LEITO FLUIDIZADO PARA GASEIFICAÇÃO DA BIOMASSA

Gilliani Peixoto Miranda

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto
Príamo Albuquerque Melo
Junior

Rio de Janeiro
Abril de 2014

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE REATORES DE LEITO FLUIDIZADO
PARA GASEIFICAÇÃO DA BIOMASSA

Gilliani Peixoto Miranda

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

Prof. Victor Luís dos Santos Teixeira da Silva, D.Sc.

Prof. Fernando Cunha Peixoto, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
ABRIL DE 2014

Miranda, Gilliani Peixoto

Modelagem e Simulação de Reatores de Leito Fluidizado para Gaseificação da Biomassa/Gilliani Peixoto Miranda.

– Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2014.

XIX, 111 p.: il.; 29,7cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Junior

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2014.

Referências Bibliográficas: p. 104 – 110.

1. Biomassa. 2. Gaseificação. 3. Fluidização. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*A meus dois anjos: um que
ainda me acompanha e o outro
que já faz parte das estrelas*

Agradecimentos

Gostaria de agradecer, primeiramente, a Deus, pois sem Ele nada seria possível.

Agradeço a minha mãe pelo apoio incondicional em todo esse tempo de muita dedicação e de ausência.

Agradeço também a meus queridos orientadores, José Carlos Pinto e Príamo Melo, pelos papos, puxões de orelha, pela iluminação no fim do túnel, pela parceria agradável e pelos preciosos ensinamentos sobre este trabalho e também sobre a vida.

Um agradecimento especial aos professores Diego Martinez Prata e Victor Teixeira pelas poucas palavras que auxiliaram o bom resultado atingido neste trabalho. Agradeço também a todos os professores do PEQ pelo aprendizado.

Agradeço também especialmente aos jovens do LMSCP: Bruno, Rafael, Cauê, Daniel, Guilherme, Alessandra, Maurício, Gobério, Carol e Héctor. Mesmo diante das dificuldades, um tenta ajudar o outro, de maneira que cada um tem sua parcela de "culpa" no resultado final dos trabalhos. Obrigada pelos cafés, pelas tardes de risadas (às vezes dias inteiros), pelo apoio, por ligarem meu computador, pela amizade.

E, finalmente, agradeço a meus amigos, com os quais passei pelas dificuldades e desafios que as provas e os trabalhos do PEQ nos proporcionaram, além das incontáveis alegrias posteriores. Mas não posso deixar de ressaltar as queridas amigas que fiz nesse tempo: Thaissa, Maria Clara, Lorena, Rayany, Amanda e Luana. Agradeço a elas por todo o apoio e incentivo que damos umas às outras. Sem vocês a COPPE não teria sido a mesma.

Agradeço a FAPERJ, pelo apoio financeiro, e a Petrobras, pelo apoio científico.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE REATORES DE LEITO FLUIDIZADO PARA GASEIFICAÇÃO DA BIOMASSA

Gilliani Peixoto Miranda

Abril/2014

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto
Príamo Albuquerque Melo Junior

Programa: Engenharia Química

O presente trabalho propõe um novo modelo fluidodinâmico não estacionário para descrever o processo de gaseificação de biomassa com o uso de reatores de leito fluidizado. O modelo proposto é constituído por um modelo cinético, um modelo fluidodinâmico e balanços de massa e de energia, escritos para as fases bolha, emulsão e sólida. Pelos resultados obtidos, observa-se que as quantidades finais de CO calculadas se aproximam mais dos dados experimentais do que os valores preditos pelo modelo de RAMAN *et al.* (1981). Testes com variação de temperatura foram realizados e apresentaram resultados muito satisfatórios, quando comparados aos do trabalho de RAMAN *et al.* (1981). Além disso, a avaliação da morfologia da partícula de biomassa mostrou que quanto menor é o diâmetro da partícula inserida no reator, maior é a conversão de água em produtos e melhor é a troca de calor entre as fases, e o aumento da área específica da partícula confere maior formação de produtos. Por fim, a implementação de um modelo cinético para representar a biomassa como um composto constituído por carbono, hidrogênio e oxigênio, com fórmula química do tipo $C_xH_yO_z$, possibilita a obtenção de resultados mais coerentes com a realidade de operação industrial, especificamente, com maior taxa de formação de gás de síntese (H_2 e CO), que é essencial para a indústria química.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

MODELING AND SIMULATION OF FLUIDIZED BED REACTORS FOR GASIFICATION OF BIOMASS

Gilliani Peixoto Miranda

April/2014

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Junior

Department: Chemical Engineering

This work proposes a new fluid dynamic non-stationary model in order to describe the process of the biomass gasification in fluidized bed reactors. The model proposed here comprises a kinetic model, a fluid dynamic model of the fluidized bed, and mass and energy balances, written for the bubble, emulsion and solid phases. It was observed that the final calculated amounts of CO were closer to available experimental data than the ones predicted by RAMAN *et al.* (1981). Tests performed with temperature variations were carried out and showed satisfactory results, when compared to the ones reported by RAMAN *et al.* (1981). Moreover, evaluation of the biomass particle morphology showed that the smaller is the particle diameter inserted into the reactor, the greater is the conversion of water in products and the better is the heat exchange between the phases, and increasing the specific area of the particle confers increased product formation. Finally, the implementation of a kinetic model to represent the biomass as a compound consisting of carbon, hydrogen and oxygen, with the chemical formula type of $C_xH_yO_z$, allows obtaining more consistent results with the commercial reality, leading to increased formation of synthesis gas (H_2 and CO), which is essential for the chemical industry.

Sumário

| | |
|---|-------------|
| Lista de Figuras | x |
| Lista de Tabelas | xiii |
| Lista de Símbolos | xv |
| Lista de Abreviaturas | xix |
| 1 Introdução | 1 |
| 1.1 Apresentação da dissertação | 6 |
| 2 Fundamentos Teóricos | 8 |
| 2.1 Obtenção de energia pela biomassa | 8 |
| 2.1.1 Pré-tratamento | 10 |
| 2.1.2 Gaseificação | 14 |
| 2.2 Os tipos de reatores | 18 |
| 2.2.1 Reatores de leito fixo | 19 |
| 2.2.2 Reatores de leito de arraste | 21 |
| 2.2.3 Reatores de leito fluidizado | 22 |
| 2.3 Modelos matemáticos | 29 |
| 2.4 Comentários Finais | 30 |
| 3 Modelo Fluidodinâmico | 31 |
| 3.1 Velocidade de mínima fluidização | 31 |
| 3.2 Diâmetro da bolha | 33 |
| 3.3 Velocidade ascendente da bolha | 34 |
| 3.4 Porosidade de mínima fluidização | 35 |
| 3.5 Fração de volume | 35 |
| 3.5.1 Fração de volume de gás na bolha | 35 |
| 3.5.2 Fração de volume de gás na emulsão | 35 |
| 3.5.3 Fração de volume de sólidos | 36 |
| 3.6 Transferência de massa entre as fases | 36 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 3.7 | Transferência de calor entre as fases | 38 |
| 3.8 | Comentários finais | 39 |
| 4 | Modelo Cinético | 40 |
| 4.1 | Secagem | 42 |
| 4.2 | Pirólise rápida | 43 |
| 4.3 | Gaseificação | 43 |
| 4.3.1 | Biomassa como carbono puro | 43 |
| 4.3.2 | Biomassa como $C_xH_yO_z$ | 46 |
| 4.4 | Comentários finais | 52 |
| 5 | Modelo Matemático | 53 |
| 5.1 | Configuração das fases | 55 |
| 5.2 | Balanços de massa | 57 |
| 5.3 | Balanços de energia | 59 |
| 5.4 | Condições iniciais e de contorno | 61 |
| 5.5 | Discretização do modelo | 62 |
| 5.5.1 | Solução numérica do modelo matemático | 62 |
| 5.5.2 | O método de diferenças finitas | 63 |
| 6 | Resultados e Discussão | 69 |
| 6.1 | Parâmetros e condições constantes do modelo | 69 |
| 6.2 | Fluidodinâmica | 73 |
| 6.3 | Testes sem reação | 76 |
| 6.4 | Teste com temperatura constante – reprodução de RAMAN <i>et al.</i> (1981) | 81 |
| 6.5 | Teste com variação de temperatura | 84 |
| 6.6 | Estudo de sensibilidade à variação do diâmetro médio das partículas (d_p) | 86 |
| 6.7 | Estudo de sensibilidade à variação da área específica da partícula sólida (A_p) | 92 |
| 6.8 | Testes de simulação isotérmica para o modelo cinético avançado . . . | 95 |
| 6.9 | Testes de simulação não isotérmica para o modelo cinético complexo . | 97 |
| 7 | Conclusões | 101 |
| 7.1 | Sugestões para trabalhos futuros | 102 |
| | Referências Bibliográficas | 104 |
| A | | 111 |

Lista de Figuras

| | | |
|------|---|----|
| 2.1 | Possíveis rotas químicas para os produtos da gaseificação (fonte: PETROBRAS (2012)). | 10 |
| 2.2 | Processo de pirólise (adaptado de NEVES <i>et al.</i> (2011)). | 12 |
| 2.3 | Faixa de aplicabilidade de cada tipo de reator (adaptado de BASU (2010)). | 19 |
| 2.4 | Esquema de um reator de leito fixo contracorrente (adaptado de BASU (2010)). | 20 |
| 2.5 | Esquema de um reator de leito fixo co-corrente (adaptado de BASU (2010)). | 21 |
| 2.6 | Reator de leito de arraste com escoamento ascendente (adaptado de BASU (2010)). | 22 |
| 2.7 | Reator de leito de arraste com escoamento descendente (adaptado de BASU (2010)). | 23 |
| 2.8 | Os diferentes regimes de escoamento de reatores de leito fluidizado (adaptado de BASU (2010)). | 24 |
| 2.9 | Variação da perda de pressão no leito de acordo com os diferentes regimes: (a)leito fixo; (b)mínima fluidização; (c)fluidização borbulhante; (d)fluidização intermitente; (e)fluidização turbulenta e (f)transporte pneumático (adaptado de NITZ e GUARDANI (2008)). | 26 |
| 2.10 | Reator de leito fluidizado borbulhante | 27 |
| 2.11 | Reator de leito fluidizado circulante | 27 |
| 3.1 | Demonstração da nuvem ao redor da bolha. | 37 |
| 4.1 | Modelos de partículas: (a) modelo da conversão uniforme (UCM); (b) modelo de encolhimento de partícula não reagida (SUPM); (c) modelo de encolhimento de núcleo não reagido (SUCM); (d) modelo progressivo com encolhimento de partícula (com reação) (PMSP); (e) modelo progressivo com encolhimento de núcleo (com reação) (PMSC) (adaptado de GÓMEZ-BAREA e LECKNER (2010)). | 41 |
| 5.1 | Representação de um reator do tipo CSTR. | 55 |

| | | |
|------|---|----|
| 5.2 | Representação de um reator do tipo PFR. | 56 |
| 5.3 | Esquema de discretização por diferenças finitas em um reator tubular. | 65 |
| 5.4 | Primeiro e último elemento do reator tubular discretizado. | 66 |
| 6.1 | Variação do diâmetro da bolha ao longo do leito nas condições apresentadas na Tabela 6.5. | 74 |
| 6.2 | Variação da velocidade da bolha ao longo do leito nas condições apresentadas na Tabela 6.5. | 74 |
| 6.3 | Variação do coeficiente de transferência de massa entre as fases bolha e emulsão ao longo do leito nas condições apresentadas na Tabela 6.5. | 75 |
| 6.4 | Variação do coeficiente de transferência de calor entre as fases bolha e emulsão ao longo do leito nas condições apresentadas na Tabela 6.5. | 75 |
| 6.5 | Perfis de concentração dos compostos na saída do reator considerando não ocorrência de reação e sem transferência de massa entre as fases. | 77 |
| 6.6 | Perfis de concentração dos compostos na saída do reator, considerando não ocorrência de reação e com transferência de massa entre as fases. | 78 |
| 6.7 | Perfil de quantidade de carbono na saída do reator considerando não ocorrência de reação. | 78 |
| 6.8 | Perfis de temperatura na saída do reator considerando não ocorrência de reação e sem transferência de calor entre as fases. | 79 |
| 6.9 | Perfis de temperatura na saída do reator, considerando não ocorrência de reação e com transferência de calor somente entre as fases bolha e emulsão, com diâmetro de partícula igual a $5 \cdot 10^{-3}$ m. | 80 |
| 6.10 | Perfis de temperatura na saída do reator considerando não ocorrência de reação e com transferência de calor somente entre as fases bolha e emulsão, com diâmetro da partícula igual a $1 \cdot 10^{-4}$ m. | 80 |
| 6.11 | Perfis de temperatura na saída do reator, considerando não ocorrência de reação e com transferência de calor entre as fases. | 81 |
| 6.12 | Perfis de concentração na saída do reator considerando os parâmetros e condições de RAMAN <i>et al.</i> (1981). | 83 |
| 6.13 | Perfis de concentração dos compostos na saída do reator nas simulações não isotérmicas. | 85 |
| 6.14 | Perfis de temperatura na saída do reator nas simulações não isotérmicas. | 85 |
| 6.15 | Perfis de temperatura na saída do reator conforme a variação do diâmetro. | 86 |
| 6.16 | Perfis de vazão de água da fase bolha na saída do reator como funções do diâmetro médio das partículas sólidas. | 87 |

| | | |
|------|--|-----|
| 6.17 | Perfis de vazão de água da fase emulsão na saída do reator como funções do diâmetro médio das partículas sólidas. | 88 |
| 6.18 | Variação da velocidade mínima de fluidização (U_{mf}) e da velocidade de arraste das partículas ($U_{arraste}$) com o diâmetro das partículas. . . | 89 |
| 6.19 | Perfis de temperatura da fase gás quando se varia o diâmetro médio das partículas (1, 2, 3 e 4 mm) com velocidade superficial do gás constante e igual a 5 m/s. | 90 |
| 6.20 | Perfis de vazão de água na fase bolha na saída do reator quando se varia o diâmetro médio das partículas (1, 2, 3 e 4 mm) com velocidade superficial do gás constante e igual a 5 m/s. | 91 |
| 6.21 | Perfis de vazão de água na fase emulsão na saída do reator quando se varia o diâmetro médio das partículas (1, 2, 3 e 4 mm) com velocidade superficial do gás constante e igual a 5 m/s. | 91 |
| 6.22 | Perfis de concentração da fase bolha na saída do reator como funções da área específica das partículas. | 93 |
| 6.23 | Perfis de concentração da fase emulsão na saída do reator como funções da área específica das partículas. | 93 |
| 6.24 | Perfis de temperatura na saída do reator como funções da área específica das partículas. | 94 |
| 6.25 | Perfis de concentração dos produtos na saída do reator em simulação feita com temperatura constante e usando um modelo de biomassa mais real. | 96 |
| 6.26 | Perfis de quantidade de sólidos no reator em simulação feita com temperatura constante e usando um modelo de biomassa mais real. . . | 97 |
| 6.27 | Perfis de concentração dos produtos na saída do reator em simulação feita com variação de temperatura e usando um modelo de biomassa mais real. | 98 |
| 6.28 | Perfis de quantidade de sólidos no reator em simulação feita com variação de temperatura e usando um modelo de biomassa mais real. | 99 |
| 6.29 | Perfis de temperatura das fases usando biomassa real. | 100 |
| A.1 | Unidade de Gaseificação da Biomassa. Foto cedida pelo Prof. Victor Teixeira - COPPE. | 111 |

Lista de Tabelas

| | | |
|-----|--|----|
| 1.1 | Diferentes tipos de biomassa existentes e sua composição, em % m/m (adaptado de ALAUDDIN <i>et al.</i> (2010)). | 3 |
| 1.2 | Diferentes tipos de biomassa existentes e sua composição final após a queima, em %m/m (adaptado de ALAUDDIN <i>et al.</i> (2010)). | 4 |
| 1.3 | Evolução da oferta interna de energia no Brasil no período de 10 anos (fonte: EPE (2014)). | 6 |
| 2.1 | Poder calorífico do produto gasoso para diferentes agentes gaseificadores (fonte: BASU (2010)). | 17 |
| 2.2 | Comparação entre os diferentes tipos de reatores usados para gaseificação da biomassa. | 28 |
| 2.3 | Modelagem matemática de leitos borbulhantes da literatura | 30 |
| 2.4 | Modelagem matemática de leitos circulantes da literatura | 30 |
| 4.1 | Reações de gaseificação implementadas no modelo cinético. | 44 |
| 4.2 | Parâmetros cinéticos das reações de gaseificação heterogêneas implementadas no modelo (fonte: BIBA <i>et al.</i> (1978)). | 45 |
| 4.3 | Parâmetros cinéticos das reações de gaseificação homogêneas implementadas no modelo (fonte: GÓMEZ-BAREA e LECKNER (2010)). | 46 |
| 4.4 | Reações de gaseificação implementadas no modelo cinético avançado. | 47 |
| 4.5 | Parâmetros da reação de desvolatilização (fonte: CORELLA e SANZ (2005)). | 48 |
| 6.1 | Parâmetros e condições constantes do modelo. | 70 |
| 6.2 | Valores de entalpia de formação dos componentes a 25 °C (kJ/kmol) (fonte: PERRY e GREEN (1984)). | 72 |
| 6.3 | Valores de entalpia de reação a 25 °C (kJ/kmol). | 72 |
| 6.4 | Dependência da capacidade calorífica dos componentes com a temperatura (kJ/kmol/K) (fonte: PERRY e GREEN (1984)). | 73 |
| 6.5 | Parâmetros e condições do modelo sem reação (adaptado de RAMAN <i>et al.</i> (1981)). | 73 |

| | | |
|------|--|----|
| 6.6 | Parâmetros e condições do modelo sem reação (adaptado de RAMAN <i>et al.</i> (1981)). | 76 |
| 6.7 | Parâmetros e condições do modelo caso isotérmico (fonte: RAMAN <i>et al.</i> (1981)). | 82 |
| 6.8 | Comparação dos resultados obtidos por RAMAN <i>et al.</i> (1981) e pelo modelo implementado neste trabalho a 710 °C. | 82 |
| 6.9 | Comparação das cinéticas utilizadas neste trabalho. | 84 |
| 6.10 | Parâmetros e condições usadas para simulação do modelo com variação de temperatura. | 84 |
| 6.11 | Vazões e conversões de água como funções do diâmetro médio das partículas (d_p). | 88 |
| 6.12 | Vazões e conversões de água como funções do diâmetro médio das partículas na velocidade superficial de 5 m/s. | 92 |
| 6.13 | Vazões e conversões de água como funções da área específica da partícula. | 94 |
| 6.14 | Parâmetros e condições do modelo avançado isotérmico. | 95 |
| 6.15 | Fatores de correção das taxas de reação do modelo cinético avançado. | 96 |
| 6.16 | Parâmetros e condições usados para a simulação com o modelo cinético avançado não isotérmico. | 98 |

Lista de Símbolos

| | |
|--------------------|---|
| ΔH_k | Varição de entalpia da reação k (kJ/kmol), p. 60 |
| ΔH_r | Entalpia ou calor de reação, em kJ/mol, p. 14 |
| ΔP | Queda de pressão ao longo do leito (Pa), p. 32 |
| Δz | Porções do comprimento do reator, definido pelo número de elementos de discretização (m), p. 63 |
| β | Quantidade total de partículas sólidas existentes no interior do leito (kg), p. 45 |
| δ_b | Fração de volume de gás na bolha (adimensional), p. 35 |
| δ_e | Fração de volume de gás na emulsão (adimensional), p. 36 |
| δ_s | Fração de volume de sólidos no leito (adimensional), p. 36 |
| \dot{m}_e | Taxa de alimentação de sólidos ao reator (kg/s), p. 59 |
| \dot{m}_s | Taxa de remoção de sólidos do reator (kg/s), p. 59 |
| \mathcal{D}_g | Coefficiente de difusão molecular do gás no meio (m ² /s), p. 37 |
| \mathcal{D}_{ib} | Coefficiente de difusão da espécie i na fase bolha (m ² /s), p. 58 |
| \mathcal{D}_{ie} | Coefficiente de difusão da espécie i na fase emulsão (m ² /s), p. 58 |
| \mathcal{K}_g | Condutividade térmica do agente fluidizante (kJ/m/K/s), p. 38 |
| μ | Viscosidade do gás (Pa.s), p. 32 |
| ϕ_s | Esfericidade da partícula sólida (adimensional), p. 32 |
| ρ_g | Massa específica do agente de gaseificação (kg/m ³), p. 32 |
| ρ_i | Massa específica da espécie i (kg/m ³), p. 60 |

| | |
|--------------------|---|
| ρ_s | Massa específica da partícula sólida (kg/m ³), p. 32 |
| v_{ik} | Coefficiente estequiométrico da espécie i na reação k (adimensional), p. 42 |
| ε | Porosidade do leito (adimensional), p. 32 |
| ε_{mf} | Porosidade do leito em condições de mínima fluidização (adimensional), p. 32 |
| A_p | Área específica de sólidos (m ² /kg), p. 45 |
| A_t | Área da seção transversal do reator (m ²), p. 32 |
| Ar | Número de Archimedes (adimensional), p. 33 |
| C_i | Concentração do composto i (kmol/m ³), p. 42 |
| C_s | Concentração de sólidos (kg), p. 59 |
| C_{ib} | Concentração da espécie i na fase bolha (kmol/m ³), p. 58 |
| C_{ie} | Concentração da espécie i na fase emulsão (kmol/m ³), p. 58 |
| C_{p_g} | Capacidade calorífica do agente fluidizante (kJ/kmol/K), p. 38 |
| C_{p_i} | Capacidade calorífica da espécie i (kJ/kg/K), p. 60 |
| D | Diâmetro do equipamento (m), p. 33 |
| E_{a_j} | Energia de ativação da reação j (kJ/kmol), p. 45 |
| H_{bc} | Coefficiente de transferência de calor entre a fase bolha e a nuvem (kJ/m ³ /K/s), p. 38 |
| H_{be} | Coefficiente de transferência de calor entre as fases bolha e emulsão (kJ/m ³ /K/s), p. 38 |
| H_{ce} | Coefficiente de transferência de calor entre a nuvem e a fase emulsão (kJ/m ³ /K/s), p. 38 |
| K_j | Constante de equilíbrio da reação j, p. 46 |
| K_{bc} | Coefficiente de transferência de massa entre a fase bolha bolha e a nuvem (1/s), p. 37 |
| K_{be} | Coefficiente de transferência de massa entre as fases bolha e emulsão (1/s), p. 37 |

| | |
|---------------|--|
| K_{ce} | Coefficiente de transferência de massa entre a nuvem e a fase emulsão (1/s), p. 37 |
| L_{mf} | Altura do leito nas condições de mínima fluidização (m), p. 32 |
| L_{mf} | Altura do leito no regime de mínima fluidização (m), p. 32 |
| L | Altura do leito (m), p. 32 |
| N | Número de elementos de discretização (adimensional), p. 64 |
| Nu_p | Número de Nusselt nas condições da partícula sólida (adimensional), p. 39 |
| Nu | Número de Nusselt (adimensional), p. 39 |
| PM_i | Massa molar da espécie i (kg/kmol), p. 71 |
| Pr | Número de Prandtl (adimensional), p. 39 |
| R | Constante universal dos gases (kJ/kmol/K), p. 45 |
| Re_p | Número de Reynolds nas condições da partícula sólida (adimensional), p. 39 |
| Re | Número de Reynolds (adimensional), p. 32 |
| T_b | Temperatura na fase bolha (K), p. 60 |
| T_e | Temperatura na fase emulsão (K), p. 60 |
| T_s | Temperatura das partículas sólidas (K), p. 60 |
| T | Temperatura (K), p. 45 |
| U_b | Velocidade da bolha (m/s), p. 35 |
| U_e | Velocidade superficial na fase emulsão (m/s), p. 58 |
| $U_{arraste}$ | Velocidade de arraste das partículas sólidas (m/s), p. 88 |
| U_{mf} | Velocidade de mínima fluidização (m/s), p. 32 |
| U | Velocidade superficial do gás (m/s), p. 24 |
| V_b | Volume total das bolhas contidas no leito (m ³), p. 35 |
| V_e | Volume total da emulsão do leito (m ³), p. 36 |
| V_g | Volume de gás no interior do leito (m ³), p. 35 |

| | |
|-----------|---|
| V_p | Volume de uma partícula sólida (m^3), p. 35 |
| V | Volume total do leito (m^3), p. 35 |
| a_s | Área superficial específica da partícula (m^2/m^3), p. 44 |
| d_p | Diâmetro da partícula sólida (m), p. 32 |
| d_{b0} | Diâmetro de bolha mínimo que se pode atingir nas condições do leito (m), p. 34 |
| d_{bm} | Diâmetro de bolha máximo que se pode atingir nas condições do leito (m), p. 34 |
| d_b | Diâmetro de bolha (m), p. 34 |
| g | Aceleração da gravidade (m/s^2), p. 32 |
| h_{se} | Coefficiente de transferência de calor entre a fase emulsão e as partículas sólidas ($kJ/m^2/K/s$), p. 39 |
| k_c | Coefficiente cinético, considerando a reação superficial de 1ª ordem (m/s), p. 42 |
| k_j | Constante cinética da reação j, p. 44 |
| k_j^0 | Fator pré-exponencial da reação j, p. 45 |
| $m_{0,i}$ | Parâmetro cinético para pirólise rápida, p. 48 |
| $m_{1,i}$ | Parâmetro cinético para pirólise rápida, p. 48 |
| $m_{2,i}$ | Parâmetro cinético para pirólise rápida, p. 48 |
| nd | Número de orifícios da placa perfurada (adimensional), p. 34 |
| r_j | Equação de taxa para a reação j ($kmol/m^3/s$), p. 44 |
| r_{kb} | Taxa de reação k na fase bolha ($kmol/m^3/s$), p. 58 |
| r_{ke} | Taxa de reação k na fase emulsão ($kmol/m^3/s$), p. 58 |
| r_{ks} | Taxa de reação k que ocorre na fase sólida (kg/s), p. 59 |
| t | Tempo (s), p. 58 |
| z | Posição axial no leito (m), p. 34 |

Lista de Abreviaturas

| | |
|------|---|
| CSTR | Continuous Stirred-Tank Reactor, p. 55 |
| EPE | Empresa de Pesquisa Energética, p. 5 |
| PDE | Plano Decenal de Energia, p. 5 |
| PFR | Plug Flow Reactor, p. 55 |
| SIN | Sistema Interligado Nacional, p. 5 |
| VHTR | Very High Temperature Nuclear Reactors, p. 53 |
| WGS | Water-Gas Shift Reaction, p. 15 |

Capítulo 1

Introdução

Nas grandes metrópoles podemos ver intensamente alguns sinais de que a Terra não é indestrutível: a poluição do ar atinge níveis críticos afetando o meio ambiente, a saúde e o bem estar da comunidade. Nos últimos 25 anos, a emissão de gases tóxicos na atmosfera se tornou uma grande preocupação em todo o mundo. Na tentativa de minimizar os impactos causados por essa atividade (hoje fundamental para a geração de energia), encontros mundiais têm sido realizados para promover acordos que estudem, proponham e implementem formas de reduzir o uso dos combustíveis fósseis e buscar alternativas renováveis para a geração de energia. Alguns exemplos importantes que podem ser citados são a Convenção de Viena, realizada em 1985, a ECO-92 ou Rio 92, realizada em 1992, e a Rio+20 (2012), realizada recentemente em 2012. A principal medida resultante desses encontros mundiais foi o Protocolo de Kyoto, assinado em 1997, que trata da redução em 5%, em relação à média emitida em 1990, dos gases poluentes que intensificam o efeito estufa. (GREENPEACE, 2012)

Os principais combustíveis das indústrias, usinas e superpotências como EUA, Europa e China são o carvão e o petróleo, ambos de origem fóssil. Porém, a queima destes combustíveis libera uma enorme quantidade de gás carbônico que, em excesso e juntamente com metano e outros gases, causa um aumento continuado do estoque de poluentes (em particular do dióxido de carbono) na atmosfera do planeta, o que leva à intensificação do efeito estufa. Uma das principais consequências ocasionadas pelo uso excessivo dos combustíveis fósseis não renováveis é a desestabilização do clima, caracterizada pelo crescente aumento da temperatura média global da Terra, decorrente da intensificação do efeito estufa e fruto do aumento de emissão de gases poluentes na atmosfera. Essa desestabilização do sistema climático da Terra, bem como a crescente demanda de energia, levou pesquisadores de diversas partes do mundo a procurarem por metodologias novas e consideradas limpas na obtenção de combustíveis a partir de fontes renováveis de energia, os chamados combustíveis

renováveis (LOHA *et al.*, 2011). Assim, a busca e implementação de novas fontes renováveis e sustentáveis de energia pode constituir uma solução estratégica para evitar o colapso ambiental e simultaneamente atender a crescente demanda global de energia.

Atualmente, as fontes renováveis mais promissoras para geração de energia são o sol (associada à luz e ao calor), o vento (associada ao movimento do ar), a água (decorrente de quedas d'água ou do movimento das marés e das ondas) e a biomassa (fonte de carbono para a queima). A captação da energia solar, eólica e hídrica é feita com equipamentos já existentes e pode ser diretamente convertida em energia elétrica, como mostram as usinas hidroelétricas brasileiras, que funcionam com base na força da movimentação das águas entre níveis distintos. A conversão da biomassa em energia tem cunho industrial mais marcante, não sendo amplamente conhecida pela população. (GREENPEACE, 2012)

Há dois tipos básicos de biomassa: a biomassa virgem e a biomassa residual. Madeira, plantas, folhas e animais são os constituintes básicos do primeiro tipo de biomassa. Já a biomassa residual, como o próprio nome já diz, é composta por diversos tipos de resíduos: sólidos, líquidos, agrícolas, animais e até mesmo esgotos. (PINHO, 2012)

A biomassa é resultante da absorção de CO₂ (dióxido de carbono ou simplesmente gás carbônico) da atmosfera, quando se realiza a fotossíntese, o que faz com que os combustíveis gerados a partir da biomassa sejam menos prejudiciais ao meio ambiente quando comparados aos combustíveis fósseis, utilizados em abundância e majoritariamente em todo o mundo atualmente. Assim, os produtos obtidos da biomassa são menos tóxicos e mais disponíveis (PINHO, 2012; SONG e OZKAN, 2010). Além disso, de acordo com ALAUDDIN *et al.* (2010), esta é a única fonte de energia que pode ser convertida simultaneamente em produtos líquidos, sólidos e gasosos úteis.

Há muito tempo a sociedade faz uso da conversão de derivados fósseis para produzir materiais úteis por meio de técnicas de refino já conhecidas. Da mesma forma, é possível utilizar a biomassa para a produção de diversos produtos líquidos como metanol, etanol, diesel. Estes, por sua vez, podem ser usados para a produção de hidrogênio (TURNER, 2004). O hidrogênio é considerado como uma fonte renovável de energia elétrica e (ou) térmica, quando queimado com oxigênio puro, já que os únicos produtos são calor e água, apresentando alta eficiência energética (SONG e OZKAN, 2010; SOUZA, 2004). GOLTISOV e VEZIROGLU (2001) destacam o bioetanol, produzido a partir da biomassa, como fonte promissora de hidrogênio (H₂)

para a geração de energia renovável, dando ênfase ao dióxido de carbono (CO₂) gerado no processo, que é posteriormente reabsorvido no ciclo da biomassa, contribuindo assim para a estabilização e mitigação do efeito estufa com a manutenção dos níveis atuais de CO₂.

Há vários tipos de biomassa que podem ser utilizadas para a geração de energia, como mostram as Tabelas 1.1 e 1.2. Nas Tabelas 1.1 e 1.2, foi considerado que as biomassas eram constituídas apenas por carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre, por simplificação. Foram assim desconsideradas as pequenas quantidades eventuais de outros elementos, como cálcio, magnésio, potássio, ferro, dentre outros. Deste modo, é possível observar a complexidade da composição da biomassa. Enquanto a Tabela 1.1 apresenta uma análise primária da biomassa, a Tabela 1.2 mostra a composição depois da sua queima.

Tabela 1.1: Diferentes tipos de biomassa existentes e sua composição, em % m/m (adaptado de ALAUDDIN *et al.* (2010)).

| Tipo de biomassa | C | H | O | N | S |
|-------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Cedro (madeira) | 51,10 | 5,9 | 42,5 | 0,12 | 0,02 |
| Serragem de madeira | 46,2 | 5,1 | 35,4 | 1,5 | 0,06 |
| Resíduo de óleo de oliva | 50,7 | 5,89 | 36,97 | 1,36 | 0,3 |
| Casca de arroz | 45,8 | 6,0 | 47,9 | 0,3 | 0 |
| Palha de arroz | 38,61 | 4,28 | 37,16 | 1,08 | 0,65 |
| Serragem de pinho | 50,54 | 7,08 | 41,11 | 0,15 | 0,57 |
| Abeto (madeira) | 49,3 | 5,9 | 44,4 | 0,1 | 0 |
| Casca de café | 46,8 | 4,9 | 47,1 | 0,6 | 0,6 |
| Café em pó | 52,97 | 6,51 | 36,62 | 2,8 | 0,05 |
| Lariço (madeira) | 44,18 | 6,38 | 49,32 | 0,12 | 0 |
| Resíduo de poda da videira | 46,97 | 5,8 | 44,49 | 0,67 | 0,01 |
| Vara de juta | 49,79 | 6,02 | 41,37 | 0,19 | 0,05 |
| Bagaço de cana-de-açúcar | 48,58 | 5,97 | 38,94 | 0,2 | 0,05 |
| Sabugo de milho | 40,22 | 4,11 | 42,56 | 0,39 | 0,04 |
| Caroço de pêssego | 51,95 | 5,76 | 40,7 | 0,79 | 0,01 |
| Palha de trigo | 46,1 | 5,6 | 41,7 | 0,5 | 0,08 |
| Haste do algodão | 42,8 | 5,3 | 38,5 | 1,0 | 0,2 |
| Palha | 36,57 | 4,91 | 40,70 | 0,57 | 0,14 |
| Madeira da cânfora | 43,43 | 4,85 | 38,53 | 0,32 | 0,1 |
| Faia (madeira) | 48,27 | 6,36 | 45,2 | 0,14 | 0 |
| Gramma (<i>switchgrass</i>) | 47 | 5,3 | 41,4 | 0,5 | 0,1 |
| Média | 46,57 | 5,62 | 41,55 | 0,64 | 0,14 |
| Desvio Padrão | 4,37 | 0,74 | 3,83 | 0,64 | 0,21 |

onde C = carbono, H = hidrogênio, O = oxigênio, N = nitrogênio, S = enxofre

Como é possível perceber, as biomassas apresentadas na Tabela 1.1 são com-

postas basicamente por carbono, hidrogênio e oxigênio, tendo carbono em maior quantidade percentual (aproximadamente 50%). Além disso, os componentes não estão presentes nas mesmas proporções nos diferentes tipos de biomassa considerados, o que explica a complexidade da avaliação da composição. Por este motivo, muitos pesquisadores consideram a biomassa como sendo constituída basicamente por carbono, para fins de simplificação.

Tabela 1.2: Diferentes tipos de biomassa existentes e sua composição final após a queima, em %m/m (adaptado de ALAUDDIN *et al.* (2010)).

| Biomassa | Cinzas | MV | CF | U | LHV (MJ/kg) |
|-------------------------------|---------------|-----------|-------------|----------|------------------------|
| Cedro (madeira) | 0,3 | 80–82 | 18–20 | 0 | 19,26 |
| Serragem de madeira | 1,3 | 70,4 | 17,9 | 10,4 | 18,81 |
| Resíduo de óleo de oliva | 4,6 | 76 | 19,4 | 9,5 | 21,2 |
| Casca de arroz | 0,8 | 73,8 | 13,1 | 12,3 | 13,36 |
| Palha de arroz | 12,64 | 65,23 | 16,55 | 5,58 | 14,40 |
| Serragem de pinho | 0,55 | 82,29 | 17,16 | 0 | 20,54 |
| Abeto (madeira) | 0,3 | 74,2 | 17,1 | 8,4 | 18,5 |
| Casca de café | 1,0 | 74,3 | 14,3 | 10,4 | 16,54 |
| Café em pó | 1,0 | 71,8 | 16,7 | 10,5 | 22 |
| Lariço (madeira) | 0,12 | 76,86 | 14,86 | 8,16 | 19,45 |
| Resíduo de poda da videira | 2,06 | 78,16 | 19,78 | 0 | 17,91 |
| Vara de juta | 0,62 | 76–78 | 21,4–23,4 | 0 | 19,66 |
| Bagaço de cana-de-açúcar | 1,26 | 67–70 | 28,74–30,74 | 0 | 19,05 |
| Sabugo de milho | 2,97 | 71,21 | 16,11 | 9,71 | 16,65 |
| Caroço de pêssego | 0,65 | 81,3 | 18,1 | 8,53 | 21,6 |
| Palha de trigo | 6,1 | 75,8 | 18,1 | 0 | 17,2 |
| Haste do algodão | 4,3 | 72,3 | 15,5 | 7,9 | 15,2 |
| Palha | 8,61 | 64,98 | 17,91 | 8,5 | 14,6 |
| Madeira da cânfora | 0,49 | 72,47 | 14,75 | 12,29 | 17,48 |
| Faia (madeira) | 0,8 | 81 | 18 | 0 | 19,2 |
| Gramma (<i>switchgrass</i>) | 4,6 | 58,4 | 17,1 | 20 | 18,7 |
| Média | 2,62 | 73,67 | 17,79 | 6,77 | 18,16 |
| Desvio Padrão | 3,23 | 6,01 | 3,44 | 5,60 | 2,39 |

onde MV = material volátil, CF = carbono fixo, U = umidade

Na Tabela 1.2 é possível perceber que a biomassa é basicamente composta por material volátil. Apesar de apresentar uma alta percentagem de carbono em sua composição inicial, como visto na Tabela 1.1, a quantidade de carbono fixo varia de 10 a 20%.

O desenvolvimento de uma tecnologia que usa a biomassa para a geração de

energia seria de extrema importância para a economia do Brasil. Com uma ampla área territorial, quase toda localizada em regiões tropicais e chuvosas fornecendo condições ótimas para a produção da matéria-prima necessária ao processo e uso energético em larga escala, o Brasil pode ser transformado em um dos maiores fornecedores de combustíveis renováveis do mundo, pois a biomassa oferece as melhores perspectivas dentre todas as fontes de energia renováveis. (TURNER, 2004)

O Brasil já tem proposto medidas para a implantação da biomassa como fonte de energia, tendo estabelecido o Plano de Expansão Decenal de Energia (PDE). Este plano é atualizado a cada ano e, estimando os rumos energéticos que o Brasil poderá tomar na próxima década, prevê que a participação de fontes renováveis na capacidade instalada de geração elétrica no Sistema Interligado Nacional (SIN) crescerá de 83,8% em 2012 para 85,8% em 2022. Já a oferta interna ficará dividida da seguinte forma: 12,4% da energia proveniente de grandes hidrelétricas, 58,6% proveniente de termelétricas, combustíveis fósseis e nucleares e 29% oriundo de fontes renováveis, como eólicas, PCHs e biomassa, com ênfase no bagaço da cana de açúcar e no etanol (EPE, 2014). Infelizmente, a principal e inesgotável fonte de energia do planeta não foi incluída nesse plano: a solar. O alto custo dos equipamentos necessários para a captação de energia solar é o principal fator que justifica o baixo uso relativo dessa fonte de energia, sendo esta a principal desvantagem do processo (EPE, 2014; GREENPEACE, 2012). Um ponto crucial é prever a demanda que esta nova tecnologia suporta, fator importante para a sustentabilidade de qualquer fonte de energia adotada no futuro.

Em relação ao PDE anterior, destaca-se a expansão do consumo de biocombustíveis líquidos (etanol e biodiesel), cuja participação se eleva de 5,5% em 2013 para 7,6% em 2022. A oferta de energias renováveis exhibe um crescimento médio anual de 4,7%, destacando-se o crescimento de 6,3% ao ano na oferta de derivados da cana-de-açúcar e de 8,5% na oferta de outras fontes renováveis, incluindo energia eólica, óleos vegetais e lixívia. Além disso, os biocombustíveis, como o bagaço de cana, a lixívia, a lenha, o carvão vegetal e outros, aumentam sua participação no decênio, passando de 28,8% para 29,4%. Uma visão geral pode ser vista na Tabela 1.3.

Adicionalmente, deve ser ressaltado que o uso de biocombustíveis já está sendo testado na aviação (BIODIESELBR, 2014): já tendo sido realizado o primeiro voo comercial movido com 100% de bioquerosene por uma empresa canadense. De acordo com AGÊNCIAESTADO (2012), prevê-se que em 20 anos todos os voos serão realizados com o uso de biocombustíveis.

Tabela 1.3: Evolução da oferta interna de energia no Brasil no período de 10 anos (fonte: EPE (2014)).

| | 2013 | | 2017 | | 2022 | | 2012-2022 |
|------------------------------|----------------|--------------|----------------|--------------|----------------|--------------|-------------------|
| | mil tep | % | mil tep | % | mil tep | % | Variação (% a.a.) |
| Energia Não Renovável | 178.441 | 58,1 | 207.169 | 56,3 | 266.937 | 58,6 | 4,9 |
| Petróleo e Derivados | 118.353 | 38,5 | 132.504 | 36,0 | 158.782 | 34,9 | 3,5 |
| Gás Natural | 35.055 | 11,4 | 49.999 | 13,6 | 73.067 | 16,0 | 9,1 |
| Carvão Mineral e Derivados | 21.127 | 6,9 | 20.828 | 5,7 | 28.229 | 6,2 | 4,3 |
| Urânio (U3O8) e Derivados | 3.907 | 1,3 | 3.839 | 1,0 | 6.859 | 1,5 | 5,7 |
| Energia Renovável | 128.768 | 41,9 | 160.878 | 43,7 | 188.362 | 41,4 | 4,7 |
| Hidráulica e Eletricidade | 42.947 | 14,0 | 49.056 | 13,3 | 56.339 | 12,4 | 3,2 |
| Lenha e Carvão Vegetal | 25.151 | 8,2 | 27.702 | 7,5 | 28.019 | 6,2 | 1,5 |
| Derivados da Cana-de-Açúcar | 47.979 | 15,6 | 65.538 | 17,8 | 80.437 | 17,7 | 6,3 |
| Outras Renováveis | 12.691 | 4,1 | 18.581 | 5,0 | 23.568 | 5,2 | 8,5 |
| Total | 307.209 | 100,0 | 368.046 | 100,0 | 455.299 | 100,0 | 4,8 |

onde tep é tonelada equivalente de petróleo

1.1 Apresentação da dissertação

O presente trabalho tem como principal objetivo desenvolver e implementar um modelo fenomenológico não estacionário totalmente novo para descrever o comportamento do reator em leito fluidizado a três fases: emulsão, bolha e sólidos. O modelo fenomenológico proposto deverá estar baseado em 3 partes: a parte fluidodinâmica, que descreve o comportamento do leito fluidizado; a parte cinética, que abrange as reações de gaseificação e o consumo da biomassa; e os balanços de massa e energia do processo, como será descrito nos próximos capítulos.

Esta tese está organizada em sete capítulos, incluindo essa introdução. O Capítulo 2 explica como se dá o processo de gaseificação da biomassa em reatores de leito fluidizado e apresenta os principais modelos matemáticos existentes na literatura para a configuração adotada. O Capítulo 3 apresenta o modelo fluido-dinâmico do processo. No Capítulo 4 são apresentadas as reações que podem ocorrer na gaseificação da biomassa e que foram adotadas neste trabalho. No capítulo 5 são apresentados os balanços de massa e de energia para as três fases consideradas no interior do reator: bolha, emulsão e sólidos. O Capítulo 6 mostra os diversos resultados obtidos na implementação do modelo fluido-dinâmico apresentado em pacote computacional, bem como a discussão destes resultados. Finalmente, no Capítulo 7 são apresentadas as principais conclusões obtidas e algumas sugestões para trabalhos futuros.

Este trabalho foi realizado integralmente no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP) do Programa de Engenharia Química

(PEQ) do Instituto Alberto Luis Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE) da Universidade Federal Fluminense (UFRJ).

Capítulo 2

Fundamentos Teóricos

2.1 Obtenção de energia pela biomassa

Energia pode ser obtida da biomassa por processos térmicos, biológicos e físicos (BRIDGWATER, 2003). A extração mecânica constitui um processo físico que possibilita a produção de biodiesel a partir de oleaginosas, porém resulta em custo maior de produção do que a extração de combustíveis fósseis (MCKENDRY, 2002). Processos biológicos (ou bioquímicos) consistem no uso de microorganismos que convertem uma fração da biomassa a etanol e outros compostos úteis, por meio da fermentação e da digestão anaeróbica (AHMED *et al.*, 2012). A fermentação normalmente é utilizada para a produção de etanol, enquanto a digestão anaeróbica produz biogás, composto essencialmente por metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2). Os processos térmicos (ou termoquímicos) fazem uso da combinação de calor, agente oxidante, pressão e catalisadores para promover o craqueamento de compostos existentes na biomassa, transformando-os em compostos de menor massa molar que podem ser usados como matéria-prima para diversos processos de obtenção de combustíveis.

Três tipos de processos termoquímicos utilizados em larga escala são a combustão convencional, a pirólise e a gaseificação da biomassa. A combustão consiste simplesmente em queimar a biomassa com ar a temperaturas relativamente altas, numa faixa de 800 a 1000 °C, convertendo a energia da biomassa em calor que, por sua vez, produz força mecânica e eletricidade. Para este processo, a biomassa deve conter uma umidade inferior a 50%; caso contrário, a obtenção de energia é desperdiçada no processo de vaporização da água. A pirólise é um processo que ocorre na ausência de agentes oxidantes, a uma temperatura em torno de 500 °C, com a formação de combustível líquido (bio-óleo), sólidos e frações gasosas. A gaseificação é um processo de oxidação parcial conduzido a alta temperatura (800 – 900 °C) e que ocorre na presença dos agentes oxidantes, compreendendo uma série de etapas térmicas e químicas e resultando em uma mistura gasosa combustível.

Vale destacar ainda a liquefação como um dos processos de produção de bio-óleo, ocorrendo a temperaturas baixas e pressões elevadas. Contudo, esse processo não é utilizado industrialmente por ser mais caro e mais difícil de ser implementado do que os demais processos descritos.

As reações da gaseificação ocorrem por meio do contato entre a biomassa sólida e gases conhecidos como agentes de gaseificação. O meio de gaseificação é composto por esses gases e possibilita a transformação de compostos no estado sólido ou líquido em compostos gasosos, convertendo moléculas pesadas em leves (BASU, 2010). Como a gaseificação, a combustão também converte compostos sólidos ou líquidos em compostos gasosos. Porém, os dois processos possuem sutis diferenças:

- A gaseificação adiciona energia às ligações químicas dos produtos gasosos, enquanto a combustão libera energia por meio da quebra das ligações químicas dos compostos (CASTELLANOS, 2012; PINHO, 2012);
- O processo de gaseificação ocorre em condições sub-estequiométricas, sendo necessário menos que 35% da quantidade de oxigênio usada para a combustão completa (REZAIYAN e CHEREMISINOFF, 2005);
- É desejável que o produto da gaseificação tenha uma razão hidrogênio/carbono alta, enquanto que na combustão, o hidrogênio e o carbono são oxidados a H_2O e CO_2 (CASTELLANOS, 2012).

A gaseificação da biomassa remove o oxigênio da estrutura do combustível sólido, incrementando a densidade energética do material pois o oxigênio não contribui com o aumento do poder calorífico do combustível utilizado. NEVES *et al.* (2011) ressaltam que, em geral, a biomassa possui de 30 a 50% de oxigênio em base mássica, seca e livre de cinzas.

Apesar de constituir um processo bastante complexo, há grande interesse industrial no processo de gaseificação porque ele permite a produção de uma combinação bastante versátil de produtos, com boa eficiência na transformação dos compostos sólidos em gasosos (MIAO *et al.*, 2013). Basicamente, a mistura gasosa obtida na gaseificação da biomassa é composta por H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , gases ricos em hidrogênio e hidrocarbonetos leves, matérias-primas importantes para a indústria química (AHMED *et al.*, 2012; BASU, 2010; KUMAR *et al.*, 2009). Vê-se na Figura 2.1, por exemplo, as rotas químicas que podem ser exploradas com os produtos gasosos obtidos na gaseificação.

O processo de gaseificação da biomassa alimentada a um reator passa por diversas etapas, dentre as quais podem ser citadas o pré-tratamento e a gaseificação

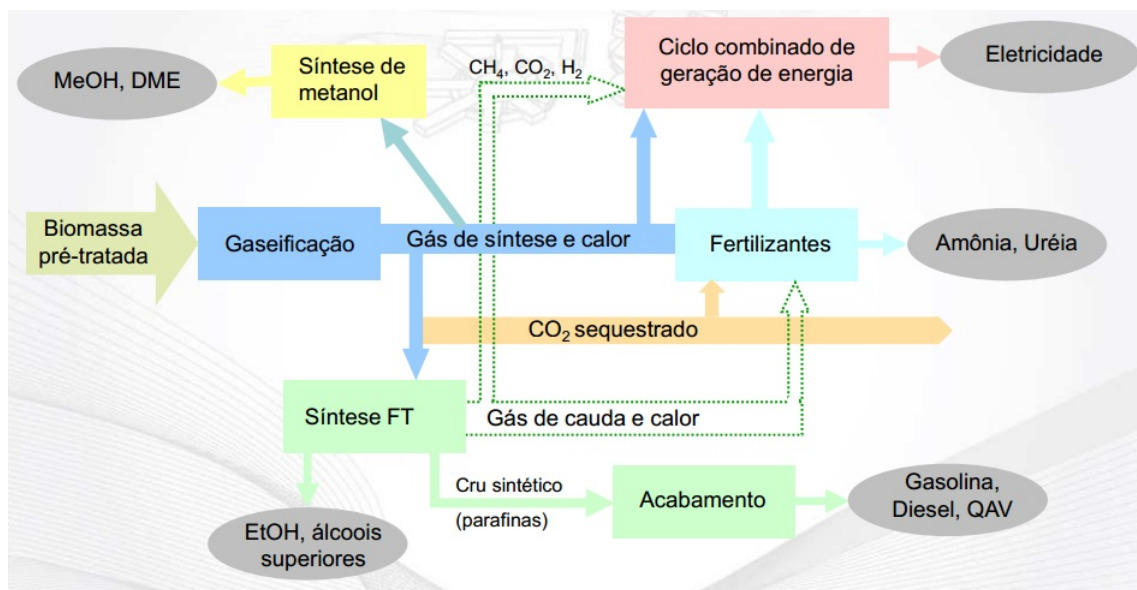


Figura 2.1: Possíveis rotas químicas para os produtos da gaseificação (fonte: PETROBRAS (2012)).

propriamente dita, além da limpeza das correntes efluentes e da síntese de produtos úteis em etapas posteriores do processo.

2.1.1 Pré-tratamento

A etapa de pré-tratamento compreende a secagem, cominuição, peletização, torrefação e pirólise da biomassa. As etapas de secagem e de pirólise podem ser consideradas como as principais etapas do processo e, por isso, serão mais detalhadamente descritas a seguir.

Secagem

A presença de água na biomassa pode ocorrer de duas formas distintas: como umidade livre na superfície e nos poros, chamada também de umidade externa, ou ligada quimicamente à estrutura molecular da biomassa (NEVES *et al.*, 2011). Esta última forma, também chamada de umidade inerente ou umidade de equilíbrio (BASU, 2010), não pode ser eliminada durante o processo de secagem, por constituir a estrutura do sólido, sendo liberada somente durante o processo de pirólise. A umidade externa, por sua vez, pode ser facilmente retirada por um processo de secagem.

A umidade da matéria-prima alimentada ao gaseificador é removida espontaneamente por causa das altas temperaturas no interior do vaso de reação. A vaporização de 1 kg de água requer cerca de 2260 kJ que não podem ser recuperados. Assim

sendo, a umidade inicial da matéria-prima constitui um fator importante para avaliar se um processo de gaseificação é viável ou não economicamente.

O bagaço de cana de açúcar possui umidade externa em torno de 50% (ERLICH *et al.*, 2005), enquanto a madeira recém cortada apresenta quantidade de água variando de 30 a 60% e algumas variedades de biomassa podem conter até 90% de água (BASU, 2010). Portanto, a biomassa apresenta elevados teores de umidade, podendo resultar em perdas energéticas econômicas relevantes. Diante desta situação, é necessária uma etapa de secagem da biomassa antes de introduzi-la no gaseificador. Para a produção de um gás com poder calorífico razoável, é desejável que a umidade da biomassa esteja na faixa de 10 a 20%, quando inserida no reator (BASU, 2010).

O processo de secagem é endotérmico e pode ser representado da seguinte forma (CASTELLANOS, 2012; PINHO, 2012):



Pirólise

À medida que a temperatura aumenta, ocorre a pirólise. A pirólise é um processo termoquímico de transformação da biomassa, cujo rompimento das ligações químicas dá origem a inúmeros compostos de menor massa molar: produtos gasosos (ou gases não condensáveis), líquidos (ou gases condensáveis) e sólidos, utilizados para obter outros produtos químicos ou utilizados diretamente como combustíveis (BASU, 2010). Este processo ocorre na ausência (DI BLASI, 2008) ou na presença de pequenas quantidades de agentes oxidantes (CASTELLANOS, 2012), usados para permitir a combustão parcial, gerando ao menos parte da energia necessária para que o processo de pirólise ocorra.

A temperatura é elevada até a chamada temperatura de pirólise e mantida por um período de tempo suficiente para que ocorra a quebra das ligações. A Figura 2.2 ilustra o processo de pirólise mais detalhadamente.

Como mostrado na Figura 2.2, a pirólise ocorre em duas etapas, chamadas de pirólise primária e pirólise secundária. A pirólise primária ocorre a temperaturas relativamente baixas (menores que 500 °C), independentemente do tipo de matéria prima alimentada ao reator, formando produtos voláteis (água, alcatrão, gases não condensáveis) e carbonizados, indicados com o número 1 na Figura 2.2 (NEVES *et al.*, 2011). A pirólise secundária ocorre numa temperatura entre 300 e 900 °C e é nesta etapa que acontece o craqueamento térmico ou a reforma do alcatrão produzido na primeira etapa (BASU, 2010), que é decomposto em gases de menor massa molar,

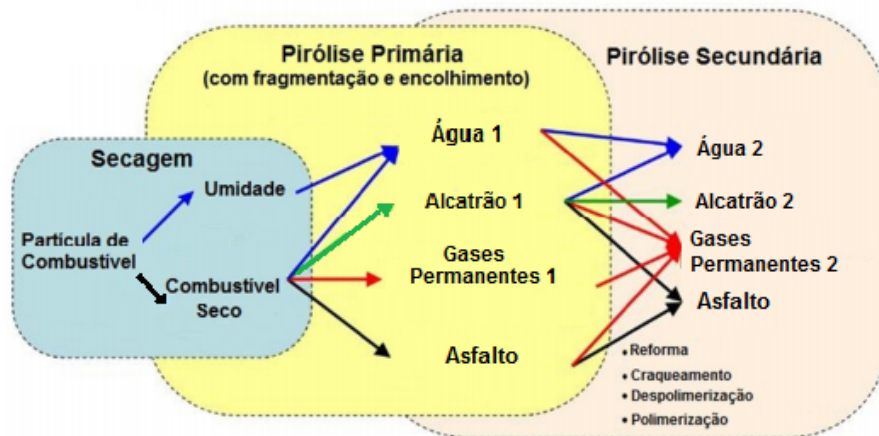
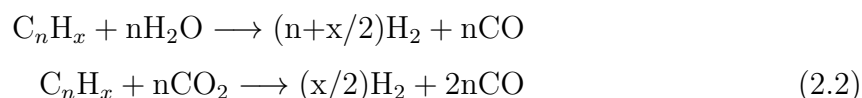


Figura 2.2: Processo de pirólise (adaptado de NEVES *et al.* (2011)).

em asfalto e alcatrão não craqueado, chamado de alcatrão inerte (DI BLASI, 2008). Os produtos desta etapa estão indicados com o número 2 da Figura 2.2. A reforma do alcatrão pode ser conduzida a vapor, com H_2O , ou de forma autotérmica, com CO_2 . As reações globais podem ser representadas na forma que segue (GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010).



As reações da Equação 2.2 são endotérmicas, requerendo de 200 a 300 kJ de energia por kmol de alcatrão reformado. Com relação aos produtos da pirólise, é importante dizer que:

- A corrente gasosa é formada essencialmente por CO_2 , CO , H_2 , CH_4 e outros hidrocarbonetos leves não condensáveis (C_nH_x), contabilizados como CH_4 .
- A condensação de água e alcatrão (também chamado de tar) forma uma mistura líquida complexa de hidrocarbonetos condensáveis, aromáticos e poli-aromáticos chamada de bio-óleo, com aspecto escuro, viscoso e contendo cerca de 20% de água (BASU, 2010). Vale destacar que o alcatrão é indesejável como produto final, pois ocasiona incrustações e entupimento em diversos equipamentos do processo e também pode sair com a corrente de produto final na forma de aerosol, prejudicando a operação de outros equipamentos e contaminando a corrente aquosa. Assim, é necessário eliminar ou reduzir a quantidade de alcatrão existente na corrente final. (AHMED *et al.*, 2012)
- O resíduo sólido da pirólise é chamado de asfalto, char ou carbonizado, com-

posto por matéria orgânica e inorgânica. O asfalto contém em torno de 85% de carbono e pequenas quantidades de oxigênio, hidrogênio e outras espécies, como enxofre e nitrogênio (BASU, 2010; CASTELLANOS, 2012; NEVES *et al.*, 2011; PINHO, 2012; REZAIYAN e CHEREMISINOFF, 2005). Apesar disso, simplesmente para fins de simplificação, muitos trabalhos na literatura consideram o asfalto composto apenas por carbono (CASTELLANOS, 2012; GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010; PINHO, 2012).

A pirólise pode também ser classificada como pirólise lenta ou pirólise rápida. O processo é dito lento se o tempo de aquecimento das partículas for muito maior que o tempo de reação desta etapa; caso contrário, a pirólise é tida como rápida. Na pirólise lenta, a biomassa é aquecida até 600 °C, aproximadamente, permanecendo nessa temperatura apenas alguns minutos, resultando em produtos gasosos, líquidos e sólidos em quantidades equivalentes (ZHANG *et al.*, 2010). No processo rápido, a taxa de aquecimento é suficientemente alta para que a temperatura de pirólise da biomassa seja alcançada antes de sua decomposição, resultando em pequenas quantidades de asfalto e elevadas quantidades de gases não condensáveis e alcatrão. Para máxima produção de bio-óleo, a temperatura empregada no processo deve ser de 650 °C, no máximo, enquanto que, para maximizar a produção de gases, a temperatura empregada deve ser de até 1000 °C (BASU, 2010). De acordo com NEVES *et al.* (2011) e DI BLASI (2009), a pirólise ocorre mais lentamente se for realizada em reatores de leito fixo, enquanto que a pirólise é rápida em reatores de leito fluidizado.

De acordo com HIGMAN e VAN DER BURGT (2008), a pirólise se inicia a uma temperatura de 350 °C se a taxa de aquecimento for lenta. Perto dessa temperatura, as taxas das reações de gaseificação são baixas. Dessa forma, a quantidade de voláteis ao redor da partícula aumenta e a gaseificação ocorre após a pirólise primária. Todavia, se a taxa de aquecimento é rápida, os voláteis não se acumulam em torno da partícula, pois a pirólise e a gaseificação ocorrem de maneira simultânea. Isso favorece a pirólise secundária e produz um gás mais limpo que o produzido em uma pirólise lenta, com menores teores de alcatrão, o que é desejável, e uma grande quantidade de voláteis não reagidos. Por esse motivo, equipamentos que possibilitam altas taxas de transferência de calor formam produtos mais limpos. (CASTELLANOS, 2012; PINHO, 2012)

O tamanho da partícula também influencia a composição dos produtos da pirólise. Com o aumento do diâmetro das partículas, o tempo de residência dos compostos voláteis dentro das partículas também é maior, favorecendo o craqueamento e a reforma do alcatrão (NEVES *et al.*, 2011). Partículas maiores oferecem

alta resistência à difusão dos produtos da pirólise primária, o que favorece a obtenção de produtos sólidos, enquanto que partículas menores oferecem menor resistência à difusão dos gases condensáveis e não condensáveis, que conseguem efluir do processo sem que ocorra a pirólise secundária, fato que favorece a obtenção de produtos gasosos e líquidos (CASTELLANOS, 2012; PINHO, 2012).

Além da taxa de reação e do tamanho de partícula, a temperatura empregada no processo também afeta bastante a distribuição de produtos obtidos. De acordo com BASU (2010), o aumento da temperatura em geral favorece a obtenção de produtos gasosos leves, mas esse efeito depende da biomassa usada como matéria-prima e do uso (ou não) de catalisadores.

Os parâmetros que influenciam a etapa de pirólise são bastante discutidos por NEVES *et al.* (2011), DI BLASI (2008) e DI BLASI (2009).

2.1.2 Gaseificação

A gaseificação compreende as reações heterogêneas entre asfalto (produto sólido da pirólise) e vapor de água, dióxido de carbono e hidrogênio presentes no gaseificador e as reações homogêneas de reforma que ocorrem entre os gases derivados das reações heterogêneas da etapa de pirólise. As reações de gaseificação são as mais lentas e, por isso, constituem a etapa lenta do processo. Dessa forma, DI BLASI (2009) sugere explorar a pirólise para que haja formação de grandes quantidades de voláteis e pequenas quantidades de asfalto.

A literatura é divergente quanto à reversibilidade das reações heterogêneas da gaseificação da biomassa (BIBA *et al.*, 1978; FIASCHI e MICHELINI, 2001; GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010; RAMAN *et al.*, 1981; SHARMA, 2008; WANG e KINOSHITA, 1993). Dessa forma, neste trabalho serão admitidas expressões cinéticas que não consideram a reversibilidade. As principais reações que ocorrem na gaseificação são apresentadas a seguir, de acordo com o trabalho de GÓMEZ-BAREA e LECKNER (2010), com seus respectivos calores de reação (ΔH_r), em kJ/mol.

Desvolatilização da Biomassa



Combustão do Asfalto

Combustão parcial:



Combustão completa:



Gaseificação do Asfalto

Reação de Boudouard:



Gaseificação a vapor:



Reação de Metanação:



Oxidação Volátil Homogênea

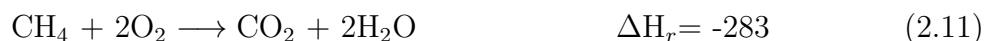
Oxidação do CO:



Oxidação do H₂:



Oxidação do CH₄:

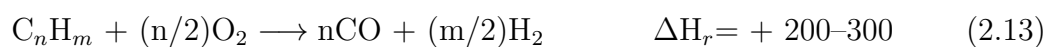


Deslocamento gás-água (WGS, do inglês *Water-Gas Shift Reaction*):

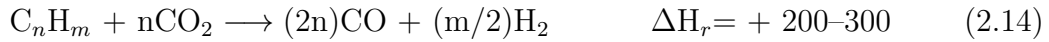


Reações do Alcatrão

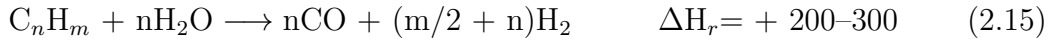
Oxidação parcial:



Reforma a seco:



Reforma a vapor:



Hidrogenação:



Craqueamento térmico:



Assim, como as reações de gaseificação são endotérmicas, é necessário o fornecimento de energia para que elas aconteçam. Segundo DI BLASI (2009) e CASTELLANOS (2012), a combustão parcial é a reação mais rápida, seguida pela gaseificação a vapor, com taxa de reação de 3 a 5 vezes menor, e pela reação de Boudouard, com taxa de reação de 6 a 7 vezes menor. Por fim, a reação de metanação é a mais lenta de todas, conforme discutido por GÓMEZ-BAREA e LECKNER (2010). CASTELLANOS (2012) ressalta que a ocorrência da reação de deslocamento gás-água (WGS) é importante, pois incrementa a produção de hidrogênio nos gases, reduzindo a quantidade de monóxido de carbono formada.

A ênfase no processo de gaseificação costuma ser a de maximizar o rendimento do produto gasoso (AHMED *et al.*, 2012).

Agentes de Gaseificação

Os agentes de gaseificação são introduzidos no reator para, além de promoverem apropriadamente a ocorrência da gaseificação, adicionarem hidrogênio ao combustível produzido. Os principais agentes utilizados são o ar, o oxigênio puro, o vapor de água, o nitrogênio, o dióxido de carbono e também misturas destes (AHMED *et al.*, 2012; ALAUDDIN *et al.*, 2010; LI *et al.*, 2004; LOHA *et al.*, 2011; LV *et al.*, 2004). O poder calorífico e a composição dos gases obtidos ao final do processo são muito influenciados pelo tipo e quantidade do agente de gaseificação utilizado, como se pode observar na Tabela 2.1.

De acordo com a Tabela 2.1, pode-se observar que o gás obtido na presença de oxigênio possui o maior poder calorífico, porém resulta em elevado custo por

Tabela 2.1: Poder calorífico do produto gasoso para diferentes agentes gaseificadores (fonte: BASU (2010)).

| Agente de gaseificação | Poder calorífico (MJ/Nm ³) |
|------------------------|--|
| Ar | 4 – 7 |
| Vapor de água | 10 – 18 |
| Oxigênio puro | 12 – 28 |

ser necessário um elevado investimento para a produção de oxigênio puro, o que torna o processo menos atraente economicamente (AHMED *et al.*, 2012; LOHA *et al.*, 2011). O baixo poder calorífico do produto obtido com ar se deve à diluição promovida pelo nitrogênio. Com o uso de vapor de água, os produtos obtidos apresentam uma relação H/C elevada; porém, o calor necessário para que as reações endotérmicas ocorram é obtido externamente (CASTELLANOS, 2012). AHMED *et al.* (2012) destacam que a gaseificação conduzida na presença de vapor de água como agente de gaseificação é mais econômica, pois há uso subsequente da corrente de vapor nas reações de reforma e de deslocamento gás-água. LOHA *et al.* (2011) sugerem também a maximização da produção de gás oriunda da maior taxa de calor empregada, além da redução de alcatrão e asfalto pela ocorrência da reforma a vapor.

Partícula de biomassa

Alguns trabalhos da literatura ressaltam que o tamanho da partícula de biomassa pode influenciar bastante o processo de gaseificação. De acordo com ALAUD-DIN *et al.* (2010) e RAPAGNÀ e DI CELSO (2008), quanto menor é o tamanho da partícula, maior é a eficiência energética do processo, mas maior é o custo da planta. Enquanto o tamanho maior de partícula reduz o custo do pré-tratamento, por outro lado ocorre o aumento do tempo de desvolatilização, requerendo um gaseificador maior. LV *et al.* (2004) observaram que, dentre os tamanhos de partículas de biomassa estudados, partículas menores de biomassa produziram uma quantidade maior de CH₄, CO e C₂H₄ e uma quantidade menor de CO₂. Uma explicação plausível dada pelos autores para a ocorrência deste fenômeno é que, para pequenas partículas, a pirólise é principalmente controlada pela cinética. Assim, com o aumento das partículas, o produto gasoso formado nos poros da partícula não se difunde facilmente para o seio do fluido e o processo passa a ser controlado pela difusão. RAPAGNÀ e DI CELSO (2008) também estudaram o efeito do tamanho de partículas esféricas de madeira na gaseificação, concluindo que a redução do tamanho acarreta maior rendimento de produto gasoso, com consequente produção menor de asfalto e alcatrão.

Gaseificação alotérmica

Chamada também de gaseificação indireta, a gaseificação alotérmica faz uso de vapor de água como agente de gaseificação. Como dito anteriormente, a energia necessária para que as reações endotérmicas ocorram é proveniente de fonte externa ao reator. Há três maneiras de fornecer calor a este processo:

- Uso de fonte externa, como plasma ou energia solar, embora existam limitações econômicas nos equipamentos para uso dessas fontes, não constituindo hoje uma alternativa viável (GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010);
- Recirculação de parte do gás do processo, formado por correntes gasosas com alta temperatura, podendo este calor ser devidamente aproveitado por integração energética (CASTELLANOS, 2012);
- Uso do asfalto, sendo necessário usar dois reatores separados, um para conduzir a gaseificação do combustível sólido e o outro para queimar o asfalto residual e fornecer a energia necessária ao processo. Em geral, essa configuração apresenta bom desempenho energético (AHMED *et al.*, 2012; CASTELLANOS, 2012).

A principal vantagem desse tipo de gaseificação é a produção de elevada razão H_2/CO (AHMED *et al.*, 2012).

Gaseificação autotérmica

Neste caso, as reações de combustão que ocorrem durante o processo são as responsáveis por oferecer energia suficiente para que as demais reações endotérmicas ocorram (BASU, 2010; CASTELLANOS, 2012; GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010; PINHO, 2012). Assim, faz-se a inserção tanto de oxigênio quanto de água no reator.

2.2 Os tipos de reatores

Há muitos tipos de reatores usados no processo de gaseificação e abordados na literatura, devido aos diferentes tipos de biomassa que podem ser empregados e à qualidade desejada do produto final.

De maneira geral, os reatores são diferenciados e classificados de acordo com o tipo de leito empregado; reatores de leito fixo (ou móvel), de leito fluidizado e de leito de arraste (BASU, 2010; CASTELLANOS, 2012; CENBIO, 2002; PINHO, 2012). Os reatores de gaseificação podem trabalhar com alta pressão ou à pressão

atmosférica. A Figura 2.3 mostra a faixa de potência em que cada reator pode ser aplicado.

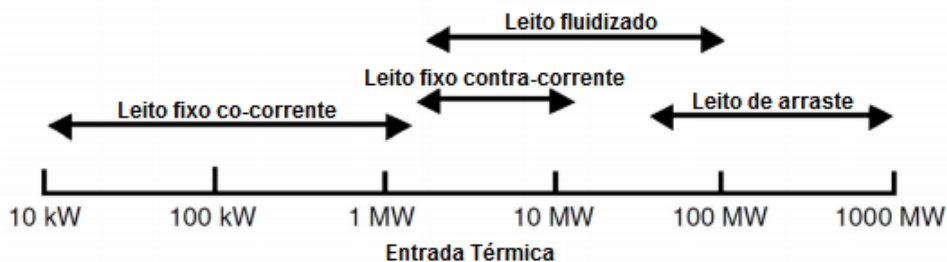


Figura 2.3: Faixa de aplicabilidade de cada tipo de reator (adaptado de BASU (2010)).

2.2.1 Reatores de leito fixo

De acordo com a literatura, os reatores de leito fixo são os reatores mais utilizados, por poderem ser construídos com baixo custo. São também usados reatores com configuração de leito móvel, para operações contínuas. GÓMEZ-BAREA e LECKNER (2010) aconselham a utilizar este tipo de gaseificador em plantas de pequeno e médio portes, em virtude da conversão em produtos não ser a mesma em toda a extensão do leito. Além disso, não é possível fazer a distribuição uniforme das partículas sólidas, da temperatura ou da composição dos gases ao longo da seção transversal do reator, devido às baixas taxas de transferência de calor e de massa. Os produtos gasosos obtidos em gaseificadores deste tipo geralmente possuem baixos poderes caloríficos (ZHANG *et al.*, 2010).

Os reatores de leito fixo (ou móvel) ainda podem ser classificados de acordo com a direção do fluxo de combustível e do escoamento de gás, como reatores do tipo contracorrente e co-corrente. Os processos que ocorrem em cada uma das configurações podem ser bem diferentes (CENBIO, 2002; MARTINEZ *et al.*, 2008). Nos reatores de fluxo contracorrente, a alimentação da biomassa se dá na parte superior, enquanto que o agente gaseificante entra na parte inferior, como mostrado na Figura 2.4. Assim, por gravidade, a biomassa se desloca para o fundo do reator e se encontra com o agente gaseificante, que percola em direção ao topo do reator, caracterizando assim o fluxo contracorrente. No fundo do reator, as cinzas são retiradas, enquanto que os gases produzidos no processo saem pelo topo do vaso de reação.

O reator de leito fixo em contracorrente permite que as etapas mostradas na Figura 2.4, secagem, pirólise, gaseificação e combustão, ocorram na ordem apresentada. Deste modo, é possível o emprego de biomassa com até 60% de umidade;

porém, o gás produzido apresenta altas quantidades de umidade e de alcatrão, restringindo sua aplicabilidade (ZHANG *et al.*, 2010). A produção de alcatrão está atrelada ao fato da temperatura de pirólise não ser tão elevada quanto as temperaturas de gaseificação e de combustão, como pode ser observado pela escala de temperaturas utilizadas em cada região no gráfico da Figura 2.4, não sendo possível realizar o craqueamento ou a reforma dos compostos do alcatrão de forma eficiente.

Os reatores do tipo co-corrente são mais comumente usados para a gaseificação em leito fixo (ZHANG *et al.*, 2010). Neste caso, a alimentação de biomassa se dá no topo do reator, enquanto que a injeção de agente de gaseificação é feita pela parte lateral ou pelo topo do reator, como mostrado na Figura 2.5. As cinzas e o gás produzido são retirados pelo fundo do reator, caracterizando o fluxo co-corrente.

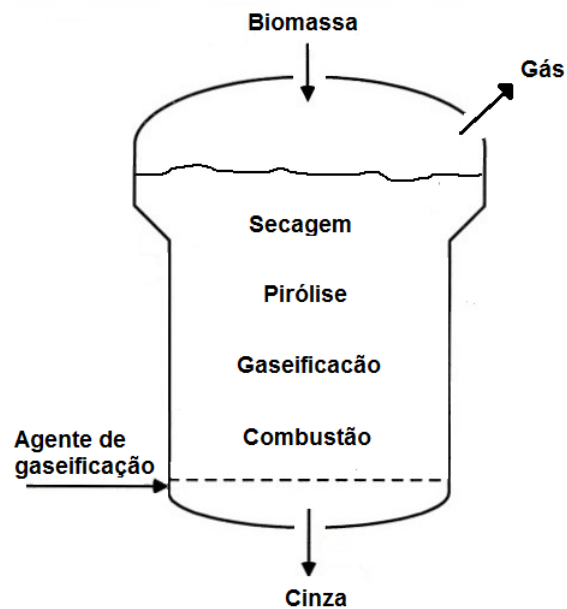


Figura 2.4: Esquema de um reator de leito fixo contracorrente (adaptado de BASU (2010)).

Na Figura 2.5 pode-se perceber a inversão entre as regiões de combustão e de gaseificação, característica de reatores de leito fixo co-corrente. Como a remoção dos gases é realizada no fundo do reator, os gases e vapores formados na etapa de pirólise passam pela região de combustão, podendo ser oxidados ou craqueados pelo emprego de temperaturas mais elevadas, inclusive o possível alcatrão presente. De acordo com QUAAK *et al.* (1999), esse fato faz com que a quantidade de alcatrão encontrada no produto final seja mínima, resultando em um gás mais limpo do que o obtido no reator de leito fixo contracorrente. Como a remoção dos gases finais é feita pelo fundo do gaseificador, o gás produzido pode conter uma certa quantidade de cinzas, o que constitui uma desvantagem do processo.

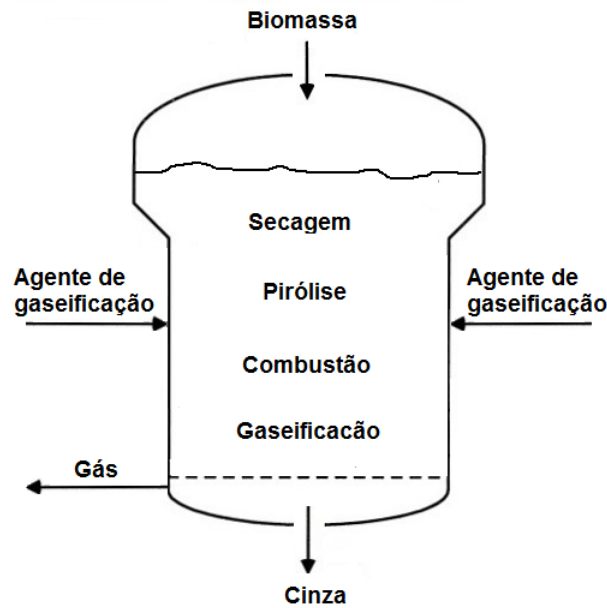


Figura 2.5: Esquema de um reator de leito fixo co-corrente (adaptado de BASU (2010)).

2.2.2 reatores de leito de arraste

Os reatores de leito de arraste constituem uma opção de gaseificador para plantas de grande escala (GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010), pois, por operarem a temperaturas elevadas, o gás produzido possui baixo teor de alcatrão e o carbono é quase completamente convertido. Além disso, outra vantagem é que esses reatores apresentam a capacidade de operar com quase todos os tipos de combustíveis sólidos.

Neste tipo de reator, a alimentação da biomassa, apresentada como partículas com tamanho de aproximadamente $100 \mu\text{m}$, ocorre juntamente com os agentes de gaseificação, que arrastam o sólido em pó ao longo do reator (daí o nome reator de arraste), resultando no fluxo co-corrente de agente e combustível. A temperatura de operação utilizada nesse sistema é de $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, bastante superior às temperaturas utilizadas em leito fixo, com tempo de residência pequeno e pressão entre 20 e 70 bar (BASU, 2010). Há dois tipos básicos de reator de leito de arraste: com escoamento ascendente ou de alimentação lateral, como mostrado na Figura 2.6, e com escoamento descendente ou de alimentação superior, como ilustrado na Figura 2.7.

Existem algumas desvantagens associadas ao uso desse tipo de reator para gaseificação da biomassa, como:

- dificuldade de obtenção de partículas de tamanho menor que $75 \mu\text{m}$ economicamente (GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010);

- corrosão do revestimento do reator, ocasionada pelos resíduos líquidos da biomassa (GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010);
- limitação no tamanho do equipamento, devido à quantidade de biomassa que pode ser fornecida (HIGMAN e VAN DER BURGT, 2008);
- a alta temperatura utilizada requer a instalação de sistemas de aquecimento externo, levando a alto custo de investimentos em equipamentos (CASTELLANOS, 2012).

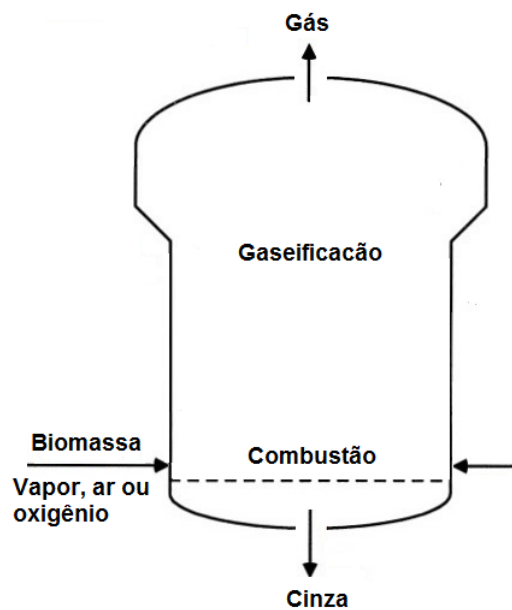


Figura 2.6: Reator de leito de arraste com escoamento ascendente (adaptado de BASU (2010)).

2.2.3 reatores de leito fluidizado

Os reatores de leito fluidizado são comumente utilizados no processo de gaseificação de biomassa. Em relação aos reatores de leito fixo, os reatores de leito fluidizado apresentam um alto grau de mistura, o que ocasiona altas taxas de transferência de calor e de massa. Isto possibilita que se utilizem vasos de reação com tamanhos maiores que os de leito fixo, para plantas de gaseificação de média e grande escalas.

Um leito fluidizado é constituído por sólidos mantidos em semi-suspensão, em estado de fluidização, pela passagem de um fluido com velocidade adequada através do leito de partículas. A velocidade aplicada ao leito deve ser suficiente para manter a fluidização das partículas; caso contrário, os sólidos podem não ser suspensos,

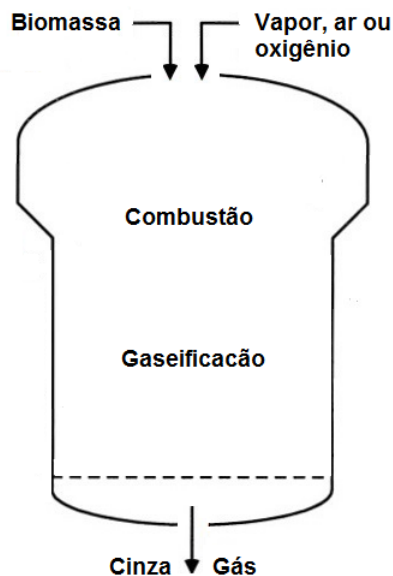


Figura 2.7: Reator de leito de arraste com escoamento descendente (adaptado de BASU (2010)).

constituindo um leito fixo, ou serem arrastados pelo agente fluidizante. Em geral, partículas suficientemente pequenas são inseridas no leito, que já se encontra numa temperatura adequada para que o processo de gaseificação se inicie. Além disso, o leito pode ser constituído de proporções distintas de areia, asfalto e catalisadores, para que se obtenha um produto específico. Como foi visto anteriormente, os agentes gaseificantes podem ser água, ar, oxigênio ou uma combinação destes.

O alto grau de mistura ocasionado por esse tipo de reator proporciona:

- uma boa distribuição de material sólido ao longo do leito, levando à remoção de carbono não convertido junto com as cinzas e, conseqüentemente, reduzindo a taxa de produção de asfalto.
- simultaneidade na ocorrência das etapas de secagem, desvolatilização, combustão e gaseificação, sem formação de regiões definidas para condução de cada uma das etapas.

Existem diferentes regimes de escoamento, como mostrado na Figura 2.8, e os parâmetros básicos para classificação são a velocidade superficial e a perda de pressão do fluido no leito (SOUZA-SANTOS, 2004). A velocidade superficial (U) é a velocidade média do fluido na direção axial do equipamento, desconsiderando a presença de partículas dentro do mesmo. Reatores que operam com baixa velocidade superficial apresentam perda de pressão através do leito que aumenta linearmente com a velocidade do fluido. Esse tipo de leito é caracterizado por uma faixa de velocidades variando entre 0 e U_{mf} , sendo esta a chamada velocidade de mínima fluidização. O

equipamento que opera neste intervalo de velocidades é o de leito fixo ou de leito móvel. Em suma, neste caso, o fluido simplesmente percola pelos espaços vazios entre as partículas estacionárias. Quando a velocidade superficial atinge a velocidade de mínima fluidização, o equipamento passa a operar no estado chamado de mínima fluidização, ou fluidização incipiente. Com isso, ocorre uma expansão do leito, sendo as partículas suspensas com a passagem do fluido, provocando a separação e a movimentação intensa das partículas (KUNII e LEVENSPIEL, 1991). A perda de carga que as partículas conferem ao escoamento, quando no regime de mínima fluidização, é equivalente ao peso das próprias partículas do leito (GIDASPOW, 1994).

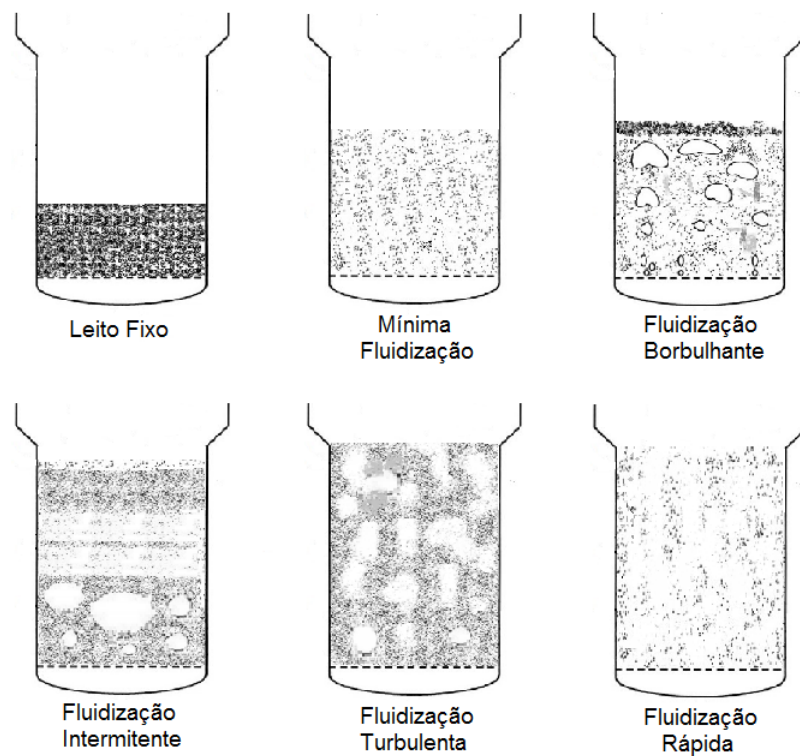


Figura 2.8: Os diferentes regimes de escoamento de reatores de leito fluidizado (adaptado de BASU (2010)).

Com o ligeiro aumento da velocidade superficial, começa a formação de bolhas no leito e, conseqüentemente, a canalização do fluido, com agitação mais violenta e movimentação mais vigorosa dos sólidos suspensos. A velocidade com que as bolhas começam a surgir é conhecida como velocidade mínima de borbulhamento (SOUZA-SANTOS, 2004). Quando essa velocidade é atingida, o leito não se expande muito além do volume que caracteriza o regime de mínima fluidização. Assim, é atingido o chamado regime de fluidização borbulhante e os equipamentos que operam nesse regime são chamados de leito fluidizado borbulhante. O regime pode ser mantido em uma ampla faixa de velocidades, sendo que a perda de pressão ao longo do leito

é praticamente constante nessa faixa. Nesse regime, as bolhas formadas são visíveis, com fronteira bem definida, e praticamente livres de partículas em seu interior.

Vale destacar que o tamanho das bolhas aumenta juntamente com o aumento da velocidade superficial, até atingir um ponto máximo em que a bolha ocupa quase toda a área transversal do leito, formada pela coalescência de bolhas menores. Esse fenômeno é chamado de *slug*. A partir daí, ocorre o regime de fluidização intermitente, em que as bolhas percolam pelo leito, arrastando uma grande quantidade de sólidos e explodindo ao atingir a superfície. Além disso, observam-se grandes variações na perda de pressão no leito.

Com o aumento considerável da velocidade superficial, a fronteira das bolhas é atravessada pelas partículas sólidas, até que não é possível mais observar a distinção entre as regiões, como no regime fluidizado borbulhante. Esse regime é chamado regime de fluidização turbulenta. Quando a velocidade superficial é superior à velocidade de fluidização turbulenta, dá-se início ao regime de fluidização rápida. Este regime é caracterizado pelo arraste da maioria das partículas, consequente das altas velocidades aplicadas, superiores à velocidade terminal dos sólidos. A operação com ligeiro arraste de partículas é comum nos chamados leitos fluidizados circulantes, porém é necessária uma etapa posterior de separação gás-sólido para que as partículas não sejam perdidas no processo nem contaminarem as etapas subsequentes do processo.

Se a velocidade superficial for superior à velocidade terminal de queda livre das partículas, ocorre o transporte pneumático das partículas. Os reatores que operam nesse regime também são chamados de leito fluidizado circulante. A variação da perda de pressão no leito com o aumento da velocidade superficial pode ser observada na Figura 2.9, para todos os regimes de escoamento considerados.

Os regimes de operação usuais em reatores de gaseificação de biomassa são os de fluidização borbulhante e de transporte pneumático. Para ambos os reatores, a alimentação dos agentes gaseificantes se dá no fundo do reator por um dispositivo chamado distribuidor. O distribuidor promove um fluxo de gás constante ao longo da seção do leito, propiciando homogeneidade na fluidização. O processo opera em temperaturas abaixo do ponto de fusão das cinzas, de 700 a 900 °C, para que não ocorra a aglomeração das partículas e o consequente colapso do leito (SOUZA-SANTOS, 2004). Há vários tipos de distribuidores, incluindo desde placas porosas ou perfuradas até tipos mais complexos, com a instalação de dispositivos para retirar o acúmulo de sólidos do leito.

Nos reatores de leito fluidizado borbulhante, pode-se observar duas regiões espa-

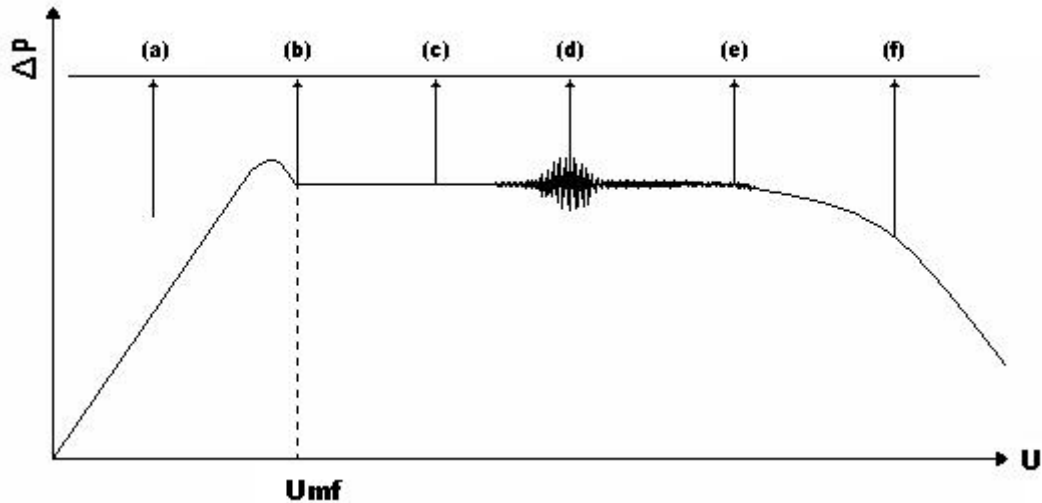


Figura 2.9: Variação da perda de pressão no leito de acordo com os diferentes regimes: (a)leito fixo; (b)mínima fluidização; (c)fluidização borbulhante; (d)fluidização intermitente; (e)fluidização turbulenta e (f)transporte pneumático (adaptado de NITZ e GUARDANI (2008)).

ciais com comportamento hidrodinâmico bem distinto, conforme mostrado na Figura 2.10: uma com alta densidade de partículas sólidas, região conhecida como leito, e outra com menor concentração de partículas, região chamada de *freeboard*. O leito pode ser dividido em duas fases: emulsão, compreendendo partículas sólidas e gás, e bolhas, consideradas quase isentas de partículas. Como é na emulsão que se encontra a maior concentração de sólidos, é nela também que ocorre a maior parte das reações químicas.

A região do *freeboard*, acima do leito, é essencial para separar as partículas pesadas daquelas mais leves arrastadas pelo gás, podendo ser arrastadas para fora do gaseificador. Assim, é necessário fazer uso de um ciclone na corrente de exaustão do equipamento. Nesta região ainda podem ocorrer algumas reações, tanto homogêneas quanto heterogêneas.

No reator de leito fluidizado circulante, mostrado na Figura 2.11, as partículas retidas no ciclone são realimentadas ao reator, justificando o nome circulante dado ao reator. Essa recirculação de partículas proporciona uma alta conversão de carbono, pois aumenta o tempo de residência das partículas sólidas no interior do reator, melhorando, assim, a qualidade do gás de síntese.

Enquanto os gaseificadores de leito fluidizado borbulhante operam com velocidades superficiais na faixa de 0,5 a 2 m/s, a faixa de operação dos gaseificadores de leito fluidizado circulante é superior, com velocidades superficiais variando entre 2 e 5,5 m/s (CASTELLANOS, 2012; PINHO, 2012).

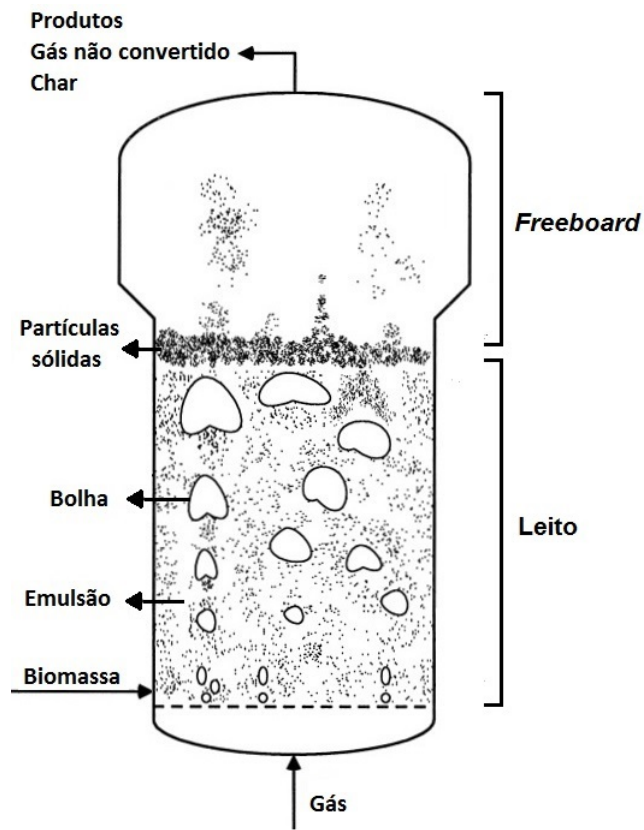


Figura 2.10: Reator de leito fluidizado borbulhante

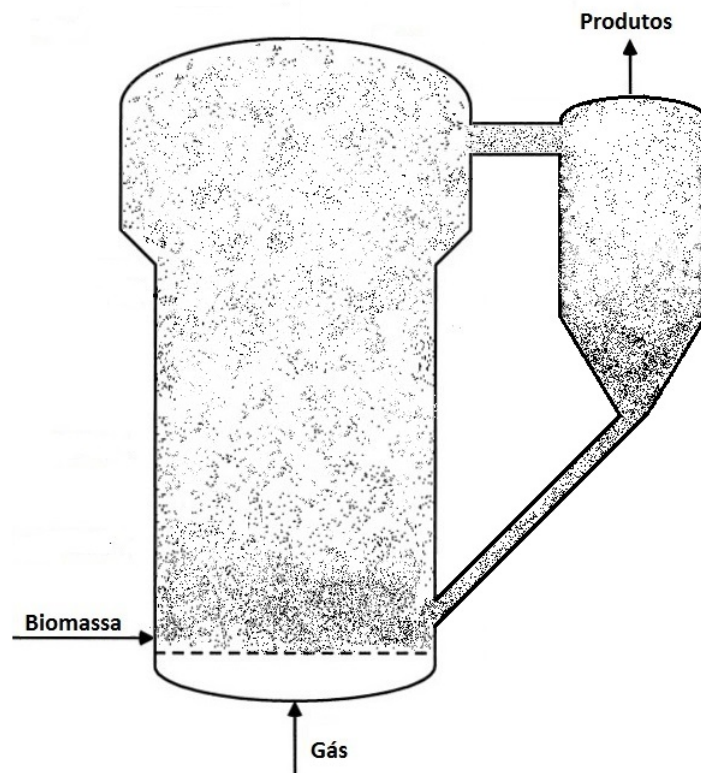


Figura 2.11: Reator de leito fluidizado circulante

Algumas vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de reatores descritos anteriormente e empregados no processo de gaseificação da biomassa são mostrados na Tabela 2.2. Reatores de leito fluidizado são favorecidos principalmente pelo alto grau de mistura das fases e o conseqüente aumento dos coeficientes de transferência de calor e de massa no meio de gaseificação da biomassa.

Tabela 2.2: Comparação entre os diferentes tipos de reatores usados para gaseificação da biomassa.

| Reatores | Vantagens | Desvantagens |
|------------------|---|--|
| Leito fixo | - Funcionamento simples | - Ampla distribuição de temperaturas, com formação de pontos quentes |
| Leito de arraste | - Baixa ou nenhuma produção de alcatrão | - Necessidade de usar partículas muito pequenas (da ordem de $75\mu\text{m}$); - Corrosão no interior do reator. |
| Leito fluidizado | - Alto grau de mistura; - Construção em grande escala; - Possível uso de partículas grandes (maiores que 10 mm) | - Funcionamento mais complexo |

Segurança da Planta Industrial

De acordo com BASU (2010), o sistema operacional da gaseificação em reatores de leito fluidizado deve ser mantido em condições de mínima fluidização, principalmente perto do distribuidor, onde as temperaturas são mais elevadas. A circulação das partículas promove uma eficiente troca térmica entre essa fase e o agente de gaseificação, evitando a formação de pontos quentes (*hot spots*), o superaquecimento do reator, a sinterização das partículas e conseqüente colapso do leito. As temperaturas devem ser acompanhadas em todo interior do leito fluidizado, desde a entrada dos agentes gaseificantes até a saída dos produtos.

Para averiguar problemas de vazamento ou contaminação do ambiente, é necessária a instalação de sensores de H_2 , CO , H_2S e hidrocarbonetos em toda extensão do reator. Além disso, a existência de eficiente método de exaustão minimiza possíveis problemas causados pelos gases liberados e, principalmente, os efeitos da irradiação do calor, que é intenso devido ao emprego de temperaturas elevadas.

A pressão do processo também deve ser investigada para que não atinja um valor tal que impossibilite a continuidade das operações. No mais, o sistema de segurança da planta de gaseificação da biomassa não é amplamente abordado na literatura.

2.3 Modelos matemáticos

Os modelos matemáticos são úteis para o projeto, para a predição do comportamento do processo e para o estudo dos efeitos dos parâmetros do processo sobre o desempenho dos equipamentos. Apesar de já existirem muitos trabalhos a respeito da gaseificação do carvão em leitos fluidizados, não existem muitos modelos voltados para a gaseificação de biomassa neste tipo de reator.

KIM *et al.* (2000) desenvolveram modelos matemáticos em leitos fixos co-corrente para a gaseificação do carvão. Devido à similaridade entre as reações de gaseificação e combustão, os modelos existentes para a gaseificação costumam considerar a biomassa como carvão, apesar das diferenças existentes entre esses materiais. É importante enfatizar que a biomassa apresenta maior quantidade de voláteis e umidade, menor densidade de energia e um conteúdo baixo de cinzas e enxofre, quando comparada com o carvão (KAUSHAL *et al.*, 2010). Além disso, a biomassa é mais reativa do que o carvão, sendo a pirólise mais rápida. Por essa razão, há então a necessidade de utilizar modelos de gaseificação que levem em conta as características específicas da biomassa para simular processos de gaseificação e prever os produtos bem como os parâmetros ótimos para obtenção de produtos desejáveis, o que não tem sido feito com frequência.

GÓMEZ-BAREA e LECKNER (2010) relataram a existência de diversos tipos de modelos para representar processos de gaseificação: modelos fluidodinâmicos computacionais (CFD), modelos de fluidização (FM) e modelos caixa preta (BBM) ou de equilíbrio termodinâmico. A classificação depende das simplificações usadas para descrever a fluidodinâmica do sistema. PINHO (2012) citou a existência dos modelos de redes neurais, mais complexos que os anteriores. Além de serem mais simples, os modelos de fluidização são os mais desenvolvidos para descrever os gaseificadores de leito fluidizado, descrevendo os principais fenômenos físico-químicos que ocorrem durante o processo e suportados por observações experimentais feitas durante as últimas cinco décadas.

Vários estudos têm sido conduzidos recentemente com o objetivo de formular modelos matemáticos que permitam o projeto e a otimização operacional de reatores de gaseificação de biomassa. As Tabelas 2.3 e 2.4 mostram alguns estudos realizados a respeito da modelagem matemática da gaseificação de biomassa em reatores de leito fluidizado, usando diferentes matérias-primas. É importante observar que os estudos já realizados não caracterizaram de forma detalhada a fluidodinâmica do escoamento nem a complexa rede de reações que podem ocorrer entre as partículas sólidas e a fase gasosa.

Tabela 2.3: Modelagem matemática de leitos borbulhantes da literatura

| Referência | Matéria-prima | Modelo | Observações |
|--------------------------------|--------------------|-----------------|---------------------------|
| FIASCHI e MICHELINI (2001) | Serragem | Dinâmico 1D | 2 fases (bolha e densa) |
| HAMEL e KRUMM (2001) | Palha | 1D | 2 fases (bolha e emulsão) |
| SADAKA <i>et al.</i> (2002) | Resíduos de palha | Dinâmico 1D | 2 fases (bolha e emulsão) |
| RADMANESH <i>et al.</i> (2006) | Faia | Dinâmico 1D | 2 fases (bolha e emulsão) |
| LU <i>et al.</i> (2008) | Madeira | Estacionário 1D | 2 fases (bolha e emulsão) |
| KAUSHAL <i>et al.</i> (2010) | Madeira | Estacionário 1D | 2 fases (bolha e emulsão) |
| GORDILLO e BELGHIT (2010) | Carvão de biomassa | Dinâmico 1D | 2 fases (bolha e emulsão) |

Tabela 2.4: Modelagem matemática de leitos circulantes da literatura

| Referência | Matéria-prima | Modelo | Observações |
|----------------------------|----------------|---------------------------|---------------------------|
| CORELLA e SANZ (2005) | Pinho | Estacionário 1D | Abordagem núcleo-anel |
| PETERSEN e WERTHER (2005a) | Lodo de esgoto | Dinâmico 1,5D (pseudo 2D) | Abordagem núcleo-anel |
| PETERSEN e WERTHER (2005b) | Lodo de esgoto | Dinâmico 3D | Abordagem núcleo-anel |
| MIAO <i>et al.</i> (2013) | Casca de arroz | Dinâmico 1D | 2 fases (densa e diluída) |

2.4 Comentários Finais

O processo de gaseificação da biomassa é bastante complexo, envolvendo inúmeras reações, e os produtos obtidos podem ser empregados amplamente na indústria. Três tipos de reatores podem ser utilizados neste processo: de leito fixo, de leito de arraste e de leito fluidizado. Os reatores de leito fluidizado são os mais usados, pois possibilitam uma eficiente transferência de calor e de massa entre as fases existentes no interior do reator. Em particular, este trabalho trata da modelagem matemática de um reator de leito borbulhante a 2 fases: fase bolha (gás) e fase emulsão (gás e partículas sólidas).

Capítulo 3

Modelo Fluidodinâmico

A modelagem fluidodinâmica que caracteriza a operação em leito fluidizado é amplamente discutida em diversos trabalhos da literatura (CHOI e RAY, 2000; FERNANDES e BATISTA, 1999; HATZANTONIS *et al.*, 2000; KIASHEMSHAKI *et al.*, 2006; KIM *et al.*, 2000; SADAKA *et al.*, 2002). Neste trabalho é admitido um reator de leito fluidizado tipo borbulhante. Como dito, o leito é constituído por duas fases: uma fase densa, formada por partículas sólidas e gás, chamada de emulsão; e uma fase bolha, formada somente por gás, livre de partículas. Além disso, neste trabalho, a fase densa emulsão é dividida em duas outras fases: fase emulsão considerando somente o gás e fase sólida considerando somente as partículas sólidas. Assim, o estudo do leito é dividido em fase bolha (fase gasosa livre de partículas sólidas e sem interação com elas), fase emulsão (fase gasosa que interage com as partículas sólidas) e fase sólida (partículas sólidas inseridas no reator). Uma parte do gás que entra no reator pelo distribuidor vai para a emulsão e a outra parte vai para as bolhas. A fins de simplificação, vapor d'água é considerado como único agente fluidizante e gaseificante, apesar de haver alimentação de oxigênio. A caracterização fluidodinâmica está baseada nas equações constitutivas já conhecidas e bem descritas para a operação neste tipo de equipamento, como abordado por KUNII e LEVENSPIEL (1991), levando-se em conta os parâmetros discutidos nas próximas seções.

3.1 Velocidade de mínima fluidização

A velocidade de mínima fluidização é a mínima velocidade aplicada ao leito para que ocorra a fluidização das partículas sólidas. Caso a velocidade de inserção do gás no leito seja menor que a velocidade de mínima fluidização, não ocorre a fluidização das partículas e o leito permanece fixo (SOUZA-SANTOS, 2004).

De acordo com KUNII e LEVENSPIEL (1991), a fluidização tem início quando

a força de arraste provocada pela ascensão do agente gaseificante é igual ao peso das partículas, ou seja:

$$\Delta P \cdot A_t = A_t \cdot L_{mf} \cdot (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot g \quad (3.1)$$

onde ΔP é a queda de pressão ao longo do leito (Pa), A_t é área da seção transversal do reator (m^2), L_{mf} é a altura do leito no regime de mínima fluidização (m), ε_{mf} representa a porosidade do leito em condições de mínima fluidização, ρ_s representa a massa específica da partícula sólida (kg/m^3), ρ_g representa a massa específica do agente gaseificante (kg/m^3) e g é a aceleração da gravidade (m/s^2).

A Equação (3.1) pode ser rearranjada, de forma que, para condições de mínima fluidização, é possível obter a Equação (3.2).

$$\frac{\Delta P}{L_{mf}} = (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot (\rho_s - \rho_g) \cdot g \quad (3.2)$$

A perda de pressão devida ao escoamento do gás por um leito de partículas é bem definida pela equação de Ergun, que relaciona a perda por efeitos viscosos e por efeitos inerciais, dada pela Equação (3.3).

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\mu \cdot U}{(\phi_s \cdot d_p)^2} + 1,75 \cdot \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\rho_g \cdot U^2}{\phi_s \cdot d_p} \quad (3.3)$$

onde ε é a porosidade do leito, U é a velocidade superficial do agente de gaseificação (m/s), μ é a viscosidade do gás (Pa.s), d_p é o diâmetro da partícula sólida (m) e ϕ_s é a esfericidade da partícula sólida.

Para obter a velocidade de mínima fluidização, a Equação (3.2) pode ser combinada com a Equação de Ergun (3.3), na condição de mínima fluidização, permitindo obter as Equações (3.4), para partículas menores, e (3.5), para partículas maiores.

$$U_{mf} = \frac{(\phi_s \cdot d_p)^2}{150} \cdot \frac{\rho_s - \rho_g}{\mu} \cdot g \cdot \frac{\varepsilon^3}{1 - \varepsilon} \quad \text{para } Re < 20 \quad (3.4)$$

$$U_{mf}^2 = \frac{\phi_s \cdot d_p}{150} \cdot \frac{\rho_s - \rho_g}{\rho_g} \cdot g \cdot \varepsilon^3 \quad \text{para } Re > 1000 \quad (3.5)$$

O número de Reynolds (Re) é um coeficiente adimensional que relaciona as forças de inércia ($\rho_g \cdot U$) e as forças viscosas $\left(\frac{D}{\mu}\right)$ existentes num escoamento, dado pela

Equação (3.6),

$$Re = \frac{\rho_g \cdot U \cdot D}{\mu} \quad (3.6)$$

onde D é o diâmetro do equipamento (m).

Como pode ser percebido, a velocidade de mínima fluidização é dependente do número de Reynolds e este, por sua vez, é dependente da velocidade do escoamento (U). Assim, uma simplificação do cálculo da velocidade de mínima fluidização foi proposta por BOTTERILL e BESSANT (1976):

$$U_{mf} = \frac{\mu_g}{\rho_g \cdot d_p} \cdot \left(\sqrt{1135,7 + 0,0408 \cdot Ar} - 33,7 \right) \quad (3.7)$$

onde Ar representa o número de Archimedes (adimensional).

O número de Archimedes (Ar) é um coeficiente que relaciona as forças gravitacionais e as forças viscosas de um escoamento e pode ser obtido a partir da Equação (3.8) (BOTTERILL e BESSANT, 1976),

$$Ar = \frac{d_p^3 \cdot \rho_g \cdot g (\rho_s - \rho_g)}{\mu_g^2} \quad (3.8)$$

3.2 Diâmetro da bolha

HATZANTONIS *et al.* (2000) estudaram o efeito do tamanho da bolha sobre o desempenho do reator. Considerando que as bolhas coalescem, um modelo que admite o aumento do tamanho da bolha com o movimento de ascensão foi proposto e comparado com outros modelos de leito fluidizado já conhecidos: mistura perfeita (MCAULEY *et al.*, 1994) e bolha de tamanho constante (CHOI e RAY, 2000). O modelo que admite variação no tamanho da bolha mostrou resultados intermediários entre os outros dois modelos avaliados, parecendo apresentar uma descrição mais realista da fase bolha no leito fluidizado.

MORI e WEN (1975) propuseram que o diâmetro da bolha aumenta, à medida que percola o leito verticalmente, devido ao fenômeno de coalescência promovido pela fluidização do leito. Esta proposição é a mais utilizada atualmente em trabalhos relacionados a leitos fluidizados, principalmente depois da comparação feita por HATZANTONIS *et al.* (2000). Assim, o diâmetro da bolha é admitido constante para cada posição axial, não variando radialmente, conforme mostra a Equação (3.9), em que é considerado um diâmetro mínimo e um diâmetro máximo de bolha

que se pode atingir nas condições do leito (MORI e WEN, 1975).

$$d_b = d_{bm} - (d_{bm} - d_{b0}) \cdot e^{-\frac{0,3 \cdot z}{D}} \quad (3.9)$$

onde d_{bm} , d_{b0} são os diâmetros de bolha máximo e mínimo, respectivamente, que se pode atingir nas condições do leito (m) e z é a posição axial no leito (m).

Para calcular o diâmetro de bolha mínimo, deve-se conhecer o tipo de distribuidor usado para a fluidização. Este equipamento distribui o gás na entrada de maneira mais uniforme e pode ser do tipo com furos (placa perfurada) ou do tipo com poros (placa porosa). Para distribuidor com placa perfurada, usa-se a Equação (3.10), enquanto para o distribuidor com placa porosa é usada a Equação (3.11) (MORI e WEN, 1975),

$$d_{b0} = 0,347 \cdot \left(\frac{A_t \cdot (U - U_{mf})}{nd} \right)^{0,4} \quad (3.10)$$

$$d_{b0} = 0,0376 \cdot (U - U_{mf})^2 \quad (3.11)$$

onde nd é o número de orifícios da placa perfurada.

O diâmetro de bolha máximo é o diâmetro de bolha que pode existir em um leito fluidizado se toda a quantidade de agente de fluidização, superior àquela requerida para atingir as condições de mínima fluidização, vier a formar uma única bolha ao percolar o leito, devido ao fenômeno de coalescência e pode ser obtido pela Equação (3.12) (MORI e WEN, 1975):

$$d_{bm} = 0,652 \cdot (A_t \cdot (U - U_{mf}))^{0,4} \quad (3.12)$$

onde $(U - U_{mf})$ é o termo que representa o fluxo visível de gás na bolha (m/s).

3.3 Velocidade ascendente da bolha

Como as bolhas aumentam de tamanho ao longo do leito, devido ao fenômeno de coalescência, conclui-se que a velocidade da fase bolha também varia ao longo do leito. A velocidade ascendente da bolha é calculada pela correlação proposta por DAVIDSON e HARRISON (1963).

$$U_b = (U - U_{mf}) + 0,711 \cdot \sqrt{g d_b} \quad (3.13)$$

onde U_b é a velocidade da bolha (m/s) e $0,711\sqrt{g \cdot d_b}$ é a velocidade de ascensão de uma bolha isolada (m/s).

3.4 Porosidade de mínima fluidização

A porosidade de um leito é definida como a relação entre o volume total de vazios existentes entre as partículas no leito e o volume total ocupado pelo leito, dependendo do tamanho e da forma das partículas do leito. Uma definição geral de porosidade é:

$$\varepsilon = \frac{V - \sum V_p}{V} = \frac{V_g}{V} \quad (3.14)$$

onde V corresponde ao volume total do leito (m^3), $\sum V_p$ é o volume total ocupado pelas partículas sólidas (m^3) e V_g é o volume de gás no interior do leito, sendo calculada como a diferença entre os dois termos anteriores (m^3).

Segundo KAUSHAL *et al.* (2010), a porosidade na condição mínima de fluidização é determinada pela Equação (3.15).

$$\varepsilon_{mf} = 0,478 \cdot Ar^{-0,018} \quad (3.15)$$

3.5 Fração de volume

3.5.1 Fração de volume de gás na bolha

A quantidade relativa de gás na bolha em relação às outras fases existentes no leito (emulsão e sólida), δ_b , pode ser representada na forma:

$$\delta_b = \frac{V_b}{V} \quad (3.16)$$

onde V_b representa o volume total das bolhas contidas no leito (m^3). O valor pode ser obtido a partir da equação proposta por KUNII e LEVENSPIEL (1991), Equação (3.17),

$$\delta_b = \frac{U - U_{mf}}{U_b} \quad (3.17)$$

3.5.2 Fração de volume de gás na emulsão

A fração de gás contida na emulsão, δ_e , representa a quantidade de gás na emulsão em relação às outras fases existentes no leito (bolha e sólida). Em geral,

também pode ser representada como na Equação (3.16), por:

$$\delta_e = \frac{V_e}{V} \quad (3.18)$$

onde V_e representa o volume total da emulsão do leite (m^3). O valor da fração de gás na emulsão pode ser obtido a partir da Equação (3.19) (KUNII e LEVENSPIEL, 1991).

$$\delta_e = \varepsilon_{mf} (1 - \delta_b) \quad (3.19)$$

3.5.3 Fração de volume de sólidos

A quantidade da fase sólida no leite em relação às outras fases existentes (bolha e emulsão) também pode ser representada como feito para a bolha, Equação (3.16), e para a emulsão, Equação (3.18), por:

$$\delta_s = \frac{\sum V_p}{V} \quad (3.20)$$

onde $\sum V_p$ representa o volume total de partículas sólidas existentes no leite (m^3). O valor da fração de sólidos pode ser obtido a partir da Equação (3.21) (KUNII e LEVENSPIEL, 1991).

$$\delta_s = 1 - (\delta_b + \delta_e) \quad (3.21)$$

3.6 Transferência de massa entre as fases

A transferência de massa ocorre entre as fases emulsão e sólida e entre as fases emulsão e bolha. Não ocorre a transferência de massa entre as fases bolha e sólida pois, neste trabalho, é admitido que a bolha é livre de partículas sólidas.

De forma geral, de acordo com KUNII e LEVENSPIEL (1991), a transferência de massa entre as fases bolha e emulsão não ocorre diretamente; ou seja, primeiramente a bolha interage com uma região divisória entre essas duas fases, chamada de nuvem, que por sua vez interage com a emulsão, como mostrado na Figura 3.1. A nuvem é apenas uma interface e não constitui uma nova fase do sistema. Por isso, pode-se afirmar que a nuvem, do ponto de vista do modelo, é uma estrutura que ocupa volume desprezível.

Assim, a relação entre os coeficientes de troca de massa pode ser descrita da

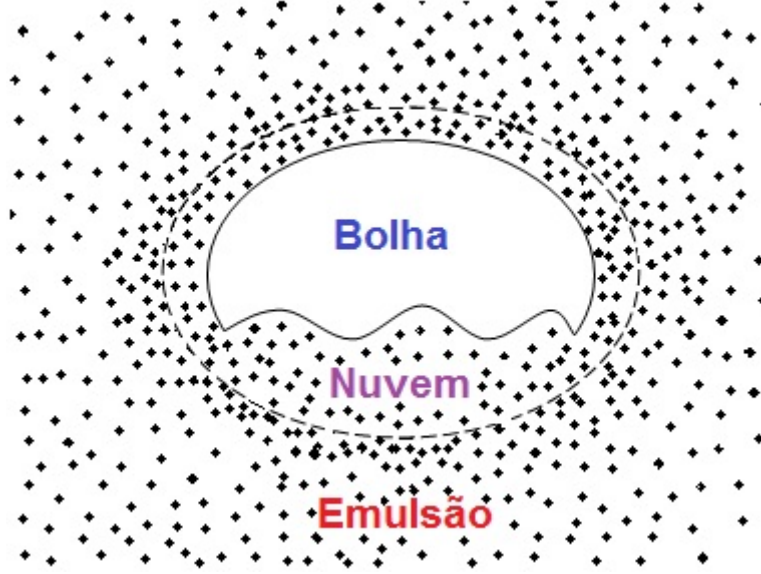


Figura 3.1: Demonstração da nuvem ao redor da bolha.

seguinte maneira (KUNII e LEVENSPIEL, 1991):

$$\frac{1}{K_{be}} = \frac{1}{K_{bc}} + \frac{1}{K_{ce}} \quad (3.22)$$

onde K_{be} é o coeficiente de transferência de massa entre as fases bolha e emulsão (1/s), K_{bc} é o coeficiente de transferência de massa entre a fase bolha e a nuvem (1/s) e K_{ce} é o coeficiente de transferência de massa entre a nuvem e a fase emulsão (1/s).

Os coeficientes K_{bc} e K_{ce} podem ser calculados a partir das Equações (3.23) e (3.24), respectivamente (KUNII e LEVENSPIEL, 1991).

$$K_{bc} = 4,5 \cdot \frac{U_{mf}}{d_b} + 5,85 \cdot \frac{\mathcal{D}_g^{1/2} \cdot g^{1/4}}{d_b^{5/4}} \quad (3.23)$$

onde \mathcal{D}_g é o coeficiente de difusão molecular do gás no meio (m²/s).

$$K_{ce} = 6,78 \cdot \frac{\varepsilon_{mf} \cdot \mathcal{D}_g \cdot U_b^{1/2}}{d_b^3} \quad (3.24)$$

Pode-se observar na Equação (3.23) que a troca de massa entre a fase bolha e a nuvem envolve a soma de um termo convectivo e outro termo difusivo. Além disso, a transferência de massa entre as fases aumenta de acordo com a interação e coalescência das bolhas (CASTELLANOS, 2012).

3.7 Transferência de calor entre as fases

A transferência de calor ocorre também entre as fases emulsão e sólida e entre as fases emulsão e bolha. Como dito para a transferência de massa, é admitido que a transferência de calor não ocorre entre as fases bolha e sólida, por ser admitida a ausência de partículas sólidas na fase bolha.

De forma análoga, a transferência de calor entre as fases bolha e emulsão ocorre por meio das trocas que acontecem entre a fase bolha e a nuvem primeiramente e a nuvem e a fase emulsão depois. Assim, a relação entre os coeficientes de transferência de calor pode ser descrita da seguinte maneira (KUNII e LEVENSPIEL, 1991):

$$\frac{1}{H_{be}} = \frac{1}{H_{bc}} + \frac{1}{H_{ce}} \quad (3.25)$$

onde H_{be} é o coeficiente de transferência de calor entre as fases bolha e emulsão ($\text{kJ}/\text{m}^3/\text{K}/\text{s}$), H_{bc} é o coeficiente de transferência de calor entre a fase bolha e a nuvem ($\text{kJ}/\text{m}^3/\text{K}/\text{s}$) e H_{ce} é o coeficiente de transferência de calor entre nuvem e emulsão ($\text{kJ}/\text{m}^3/\text{K}/\text{s}$).

Os coeficientes H_{bc} e H_{ce} podem ser calculados a partir das Equações (3.26) e (3.27), respectivamente (KUNII e LEVENSPIEL, 1991).

$$H_{bc} = 4,5 \cdot \frac{U_{mf} \cdot \rho_g \cdot Cp_g}{d_b} + 5,85 \cdot g^{1/4} \frac{\mathcal{K}_g \cdot \rho_g \cdot Cp_g^{1/2}}{d_b^{5/4}} \quad (3.26)$$

onde \mathcal{K}_g é a condutividade térmica do agente fluidizante ($\text{kJ}/\text{m}/\text{K}/\text{s}$) e Cp_g é a capacidade calorífica do agente fluidizante ($\text{kJ}/\text{kmol}/\text{K}$).

$$H_{ce} = 6,78 \cdot \left(\frac{\varepsilon_{mf} \cdot \mathcal{K}_g \cdot \rho_g \cdot Cp_g \cdot U_b^{1/2}}{d_b^3} \right)^{1/2} \quad (3.27)$$

Pode-se observar na Equação (3.26) que a troca de calor entre a fase bolha e a nuvem também envolve, como na transferência de massa, a soma de um termo convectivo e outro termo difusivo (CASTELLANOS, 2012). KUNII e LEVENSPIEL (1991) consideram que o equilíbrio térmico na nuvem é rapidamente alcançado, de maneira que o termo adicional H_{ce} pode ser ignorado. Porém, neste trabalho, essa simplificação não será adotada.

A transferência de calor entre a fase emulsão e as partículas sólidas é avaliada de acordo com a consideração de KUNII e LEVENSPIEL (1991), em que o coeficiente de troca de calor entre a superfície de uma única partícula esférica e um fluido através

do qual ela se move com determinada velocidade é dado pela Equação (3.28).

$$h_{se} = \frac{Nu_p \cdot \mathcal{K}_g}{d_p} \quad (3.28)$$

onde Nu_p é o número de Nusselt nas condições da partícula sólida (adimensional).

O número de Nusselt (Nu) é uma relação entre a transferência de calor por convecção e a transferência de calor por condução, sendo uma função do número de Reynolds (Re) e do número de Prandtl (Pr), dada pela Equação (3.29) (KUNII e LEVENSPIEL, 1991).

$$Nu_p = 2 + 0,6 \cdot Pr^{1/3} \cdot Re_p^{1/2} \quad (3.29)$$

onde Pr é o número de Prandtl (adimensional), dado pela Equação (3.30) e Re_p é o número de Reynolds nas condições da partícula sólida (adimensional), Equação (3.31).

O número de Prandtl, por sua vez, correlaciona os termos de difusão viscosa e de difusão térmica, sendo uma medida da eficiência da transferência de calor e de quantidade de movimento nas camadas limites térmica e hidrodinâmica. Quando este valor é pequeno, isso significa que o calor difunde mais facilmente do que a velocidade.

$$Pr = \frac{Cp_g \cdot \mu}{\mathcal{K}_g} \quad (3.30)$$

$$Re_p = \frac{d_p \cdot U \cdot \rho_s}{\mu} \quad (3.31)$$

3.8 Comentários finais

Neste trabalho foi admitido o uso de um reator de leito fluidizado borbulhante, com a passagem de bolhas ao longo do leito. A consideração de que as bolhas não permanecem com o mesmo tamanho ao longo do leito influencia nas demais variáveis que caracterizam o leito. Assim, a parte fluidodinâmica do modelo descreve o comportamento do leito fluidizado com equações constitutivas de velocidade de mínima fluidização, porosidade de mínima fluidização, velocidade ascendente da bolha, frações volumétricas de sólidos, bolhas e emulsão, coeficientes de transferência de massa e de calor ao longo do leito e que variam conforme o diâmetro da bolha ascendente. Essas equações serão aplicadas nos balanços de massa e de energia, a serem vistos no Capítulo 5.

Capítulo 4

Modelo Cinético

Neste capítulo é feito um aprofundamento sobre o mecanismo cinético e as expressões de taxa usadas nas equações de balanço de massa e energia, a serem apresentadas no próximo capítulo. Esses termos representam a geração e consumo das espécies químicas durante todo o processo de gaseificação.

A gaseificação da biomassa é um processo bastante complexo cineticamente, por ser muito difícil prever e descrever todas as reações que podem ocorrer. A fim de simplificar a apresentação, a modelagem cinética do processo de gaseificação pode ser constituída por cinco reações básicas: (i) reação de Boudouard; (ii) reação de gaseificação com vapor d'água; (iii) reação de metanação; (iv) reação de deslocamento gás-água (WGS) e (v) reação de reforma a vapor do metano, apresentadas neste capítulo e amplamente estudadas na literatura (BIBA *et al.*, 1978; CASTELLANOS, 2012; GAO e LI, 2008; GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010; GORDILLO e BELGHIT, 2010; HOBBS *et al.*, 1992; JONES e LINDSTEDT, 1988; KAUSHAL *et al.*, 2010; PINHO, 2012; RAMAN *et al.*, 1981; SHARMA, 2008; SOUZA-SANTOS, 1989; WANG e KINOSHITA, 1993). Em alguns desses trabalhos, as reações foram consideradas para fins de descrição do processo de gaseificação. Em contrapartida, SHARMA (2008) e GAO e LI (2008) propuseram um modelo cinético baseado em constantes de equilíbrio para simular o processo de gaseificação em um gaseificador de leito móvel. A hipótese do equilíbrio químico e termodinâmico nesse processo é polêmica e não pode ser confirmada por dados experimentais consistentes.

As reações heterogêneas apresentam um nível de complexidade maior devido à necessidade de considerar modelos de partícula. GÓMEZ-BAREA e LECKNER (2010) fizeram uma revisão sobre os modelos de partículas existentes, como mostra a Figura 4.1. De acordo com os autores, os modelos clássicos são representados pelos modelos indicados nas condições (a), (b) e (c), sendo válidos para partículas relativamente não porosas, enquanto os modelos indicados pelas condições (d) e (e)

são mais representativos para partículas porosas.

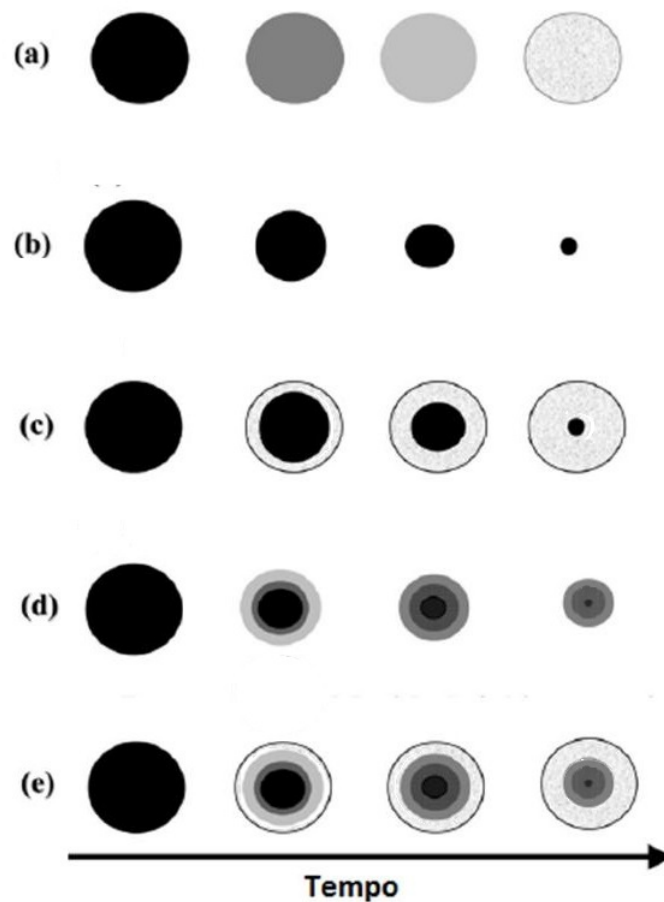


Figura 4.1: Modelos de partículas: (a) modelo da conversão uniforme (UCM); (b) modelo de encolhimento de partícula não reagida (SUPM); (c) modelo de encolhimento de núcleo não reagido (SUCM); (d) modelo progressivo com encolhimento de partícula (com reação) (PMSP); (e) modelo progressivo com encolhimento de núcleo (com reação) (PMSC) (adaptado de GÓMEZ-BAREA e LECKNER (2010)).

No modelo (a) (UCM), a reação ocorre em toda a partícula. Os modelos (b) (SUPM) e (c) (SUCM) admitem reação na superfície de maneira que a reação ocorre rapidamente, assim que o reagente entra em contato com a superfície externa da partícula sólida. A diferença entre eles é que:

- no modelo (b), não há a formação de cinzas ou as cinzas formadas se desprendem rapidamente da partícula, fazendo com que a mesma diminua de tamanho no decorrer do processo,
- no modelo (c), a cinza formada continua aderida à partícula, oferecendo resistência adicional à transferência de calor e de massa. Neste caso, o que diminui é o núcleo da partícula.

Os modelos (d) e (e) são derivados dos modelos (b) e (c), respectivamente. Contudo, consideram que a reação ocorre em toda a partícula, e não somente na superfície, sendo adequado para descrever partículas porosas.

Os modelos (a), (b) e (c) foram descritos matematicamente por KUNII e LEVENSPIEL (1991).

A modelagem do processo de gaseificação desenvolvida neste trabalho admite a validade do modelo (b) não considerando a presença de cinzas nas partículas. Isso torna mais fácil a implementação quando comparada à hipótese de que existem cinzas aderidas às partículas. Além disso, conforme discutido por SOUZA-SANTOS (2004), este modelo de partícula é o que mais se aproxima da realidade de um sistema em leito fluidizado, já que existe um atrito vigoroso entre as partículas, devido a intensas colisões e choques térmicos, o que favorece a ruptura da camada de cinza que se formaria na superfície. De acordo com KUNII e LEVENSPIEL (1991), quando um gás A reage com um sólido B dando um produto C, a taxa de conversão de sólidos é proporcional à área de reação. Assim, considerando uma partícula sólida esférica não porosa de diâmetro d_p e admitindo reação de 1ª ordem, a taxa de reação do composto gasoso A pode ser definida por:

$$\frac{1}{v_A} \frac{V}{\pi d_p^2} \frac{dC_A}{dt} = \frac{1}{v_B} \frac{V}{\pi d_p^2} \frac{dC_B}{dt} = -k_c \cdot C_A \quad (4.1)$$

onde v_A , v_B são os coeficientes estequiométricos na reação, referentes a A e a B, respectivamente, C_A , C_B são as concentrações de A e B, respectivamente ($\text{kmol}/\text{m}^3/\text{s}$) e k_c é o coeficiente cinético, considerando a reação superficial de 1ª ordem (m/s).

Além disso, os autores consideram que, para diâmetros de partículas menores que 0,1 cm, a resistência à difusão através do filme gasoso pode ser negligenciada.

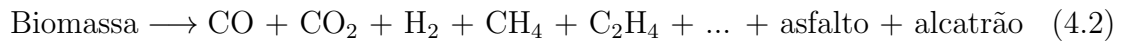
4.1 Secagem

Normalmente a biomassa *in natura* contém uma certa quantidade de água, apresentada como umidade. Por isso, a umidade precisa ser removida. A etapa de secagem é consideravelmente rápida, já que os reatores de leito fluidizado operam a uma temperatura (700 – 900 °C) bastante superior à temperatura de ebulição da água (100 °C) (BASU, 2010; CORELLA e SANZ, 2005). De acordo com SOUZA-SANTOS (2004), descrever essa etapa é fundamental para o entendimento de todo o processo e para relatar corretamente a quantidade inicial de umidade existente na biomassa utilizada. Porém, muitos trabalhos não incluem a modelagem cinética desta etapa no processo, considerando que a secagem ocorre instantaneamente e ime-

diatamente quando a carga de biomassa é inserida no reator (PINHO, 2012). Em termos matemáticos, neste trabalho, é admitida a hipótese de que a alimentação é constituída por biomassa seca com uma corrente adicional de vapor d'água separadamente, compatível com a ideia de secagem rápida. CASTELLANOS (2012) recomenda a utilização de biomassa contendo entre 10 e 20% de umidade para a obtenção de gás de síntese com razoável poder calorífico.

4.2 Pirólise rápida

Na etapa de pirólise ocorre a desvolatilização da biomassa, ou seja, a formação de gases como CO, CO₂, H₂ e H₂O, além de asfalto e alcatrão.



Esta é uma etapa importante, pois gera os compostos que dão sequência ao conjunto de reações do processo. Estes compostos que se formam dependem exclusivamente da composição inicial da biomassa, podendo variar de acordo com o tipo de biomassa alimentada no processo (CASTELLANOS, 2012; PINHO, 2012).

4.3 Gaseificação

4.3.1 Biomassa como carbono puro

Uma primeira simplificação admite que a biomassa envolvida no processo é constituída basicamente por carbono puro, já que, como foi visto na Tabela 1.1, o carbono é o componente presente em maior quantidade molar.

Uma segunda simplificação admite a ocorrência de apenas 6 reações cinéticas, de acordo com a Tabela 4.1. O grupo das reações R.01, R.02, R.03 e R.04 representa as reações heterogêneas, enquanto as reações R.05 e R.06 representam as homogêneas. Os sentidos das reações foram mantidos como na referência original, para tornar possível o uso dos mesmos parâmetros propostos.

As equações de taxa para as reações de Boudouard (R.01), de gaseificação com vapor d'água (R.02), de metanação (R.03) e de combustão total do carbono (R.04) foram modeladas por BIBA *et al.* (1978) com a hipótese de cinética de primeira

Tabela 4.1: Reações de gaseificação implementadas no modelo cinético.

| Número | Reação |
|--------|--|
| R.01 | $C + CO_2 \longrightarrow 2CO$ |
| R.02 | $C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$ |
| R.03 | $C + 2H_2 \longrightarrow CH_4$ |
| R.04 | $C + O_2 \longrightarrow CO_2$ |
| R.05 | $CO + H_2O \longleftrightarrow CO_2 + H_2$ |
| R.06 | $CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$ |

ordem, dadas pelas Equações (4.3), (4.4), (4.5) e (4.6) (kmol/m³/s).

$$r_1 = a_s \cdot k_1 \cdot [H_2O] \quad (4.3)$$

$$r_2 = a_s \cdot k_2 \cdot [CO_2] \quad (4.4)$$

$$r_3 = a_s \cdot k_3 \cdot [H_2] \quad (4.5)$$

$$r_4 = a_s \cdot k_4 \cdot [O_2] \quad (4.6)$$

onde a_s é a área superficial específica da partícula (m²/m³), k_j é a constante cinética da reação j e $[i]$ é a concentração do composto i na fase gás, podendo ser CO₂, CO, H₂O, H₂, CH₄ ou O₂ (kmol/m³).

A área superficial específica da partícula (a_s) é utilizada nas equações de taxa das reações heterogêneas, de acordo com o modelo de encolhimento de partícula adotado, para transformar a taxa de reação de taxa superficial, fornecida pela referência, para taxa volumétrica, como devem ser implementadas no trabalho em questão. Esse coeficiente é calculado considerando que a partícula é esférica e que representa a relação entre a área total de sólidos e o volume do reator, mostrado na Equação (4.7):

$$a_s = \frac{6 \cdot \delta_s}{d_p} \quad (4.7)$$

A área superficial específica da partícula também pode ser calculada pela

Equação (4.8).

$$a_s = \frac{\beta \cdot A_p}{V \cdot \delta_e} \quad (4.8)$$

onde β é a quantidade total de partículas sólidas existentes no interior do leito (kg) e A_p é a área específica de sólidos (m^2/kg).

Os coeficientes cinéticos, k_j , são calculados pela equação clássica de Arrhenius, Equação (4.9),

$$k_j = k_j^0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea_j}{RT}\right) \quad (4.9)$$

onde k_j^0 o fator pré-exponencial da reação j , Ea_j é energia de ativação da reação j (kJ/kmol), R é a constante universal dos gases ($\text{kJ}/\text{kmol}/\text{K}$) e T é a temperatura do meio em que a reação ocorre (K).

Os valores de k_j^0 e Ea_j para todas as reações heterogêneas estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Parâmetros cinéticos das reações de gaseificação heterogêneas implementadas no modelo (fonte: BIBA *et al.* (1978)).

| Reação | k_j^0 (m/s) | Ea_j (kJ/kmol) |
|--------|-----------------------|------------------|
| R.01 | $5,56 \cdot 10^4$ | 360.065 |
| R.02 | $1,389 \cdot 10^{-3}$ | 121.417 |
| R.03 | $2,083 \cdot 10^3$ | 230.274 |
| R.04 | 1,667 | 221.900 |

As reações homogêneas do modelo cinético, reação de deslocamento gás-água e a de reforma a vapor do metano, são mais rápidas do que as reações heterogêneas. Alguns autores utilizam modelos de equilíbrio químico e termodinâmico para descrever essas reações, ao invés de modelos cinéticos para obter suas taxas de reação (GAO e LI, 2008; HOBBS *et al.*, 1992; SHARMA, 2008). E, de acordo com PINHO (2012), a consideração dessas duas reações no modelo afeta efetivamente a composição do produto final.

A reação de deslocamento gás-água (R.05) foi a única modelada como reversível, de acordo com BIBA *et al.* (1978), SOUZA-SANTOS (1989) e GÓMEZ-BAREA e LECKNER (2010). Assim, é levada em conta a constante de equilíbrio para o cálculo da taxa de reação, dada por K_5 , Equação (4.11) (GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010). A taxa de reação é dada pela Equação (4.10) ($\text{kmol}/\text{m}^3/\text{s}$), segundo GÓMEZ-BAREA e LECKNER (2010). O coeficiente cinético, k_5 , é calculado com base na Equação de Arrhenius (4.9), cujos parâmetros são mostrados na

Tabela 4.3.

$$r_5 = \varepsilon_{mf} \cdot k_5 \cdot \left([CO][H_2O] - \frac{[CO_2][H_2]}{K_5} \right) \quad (4.10)$$

$$K_5 = 0,029 \cdot \exp\left(\frac{4.094}{T}\right) \quad (4.11)$$

De acordo com BIBA *et al.* (1978), a multiplicação pela porosidade na Equação (4.10) é necessária para caracterizar o espaço de gás existente no interior do leito.

A reação de reforma a vapor do metano (R.06) foi implementada cineticamente, segundo JONES e LINDSTEDT (1988), como sendo irreversível, conforme experimentos realizados. De acordo com MIRANDA *et al.* (2012), essa reação é reversível e para que ocorra essa reação reversa, chamada de reação de metanação do monóxido de carbono, seria necessário o uso de catalisadores a base de níquel (Ni) em baixas temperaturas (130 – 300 °C), porém, como o processo de gaseificação é conduzido à temperaturas relativamente superiores (1000 °C), essa reversibilidade pode ser desconsiderada. Por ser mais lenta do que as demais (PINHO, 2012), a reação de reforma do metano nem sempre é considerada na modelagem do processo de gaseificação (BIBA *et al.*, 1978; CASTELLANOS, 2012; GORDILLO e BELGHIT, 2010; RAMAN *et al.*, 1981; SHARMA, 2008; WANG e KINOSHITA, 1993). A taxa de reação é dada pela Equação (4.12) (kmol/m³/s), segundo JONES e LINDSTEDT (1988). O coeficiente cinético, k_6 , é calculado com base na equação de Arrhenius (4.9) cujos parâmetros são mostrados na Tabela 4.3.

$$r_6 = k_6 \cdot [CH_4][H_2O] \quad (4.12)$$

Tabela 4.3: Parâmetros cinéticos das reações de gaseificação homogêneas implementadas no modelo (fonte: GÓMEZ-BAREA e LECKNER (2010)).

| Reação | k_j^0 (m ³ /kmol/s) | Ea _j (kJ/kmol) |
|--------|----------------------------------|---------------------------|
| R.05 | $2,78 \cdot 10^3$ | 12.560 |
| R.06 | $3,0 \cdot 10^8$ | 125.000 |

4.3.2 Biomassa como C_xH_yO_z

Como mencionado no Capítulo 1, a biomassa não é constituída apenas por carbono, sendo composta por uma certa quantidade de hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre e ainda pequenas quantidades de cálcio, magnésio, potássio, dentre outros minerais não apresentadas anteriormente (ALAUDDIN *et al.*, 2010). Para

fins de simplificação, a biomassa foi também descrita como sendo um composto de fórmula geral $C_xH_yO_z$, de maneira a descrever mais realisticamente o processo de gaseificação. As reações constituintes desse modelo são mostradas na Tabela 4.4, explicadas a seguir e de acordo com o trabalho de CORELLA e SANZ (2005). Os sentidos das reações foram mantidos como na referência original, para tornar possível o uso dos mesmos parâmetros propostos.

Tabela 4.4: Reações de gaseificação implementadas no modelo cinético avançado.

| Número | Reação |
|---------|--|
| RCHO.01 | $C_xH_yO_z \longrightarrow \text{Alcatrão} + \text{Asfalto} + H_2 + CO_2 + CO + CH_4 + C_2H_4$ |
| RCHO.02 | $\text{Alcatrão} + 0,68O_2 \longrightarrow 0,31H_2O + 0,25CO_2 + 0,75CO$ |
| RCHO.03 | $\text{Asfalto} + 0,58O_2 \longrightarrow 0,073H_2O + 0,25CO_2 + 0,75CO$ |
| RCHO.04 | $H_2 + 0,5O_2 \longrightarrow H_2O$ |
| RCHO.05 | $CO + 0,5O_2 \longrightarrow CO_2$ |
| RCHO.06 | $CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$ |
| RCHO.07 | $C_2H_4 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$ |
| RCHO.08 | $CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2$ |
| RCHO.09 | $\text{Alcatrão} + 0,15H_2O \longrightarrow 0,35CO + 0,13H_2 + 1,2\text{Alcatrão}2$ |
| RCHO.10 | $\text{Asfalto} + 0,38H_2O \longrightarrow 0,54CO + 0,45H_2$ |
| RCHO.11 | $\text{Asfalto} + CO_2 \longrightarrow 1,7CO + \text{Asfalto}2$ |
| RCHO.12 | $CO + H_2O \longleftrightarrow CO_2 + H_2$ |

É admitido que o alcatrão é formado por líquidos orgânicos condensáveis, enquanto que o asfalto é o carvão residual, ambos provenientes da queima da biomassa. Vale ressaltar que a formação de alcatrão leva à obstrução de tubulações e equipamentos, bem como a desativação de catalisadores. Admite-se que não há a formação de água na reação RCHO.01 pois a biomassa utilizada é considerada seca. Além disso, a reforma seca do metano não foi considerada (CORELLA e SANZ, 2005).

Para cálculo dos coeficientes estequiométricos, foi considerada a biomassa usada no trabalho de CORELLA e SANZ (2005), com fórmula geral igual $C_{4,2}H_{5,8}O_{2,8}$. Desta maneira, a fórmula química para o alcatrão é $CH_{0,85}O_{0,17}$, para o asfalto é $CH_{0,2}O_{0,13}$, para o alcatrão2 é $C_{0,54}H_{0,54}$ e para o asfalto2 é $C_{0,3}H_{0,15}O_{0,46}$. Todas as equações a seguir foram retiradas de CORELLA e SANZ (2005), incluindo

os parâmetros.

Desvolatilização

A reação de desvolatilização é a primeira reação que ocorre no processo de gaseificação e, de acordo com BASU (2010), ela se inicia em torno de 330 °C. Esse fato pode ser facilmente observado já que a biomassa não reage na presença de água e de oxigênio à temperatura ambiente. Além disso, caso a reação de desvolatilização não ocorra, as demais reações constantes na Tabela 4.4 também não ocorrerão. Assim, a partir de 330 °C, a reação de desvolatilização começa a ocorrer, fornecendo os reagentes necessários para que as outras reações tenham início. A estequiometria da reação de desvolatilização é descrita pela reação RCHO.01, da Tabela 4.4, sendo que a reação resulta numa distribuição de produtos dada pela Equação (4.13), em fração molar (mol i /mol total) (CORELLA e SANZ, 2005). Essa distribuição de produtos varia conforme a temperatura do meio reacional e cada produto é obtido com a devida aplicação dos parâmetros apresentados na Tabela 4.5 na Equação (4.13).

$$y_i = m_{0,i} + m_{1,i} \cdot T + m_{2,i} \cdot T^2 \quad (4.13)$$

onde $m_{0,i}$, $m_{1,i}$ e $m_{2,i}$ são parâmetros cinéticos para pirólise rápida e dados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Parâmetros da reação de desvolatilização (fonte: CORELLA e SANZ (2005)).

| Espécies i | m_0 | m_1 | m_2 |
|-------------------------------|-------|------------------------|------------------------|
| H ₂ | 0,255 | -4,47·10 ⁻⁴ | 4,54·10 ⁻⁷ |
| CO | 0,255 | 5,44·10 ⁻⁴ | -3,88·10 ⁻⁷ |
| CO ₂ | 2,14 | -3,53·10 ⁻³ | 1,55·10 ⁻⁶ |
| CH ₄ | -0,45 | 1,12·10 ⁻³ | -5,47·10 ⁻⁷ |
| C ₂ H ₄ | -1,32 | 2,51·10 ⁻³ | -1,15·10 ⁻⁶ |
| Alcatrão1 | 0,382 | -2,16·10 ⁻⁴ | 0 |
| Asfalto1 | 2,09 | -3,47·10 ⁻³ | 1,48·10 ⁻⁶ |

Vale ressaltar que os parâmetros apresentados na Tabela 4.5 são válidos somente para a biomassa considerada no trabalho de CORELLA e SANZ (2005), bem como para as condições utilizadas pelos autores. Mudando-se a biomassa, muda-se a composição e, conseqüentemente, a proporção de produtos.

Reação de oxidação do alcatrão

A estequiometria da reação de oxidação do alcatrão é dada pela reação RCHO.02 da Tabela 4.4 com taxa de reação dada pela Equação (4.14) (kmol/m³/s) (CORELLA e SANZ, 2005):

$$r_{CHO,2} = (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot 1,58 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{24.200}{T}\right) \cdot [Tar1][O_2] \quad (4.14)$$

Reação de oxidação do asfalto

A estequiometria da reação de oxidação do asfalto é dada pela reação RCHO.03 da Tabela 4.4 com taxa de reação dada pela Equação (4.15) (kmol/m³/s) (CORELLA e SANZ, 2005):

$$r_{CHO,3} = \varepsilon_{mf} \cdot \rho_s \cdot 5,3 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{15.000}{T}\right) \cdot [Char1][O_2] \quad (4.15)$$

Reação de oxidação do hidrogênio

A estequiometria da reação de oxidação do hidrogênio é dada pela reação RCHO.04 da Tabela 4.4 com taxa de reação dada pela Equação (4.16) (kmol/m³/s) (CORELLA e SANZ, 2005):

$$r_{CHO,4} = 2,196 \cdot 10^{12} \cdot \exp\left(-\frac{109.138}{RT}\right) \cdot [H_2][O_2] \quad (4.16)$$

Reação de oxidação do monóxido de carbono

A estequiometria da reação de oxidação do monóxido de carbono é dada pela reação RCHO.05 da Tabela 4.4 com taxa de reação dada pela Equação (4.17) (kmol/m³/s) (CORELLA e SANZ, 2005):

$$r_{CHO,5} = 8,83 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{12.000}{T}\right) \cdot [CO][O_2] \quad (4.17)$$

Reação de oxidação do metano

A estequiometria da reação de oxidação do metano é dada pela reação RCHO.06 da Tabela 4.4 com taxa de reação dada pela Equação (4.18) (kmol/m³/s)

(CORELLA e SANZ, 2005):

$$r_{CHO,6} = 3,552 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(-\frac{15.700}{T}\right) \cdot \frac{[CH_4][O_2]}{T} \quad (4.18)$$

Reação de oxidação do eteno

A estequiometria da reação de oxidação do eteno é dada pela reação RCHO.07 da Tabela 4.4 com taxa de reação é dada pela Equação (4.19) (kmol/m³/s) (CORELLA e SANZ, 2005):

$$r_{CHO,7} = (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot 3,552 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{24.200}{T}\right) \cdot [C_2H_4]^{0,7}[O_2]^{0,8} \quad (4.19)$$

Reação de reforma a vapor do metano

A estequiometria da reação de reforma a vapor do metano é dada pela reação RCHO.08 da Tabela 4.4 com taxa de reação dada pela Equação (4.20) (kmol/m³/s) (CORELLA e SANZ, 2005):

$$r_{CHO,8} = 3,0 \cdot 10^8 \cdot \exp\left(-\frac{125.000}{RT}\right) \cdot [CH_4][H_2O] \quad (4.20)$$

Reação de reforma a vapor do alcatrão

A estequiometria da reação de reforma a vapor do alcatrão dada pela reação RCHO.09 da Tabela 4.4 com taxa de reação dada pela Equação (4.21) (kmol/m³/s) (CORELLA e SANZ, 2005):

$$r_{CHO,9} = 70,00 \cdot \exp\left(-\frac{2.000}{T}\right) \cdot [Tar1]^{0,25}[H_2O]^{1,75} \quad (4.21)$$

Reação de reforma a vapor do asfalto

A estequiometria da reação de reforma a vapor do asfalto é dada pela reação RCHO.10 da Tabela 4.4 com taxa de reação dada pela Equação (4.22) (kmol/m³/s) (CORELLA e SANZ, 2005):

$$r_{CHO,10} = 2,00 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{6.000}{T}\right) \cdot [Char1][H_2O] \quad (4.22)$$

Reação de reforma a seco do asfalto

A estequiometria da reação de reforma a seco do asfalto é dada pela reação RCHO.11 da Tabela 4.4 com taxa de reação dada pela Equação (4.23) (kmol/m³/s) (CORELLA e SANZ, 2005):

$$r_{CHO,11} = a_s \cdot 7,2 \cdot \exp\left(-\frac{20.000}{T}\right) \cdot [CO_2]^{0,83} \quad (4.23)$$

Reação de deslocamento gás-água (WGS)

A estequiometria da reação de deslocamento gás-água é dada pela reação RCHO.12 da Tabela 4.4 com taxa de reação é dada pela Equação (4.24) (kmol/m³/s). Esta foi a única reação admitida como reversível e a variação da constante de equilíbrio com a temperatura é dada de acordo com a Equação (4.25) e com a Equação (4.26) (CORELLA e SANZ, 2005).

$$r_{CHO,12} = 1,0 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{6.370}{T}\right) \cdot \left([CO][H_2O] - \frac{[CO_2][H_2]}{K_{12}}\right) \quad (4.24)$$

$$K_{12} = 0,0027 \cdot \exp\left(-\frac{3.960}{T}\right) \quad \text{para } T > 1123 \text{ }^\circ\text{C} \quad (4.25)$$

$$K_{12} = 520 \cdot \exp\left(-\frac{7.230}{T}\right) \quad \text{para } T < 1123 \text{ }^\circ\text{C} \quad (4.26)$$

Reação de oxidação do alcatrão2

O alcatrão2 também pode sofrer oxidação, de acordo com a reação R2, cuja taxa de reação RCHO.2b é dada na forma (CORELLA e SANZ, 2005):

$$r_{CHO,2b} = (1 - \varepsilon_{mf}) \cdot 1,58 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{24.200}{T}\right) \cdot [Tar2][O_2] \quad (4.27)$$

Reação de oxidação do asfalto2

O asfalto2 também pode sofrer oxidação, de acordo com a reação R3, cuja taxa de reação RCHO.3b é dada na forma (CORELLA e SANZ, 2005):

$$r_{CHO,3b} = \varepsilon_{mf} \cdot \rho_s \cdot 5,3 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{15.000}{T}\right) \cdot [Char2][O_2] \quad (4.28)$$

4.4 Comentários finais

De acordo com tudo que foi exposto, o presente trabalho apresenta dois modelos cinéticos: o modelo simples, que considera a biomassa composta apenas por carbono, constituído por 6 reações básicas; e o modelo avançado, que considera a biomassa como um composto de fórmula geral $C_xH_yO_z$, constituído por 14 reações. A comparação dos dois modelos cinéticos considerados será apresentada nos próximos capítulos.

Capítulo 5

Modelo Matemático

Neste capítulo será desenvolvido o alicerce matemático e computacional para a solução de um processo que ocorre em um reator tubular de leito fluidizado, não isotérmico, para a gaseificação da biomassa. Cabe ressaltar que o modelo fenomenológico proposto neste trabalho é um modelo heterogêneo, com a consideração de existência de três fases: bolha (constituída apenas de gás), emulsão (dividida em gás e sólidos) e sólida (partículas de biomassa). O modelo é unidimensional, não isotérmico e dinâmico, constituído por um conjunto de equações diferenciais parciais (EDPs), não lineares, resultantes dos balanços de massa e energia para todas as fases. As hipóteses simplificadoras do modelo também são apresentadas e discutidas.

Os balanços de massa e energia foram escritos de acordo com os modelos já propostos nos trabalhos de RAMAN *et al.* (1981), SADAKA *et al.* (2002) e de GORDILLO e BELGHIT (2010). RAMAN *et al.* (1981) consideraram um sistema isotérmico, não tendo sido feita a implementação do balanço de energia, com alimentação no reator composta somente por água. GORDILLO e BELGHIT (2010) consideraram que, como o processo é altamente endotérmico, é necessária uma fonte de calor externa para que a temperatura seja mantida alta e, para isso, apostaram na consideração de calor nuclear produzido por reatores nucleares de alta temperatura (VHTR, do inglês *Very High Temperature Nuclear Reactors*). Desta forma, há um termo de densidade de fluxo de radiação nas equações de conservação de massa e de energia e a alimentação no reator é também composta somente por água.

O modelo proposto por SADAKA *et al.* (2002) é o que mais se aproxima do modelo proposto neste trabalho, pois os autores consideraram um sistema de estudo não-isotérmico em que o calor necessário para manter as temperaturas elevadas no interior do reator é proveniente de reações exotérmicas que ocorrem devido à inserção de oxigênio, além de água, na alimentação do mesmo. A única diferença entre os dois modelos se encontra no balanço de energia para os sólidos, já que, neste trabalho, é

admitido que as propriedades não variam ao longo do leito, o que não foi feito no trabalho de SADAKA *et al.* (2002), que dessa maneira apresentam derivadas parciais no balanço de energia para os sólidos. Essa hipótese não compromete a qualidade das simulações porque o leito fluidizado promove a circulação dos sólidos, em particular porque o tempo de circulação é muito menor que o tempo característico das reações. Assim, os modelos matemáticos encontrados na literatura puderam ser simplificados e um novo modelo é proposto a seguir.

O processo estudado neste trabalho visa à gaseificação da biomassa usando água e oxigênio como agentes gaseificantes. Conforme apresentado no Capítulo 4, a gaseificação da biomassa compreende um sistema reacional complexo que pode ser simplificado a 6 reações, apresentadas no modelo cinético simples, sendo a água, o monóxido de carbono, o dióxido de carbono, o oxigênio, o metano e o hidrogênio as principais espécies químicas presentes. Este processo constitui, especificamente, o sistema de estudo para a aplicação do modelo unidimensional desenvolvido. Os resultados das simulações serão utilizados para possibilitar eventuais estudos futuros nessa área, podendo ser ampliados para o caso em que se usam plásticos (ou lixo) como matérias-primas do processo de gaseificação, pretendendo dessa forma entender como esses sistemas de reação podem ser utilizados para estender o ciclo de vida útil de materiais descartados e que apresentam alto conteúdo de carbono. Nesse caso, o uso da tecnologia de gaseificação pode permitir uma redução pronunciada do consumo de matérias-primas fósseis e não renováveis na cadeia química.

Neste capítulo também são apresentados os métodos numéricos usados na solução matemática computacional do modelo dinâmico proposto, constituído por um conjunto de EDPs. Como o modelo é unidimensional, as variáveis de estado variam no tempo e ao longo de uma coordenada espacial, neste caso específico a coordenada axial z .

A solução numérica escolhida para resolver o sistema de EDPs foi o conhecido “método das linhas”, que consiste em aplicar uma aproximação (ou discretização) à dependência da variável de estado com a variável espacial z , transformando uma EDP original em um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs) no tempo, com condições iniciais conhecidas. O sistema de EDOs é posteriormente resolvido numericamente, por integração numérica. (MIRANDA *et al.*, 2012)

O modelo do sistema de estudo, constituído por um conjunto de EDPs, é discretizado em todas as variáveis de estado, concentrações e temperatura do reator, para cada EDP, resultando num grande conjunto de EDOs, acoplado e com condições iniciais conhecidas. Após a obtenção do conjunto de EDOs, estas são

resolvidas por integração numérica. O método de integração numérica escolhido foi um método tipo BDF (*backward differentiation formula*), disponibilizado no procedimento computacional DDASSL. Para uma dada função variável no tempo, a técnica propõe a aproximação da derivada de tal função usando a informação de tempos já computados, aumentando assim a precisão da aproximação.

Neste trabalho, a implementação computacional numérica foi realizada em linguagem de programação FORTRAN, sendo que todas as rotinas numéricas foram especificamente desenvolvidas. Desta forma, foi possível gerar os resultados que serão discutidos posteriormente.

5.1 Configuração das fases

O reator do tipo tanque agitado, ou sistema concentrado, representa modelos concentrados do processo, desconsiderando a variação das propriedades ao longo do leito, tanto na direção axial quanto na direção radial (ou seja, a composição é uniforme em todos os pontos do reator e igual à composição de saída). O reator CSTR (do inglês, *Continuous Stirred-Tank Reactor*) é um exemplo deste tipo de configuração, representado na Figura 5.1. Por outro lado, o reator tipo tubular constitui um sistema distribuído representa um sistema em que ocorre a variação das propriedades no espaço. Se o perfil de velocidades é uniforme e não ocorre mistura entre as ondas que se propagam, o reator é também chamado de reator de escoamento empistonado ou simplesmente PFR (do inglês, *Plug Flow Reactor*), representado na Figura 5.2.

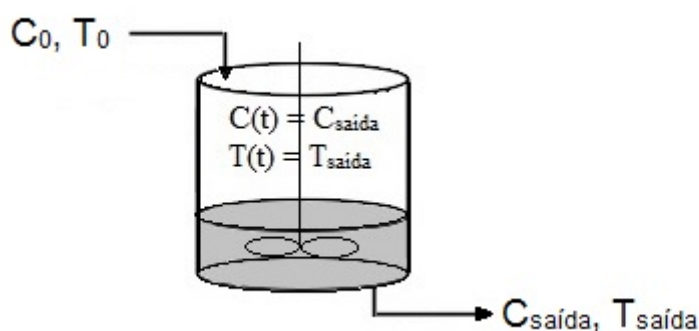


Figura 5.1: Representação de um reator do tipo CSTR.

Para definir a configuração da fase emulsão, LYNCH e WANKE (1991) demonstraram em seus estudos que a consideração de que a emulsão se comporta como um tanque agitado é aplicável somente a reatores de leito fluidizado com razão L/D

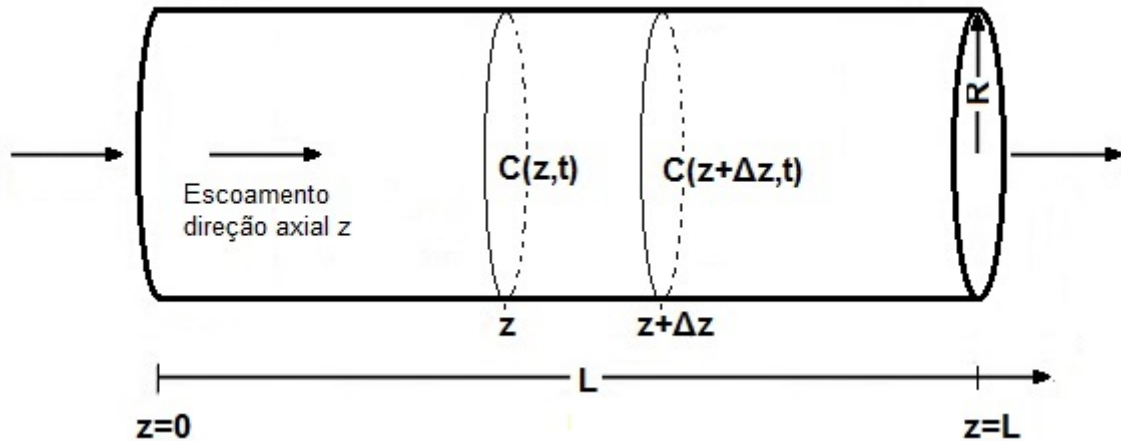


Figura 5.2: Representação de um reator do tipo PFR.

(altura/diâmetro do reator) relativamente próxima a 1. Assim, para plantas pilotos e reatores industriais em que a razão L/D é muito superior a 1, esta abordagem pode não ser tão eficaz, já que se pode perder informações acerca do comportamento fluidodinâmico do reator (FERNANDES e BATISTA, 1999). A consideração de fase emulsão como sistema distribuído pode ser observada nos trabalhos de DAVIDSON e HARRISON (1963), FERNANDES e BATISTA (1999) e FERNANDES e LONA (2001), com o uso de reatores de leito fluidizado para sistemas de polimerização; FIASCHI e MICHELINI (2001), SADAKA *et al.* (2002), RADMANESH *et al.* (2006), GORDILLO e BELGHIT (2010), com o uso de reatores de leito fluidizado para a gaseificação da biomassa. Alguns trabalhos da literatura, porém, consideraram a fase emulsão como um sistema concentrado (HATZANTONIS *et al.*, 2000; KIASHEMSHAKI *et al.*, 2006).

Em muitos trabalhos sobre leito fluidizado (DAVIDSON e HARRISON, 1963; FERNANDES e BATISTA, 1999; FERNANDES e LONA, 2001; FIASCHI e MICHELINI, 2001; GORDILLO e BELGHIT, 2010; HATZANTONIS *et al.*, 2000; RADMANESH *et al.*, 2006; SADAKA *et al.*, 2002) a fase bolha é considerada como um sistema distribuído, já que as bolhas percolam o leito e aumentam o diâmetro devido ao fenômeno de coalescência.

Assim sendo, neste trabalho, tanto a fase bolha quanto a fase emulsão serão consideradas como sistemas de parâmetros distribuídos.

Como já dito, na configuração reacional proposta ocorre uma eficiente transferência de massa e de calor, já que os sólidos se mantêm em constante movimento devido à alimentação do agente fluidizante e gaseificante. Dessa forma, é admitido que a fase sólida tem propriedades similares em todos os pontos do reator, sendo assim representada como um sistema de parâmetros concentrados. É importante sa-

liantar que a fase gás deixa o leito rapidamente, sendo por isso inadequada a hipótese de mistura perfeita para a fase gás.

5.2 Balanços de massa

A modelagem matemática proposta para o reator consiste na resolução dos balanços de massa e energia para as 3 fases existentes no leito: fases bolha, emulsão e sólida. Algumas hipóteses e considerações foram feitas para implementação do modelo matemático:

- o reator é composto de n elementos independentes de reação (discretização espacial);
- há acúmulo de massa e calor no interior do volume do reator, sendo considerada a dinâmica partida da unidade;
- o comportamento da fase bolha, bem como da fase emulsão, é semelhante ao comportamento de um reator de fluxo empistonado (PFR);
- o comportamento da fase sólida é semelhante ao comportamento de um reator de tanque agitado (CSTR);
- a perda de calor para o ambiente é desprezível;
- a fase bolha não contém partículas sólidas;
- a transferência de massa ocorre somente entre as fases bolha e emulsão (a transferência de massa entre as fases emulsão e sólida é devido à reação);
- a transferência de calor ocorre somente entre as fases bolha e emulsão e entre as fases emulsão e sólida.

Para essas fases, foram calculados balanços de massa que levam em consideração a difusão da espécie no leito, bem como o escoamento convectivo, a transferência de massa dessa espécie entre as fases bolha e emulsão e as taxas de geração e/ou consumo no meio reacional. Para as fases bolha e emulsão, é possível escrever, de maneira geral:

$$\left\{ \begin{array}{c} \text{Acúmulo de} \\ \text{espécie } i \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c} \text{Difusão de} \\ \text{espécie } i \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c} \text{Escoamento} \\ \text{de espécie } i \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c} \text{TM de } i \text{ entre} \\ \text{bolha e emulsão} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c} \text{Geração e/ou} \\ \text{consumo de } i \end{array} \right\} \quad (5.1)$$

É admitido no balanço de massa que a transferência de massa no interior do reator ocorre por difusão e convecção. A transferência de massa por difusão foi considerada, uma vez que há um gradiente de concentração em ambas as fases. Ou seja, a diferença de concentração é uma força motriz e, por isso, não será negligenciada neste trabalho. Além disso, na fase bolha, a transferência de massa por difusão também se explica devido às baixas velocidades relativas impostas ao leito, o que faz com que o transporte de massa difusivo tenha um efeito tão significativo quanto o transporte convectivo proveniente do escoamento mássico. Desta forma, o balanço de massa para a fase bolha pode ser representado pela Equação (5.2), enquanto que o balanço de massa para a fase emulsão pode ser representado pela Equação (5.3).

$$\frac{\partial C_{ib}}{\partial t} = \mathcal{D}_{ib} \frac{\partial^2 C_{ib}}{\partial z^2} - \frac{\partial}{\partial z} (C_{ib} \cdot U_b) + K_{be} (C_{ib} - C_{ie}) + \sum v_{ik} \cdot r_{kb} \quad (5.2)$$

onde C_{ib} e C_{ie} representam a concentração da espécie i na fase bolha e na fase emulsão, respectivamente (kmol/m^3), t representa o tempo (s), \mathcal{D}_{ib} é o coeficiente de difusão da espécie i na fase bolha (m^2/s), v_{ik} é o coeficiente estequiométrico da espécie i na reação k , sendo positivo para produtos e negativo para reagentes e r_{kb} é a taxa de reação k na fase bolha ($\text{kmol}/\text{m}^3/\text{s}$).

As reações que ocorrem na fase bolha são as reações que não envolvem a presença de sólidos: as reações homogêneas. Assim, na fase bolha são descritas as reações R.05 e R.06 no modelo cinético simples e RCHO.04, RCHO.05, RCHO.06, RCHO.07, RCHO.08 e RCHO.12 no modelo cinético avançado. Isso ocorre pois foi considerado que a bolha é ausente de sólidos. Na fase emulsão, de forma similar:

$$\frac{\partial C_{ie}}{\partial t} = \mathcal{D}_{ie} \frac{\partial^2 C_{ie}}{\partial z^2} - U_e \frac{\partial C_{ie}}{\partial z} + K_{be} (C_{ib} - C_{ie}) + \sum v_{ik} \cdot r_{ke} \quad (5.3)$$

onde \mathcal{D}_{ie} é o coeficiente de difusividade da espécie i na fase emulsão (m^2/s), U_e é a velocidade superficial na fase emulsão (m/s) e r_{ke} é a taxa de reação k na fase emulsão ($\text{kmol}/\text{m}^3/\text{s}$).

As reações que ocorrem na fase emulsão são as reações que envolvem a presença de sólidos, as reações heterogêneas. Assim, na fase emulsão são descritas as reações R.01 a R.04 no modelo cinético simples e RCHO.01 a RCHO.03 e RCHO.09 a RCHO.11 no modelo cinético avançado. Isso ocorre porque foi considerado que a

emulsão está diretamente em contato com a fase sólida, principal componente para a ocorrência de todas as reações de ambos os modelos cinéticos.

Como a fase sólida é considerada um sistema a parâmetros concentrados, não há variação das propriedades na direção axial z . Dessa forma, o balanço de massa pode ser representado pela Equação (5.4).

$$\frac{dC_s}{dt} = \dot{m}_e - \dot{m}_s - \sum r_{ks} \quad (5.4)$$

onde C_s é a concentração de sólidos (kg), \dot{m}_e é a taxa de alimentação de sólidos ao reator (kg/s), \dot{m}_s é a taxa de remoção de sólidos do reator (kg/s) e r_{ks} é a taxa de reação k que ocorre na fase sólida (kg/s).

Vale destacar que, na Equação (5.4), a ausência do coeficiente estequiométrico é devido ao fato de que todas as reações heterogêneas têm coeficiente igual a 1 para o material sólido, considerando biomassa tanto como carbono puro quanto como $C_xH_yO_z$. O sinal negativo que precede o termo reacional é devido ao consumo da biomassa, de acordo com as reações constantes em ambos os modelos cinéticos. Além disso, as reações que ocorrem na fase sólida são as mesmas que ocorrem na fase emulsão: as reações heterogêneas.

5.3 Balanços de energia

Para as três fases foram calculados também os balanços de energia. Para a fase bolha foi levada em consideração a troca de calor por convecção na bolha, a troca de calor entre as fases bolha e emulsão e o calor gerado e/ou consumido por cada uma das reações do processo.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Acúmulo} \\ \text{de calor} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Troca de calor por} \\ \text{convecção na bolha} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Troca de calor entre} \\ \text{bolha e emulsão} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Calor gerado e/ou consumido} \\ \text{por reação na fase bolha} \end{array} \right\} \quad (5.5)$$

No balanço de energia, a transferência de calor por difusão no interior do reator foi negligenciada, pois o leito fluidizado faz com que o transporte de energia através do escoamento do fluido seja muito maior que o efeito de condução térmica. Assim, admite-se que a transferência de calor é rápida de forma a somente haver transferência de calor por convecção. Desta maneira, o balanço de energia para a

fase bolha pode ser representado pela Equação (5.6).

$$\sum \rho_i \cdot Cp_i \frac{\partial T_b}{\partial t} = - \sum \rho_i Cp_i \frac{\partial}{\partial z} (U_b \cdot T_b) + H_{be} (T_b - T_e) + \sum r_{kb} \Delta H_k \quad (5.6)$$

onde ρ_i é a massa específica da espécie i (kg/m^3), Cp_i representa a capacidade calorífica da espécie i (kJ/kg/K), T_b e T_e são as temperaturas na fase bolha e na emulsão, respectivamente (K) e ΔH_k é a variação de entalpia da reação k (kJ/kmol).

Para a fase emulsão foi levada em consideração a troca de calor por convecção na emulsão, a troca de calor entre as fases bolha e emulsão, a troca de calor entre as fases emulsão e sólida e o calor gerado e/ou consumido por cada uma das reações do processo.

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Acúmulo} \\ \text{de calor} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Troca de calor por} \\ \text{convecção na emulsão} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Troca de calor entre} \\ \text{bolha e emulsão} \end{array} \right\} + \\ + \left\{ \begin{array}{l} \text{Troca de calor entre} \\ \text{emulsão e sólidos} \end{array} \right\} + \\ + \left\{ \begin{array}{l} \text{Calor gerado e/ou consumido} \\ \text{por reação na fase emulsão} \end{array} \right\} \quad (5.7)$$

Assim, o balanço de energia para a fase emulsão pode ser representado pela Equação (5.8).

$$\sum \rho_i Cp_i \frac{\partial T_e}{\partial t} = -U_e \sum \rho_i Cp_i \frac{\partial T_e}{\partial z} + H_{be} (T_b - T_e) + a_s h_{se} (T_s - T_e) + \sum r_{ke} \Delta H_k \quad (5.8)$$

onde T_s é temperatura das partículas sólidas (K).

Para a fase sólida, é possível escrever:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Acúmulo} \\ \text{de calor} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Troca de calor por} \\ \text{convecção nos sólidos} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Troca de calor entre} \\ \text{emulsão e sólidos} \end{array} \right\} + \\ + \left\{ \begin{array}{l} \text{Calor gerado e/ou consumido} \\ \text{por reação nos sólidos} \end{array} \right\} \quad (5.9)$$

Como a fase sólida é considerada um sistema a parâmetros concentrados, não há variação das propriedades na direção axial z . Assim o balanço de energia é representado pela Equação (5.10).

$$\rho_s C p_s \frac{dT_s}{dt} = (\dot{m}_e - \dot{m}_s) C p_s T_s + a_s h_{se} (T_e - T_s) - \sum r_{ks} \Delta H_k \quad (5.10)$$

A equação da entalpia pode ser dada na forma, desconsiderando a entalpia de vaporização, já que as reações ocorrem na fase gasosa (SMITH *et al.*, 2007):

$$H_i = H_i(T) = H_i^0(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T C p_i(T) dT \quad (5.11)$$

E ainda:

$$\Delta H_k(T) = \sum v_i H_i(T) \quad (5.12)$$

$$\Delta H_k^0(T_r) = \sum v_i H_i^0(T_r) \quad (5.13)$$

$$\Delta C p(T) = \sum v_i C p_i(T) \quad (5.14)$$

Substituindo a Equação (5.11) na Equação (5.12) obtém-se:

$$\Delta H_k(T) = \sum v_i H_i^0(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T \sum v_i C p_i(T) dT \quad (5.15)$$

Pelas Equações (5.13) e (5.14), pode-se reescrever a Equação (5.15):

$$\Delta H_k(T) = \Delta H_k^0(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T \Delta C p(T) dT \quad (5.16)$$

5.4 Condições iniciais e de contorno

Admite-se que as condições iniciais no tempo $t=0$, são iguais às condições na alimentação para todas as fases, simulando-se sempre a partida do equipamento.

$$C_i(t = 0) = C_{i,f} \quad (5.17)$$

$$T(t = 0) = T_f \quad (5.18)$$

As condições de contorno dadas pelas Equações 5.19, 5.20, 5.22 e 5.23 refletem a continuidade do fluxo mássico na entrada e saída do reator. Detalhes sobre sua dedução podem ser encontrados em DANCKWERTS (1953) e BISCHOFF (1961). A condição na entrada do reator da concentração do componente i na fase bolha é representada pela Equação (5.19), enquanto que a condição na entrada do reator da concentração do componente i na fase emulsão é representada pela Equação (5.20).

$$C_{ib,f} - \frac{D_{ib}}{U_b} \frac{\partial C_{ib}}{\partial z} = C_{ib}(t, z = 0) \quad (5.19)$$

$$C_{ie,f} - \frac{D_{ie}}{U_e} \frac{\partial C_{ie}}{\partial z} = C_{ie}(t, z = 0) \quad (5.20)$$

Como a difusão de calor no interior do reator foi negligenciada no balanço de energia, e então não apresenta derivada segunda da temperatura em função da direção axial z , é necessária apenas uma condição de contorno. Admite-se, então, que a temperatura na entrada do reator é igual à da alimentação, para as fases bolha e emulsão.

$$T_e(t, z = 0) = T_b(t, z = 0) = T_{e,f} = T_{b,f} \quad (5.21)$$

Na saída do reator, em $z=L$, considera-se que:

$$\left. \frac{\partial C_{ib}}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (5.22)$$

$$\left. \frac{\partial C_{ie}}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (5.23)$$

admitindo-se implicitamente o equilíbrio cinético nas equações de saída.

5.5 Discretização do modelo

5.5.1 Solução numérica do modelo matemático

Após a obtenção do modelo matemático dinâmico para o reator de leito fluidizado, representado por um conjunto de duas EDOs e quatro EDPs, optou-se

pela solução numérica por meio do método das linhas. O método das linhas é um método bastante utilizado e muitos trabalhos discutem aspectos relacionados à precisão numérica e estabilidade dessa técnica (VERWER e SANZ-SERNA, 1984; ZAFARULLAH, 1970).

O método das linhas requer que a EDP constitua um problema “bem-posto”, na forma de um problema de valor inicial ao menos em uma dimensão espacial. O modelo apresentado resultante de balanços de massa e energia é um problema “bem-posto” e possui condições iniciais bem estabelecidas, para todas as variáveis de estado, conforme apresentado nas Equações (5.17) e (5.18). Desta forma, a implementação numérica foi feita conforme descrito por SCHWAAB e PINTO (2007), em que uma aproximação (ou discretização) à dependência de uma variável de estado $T(t,z)$ com a variável espacial z é realizada, transformando a EDP original em um sistema de equações diferenciais ordinárias em t , com condições iniciais conhecidas, que é posteriormente resolvido numericamente com auxílio do código numérico do método DDASSL.

O código DDASSL foi implementado por meio da construção de um código computacional escrito na linguagem FORTRAN90 e executado em Compaq Visual Fortran[®]. O presente trabalho constitui um projeto composto por sete módulos: (i) rotina principal, (ii) integrador DDASSL, (iii) modelo matemático do reator de leito fluidizado, (iv) módulo de propriedades dos componentes, (v) módulo com o modelo cinético, (vi) módulo com a definição das equações de transferência de massa e (vii) módulo com a definição das equações de transferência de calor.

Muitos métodos de discretização já foram propostos na literatura técnico-científica (VIEIRA, 1988), como, por exemplo, o método de diferenças finitas.

5.5.2 O método de diferenças finitas

O método das diferenças finitas consiste na substituição do operador diferencial por uma expressão algébrica obtida a partir de uma expansão da função em série de Taylor, para que a discretização seja realizada. Para a derivada de primeira ordem de uma variável de estado $T(t,z)$, que possui dependência no tempo e no espaço, pode-se definir:

$$\frac{\partial T(t, z)}{\partial z} = \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{T(t, z + \Delta z) - T(t, z)}{\Delta z} \quad (5.24)$$

Na forma discreta existem três maneiras de aproximar a derivada primeira, a

saber:

- Derivada primeira da fórmula à frente (do inglês “*Forward Formula*”):

$$\frac{\partial T(t, z)}{\partial z} \cong \frac{T(t, z + \Delta z) - T(t, z)}{\Delta z} \quad (5.25)$$

- Derivada primeira da fórmula central (do inglês “*Central Formula*”):

$$\frac{\partial T(t, z)}{\partial z} \cong \frac{T(t, z + \Delta z) - T(t, z - \Delta z)}{2\Delta z} \quad (5.26)$$

- Derivada primeira da fórmula atrás (do inglês “*Backward Formula*”):

$$\frac{\partial T(t, z)}{\partial z} \cong \frac{T(t, z) - T(t, z - \Delta z)}{\Delta z} \quad (5.27)$$

A determinação da derivada segunda pode ser feita de maneira análoga; isto é, a forma discreta da derivada segunda da fórmula central é dada por:

$$\frac{\partial^2 T(t, z)}{\partial z^2} \cong \frac{T(t, z + \Delta z) - 2T(t, z) + T(t, z - \Delta z)}{\Delta z^2} \quad (5.28)$$

No presente trabalho, optou-se por utilizar a fórmula central tanto para discretização da derivada primeira, Equação (5.26), quanto para a derivada segunda, Equação (5.28). Esse esquema permite obter melhor precisão no esquema de aproximação (GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010).

É admitido que o reator possa ser dividido em “N” elementos idênticos (“fatias”) de comprimento Δz , $\Delta z=L/N$, ao longo do comprimento L, que resulta no número de elementos de discretização do espaço ($i=1, \dots, N$). Assim, as equações do modelo podem ser escritas de maneira discretizada. Em cada elemento “N” do reator tubular são consideradas desprezíveis as variações no espaço de cada variável de estado; isto é, estas variáveis de estado comportam-se como em um modelo “concentrado” (vulgo “mistura perfeita”), em que todas as propriedades são idênticas em qualquer lugar no espaço. Desta forma, o reator tubular, cuja modelagem original resulta em um modelo “distribuído” (modelo descrito por EDPs), pode ser então representado por N segmentos menores com estrutura de um modelo concentrado.

A Figura 5.3 ilustra o esquema de discretização aplicado a um reator tubular de comprimento L. Na parte superior são ilustrados 3 elementos genéricos, detalhando que cada um destes é considerado um modelo “concentrado”. Na parte inferior é ilustrada a discretização da derivada primeira e da derivada segunda pela fórmula de diferença central, tomada no elemento i.

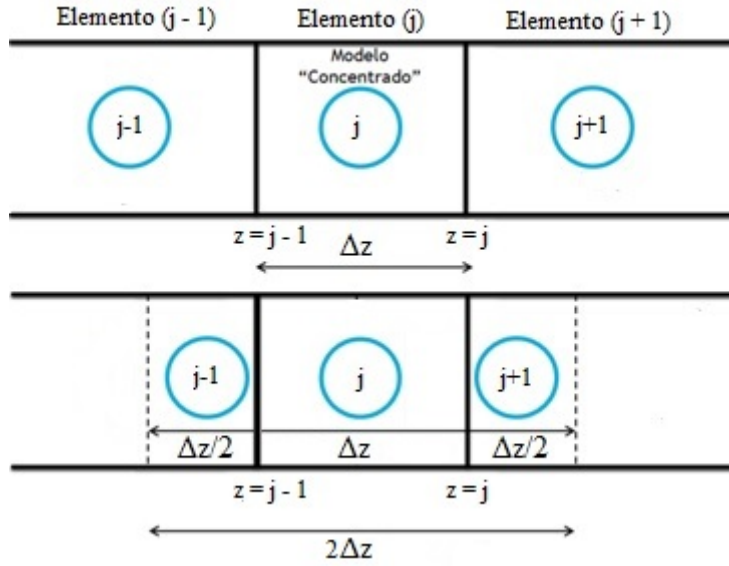


Figura 5.3: Esquema de discretização por diferenças finitas em um reator tubular.

Aplicando o esquema de discretização da derivada primeira pela fórmula central, Equação (5.26), e de discretização da derivada segunda pela fórmula central, Equação (5.28), ao balanço de massa por componente na fase bolha, Equação (5.2), e na fase emulsão, Equação (5.3), para N segmentos, obtêm-se, respectivamente, as Equações (5.29) e (5.30).

$$\begin{aligned}
 \frac{dC_{ib,j}(t)}{dt} = & \mathcal{D}_{ib} \left(\frac{C_{ib,j+1}(t) - 2C_{ib,j}(t) + C_{ib,j-1}(t)}{\Delta z^2} \right) + \\
 & - U_{b,j} \left(\frac{C_{ib,j+1}(t) - C_{ib,j-1}(t)}{2\Delta z} \right) - C_{ib,j} \left(\frac{dU_b}{dz} \right)_j + \\
 & - K_{be,j} (C_{ib,j}(t) - C_{ie,j}(t)) + \sum v_{ik} \cdot r_{kb,j} \quad (5.29)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dC_{ie,j}(t)}{dt} = & \mathcal{D}_{ie} \left(\frac{C_{ie,j+1}(t) - 2C_{ie,j}(t) + C_{ie,j-1}(t)}{\Delta z^2} \right) + \\
 & - U_e \left(\frac{C_{ie,j+1}(t) - C_{ie,j-1}(t)}{2\Delta z} \right) - K_{be,j} (C_{ib,j}(t) - C_{ie,j}(t)) + \\
 & + \sum v_{ik} \cdot r_{ke,j} \quad (5.30)
 \end{aligned}$$

Aplicando o esquema de discretização da derivada primeira pela fórmula central, Equação (5.26), ao balanço de energia na fase bolha, Equação (5.6) e na fase emulsão, Equação (5.8), para N segmentos, obtêm-se, respectivamente, as Equações (5.31) e (5.32).

$$\begin{aligned} \frac{dT_{b,j}(t)}{dt} = & T_{b,j}(t) \cdot \left(\frac{dU_b}{dt} \right)_j + U_{b,j} \left(\frac{T_{b,j+1}(t) - T_{b,j-1}(t)}{2\Delta z} \right) + \\ & + \frac{1}{\sum \rho_i C p_i} \left[H_{be,j} (T_{b,j}(t) - T_{e,j}(t)) + \sum r_{kb,j} \cdot \Delta H_k \right] \end{aligned} \quad (5.31)$$

$$\begin{aligned} \frac{dT_{e,j}(t)}{dt} = & U_{e,j} \left(\frac{T_{e,j+1}(t) - T_{e,j-1}(t)}{2\Delta z} \right) + \frac{1}{\sum \rho_i C p_i} [H_{be,j} (T_{b,j}(t) - T_{e,j}(t))] + \\ & + \frac{1}{\sum \rho_i C p_i} \left[a_s h_{se} (T_s(t) - T_{e,j}(t)) + \sum r_{ke,j} \cdot \Delta H_k \right] \end{aligned} \quad (5.32)$$

Verifica-se que uma EDP resultou em N EDOs. Verifica-se, também, que o esquema de discretização, proposto em N segmentos, requer a definição das variáveis de estado $C_i(t,z)$ e $T(t,z)$ no primeiro elemento em função de alimentação. O método requer ainda as definições das variáveis de estado no elemento N+1. Como há dispersão (cálculo da derivada segunda) e é utilizada a discretização da derivada primeira pela fórmula central, Equação (5.26), é necessário admitir um elemento adicional na saída. Entretanto, os elementos zero e N+1 não existem, correspondendo à entrada e saída do reator, respectivamente. A Figura 5.4 ilustra, especificamente, o primeiro e o último elemento, com a variável de estado em zero e N+1.

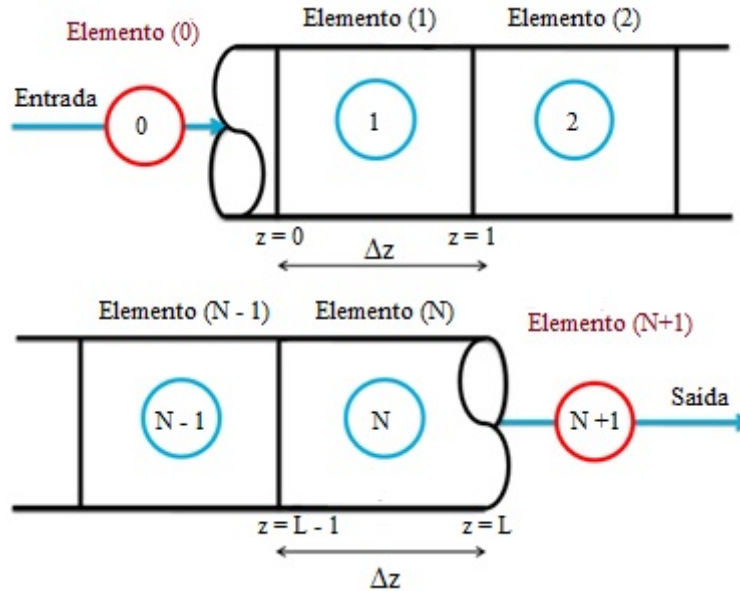


Figura 5.4: Primeiro e último elemento do reator tubular discretizado.

Para obter o valor em zero é utilizada a condição de contorno em $z=0$, Equações (5.19) e (5.20) para o balanço de massa na fase bolha e emulsão, respectivamente, e

a Equação (5.21) para o balanço de energia. Aplica-se a discretização da derivada primeira pela fórmula a frente, Equação (5.25) e, na forma discreta, a Equação (5.19) para a fase bolha se transforma na Equação (5.33). De forma similar, a Equação (5.20) para a fase emulsão se transforma na Equação (5.34).

$$C_{ib,f} - \frac{\mathcal{D}_{ib}}{U_b} \left(\frac{C_{ib,1}(t) - C_{ib,0}(t)}{\Delta z} \right) = C_{ib,0}(t) \quad (5.33)$$

$$C_{ie,f} - \frac{\mathcal{D}_{ie}}{U_e} \left(\frac{C_{ie,1}(t) - C_{ie,0}(t)}{\Delta z} \right) = C_{ie,0}(t) \quad (5.34)$$

Simplificando as Equações (5.33) e (5.34), pode-se obter os valores de $C_{ib,0}(t)$ e $C_{ie,0}(t)$,

$$C_{ib,0}(t) = \frac{\Delta z \cdot U_{b,0} \cdot C_{ib,f} + \mathcal{D}_{ib} \cdot C_{ib,1}(t)}{\Delta z \cdot U_{b,0} + \mathcal{D}_{ib}} \quad (5.35)$$

$$C_{ie,0}(t) = \frac{\Delta z \cdot U_e \cdot C_{ie,f} + \mathcal{D}_{ie} \cdot C_{ie,1}(t)}{\Delta z \cdot U_e + \mathcal{D}_{ie}} \quad (5.36)$$

Para obter o valor em $N+1$ é utilizada a condição de contorno em $z=L$, dada pelas equações (5.22) e (5.23). Essa condição diz que nada muda na saída do reator. Aplica-se a discretização pela fórmula a frente, Equação (5.25) e, na forma discreta, as equações se tornam, respectivamente:

$$\frac{C_{ib,N+1} - C_{ib,N}}{\Delta z} = 0 \quad (5.37)$$

o que corresponde fazer $C_{ib,N}(t) = C_{ib,N+1}(t)$.

$$\frac{C_{ie,N+1} - C_{ie,N}}{\Delta z} = 0 \quad (5.38)$$

o que corresponde fazer $C_{ie,N}(t) = C_{ie,N+1}(t)$.

Separando das Equações (5.29), (5.30), (5.31) e (5.32) as equações relacionadas ao primeiro e ao último elemento, em que são aplicadas as condições de contorno, e colocando a condição inicial na forma discreta, obtém-se o modelo deste trabalho. Como existem i componentes e o reator foi discretizado em N elementos nas fases bolha e emulsão, tem-se, no total, $2N(i+1)+2$ equações: $2iN+1$ equações provenientes dos balanços de massa e $2N+1$ equações provenientes dos balanços de energia.

Ao fim, os termos $\frac{dC_{ib}}{dt}$, $\frac{dC_{ie}}{dt}$, $\frac{dC_s}{dt}$, $\frac{dT_{ib}}{dt}$, $\frac{dT_{ie}}{dt}$ e $\frac{dT_s}{dt}$ são integrados pelo código

DDASSL até o tempo t , quando todos os termos são reavaliados e em seguida integrados novamente. O procedimento é repetido sucessivamente até que todo o perfil dinâmico desejado esteja determinado.

Como destacado por SCHWAAB e PINTO (2007), o esquema de discretização diminui a complexidade do modelo, mas aumenta consideravelmente o número de equações a serem resolvidas. Os autores ressaltam ainda que, uma vez desenvolvido o modelo matemático, é de fundamental importância que seja possível resolvê-lo, uma vez que um modelo que não pode ser resolvido não tem qualquer utilidade. Além disso, um modelo matemático mal resolvido é ineficiente, podendo gerar conclusões errôneas.

Quando N é igual a 1, discretização mais simples possível, a modelagem do reator tubular ideal, sem considerar qualquer dispersão, se reduz ao reator tanque continuamente agitado (CSTR), e a condição de contorno resulta, como de fato é admitido em modelos “concentrados”, que a corrente efluente do reator tem variáveis de estado idênticas às que definem o estado do reator. Cabe ressaltar que, para a representação fidedigna de um reator tubular, são necessários infinitos elementos discretos, sendo necessário um estudo detalhado de convergência. O estudo de convergência foi feito e o valor do número de elementos foi resolvido por minimização dos desvios quadráticos, resultando em $N=100$.

Capítulo 6

Resultados e Discussão

Neste capítulo são discutidos resultados gerados pelo modelo implementado de um sistema reacional que ocorre em um reator tubular de leito fluidizado, não isotérmico, para a gaseificação de biomassa. Primeiramente, os balanços de massa e energia foram validados sem a ocorrência de reações, com o objetivo de verificar a consistência das equações implementadas. Após esta etapa, o modelo isotérmico, sem a consideração do balanço de energia, foi avaliado e comparado com os resultados obtidos por RAMAN *et al.* (1981). O trabalho destes autores foi um dos estudos pioneiros sobre a modelagem da gaseificação em reatores de leito fluidizado, porém, com resultados diferentes dos obtidos experimentalmente. Em seguida, os balanços de massa e energia foram avaliados em conjunto com a consideração de ocorrência de reação.

Neste capítulo também é apresentado um estudo sobre o efeito de propriedades morfológicas das partículas sólidas inseridas no equipamento, como o diâmetro de partícula e a área específica da partícula, sobre o desempenho do reator. Os perfis na fase bolha e emulsão foram então analisados.

Por fim, foi considerado o modelo cinético avançado, com a biomassa sendo descrita em termos de um composto do tipo $C_xH_yO_z$. Os resultados obtidos foram comparados com aqueles obtidos para um modelo cinético mais simples, em que se admitiu que a biomassa era composta apenas por carbono.

6.1 Parâmetros e condições constantes do modelo

Todas as propriedades dos compostos empregados como matérias-primas, obtidos como resultado do processo de gaseificação e intermediários envolvidos no mecanismo cinético das reações foram caracterizadas para que fosse possível implementar o modelo matemático com suficiente acurácia. Tais propriedades foram

obtidas da literatura. Os parâmetros e condições utilizados em todos os testes e que não foram modificados são mostrados na Tabela 6.1. Foi admitido que o coeficiente de dispersão axial é o mesmo em cada fase para todos os componentes, como também mostra a Tabela 6.1, de acordo com o trabalho de RAMAN *et al.* (1981). Nesse primeiro momento, os coeficientes de dispersão foram mantidos constantes, embora sejam variáveis e funções da temperatura. Em simulações mais envolventes, a dependência explícita com a temperatura deve ser introduzida.

Tabela 6.1: Parâmetros e condições constantes do modelo.

| Parâmetro/Condição | Valor | Unidade |
|------------------------------|-------------------------|-------------------|
| N | 100 | - |
| ρ_g (ou ρ_{H_2O}) | 0,204609 | kg/m ³ |
| ρ_s | 2580 | kg/m ³ |
| Cp_s | 2,467321 | kJ/kg/K |
| g | 9,80665 | kg/m ³ |
| μ_g (ou μ_{H_2O}) | $3,82773 \cdot 10^{-5}$ | Pa·s |
| L | 0,864 | m |
| D | 0,2286 | m |
| \dot{m}_s | 0 | kg/s |
| β | 52.3 | kg |
| \mathcal{D}_{CO_b} | 0,001 | m ² /s |
| \mathcal{D}_{CO_e} | 100 | m ² /s |
| $\mathcal{D}_{CO_{2b}}$ | 0,001 | m ² /s |
| $\mathcal{D}_{CO_{2e}}$ | 100 | m ² /s |
| $\mathcal{D}_{H_2O_b}$ | 0,001 | m ² /s |
| $\mathcal{D}_{H_2O_e}$ | 100 | m ² /s |
| $\mathcal{D}_{H_2_b}$ | 0,001 | m ² /s |
| $\mathcal{D}_{H_2_e}$ | 100 | m ² /s |
| $\mathcal{D}_{CH_4_b}$ | 0,001 | m ² /s |
| $\mathcal{D}_{CH_4_e}$ | 100 | m ² /s |
| ρ_{CO} | 0,318131 | kg/m ³ |
| ρ_{CO_2} | 0,499846 | kg/m ³ |
| ρ_{H_2} | 0,0228946 | kg/m ³ |
| ρ_{CH_4} | 0,182205 | kg/m ³ |
| ρ_{O_2} | 0,389781 | kg/m ³ |
| $\rho_{C_2H_4}$ | 0,341721 | kg/m ³ |
| Cp_{CO} | 35,1690 | kJ/kmol/K |
| Cp_{CO_2} | 63,4680 | kJ/kmol/K |
| Cp_{H_2} | 30,4561 | kJ/kmol/K |
| Cp_{H_2O} | 42,2722 | kJ/kmol/K |
| Cp_{CH_4} | 75,8881 | kJ/kmol/K |
| Cp_{O_2} | 34,9522 | kJ/kmol/K |
| $Cp_{C_2H_4}$ | 94,0097 | kJ/kmol/K |
| \mathcal{K}_{H_2O} | $9,12195 \cdot 10^{-5}$ | kJ/s/m/K |

onde N = número de elementos de discretização.

A capacidade calorífica foi utilizada tanto em kJ/kmol/K, no modelo fluido-dinâmico, quanto em kJ/kg/K, nos balanços de massa e energia. Deste modo, a inserção desse parâmetro foi feita em kJ/kmol/K e posteriormente convertida para kJ/kg/K pela Equação (6.1),

$$Cp_i(kg) = PM_i \cdot Cp_i(kmol) \quad (6.1)$$

onde PM_i representa a massa molar da espécie i (kg/kmol).

Os valores de capacidade calorífica e de massa específica para todos os componentes foram obtidos do software VRTherm[®] a uma temperatura média de 800 °C, que é a temperatura base de gaseificação. Esses parâmetros foram considerados constantes por variarem pouco com a temperatura e exercerem efeito pouco pronunciado sobre os resultados. Os compostos Asfalto e Alcatrão foram considerados como sólidos, com propriedades iguais às da biomassa inserida no reator, para fins de simplificação.

Os valores dos demais parâmetros abordados na Tabela 6.1, como comprimento do reator (L), diâmetro do reator (D), massa específica da partícula sólida (ρ_s) e a quantidade total de partículas (β), foram obtidos do trabalho de RAMAN *et al.* (1981) e utilizados em todos os testes feitos no presente trabalho, já que não há outros trabalhos na literatura com o fornecimento de informação suficiente para que a simulação e suas posteriores análise e estudo fossem devidamente realizados.

As entalpias de formação de cada composto (H_i^0) foram obtidas da Tabela 3-206 (p. 3.147-3.154) de PERRY e GREEN (1984), reproduzidas na Tabela 6.2. Vale destacar que os compostos sólidos possuem entalpia de formação igual a zero, como referências. De acordo com PERRY e GREEN (1984), 25 °C é a temperatura de referência.

De acordo com a Equação (5.13), pode-se calcular a variação de entalpia das reações envolvidas no processo, relatadas na Tabela 6.3.

Para serem obtidos os valores da Tabela 6.3:

- como a reação RCHO.01 é uma distribuição de produtos em função da temperatura, de acordo com a Equação (4.13), a entalpia de reação foi obtida a partir do trabalho de GÓMEZ-BAREA e LECKNER (2010);
- como não se sabe a entalpia de formação do alcatrão devido à sua composição molecular não usual, é admitido que este valor seja igual a zero, considerando-o um composto sólido.

Tabela 6.2: Valores de entalpia de formação dos componentes a 25 °C (kJ/kmol) (fonte: PERRY e GREEN (1984)).

| Componente i | H_i^0 |
|-------------------------------|----------|
| CO | -110.683 |
| CO ₂ | -394.080 |
| H ₂ O | -242.174 |
| H ₂ | 0 |
| CH ₄ | -74.955 |
| O ₂ | 0 |
| C ₂ H ₄ | 52.358 |
| C | 0 |
| Asfalto1 | 0 |
| Asfalto2 | 0 |
| Tar1 | 0 |
| Tar2 | 0 |

Tabela 6.3: Valores de entalpia de reação a 25 °C (kJ/kmol).

| Reação k | ΔH_k^0 |
|----------|----------------|
| R.01 | 172.714 |
| R.02 | 131.491 |
| R.03 | -74.955 |
| R.04 | -394.080 |
| R.05 | -41.223 |
| R.06 | 206.446 |
| RCHO.01 | 100.000 |
| RCHO.02 | -745.866 |
| RCHO.02b | -745.866 |
| RCHO.03 | -745.866 |
| RCHO.03b | -504.040 |
| RCHO.04 | -241.826 |
| RCHO.05 | -282.992 |
| RCHO.06 | -560.495 |
| RCHO.07 | -687.625 |
| RCHO.08 | 206.149 |
| RCHO.09 | 131.302 |
| RCHO.10 | 131.302 |
| RCHO.11 | 282.992 |
| RCHO.12 | -41.223 |

Apenas para o cálculo da entalpia de reação como função de temperatura foi considerada a capacidade calorífica dos componentes como uma função da temperatura, Tabela 6.4, para aplicação na Equação (5.16). No modelo cinético avançado com biomassa real, essa consideração não foi feita por envolver compostos mais complexos cuja relação entre capacidade calorífica e temperatura não foi encontrada na literatura. Os valores relatados na Tabela 6.4 foram obtidos de PERRY e GREEN

(1984).

Tabela 6.4: Dependência da capacidade calorífica dos componentes com a temperatura (kJ/kmol/K) (fonte: PERRY e GREEN (1984)).

| Componente i | C_{p_i} |
|------------------|--|
| CO | $27,6329 + 5,0242 \cdot 10^{-3}T$ |
| CO ₂ | $43,2915 + 1,1472 \cdot 10^{-2}T - 818519,4T^{-2}$ |
| H ₂ O | $34,4155 + 6,2802 \cdot 10^{-4}T + 5,6103 \cdot 10^{-6}T^2$ |
| H ₂ | $27,7166 + 33,9131 \cdot 10^{-4}T$ |
| CH ₄ | $19,24 + 5,209 \cdot 10^{-2}T + 1,197 \cdot 10^{-5}T^2 - 1,131 \cdot 10^{-8}T^3$ |
| O ₂ | $28,09 - 3,68 \cdot 10^{-6}T + 1,745 \cdot 10^{-5}T^2 - 1,064 \cdot 10^{-8}T^3$ |
| C | 8,527 |

Vale ressaltar que o carbono foi considerado como grafite para obter o valor de capacidade calorífica da Tabela 6.4.

6.2 Fluidodinâmica

O modelo fluidodinâmico foi avaliado de acordo com as equações descritas anteriormente. Para analisar o comportamento fluidodinâmico do modelo proposto neste trabalho, foram adotados os parâmetros e condições da Tabela 6.5. Foi admitido que as condições iniciais eram iguais às condições de alimentação.

Tabela 6.5: Parâmetros e condições do modelo sem reação (adaptado de RAMAN *et al.* (1981)).

| Parâmetro/Condição | Valor | Unidade |
|-------------------------------|-------------------|---------------------|
| A_p | 1.313 | m ² /kg |
| d_p | $5 \cdot 10^{-3}$ | m |
| nd | 844 | - |
| \dot{m}_e | 0,00039 | kg/s |
| CO _f | 0,1 | kmol/m ³ |
| CO _{2f} | 0,2 | kmol/m ³ |
| H ₂ O _f | 0,3 | kmol/m ³ |
| H _{2f} | 0,4 | kmol/m ³ |
| CH _{4f} | 0,5 | kmol/m ³ |
| O _{2f} | 0,6 | kmol/m ³ |
| U | $4 \cdot U_{mf}$ | m/s |
| T _f | 983 | K |

onde subscripto f representa a condição na alimentação.

Deste modo, as Figuras 6.1 e 6.2 mostram, respectivamente, a variação do diâmetro da bolha e da velocidade da bolha ao percolar o leito fluidizado. Devido às equações (3.9) e (3.13), respectivamente, estas variáveis tendem a aumentar ao longo do leito devido ao fenômeno de coalescência das bolhas.

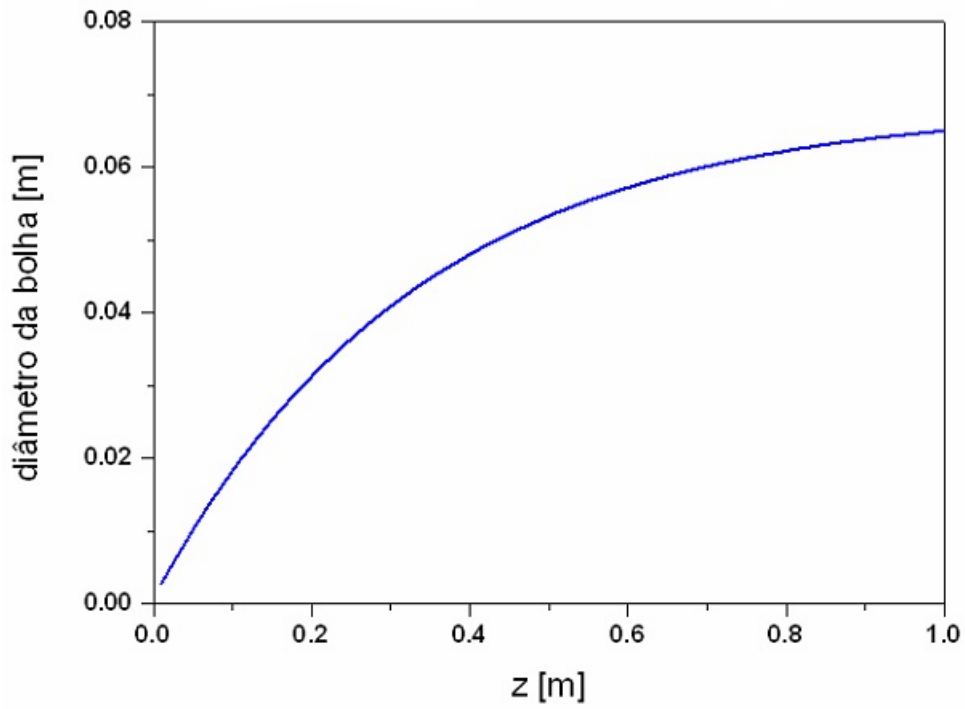


Figura 6.1: Variação do diâmetro da bolha ao longo do leito nas condições apresentadas na Tabela 6.5.

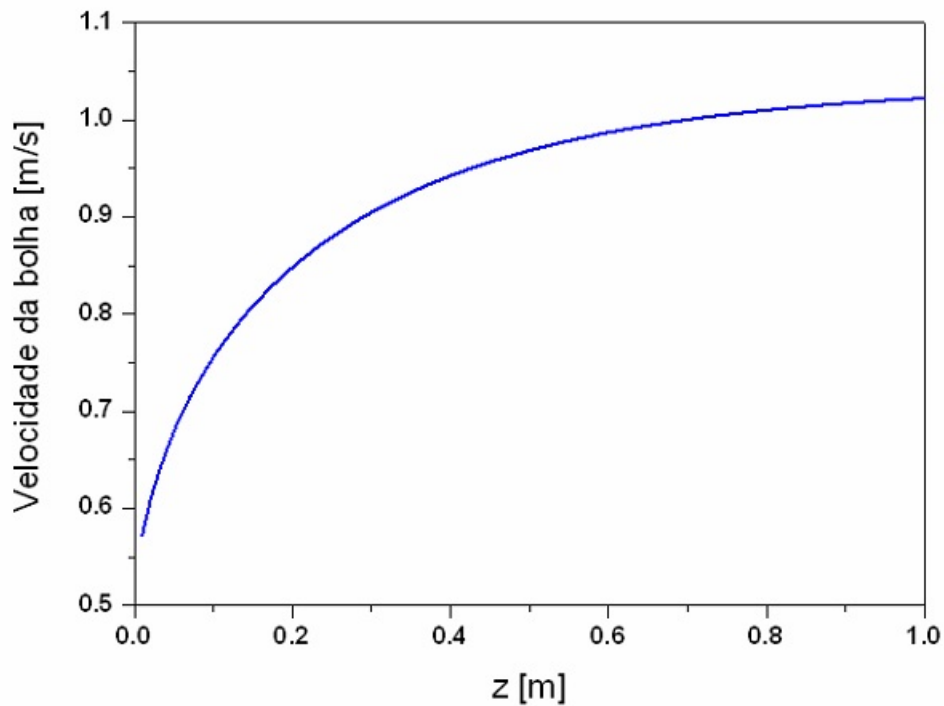


Figura 6.2: Variação da velocidade da bolha ao longo do leito nas condições apresentadas na Tabela 6.5.

Como o coeficiente de transferência de massa entre as fases bolha e emulsão varia ao longo do leito, de acordo com a Equação (3.22), à medida que variam o diâmetro da bolha e a velocidade superficial da bolha, obtêm-se o perfil característico

apresentado na Figura 6.3 para o coeficiente de transferência de massa.

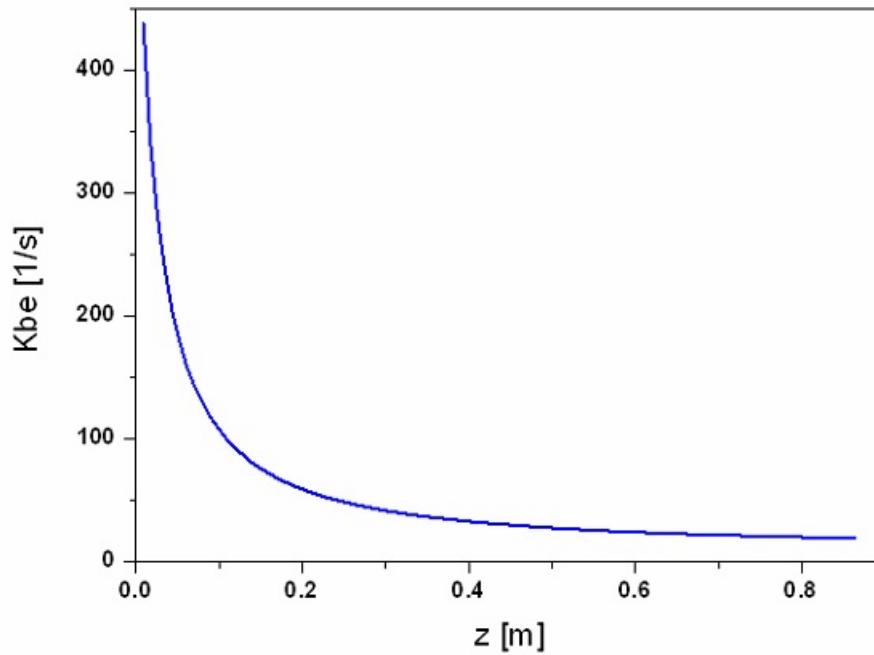


Figura 6.3: Variação do coeficiente de transferência de massa entre as fases bolha e emulsão ao longo do leito nas condições apresentadas na Tabela 6.5.

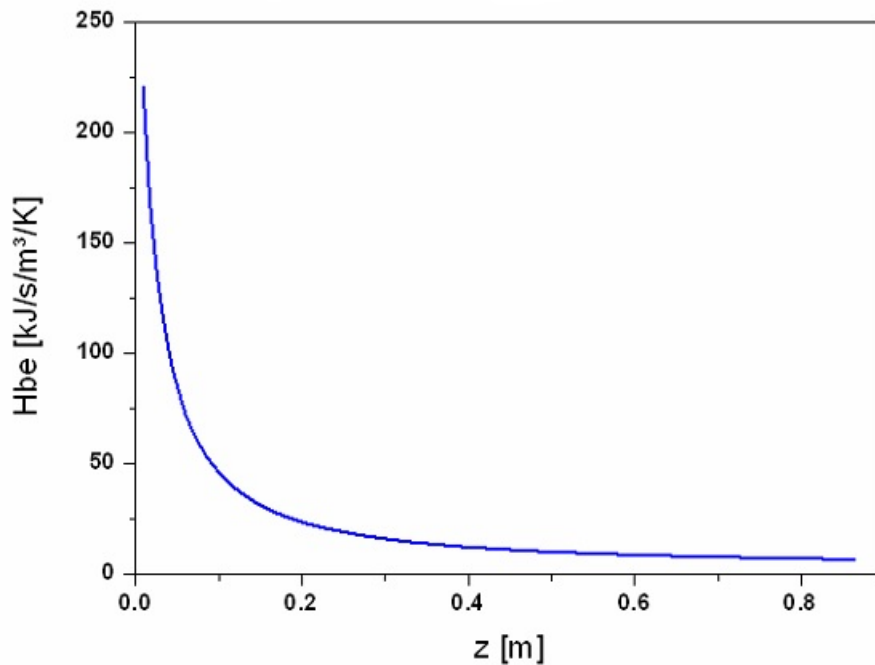


Figura 6.4: Variação do coeficiente de transferência de calor entre as fases bolha e emulsão ao longo do leito nas condições apresentadas na Tabela 6.5.

Da mesma forma, o coeficiente de transferência de calor entre as fases bo-

lha e emulsão também varia ao longo do leito, de acordo com a Equação (3.25), apresentando o perfil característico da Figura 6.4.

Assim, ambos os coeficientes são inversamente proporcionais ao diâmetro e velocidade da bolha, com redução muito significativa das condições de troca ao longo do leito. A medida que o gás percola o leito, a resistência à transferência de calor e massa aumenta, afetando o desempenho do reator.

6.3 Testes sem reação

A consistência numérica do modelo matemático completo do processo foi validada com dados da literatura, primeiramente desconsiderando a ocorrência de reação, para verificar a consistência das equações implementadas e das simulações realizadas.

Na avaliação da consistência das equações dos balanços de massa foram adotados os parâmetros e condições mostrados na Tabela 6.6. Foram consideradas diferentes concentrações de alimentação para cada componente, de forma a ser possível avaliar o comportamento de cada componente ao longo do leito, sem a interferência dos demais. Foi admitido que as condições iniciais eram iguais às condições de alimentação.

Tabela 6.6: Parâmetros e condições do modelo sem reação (adaptado de RAMAN *et al.* (1981)).

| Parâmetro/Condição | Valor | Unidade |
|--------------------|-------------------|------------|
| A_p | 1.313 | m^2/kg |
| d_p | $5 \cdot 10^{-3}$ | m |
| nd | 844 | - |
| \dot{m}_e | 0,00039 | kg/s |
| CO_f | 0,1 | $kmol/m^3$ |
| CO_{2f} | 0,2 | $kmol/m^3$ |
| H_2O_f | 0,3 | $kmol/m^3$ |
| H_{2f} | 0,4 | $kmol/m^3$ |
| CH_{4f} | 0,5 | $kmol/m^3$ |
| O_{2f} | 0,6 | $kmol/m^3$ |
| U | $4 \cdot U_{mf}$ | m/s |
| T_f | 983 | K |

Primeiramente foram avaliados os perfis de concentração dos compostos na saída do reator sem a consideração de transferência de massa entre as fases bolha e emulsão, como mostrado na Figura 6.5. Posteriormente, a transferência de massa

entre as fases foi adicionada à simulação e os resultados são apresentados na Figura 6.6.

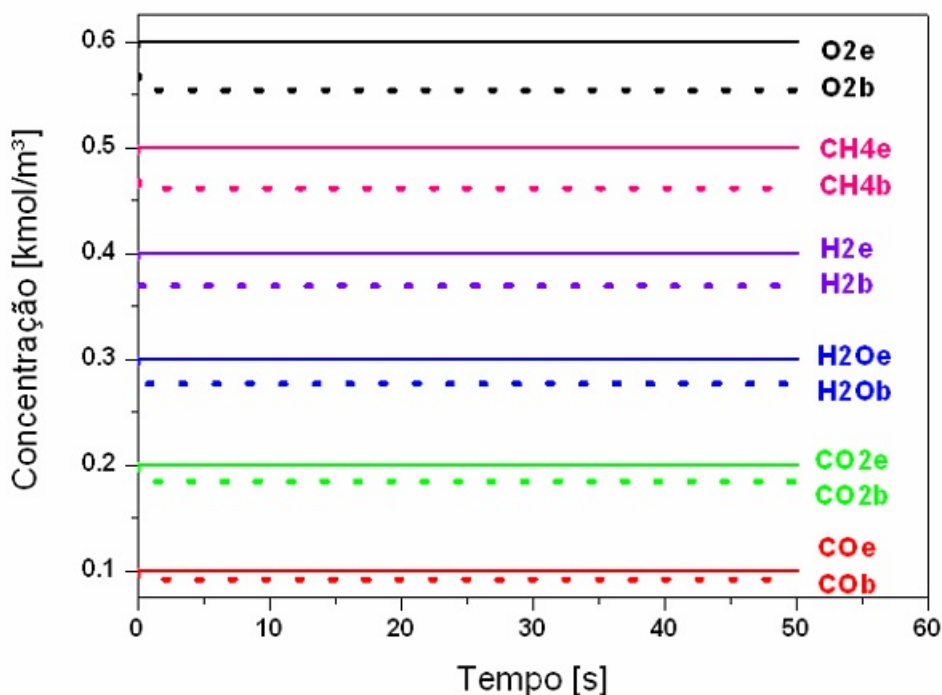


Figura 6.5: Perfis de concentração dos compostos na saída do reator considerando não ocorrência de reação e sem transferência de massa entre as fases.

A ligeira diferença entre as concentrações dos compostos nas fases bolha (b) e emulsão (e), observada na Figura 6.5, se deve ao termo de aumento da velocidade da bolha, à queda de pressão ao longo do leito e aos termos de dispersão. Na Figura 6.6, as concentrações dos componentes tanto na fase bolha quanto na fase emulsão se mantiveram constantes e iguais entre si ao longo de todo o tempo de simulação considerado e praticamente iguais às concentrações da alimentação, fatos essenciais para considerar consistentes as equações do balanço de massa propostas nesse trabalho. A igualdade de concentrações é devido à troca de massa intensa entre as fases. Além disso, como não há reação, observou-se que a quantidade de carbono aumenta ligeiramente com o passar do tempo, já que é considerado que não há saída de carbono do reator ($\dot{m}_s=0$), como mostra a Figura 6.7.

Na avaliação da consistência da implementação numérica das equações dos balanços de energia foram admitidos os parâmetros e condições da Tabela 6.6. Primeiramente, em um teste numérico sem transferência de calor entre as três fases, considerou-se que a temperatura da bolha era igual a 727 °C, que a temperatura de emulsão era igual a 927 °C e que a temperatura dos sólidos era igual a 27 °C, como mostra a Figura 6.8. Pode-se observar que as temperaturas se mantiveram

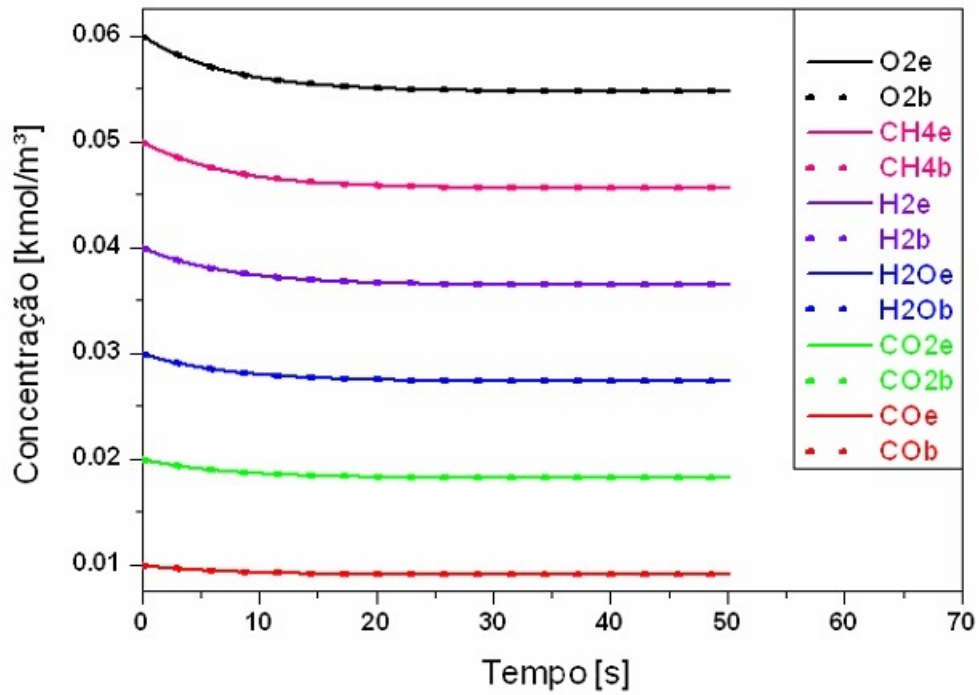


Figura 6.6: Perfis de concentração dos compostos na saída do reator, considerando não ocorrência de reação e com transferência de massa entre as fases.

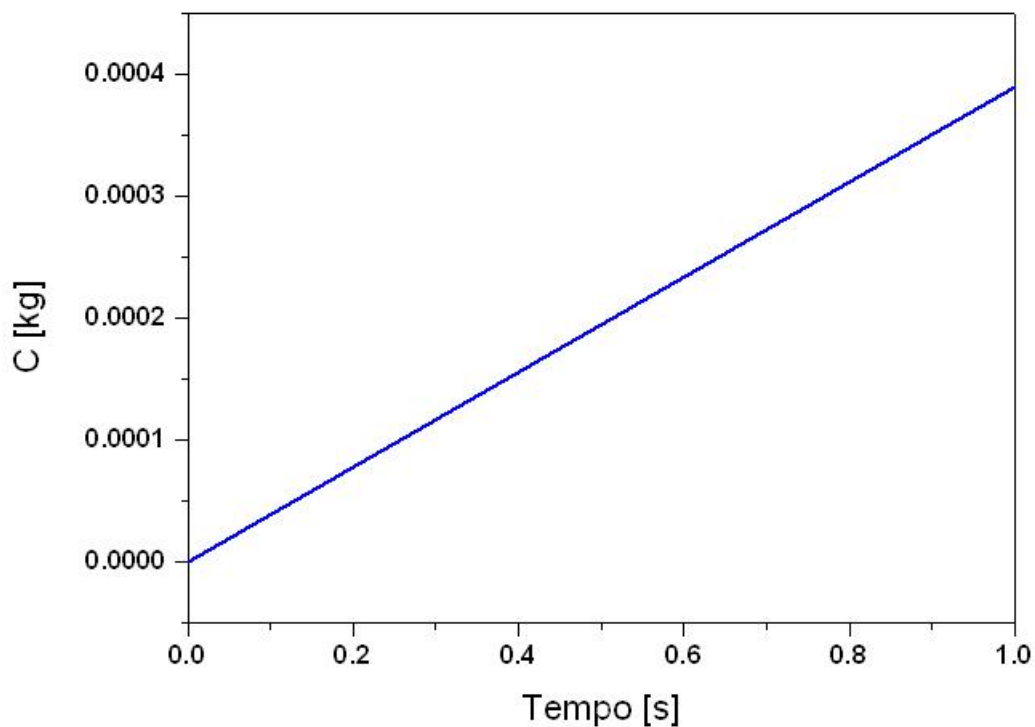


Figura 6.7: Perfil de quantidade de carbono na saída do reator considerando não ocorrência de reação.

constantes, como esperado. Deve-se ressaltar que a temperatura de um gás ideal

não depende da pressão.

Testes foram realizados para a validação dos termos de transferência de calor entre as fases bolha e emulsão, considerando-se a temperatura da bolha igual a 727 °C, a temperatura de emulsão igual a 927 °C e a temperatura dos sólidos igual a 27 °C, como mostram as Figuras 6.9 e 6.10.

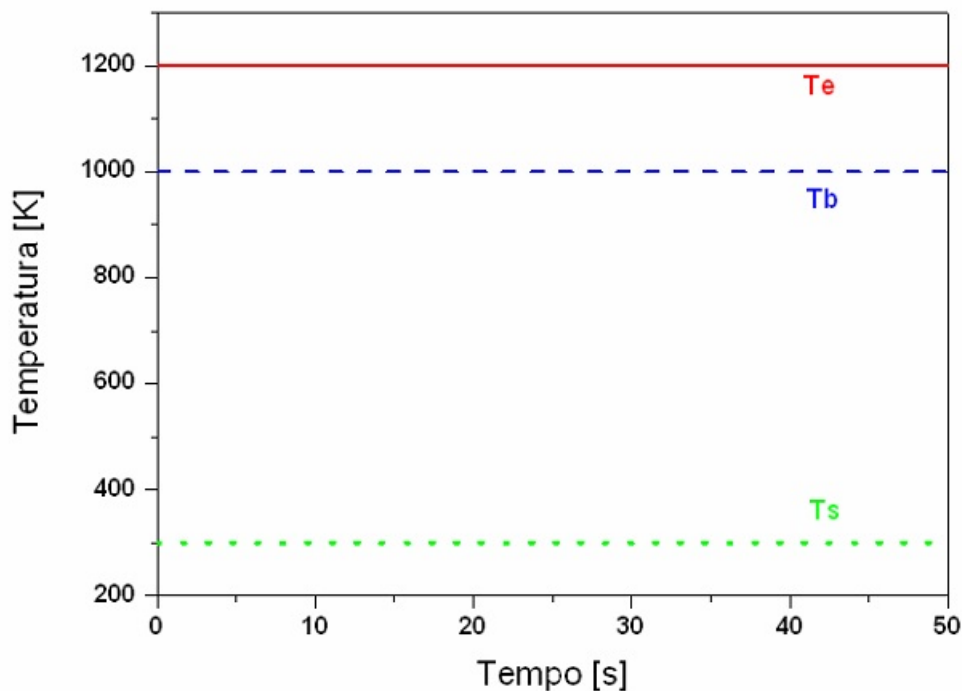


Figura 6.8: Perfis de temperatura na saída do reator considerando não ocorrência de reação e sem transferência de calor entre as fases.

Na Figura 6.9, observa-se que as temperaturas na fase emulsão e na fase bolha não se igualam quando atingem o estado estacionário. Isto ocorre porque o diâmetro de partícula empregado não propiciou a eficiente troca de calor entre as fases. Reduzindo-se o diâmetro da partícula de $5 \cdot 10^{-3}$ m para $1 \cdot 10^{-4}$ m, observa-se o perfil de temperatura da Figura 6.10. Observa-se que as temperaturas se tornam essencialmente iguais nesse caso, já que, quanto menor é o diâmetro das partículas sólidas inseridas no reator, maior é a taxa de transferência de calor entre as fases. Portanto, o comportamento térmico observado na Figura 6.10 é o esperado.

Por último, teste numérico foi realizado para a validação dos termos de transferência de calor entre todas as três fases, considerando-se as temperaturas das fases bolha e emulsão iguais a 927 °C e temperatura dos sólidos igual a 27 °C, como mostra a Figura 6.11. Pode-se observar que é necessário um tempo maior de simulação para que as temperaturas das fases atinjam seus respectivos estados estacionários, nas condições apresentadas na Tabela 6.6. Isso ocorre devido à grande diferença de temperatura entre as fases e à alta capacitância térmica dos sólidos.

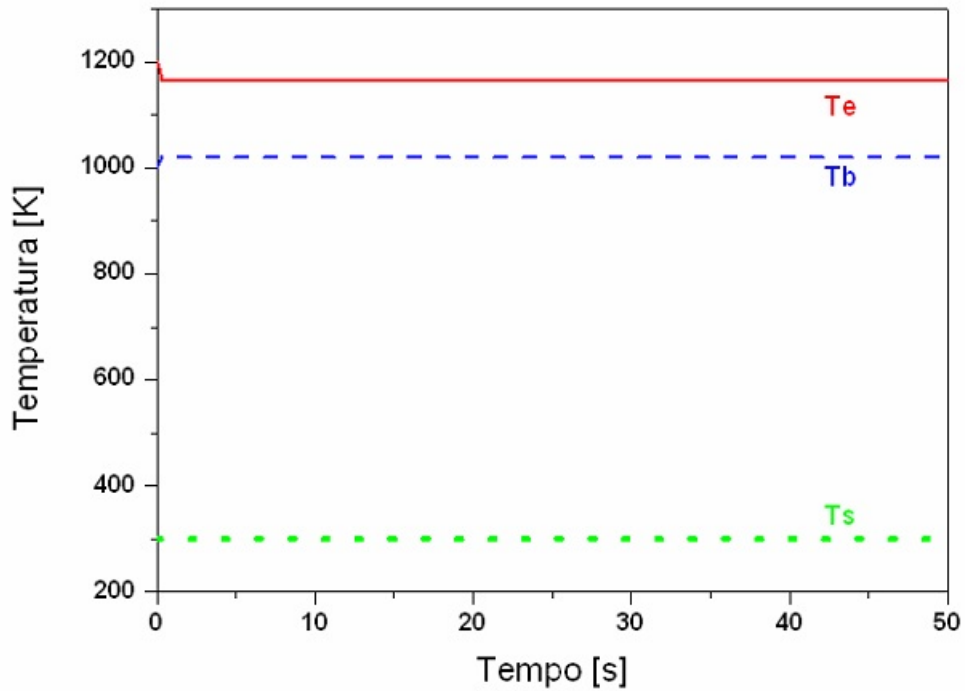


Figura 6.9: Perfis de temperatura na saída do reator, considerando não ocorrência de reação e com transferência de calor somente entre as fases bolha e emulsão, com diâmetro de partícula igual a $5 \cdot 10^{-3}$ m.

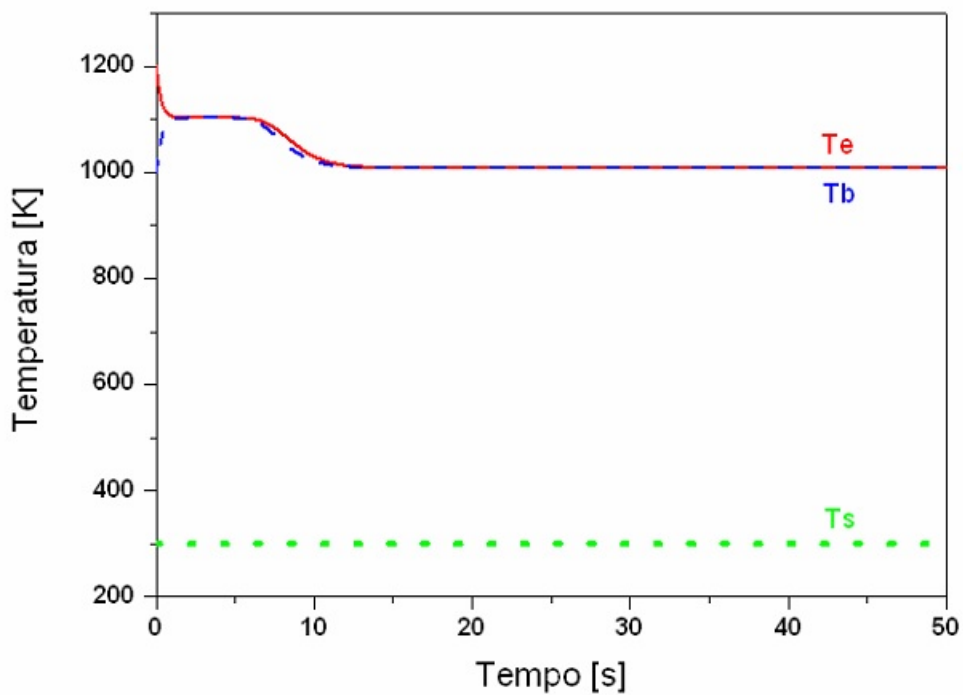


Figura 6.10: Perfis de temperatura na saída do reator considerando não ocorrência de reação e com transferência de calor somente entre as fases bolha e emulsão, com diâmetro da partícula igual a $1 \cdot 10^{-4}$ m.

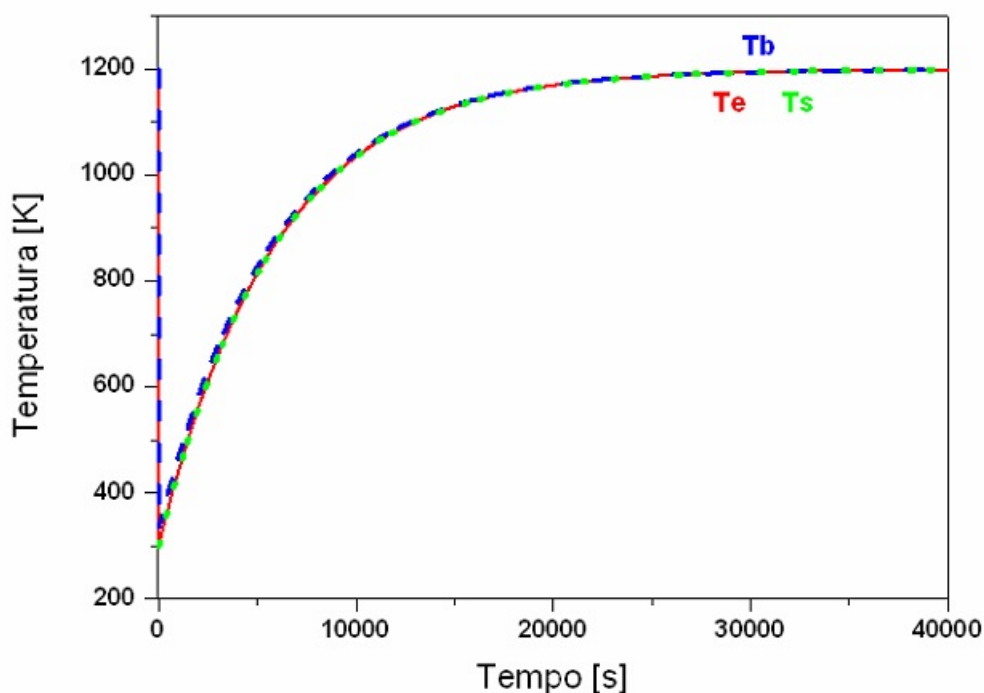


Figura 6.11: Perfis de temperatura na saída do reator, considerando não ocorrência de reação e com transferência de calor entre as fases.

Na Figura 6.11, observa-se que as temperaturas das fases gasosas sofrem uma redução inicial rápida, por trocarem calor mais facilmente e apresentarem baixos valores de capacidade calorífica (C_p). Em seguida, as temperaturas aumentam gradativamente, à medida que a fase sólida se aquece.

Assim, de maneira geral, pode-se dizer que todas as equações do balanço de massa e de energia parecem ter sido implementadas de forma consistente.

6.4 Teste com temperatura constante — reprodução de RAMAN *et al.* (1981)

Um dos estudos pioneiros sobre a modelagem da gaseificação da biomassa em reatores de leito fluidizado foi apresentado por RAMAN *et al.* (1981). Contudo, os resultados de simulação apresentados eram bem diferentes dos resultados obtidos em experimentos, dada a complexidade do sistema reacional. Para validar o modelo de reação isotérmica, considerou-se bagaço de cana como carga de biomassa num reator de leito fluidizado a uma temperatura constante de 710 °C, como referenciado por RAMAN *et al.* (1981). Para que os resultados fossem compatíveis com os dos autores, as reações R.04 (combustão total do carbono) e R.06 (reforma a vapor do metano) do modelo cinético simples não foram consideradas. Além disso, os

autores não consideraram alimentação de oxigênio, sendo o sistema operado a uma temperatura constante.

O artigo de RAMAN *et al.* (1981) foi reproduzido com os parâmetros e condições apresentados na Tabela 6.7. Foi admitido que as condições iniciais eram iguais às condições de alimentação. Para uma temperatura de alimentação e de operação de 710 °C e com os dados da Tabela 6.7, obtêm-se as concentrações na saída do reator mostradas na Figura 6.12.

Tabela 6.7: Parâmetros e condições do modelo caso isotérmico (fonte: RAMAN *et al.* (1981)).

| Parâmetro/Condição | Valor | Unidade |
|------------------------------|---------------------|---------------------|
| A_p | 1.313 | m ² /kg |
| d_p | $5 \cdot 10^{-4}$ | m |
| nd | 844 | - |
| \dot{m}_e | $3,9 \cdot 10^{-4}$ | kg/s |
| CO _f | 0,00042 | kmol/m ³ |
| CO _{2f} | 0,00130 | kmol/m ³ |
| H _{2O} _f | 0,00410 | kmol/m ³ |
| H _{2f} | 0,00034 | kmol/m ³ |
| CH _{4f} | 0 | kmol/m ³ |
| U_{mf} | 0,11 | m/s |
| U | 0,44 | m/s |
| E_{mf} | 0,42 | - |

As concentrações de CO, CO₂, H₂ e CH₄ obtidas na saída do reator podem ser expressas em % de base seca, como apresentado na Tabela 6.8. Pode-se fazer uma comparação dos dados obtidos no modelo deste trabalho com os dados experimentais e de simulação apresentados no artigo em estudo (RAMAN *et al.*, 1981), como apresentado na Tabela 6.8.

Tabela 6.8: Comparação dos resultados obtidos por RAMAN *et al.* (1981) e pelo modelo implementado neste trabalho a 710 °C.

| Componente | Modelo de RAMAN <i>et al.</i> (1981) (%) | Experimentos de RAMAN <i>et al.</i> (1981) (%) | Este Trabalho (%) |
|-----------------|--|--|-------------------|
| CO | 8,09 | 19,30 | 15,19 |
| CO ₂ | 63,63 | 37,03 | 57,03 |
| H ₂ | 23,91 | 36,88 | 23,10 |
| CH ₄ | 4,36 | 6,78 | 4,08 |

Pode-se perceber, na Tabela 6.7, que as quantidades finais previstas pelos dois modelos são próximas, embora a concentração de CO calculada aqui se aproxime

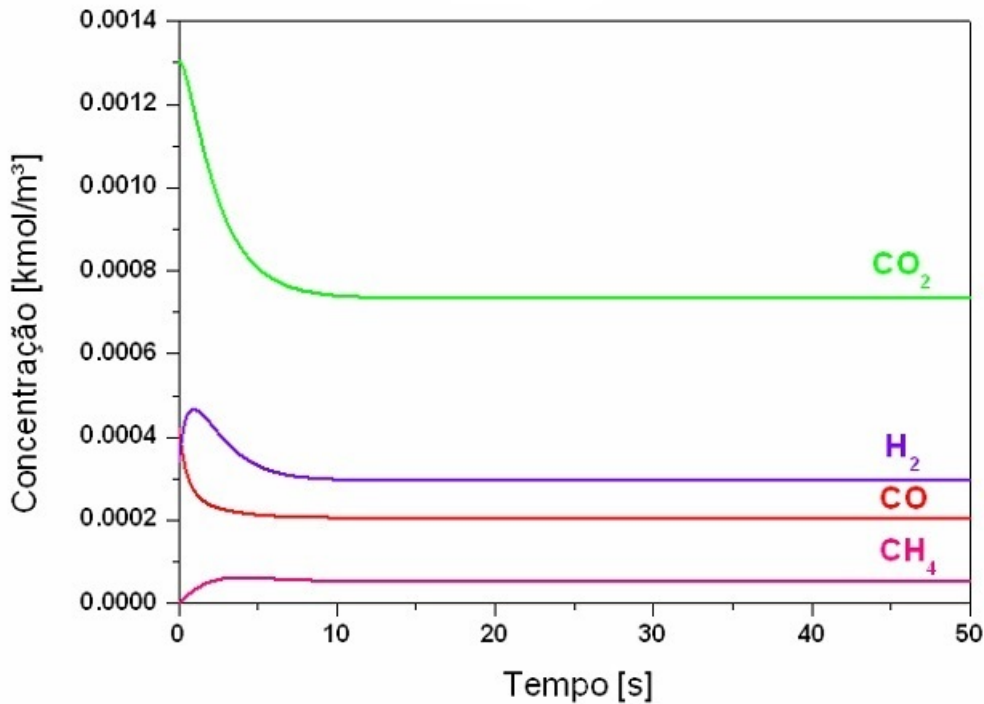


Figura 6.12: Perfis de concentração na saída do reator considerando os parâmetros e condições de RAMAN *et al.* (1981).

mais dos dados experimentais do que os valores preditos pelo modelo de RAMAN *et al.* (1981), mas que a concentração de CH₄ é um pouco menor.

Para entender esse resultado é importante informar que, ao serem iniciados os testes numéricos com variação de temperatura, percebeu-se uma inconsistência na cinética da reação R.05, do modelo cinético simples, proposta por RAMAN *et al.* (1981). Devido à grandes faixas de valores de temperatura das fases emulsão, bolha e sólidos quando se considera a dinâmica, variando de 25 °C, temperatura inicial dos sólidos, até 930 °C, temperatura de entrada do gás, observa-se variação incompressível das constantes cinéticas em muitas ordens de grandeza. Assim, foi feita a mudança da representação cinética da reação R.05, usando-se as expressões propostas por CORELLA e SANZ (2005), correspondendo às equações (4.24)-(4.26) da reação RCHO.12 do modelo cinético avançado, sendo equivalente à R.05 do modelo cinético simples. Os resultados dos testes conduzidos com as novas expressões cinéticas se encontram na Tabela 6.9, e valores calculados parecem se ajustar um pouco melhor aos dados experimentais do que no caso do modelo de RAMAN *et al.* (1981). Apesar disso, os desvios ainda são pronunciados para CO₂ e H₂, o que pode estar associado à não inclusão de todas as reações que podem ocorrer no processo de gaseificação e à consideração da biomassa como carbono puro, pois é obvio que o bagaço de cana apresenta quantidades expressivas de oxigênio e hidrogênio que precisam ser contabilizados, explicando os menores valores experimentais de CO₂ e

os maiores valores experimentais de H₂.

Tabela 6.9: Comparação das cinéticas utilizadas neste trabalho.

| | RAMAN <i>et al.</i> (1981) | | Este trabalho com cinética de RAMAN <i>et al.</i> (1981) (%) | Este trabalho com cinética de CORELLA e SANZ (2005) (%) |
|-----------------|----------------------------|------------------|--|---|
| | Calculado (%) | Experimental (%) | | |
| CO | 8,09 | 19,30 | 15,79 | 22,97 |
| CO ₂ | 63,63 | 37,03 | 57,03 | 53,56 |
| H ₂ | 23,91 | 36,88 | 23,10 | 19,94 |
| CH ₄ | 4,36 | 6,78 | 4,08 | 3,53 |

6.5 Teste com variação de temperatura

Resultados de simulação do meio reacional com variações de temperatura foram conduzidos considerando alguns parâmetros e condições de RAMAN *et al.* (1981) e as expressões cinéticas de CORELLA e SANZ (2005). Os resultados são mostrados nas Figuras 6.13 e 6.14. Nesta etapa, foi inicialmente considerado que o reator era alimentado somente por uma mistura de oxigênio e água, sendo todas as reações descritas pelo modelo cinético simples consideradas na simulação. Os parâmetros e condições utilizados são mostrados na Tabela 6.10. Foi admitido que as condições iniciais eram iguais às condições de alimentação.

Tabela 6.10: Parâmetros e condições usadas para simulação do modelo com variação de temperatura.

| Parâmetro/Condição | Valor | Unidade |
|-------------------------------|---------------------|---------------------|
| A_p | 1.313 | m ² /kg |
| d_p | $5 \cdot 10^{-4}$ | m |
| nd | 0 | - |
| \dot{m}_e | $3,9 \cdot 10^{-4}$ | kg/s |
| CO _f | 0 | kmol/m ³ |
| CO _{2f} | 0 | kmol/m ³ |
| H ₂ O _f | 0,6 | kmol/m ³ |
| H _{2f} | 0 | kmol/m ³ |
| CH _{4f} | 0 | kmol/m ³ |
| O _{2f} | 0,6 | kmol/m ³ |
| T _{bf} | 1.200 | K |
| T _{ef} | 1.200 | K |
| T _{sf} | 300 | K |
| U | $4 \cdot U_{mf}$ | m/s |

Como pode ser visto nas Figuras 6.13 e 6.14, o estado estacionário foi atingido após 2,8 h (10.000 s), sendo a temperatura final no leito igual à temperatura de

alimentação da mistura gasosa, com atraso relacionado à alta capacitância térmica da fase sólida, como já explicado. Na Figura 6.13, pode ser observado que a formação de metano (CH_4) e de dióxido de carbono (CO_2) são beneficiadas pelo aumento da temperatura, como já poderia ser esperado. Pode-se observar que o aumento abrupto das taxas de reação ocorre quando a temperatura do meio atinge cerca de $700\text{ }^\circ\text{C}$, que pode constituir um limite mínimo para a operação do sistema.

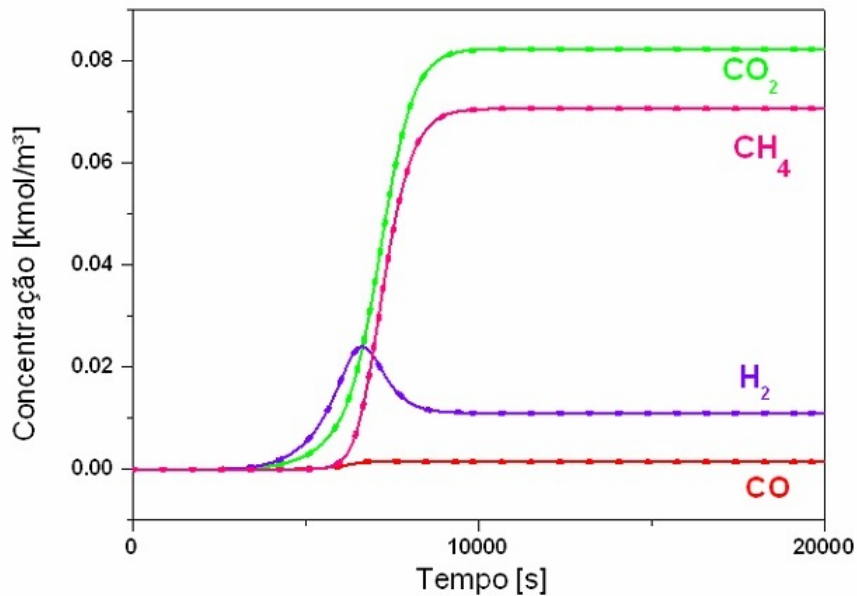


Figura 6.13: Perfis de concentração dos compostos na saída do reator nas simulações não isotérmicas.

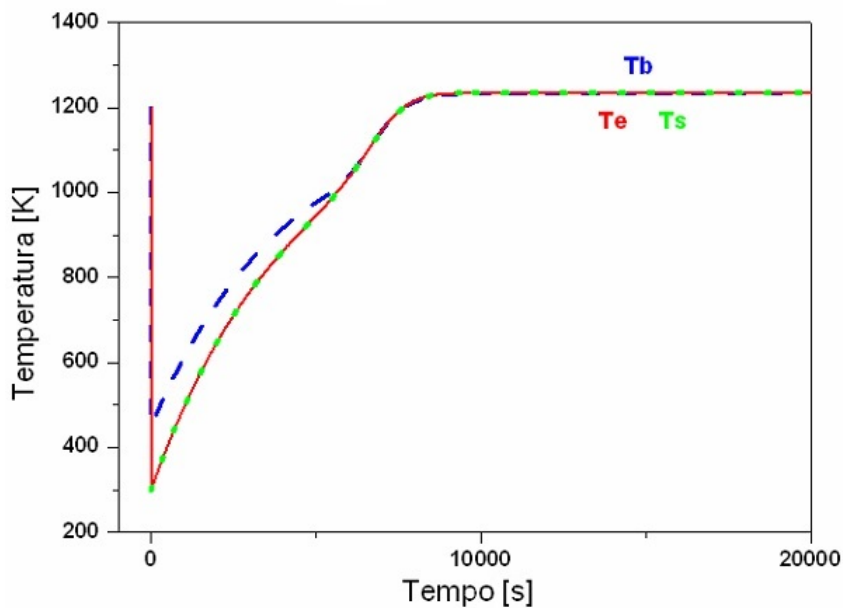


Figura 6.14: Perfis de temperatura na saída do reator nas simulações não isotérmicas.

6.6 Estudo de sensibilidade à variação do diâmetro médio das partículas (d_p)

Um estudo de sensibilidade foi realizado a fim de avaliar o efeito da variação do diâmetro médio das partículas sólidas inseridas no reator. Esse estudo é importante porque o tamanho da partícula define o esforço que deve ser feito para reduzir a biomassa a um produto útil para a gaseificação. Além disso, é importante ressaltar que o diâmetro de partícula pode ser facilmente manipulável no ambiente real de produção para ajustar o desempenho do reator. Para isso, foram adotados os parâmetros e condições contidos na Tabela 6.10 e valores de diâmetro médio de partículas (d_p) iguais a $1 \cdot 10^{-2}$ m, $5 \cdot 10^{-3}$ m, $1 \cdot 10^{-3}$ m, $5 \cdot 10^{-4}$ m e $1 \cdot 10^{-4}$ m. Foi admitido que as condições iniciais eram iguais às condições de alimentação. Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 6.15, 6.16, 6.17 e na Tabela 6.11. Nas Figuras, as linhas contínuas estão relacionadas às características da fase emulsão, enquanto que as linhas pontilhadas estão relacionadas às características da fase bolha.

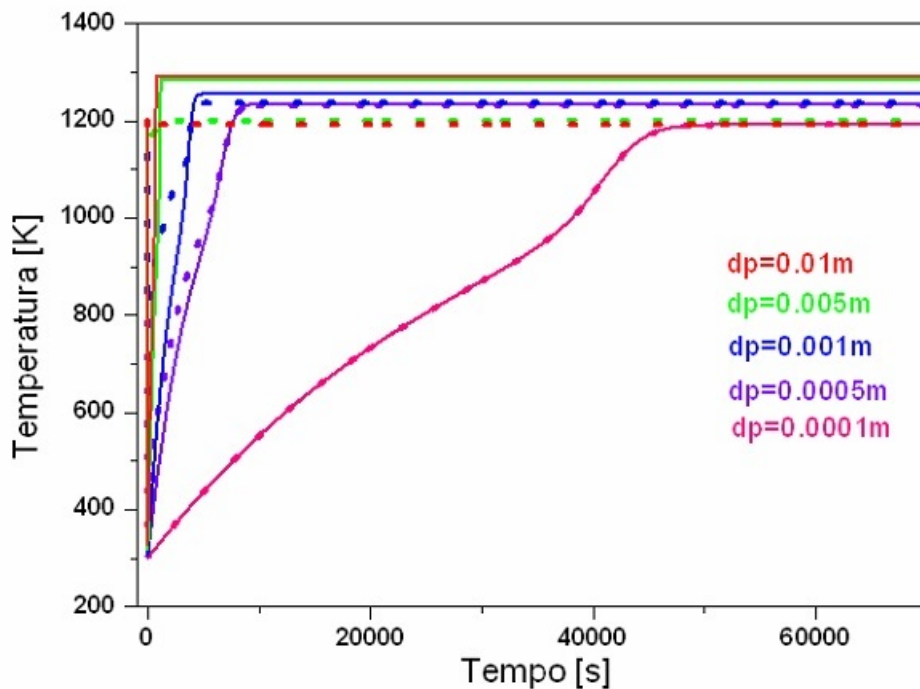


Figura 6.15: Perfis de temperatura na saída do reator conforme a variação do diâmetro.

Na Figura 6.15, a temperatura dos sólidos foi omitida por ser igual à temperatura da fase emulsão. Pode-se perceber que quanto menor é o diâmetro médio de partícula utilizado, menor é a diferença entre a temperatura nas fases emulsão e bolha, demorando-se um tempo maior para que se atinga o estado estacionário. Esse fenômeno ocorre porque a mudança no tamanho de partícula utilizada leva

a uma mudança tanto na velocidade mínima de fluidização quanto na velocidade superficial de entrada do gás, que, neste trabalho, foi considerada 4 vezes maior que a velocidade mínima de fluidização para não haver o problema de arraste das partículas para o exterior do reator. Assim, partículas maiores requerem maiores velocidades de mínima fluidização, maiores velocidades superficiais do gás e, conseqüentemente, os compostos formados possuem um menor tempo de residência no interior do reator. Esse efeito pode ser observado também nas Figuras 6.16 e 6.17, que apresentam as vazões de água na saída do reator para cada uma das fases.

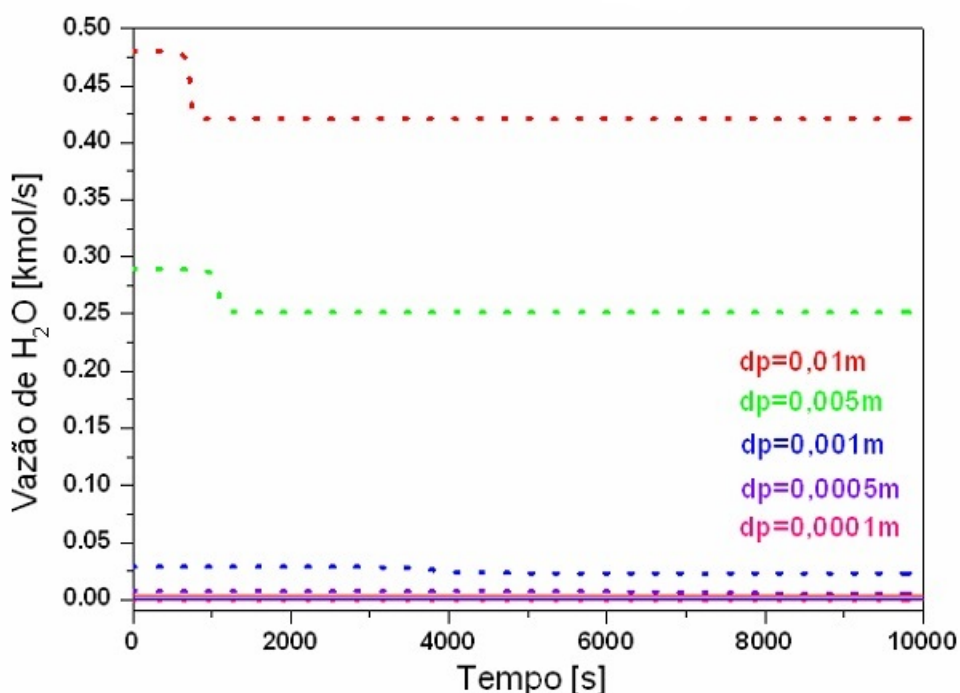


Figura 6.16: Perfis de vazão de água da fase bolha na saída do reator como funções do diâmetro médio das partículas sólidas.

Na Tabela 6.11 e nas Figuras 6.16 e 6.17 pode-se observar que a conversão de água em produtos é beneficiada pelos tamanhos menores de partícula, embora o consumo de água seja menor para estes valores. Ou seja, à medida que o tamanho de partícula (e a vazão de gás) aumenta, aumenta a velocidade de produção de produtos, mas se reduz a conversão, requerendo maior esforço de purificação da corrente efluente. Assim, faz-se necessária a definição de uma velocidade superficial do gás ótima para que não haja arraste das partículas, mas que possibilite a fluidização das partículas com máxima eficiência e retorno econômico. Esse estudo de otimização deve ser feito em trabalhos futuros.

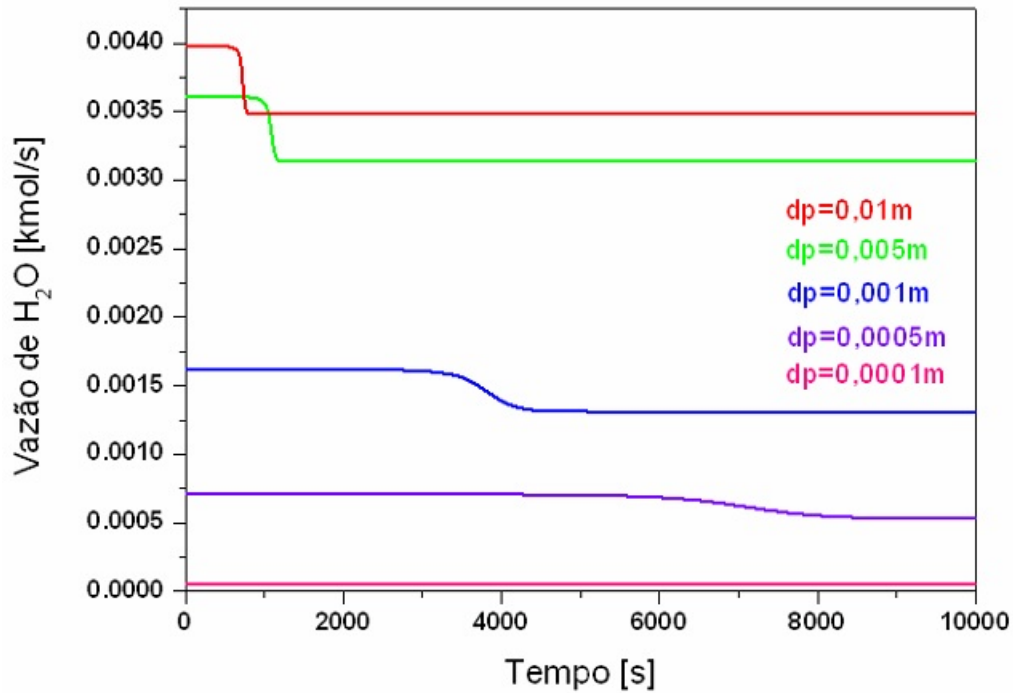


Figura 6.17: Perfis de vazão de água da fase emulsão na saída do reator como funções do diâmetro médio das partículas sólidas.

Tabela 6.11: Vazões e conversões de água como funções do diâmetro médio das partículas (d_p).

| d_p (m) | Fase | Vazão de H ₂ O (kmol/s) | | Conversão (%) | Consumo de H ₂ O (kmol/s) |
|--------------|---------|------------------------------------|----------------------|------------------|---|
| | | Entrada | Saída | | |
| 0,01 | Bolha | 0,48022 | 0,42103 | 12% | 0,05919 |
| | Emulsão | 0,00398 | 0,00348 | 13% | 0,0005 |
| 0,005 | Bolha | 0,2894 | 0,2516 | 13% | 0,0378 |
| | Emulsão | 0,00361 | 0,00314 | 13% | 0,00047 |
| 0,001 | Bolha | 0,02868 | 0,02319 | 19% | 0,00549 |
| | Emulsão | 0,00162 | 0,00131 | 19% | 0,00031 |
| 0,0005 | Bolha | 0,00736 | 0,00549 | 25% | 0,00187 |
| | Emulsão | $7,09 \cdot 10^{-4}$ | $5,29 \cdot 10^{-4}$ | 25% | 0,00018 |
| 0,0001 | Bolha | $3,16 \cdot 10^{-4}$ | $1,90 \cdot 10^{-4}$ | 40% | 0,000126 |
| | Emulsão | $4,74 \cdot 10^{-5}$ | $2,85 \cdot 10^{-5}$ | 40% | $1,89 \cdot 10^{-5}$ |

De acordo com KUNII e LEVENSPIEL (1991), as partículas são arrastadas quando a velocidade superficial do gás atinge o valor dado pela Equação (6.2):

$$U_{arraste} = \sqrt{\frac{3,1 \cdot g \cdot d_p \cdot (\rho_s - \rho_g)}{\rho_g}} \quad (6.2)$$

Para avaliar o efeito da velocidade de alimentação do gás sobre o desempenho

do reator, uma comparação foi feita entre as velocidades de mínima fluidização e de arraste, variando-se o diâmetro médio das partículas, como apresentado na Figura 6.18. Analisando a Figura 6.18, pode-se perceber que a faixa de velocidades em que a velocidade de alimentação do gás pode ser mantida constante é bastante pequena (representada pela linha traço-ponto), quando considerada uma ampla faixa de tamanhos de partícula. De acordo com a Figura 6.18, as partículas devem ter diâmetro inferior a 8 mm e a velocidade de alimentação do gás deve ser inferior a cerca de 6 m/s para que possa se avaliar o efeito da velocidade do gás de forma desacoplada do diâmetro médio das partículas. Assim, uma nova análise de sensibilidade foi feita considerando diâmetros de partícula iguais a 1, 2, 3 e 4 mm, para uma velocidade de alimentação constante e igual a 5 m/s. Dessa forma, os compostos gasosos em todas as simulações apresentam o mesmo tempo de residência.

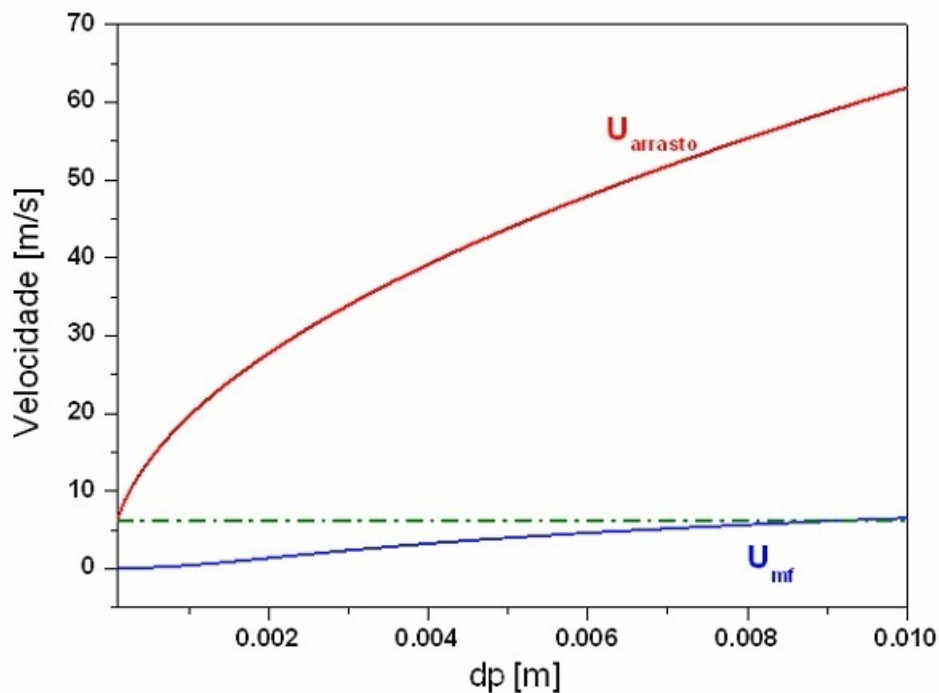


Figura 6.18: Variação da velocidade mínima de fluidização (U_{mf}) e da velocidade de arraste das partículas ($U_{arraste}$) com o diâmetro das partículas.

A Figura 6.19 mostra a relação da temperatura com a variação de diâmetro médio das partículas para as condições estudadas. É possível perceber que o aumento do tamanho das partículas leva a uma maior diferença entre as temperaturas das fases (pontilhado, fase bolha; contínuo, fase emulsão). Além disso, o tempo de simulação necessário para que as temperaturas das fases atinjam seus respectivos estados estacionários diminui com o aumento do diâmetro médio das partículas. Ou seja, menores diâmetros de partícula levam a uma melhor transferência de calor no leito, como já poderia ser esperado.

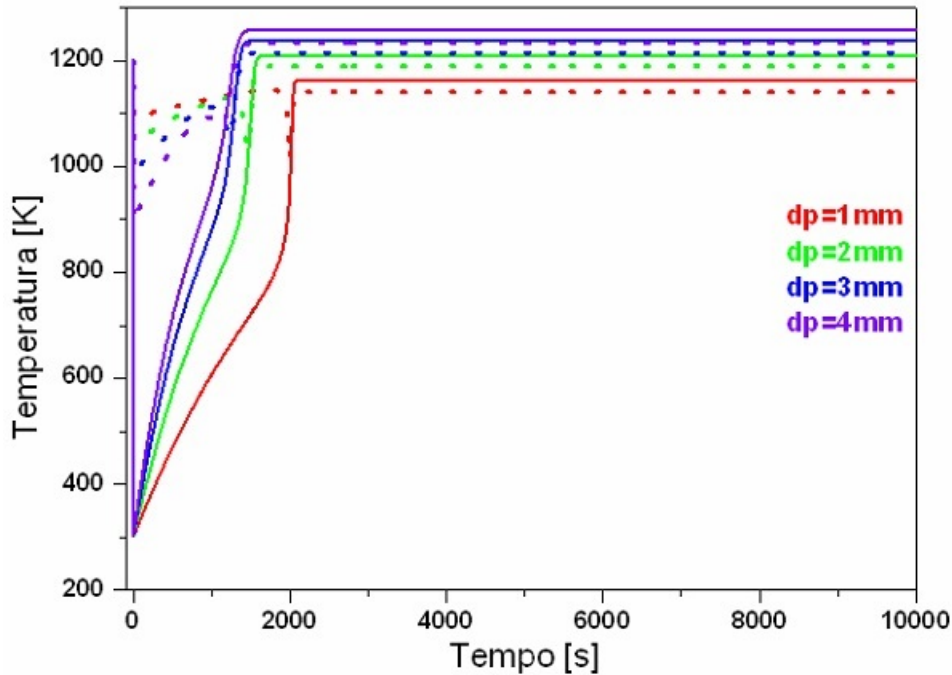


Figura 6.19: Perfis de temperatura da fase gás quando se varia o diâmetro médio das partículas (1, 2, 3 e 4 mm) com velocidade superficial do gás constante e igual a 5 m/s.

Os perfis de vazão de água nas fases bolha e emulsão são mostrados nas Figuras 6.20 e 6.21, respectivamente.

Analisando as Figuras 6.20 e 6.21 e os dados da Tabela 6.12, pode-se perceber que a diminuição no tamanho das partículas confere menor vazão de água disponível na saída do reator, como já poderia ser esperado. Em outras palavras, quando o tempo de residência é mantido constante, as conversões em produtos são maiores quando o leito é formado por partículas menores. Desta maneira, o uso de partículas menores propicia a aplicação industrial de forma mais viável e mais rentável economicamente, desde que isso não afete a produção, por causa da necessidade operacional de usar maiores velocidades de alimentação de gás, nem a etapa de cominuição, que pode requerer custos vultosos quando se deseja obter partículas muito pequenas.

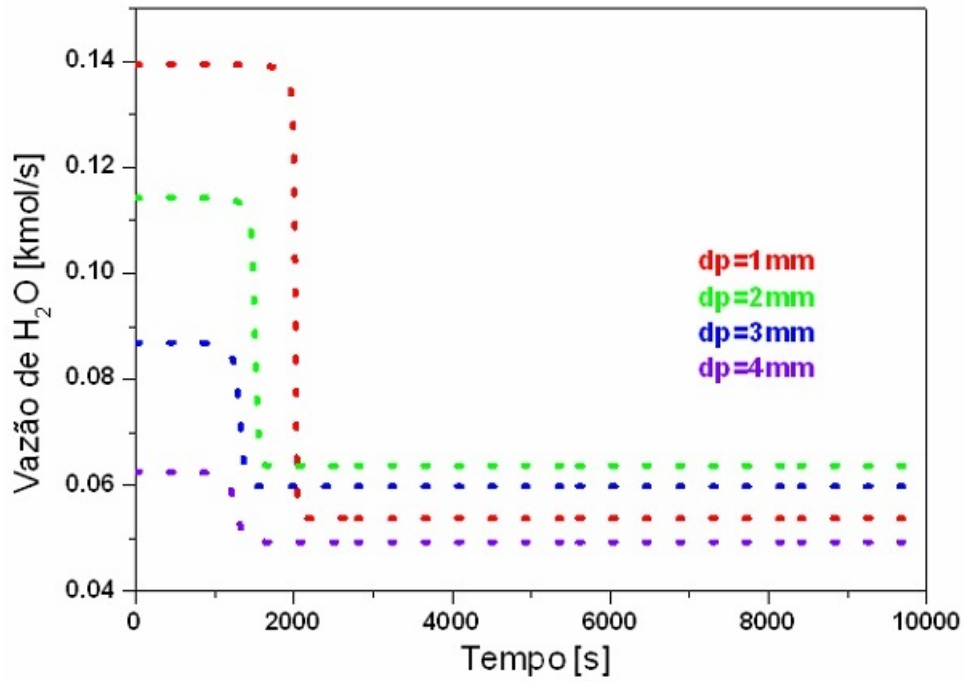


Figura 6.20: Perfis de vazão de água na fase bolha na saída do reator quando se varia o diâmetro médio das partículas (1, 2, 3 e 4 mm) com velocidade superficial do gás constante e igual a 5 m/s.

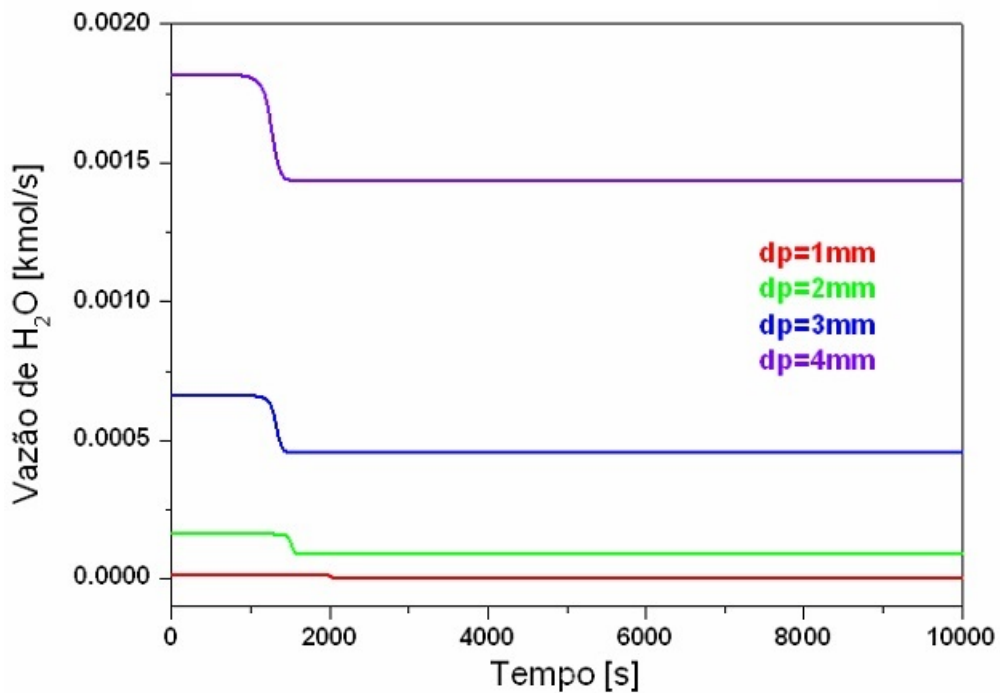


Figura 6.21: Perfis de vazão de água na fase emulsão na saída do reator quando se varia o diâmetro médio das partículas (1, 2, 3 e 4 mm) com velocidade superficial do gás constante e igual a 5 m/s.

Tabela 6.12: Vazões e conversões de água como funções do diâmetro médio das partículas na velocidade superficial de 5 m/s.

| d_p (m) | Fase | Vazão de H ₂ O (kmol/s) | | Conversão (%) | Consumo de H ₂ O (kmol/s) |
|--------------|---------|------------------------------------|----------------------|------------------|---|
| | | Entrada | Saída | | |
| 0,004 | Bolha | 0,06255 | 0,04931 | 21% | 0,01324 |
| | Emulsão | $1,82 \cdot 10^{-3}$ | $1,43 \cdot 10^{-3}$ | 21% | 0,00039 |
| 0,003 | Bolha | 0,08697 | 0,05974 | 31% | 0,02723 |
| | Emulsão | $6,63 \cdot 10^{-4}$ | $4,55 \cdot 10^{-4}$ | 31% | 0,000207 |
| 0,002 | Bolha | 0,1143 | 0,06372 | 44% | 0,05058 |
| | Emulsão | $1,62 \cdot 10^{-4}$ | $9,02 \cdot 10^{-5}$ | 44% | $7,17 \cdot 10^{-5}$ |
| 0,001 | Bolha | 0,1395 | 0,05374 | 61% | 0,08576 |
| | Emulsão | $1,22 \cdot 10^{-5}$ | $4,54 \cdot 10^{-6}$ | 63% | $7,65 \cdot 10^{-6}$ |

6.7 Estudo de sensibilidade à variação da área específica da partícula sólida (A_p)

Um estudo de sensibilidade foi realizado para avaliar o efeito no modelo da área específica das partículas sólidas sobre a operação do reator. Esse parâmetro pode ser manipulado na fase de preparação da biomassa, para tornar o material um pouco mais poroso. Deve-se observar que a área específica aqui considerada diz respeito à existência de porosidade interna, sendo sempre maior que aquela oriunda da modificação do tamanho de partícula. Desta maneira, foram adotados os parâmetros e condições contidos na Tabela 6.10 e valores de área específica da partícula iguais a 500, 800, 1.000, 1.500, 2.000 e 3.000 m²/kg. Perfis de vazão de água na fase bolha e na fase emulsão com a variação de área específica da partícula são mostrados nas Figuras 6.22, 6.23, respectivamente, enquanto que perfis de temperatura são mostrados na Figura 6.24. A Tabela 6.13 apresenta uma visão geral desta etapa.

Como pode ser visualizado nas Figuras 6.22 e 6.23, a variação da área específica da partícula não interfere de maneira muito significativa na ordem de grandeza da vazão de água alimentada e retirada do reator. Como consequência, também não ocorrem mudanças muito pronunciadas nas velocidades de fluidização, não ocorrendo mudanças expressivas dos tempos de residência. Como esperado, o aumento da área específica aumenta as conversões de água embora o efeito da temperatura do processo pareça exercer o efeito dominante.

A Figura 6.24 mostra que a variação da área específica das partículas quase não afeta a temperatura das fases nem a diferença de temperatura entre elas, sendo as temperaturas finais de ambas as fases, para todos valores de área de partículas considerados, bem próximas da temperatura de alimentação. Há uma ligeira divergência apenas na chegada ao estado estacionário provavelmente devido à ocorrência das

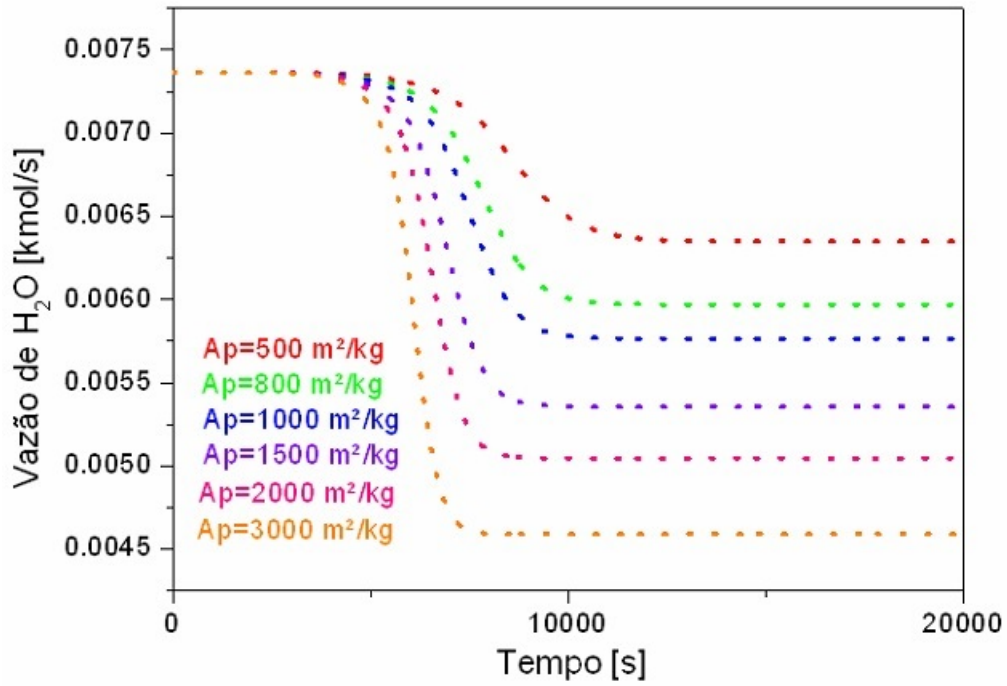


Figura 6.22: Perfis de concentração da fase bolha na saída do reator como funções da área específica das partículas.

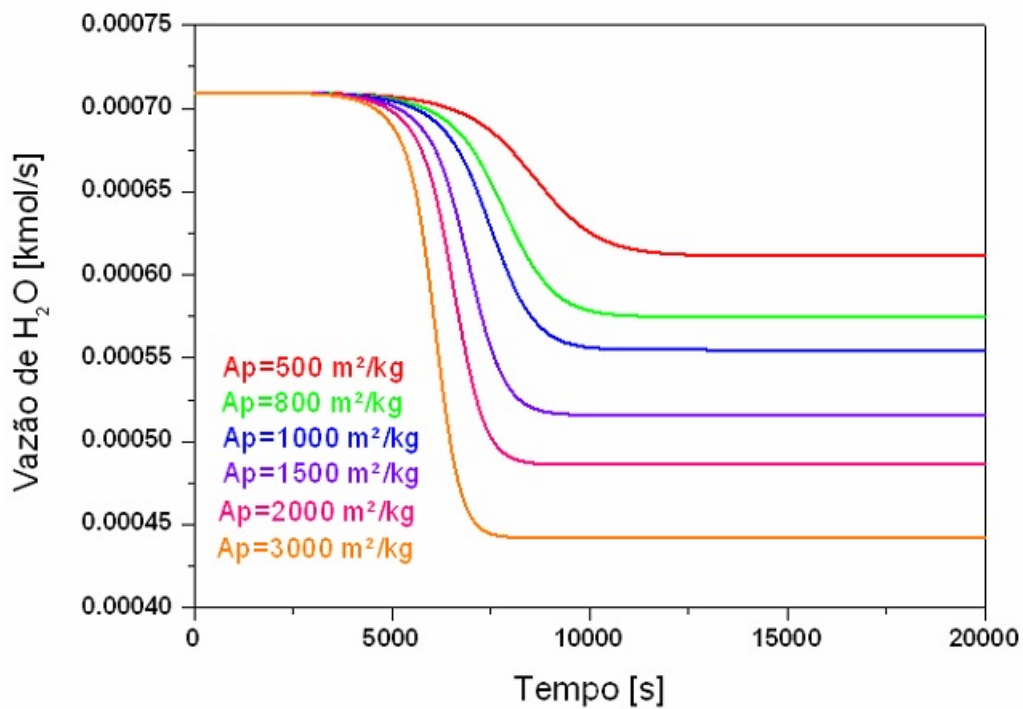


Figura 6.23: Perfis de concentração da fase emulsão na saída do reator como funções da área específica das partículas.

reações. É importante observar que esse resultado possa ser devido a limitações das equações constitutivas de troca de calor usadas, que não usam o parâmetro de área

específica de partículas para parametrizar os resultados.

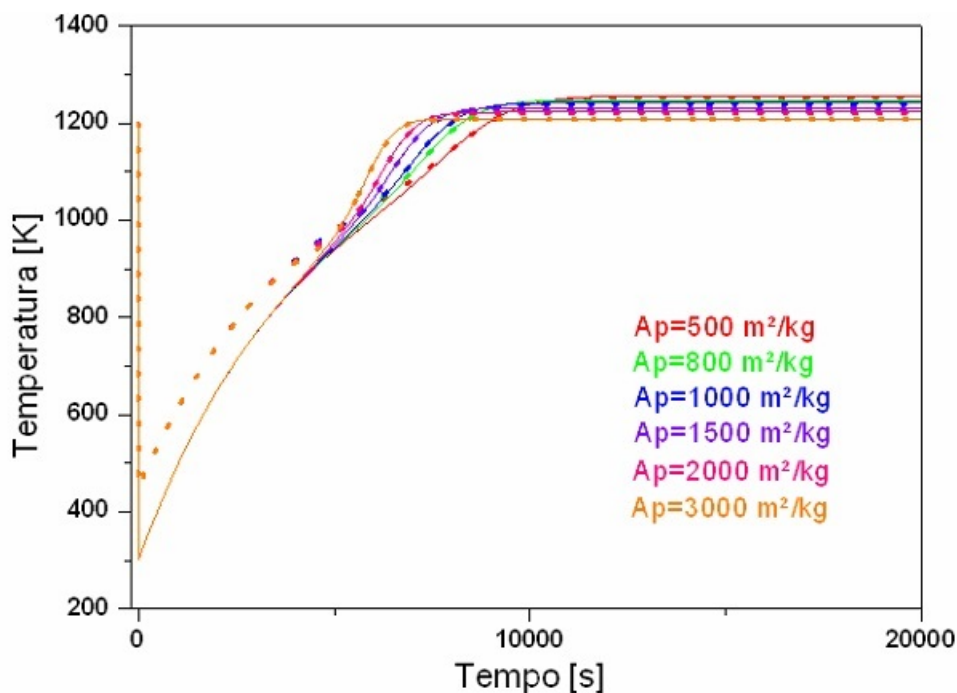


Figura 6.24: Perfis de temperatura na saída do reator como funções da área específica das partículas.

Na Tabela 6.13, pode-se observar tanto a maior conversão de água em produtos quanto o maior consumo de água para valores maiores de área específica da partícula, sendo assim economicamente viável e rentável a aplicação de partículas com áreas específicas relativamente elevadas no processo industrial.

Tabela 6.13: Vazões e conversões de água como funções da área específica da partícula.

| A_p (m^2/kg) | Fase | Vazão de H_2O (kmol/s) | | Conversão (%) | Consumo de H_2O (kmol/s) |
|-----------------------|---------|--------------------------|----------------------|------------------|-------------------------------|
| | | Entrada | Saída | | |
| 500 | Bolha | $7,36 \cdot 10^{-3}$ | $6,35 \cdot 10^{-3}$ | 14% | 0,00101 |
| | Emulsão | $7,09 \cdot 10^{-4}$ | $6,11 \cdot 10^{-4}$ | 14% | $9,78 \cdot 10^{-5}$ |
| 800 | Bolha | $7,36 \cdot 10^{-3}$ | $5,97 \cdot 10^{-3}$ | 19% | 0,00139 |
| | Emulsão | $7,09 \cdot 10^{-4}$ | $5,75 \cdot 10^{-4}$ | 19% | 0,000134 |
| 1.000 | Bolha | $7,36 \cdot 10^{-3}$ | $5,76 \cdot 10^{-3}$ | 22% | 0,0016 |
| | Emulsão | $7,09 \cdot 10^{-4}$ | $5,55 \cdot 10^{-4}$ | 22% | 0,000154 |
| 1.500 | Bolha | $7,36 \cdot 10^{-3}$ | $5,36 \cdot 10^{-3}$ | 27% | 0,002 |
| | Emulsão | $7,09 \cdot 10^{-4}$ | $5,16 \cdot 10^{-4}$ | 27% | 0,000193 |
| 2.000 | Bolha | $7,36 \cdot 10^{-3}$ | $5,05 \cdot 10^{-3}$ | 31% | 0,00231 |
| | Emulsão | $7,09 \cdot 10^{-4}$ | $4,86 \cdot 10^{-4}$ | 31% | 0,000223 |
| 3.000 | Bolha | $7,36 \cdot 10^{-3}$ | $4,59 \cdot 10^{-3}$ | 38% | 0,00277 |
| | Emulsão | $7,09 \cdot 10^{-4}$ | $4,42 \cdot 10^{-4}$ | 38% | 0,000267 |

6.8 Testes de simulação isotérmica para o modelo cinético avançado

Nesta seção foi feito um estudo de simulação para uma biomassa mais real, que contém oxigênio e hidrogênio. O modelo cinético simplificado foi substituído pelo modelo cinético mais detalhado do processo, considerando a biomassa como um composto do tipo $C_xH_yO_z$, apresentado no Capítulo 4. Apesar disso, as características intrínsecas das partículas foram mantidas na simulação. Nesta seção, a temperatura foi considerada constante e igual a 850 °C, usando madeira de pinho como biomassa com fórmula molecular igual a $C_{4,2}H_{5,8}O_{2,8}$ (CORELLA e SANZ, 2005). Os parâmetros e condições usados na simulação se encontram na Tabela 6.14. Foi admitido que as condições iniciais eram iguais às condições de alimentação. Além disso, foi necessária a multiplicação das taxas de reação pelos fatores apresentados na Tabela 6.15, devido à inconsistência em alguns parâmetros das expressões cinéticas. Os perfis de concentração dos produtos obtidos e dos sólidos podem ser vistos nas Figuras 6.25 e 6.26, respectivamente.

Tabela 6.14: Parâmetros e condições do modelo avançado isotérmico.

| Parâmetro/Condição | Valor | Unidade |
|--------------------|---------------------|------------|
| A_p | 1.313 | m^2/kg |
| d_p | $5 \cdot 10^{-4}$ | m |
| nd | 844 | - |
| \dot{m}_e | $3,9 \cdot 10^{-4}$ | kg/s |
| CO_f | 0 | $kmol/m^3$ |
| CO_{2f} | 0 | $kmol/m^3$ |
| H_2O_f | 0,5 | $kmol/m^3$ |
| H_{2f} | 0 | $kmol/m^3$ |
| CH_{4f} | 0 | $kmol/m^3$ |
| O_{2f} | 1,0 | $kmol/m^3$ |
| C_2H_{4f} | 0 | $kmol/m^3$ |
| T | 1.200 | K |
| U | $4 \cdot U_{mf}$ | m/s |

Comparando-se a Figura 6.25 com a Figura 6.13, pode-se perceber que há maior produção de hidrogênio e monóxido de carbono com a biomassa utilizada, estando cada um desses compostos presentes em uma porcentagem em torno de 30% em base seca. Por outro lado, o metano foi praticamente todo convertido em CO e CO_2 , mais úteis para a utilização na indústria química, como observado anteriormente na Figura 2.1. Vale destacar ainda a formação de água na Figura 6.25. Isso pode ser explicado pela consideração de reações de oxidação completa ou total, em que há a formação de dióxido de carbono e água, ao invés de hidrogênio e monóxido de carbono, produtos da combustão incompleta. Portanto, não restam

dúvidas de que a presença de oxigênio e hidrogênio da biomassa real pode mudar completamente o desempenho do reator real.

Tabela 6.15: Fatores de correção das taxas de reação do modelo cinético avançado.

| Taxa | Fator de correção |
|-----------|-------------------|
| r_2 | 1,7 |
| r_{2b} | 0,8 |
| r_3 | 0,5 |
| r_{3b} | 0,9 |
| r_4 | $1 \cdot 10^{-4}$ |
| r_5 | $1 \cdot 10^{-9}$ |
| r_6 | $1 \cdot 10^{-4}$ |
| r_7 | 1 |
| r_8 | 0,1 |
| r_9 | 0,01 |
| r_{10} | 0,01 |
| r_{11} | $1 \cdot 10^{-4}$ |
| r_{12b} | 0,8 |
| r_{12e} | 1 |

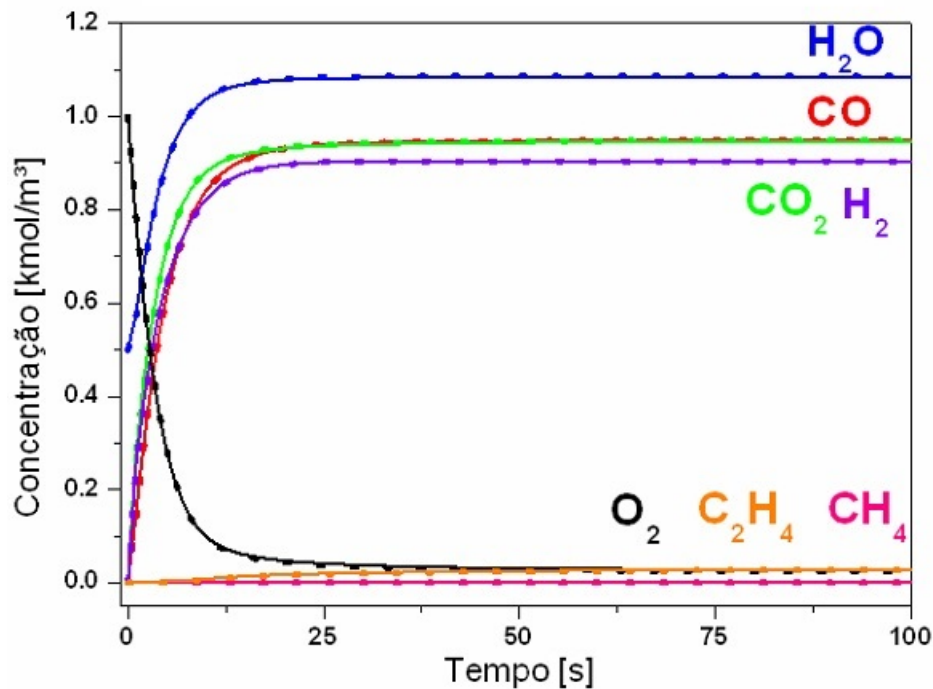


Figura 6.25: Perfis de concentração dos produtos na saída do reator em simulação feita com temperatura constante e usando um modelo de biomassa mais real.

A Figura 6.26 mostra a rapidez da conversão da biomassa em frações carbonizadas, cuja transformação em produtos úteis constitui a etapa limitante do processo.

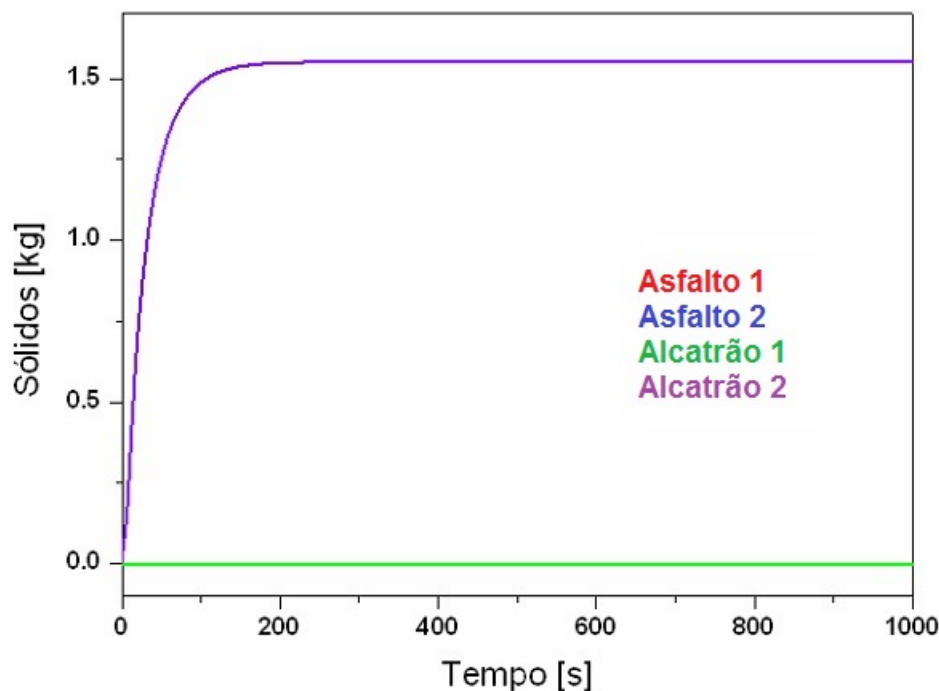


Figura 6.26: Perfis de quantidade de sólidos no reator em simulação feita com temperatura constante e usando um modelo de biomassa mais real.

6.9 Testes de simulação não isotérmica para o modelo cinético complexo

Nesta seção, o efeito da variação da temperatura sobre o desempenho do processo em que se usa um modelo de biomassa mais real foi avaliado. Madeira de pinho foi considerada como biomassa com fórmula molecular igual a $C_{4,2}H_{5,8}O_{2,8}$ (CORRELLA e SANZ, 2005). Apesar disso, as características intrínsecas das partículas foram mantidas constantes na simulação e os demais parâmetros e condições utilizados se encontram na Tabela 6.16. Foi admitido que as condições iniciais eram iguais às condições de alimentação. Os fatores da Tabela 6.15 também foram utilizados nessa etapa.

Os perfis de concentração dos compostos e de quantidade dos sólidos formados na saída do reator podem ser vistos nas Figuras 6.27 e 6.28, respectivamente.

Comparando a Figura 6.27 com a Figura 6.25, pode-se perceber que há um aumento na produção de monóxido de carbono, principalmente, bem como uma redução da produção de água, ambos causados pela variação da temperatura. Na Figura 6.27, tanto o metano quanto o eteno foram praticamente convertidos em produtos mais vantajosos para a indústria, devido às reações de oxidação total empregadas. É importante observar que a mudança dos perfis de temperatura e dos

Tabela 6.16: Parâmetros e condições usados para a simulação com o modelo cinético avançado não isotérmico.

| Parâmetro/Condição | Valor | Unidade |
|-------------------------|---------------------|--------------------------|
| A_p | 1.313 | m^2/kg |
| d_p | $5 \cdot 10^{-4}$ | m |
| nd | 844 | - |
| \dot{m}_e | $3,9 \cdot 10^{-4}$ | kg/s |
| CO_f | 0 | kmol/m^3 |
| CO_{2f} | 0 | kmol/m^3 |
| H_2O_f | 0,6 | kmol/m^3 |
| H_2f | 0 | kmol/m^3 |
| CH_4f | 0 | kmol/m^3 |
| O_2f | 1,0 | kmol/m^3 |
| C_2H_4f | 0 | kmol/m^3 |
| T_{bf} | 1.200 | K |
| T_{ef} | 1.200 | K |
| T_{sf} | 300 | K |
| U | $4 \cdot U_{mf}$ | m/s |

conteúdos de oxigênio e hidrogênio da biomassa mudam completamente os perfis de composição na saída do reator.

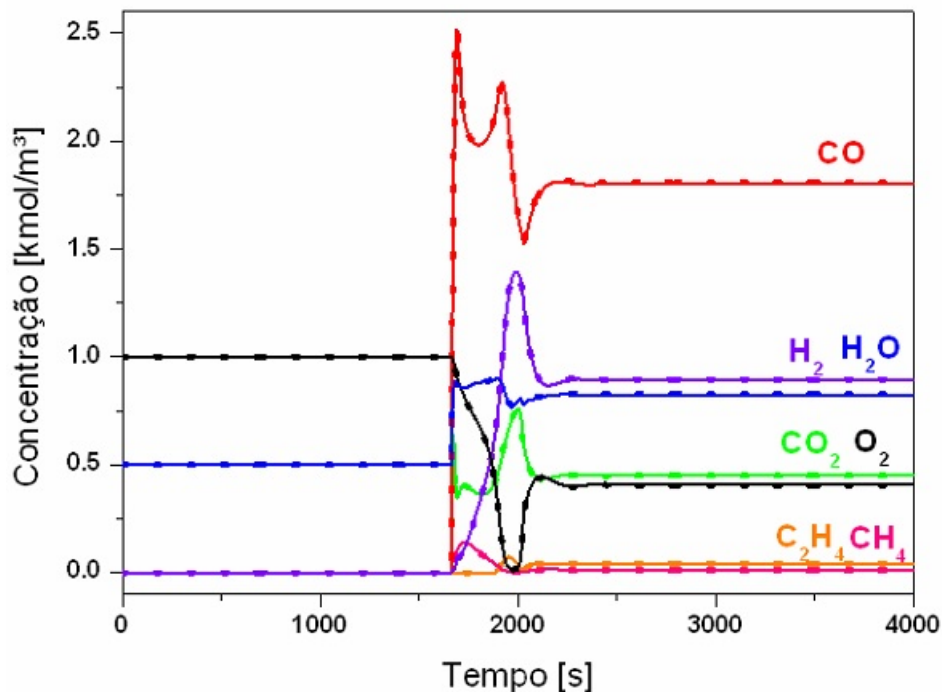


Figura 6.27: Perfis de concentração dos produtos na saída do reator em simulação feita com variação de temperatura e usando um modelo de biomassa mais real.

Na Figura 6.29, a temperatura aumenta gradativamente até determinado ponto

devido somente à troca térmica entre as fases, pois, de acordo com BASU (2010), a reação de desvolatilização da biomassa considerada se inicia em torno de 330 °C. Ao atingir essa temperatura, o sistema reacional efetivamente se inicia e o aumento abrupto da temperatura, com posterior queda e rápida estabilização, se deve respectivamente à ocorrência de reações de oxidação e à ocorrência das reações de gaseificação propriamente ditas. Isso mostra que a operação e o controle do reator pode ser muito mais complexo na presença de biomassas reais, que apresentam altos teores de oxigênio e hidrogênio e são mais lábeis.

Analisando a Figura 6.27 com o auxílio da Figura 6.29, observa-se que em torno de 30 min (2.000 s) ocorre um pico de formação de hidrogênio, produto de maior valor agregado para a indústria, com ligeira diminuição na quantidade de monóxido de carbono, aumento de dióxido de carbono e, principalmente, maior consumo de água e de oxigênio. De acordo com a Figura 6.29, isso ocorre por causa da temperatura elevada que o sistema alcança, em torno de 840 °C, beneficiando o processo de gaseificação. É importante observar que nas simulações anteriores não foram observados “*overshoots*”, o que ilustra o comportamento dinâmico mais complexo do processo conduzido com biomassa real.

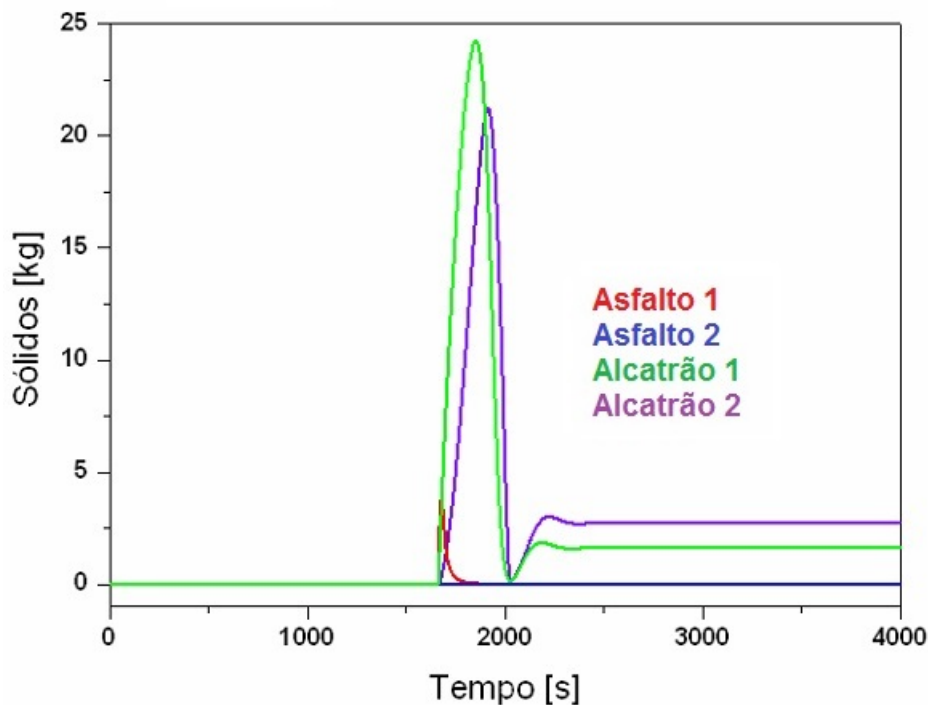


Figura 6.28: Perfis de quantidade de sólidos no reator em simulação feita com variação de temperatura e usando um modelo de biomassa mais real.

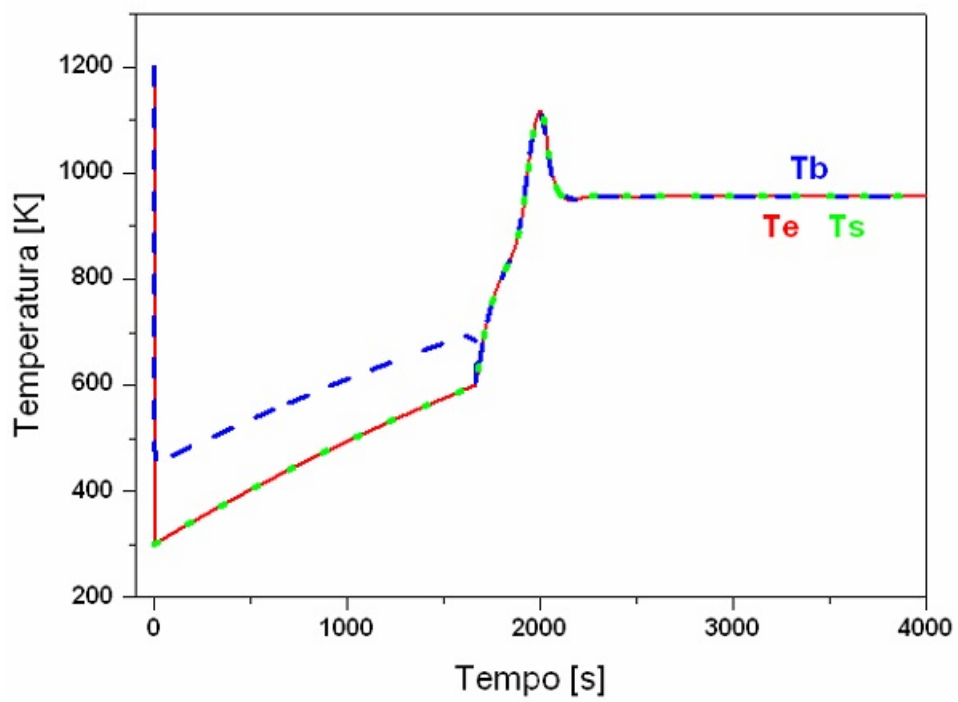


Figura 6.29: Perfis de temperatura das fases usando biomassa real.

Capítulo 7

Conclusões

Neste trabalho, um novo modelo fluidodinâmico para o reator de leito fluidizado a três fases foi validado, representando de forma eficaz os poucos dados experimentais disponíveis na literatura. A quantidade final de monóxido de carbono (CO) calculada neste trabalho se aproxima mais aos dados experimentais citados por RAMAN *et al.* (1981) do que os valores preditos pelo modelo do autor, mostrando a coerência dos balanços de massa implementados. Contudo, os desvios observados em relação a esses dados mostram deficiências de modelagem, quando se desprezou a natureza real da biomassa.

Foi necessária a mudança da expressão cinética da reação de deslocamento gás-água do modelo cinético simples, proposta por RAMAN *et al.* (1981), por causa das inconsistências encontradas no cálculo das constantes cinéticas numa ampla faixa de temperaturas. Os valores calculados usando as expressões cinéticas propostas por CORELLA e SANZ (2005) se mostraram mais capazes de representar os dados experimentais do que as expressões propostas por RAMAN *et al.* (1981).

Um estudo de sensibilidade foi feito, analisando-se a influência da morfologia da partícula de biomassa inserida no reator sobre a operação no processo. Primeiramente, variou-se o diâmetro da partícula, observando-se que quanto menor é esse parâmetro, menor é a diferença das temperaturas entre as fases, por causa de mais eficiente troca de calor. Foi observado, ainda, que a mudança no tamanho de partícula leva a mudanças da velocidade mínima de fluidização e da velocidade nominal de alimentação do gás, admitida 4 vezes maior que a primeira, para não ocorrer o arraste das partículas nem o colapsamento do leito, alterando, em consequência, o tempo de residência das partículas no interior do reator. Como partículas maiores requerem maiores velocidades de mínima fluidização, maiores velocidades superficiais do gás e, conseqüentemente, menores tempos de residência, observou-se redução da conversão de água com aumento do diâmetro médio da partícula, acompanhada

de aumento de produção de compostos úteis.

Uma faixa de velocidades de alimentação do gás foi determinada para permitir a variação da velocidade de alimentação, entre as velocidades de mínima fluidização e de arrasto para estudo de sensibilidade da variação do diâmetro médio de partícula com tempo de residência constante. Uma análise foi feita considerando diâmetros iguais a 1, 2, 3 e 4 mm e concluiu-se que menores diâmetros de partícula levam a uma melhor transferência de calor no leito, como esperado. Pôde-se observar também que a conversão de água em produtos é beneficiada para tamanhos menores de partícula, indicando que o uso de menores diâmetros de partícula é preferível na planta industrial, desde que isso não comprometa a operação e estabilidade do leito.

Variando-se a área específica da partícula, que não interfere na velocidade de mínima fluidização nem no tempo de residência, pode-se concluir que, quanto maior é esse valor maior é a propensão de se formar produtos como CO, H₂, CH₄, CO₂ e C₂H₄, havendo um maior consumo da fase sólida.

Finalmente, a análise de simulações conduzidas com uma biomassa mais real mostrou a viabilidade do uso dos modelos cinéticos empregados. Os resultados obtidos mostram que uma biomassa real pode induzir comportamento muito distinto do reator, modificando expressivamente as concentrações de produtos na saída e o comportamento dinâmico do processo.

7.1 Sugestões para trabalhos futuros

Várias sugestões para trabalhos futuros podem ser feitas.

Pode-se considerar as propriedades dos compostos existentes como funções da temperatura, com o objetivo de tornar o modelo mais próximo da realidade, já que ocorrem expressivas mudanças de temperatura, o que pode ocasionar um erro numérico.

Pode-se considerar o coeficiente de difusão como função dos compostos existentes no leito, com o objetivo de tornar o modelo mais próximo da realidade, já que a mistura gasosa nem sempre é formada apenas por água, principalmente nos casos de alimentação conjunta de água e oxigênio.

Pode-se também considerar as reais propriedades do asfalto e do alcatrão, sem aproximação para a biomassa utilizada, com o objetivo de tornar o modelo mais próximo da realidade, já que esses compostos possuem características distintas do

carbono puro e da biomassa mais real.

Pode-se ainda realizar estudo cinético, com variação da temperatura, do processo de gaseificação utilizando biomassa mais real. Isso permitiria confirmar as expressões cinéticas já existentes bem como obter dados experimentais suficientes e necessários para comparar com os dados calculados neste trabalho e, dessa maneira, confirmar a consistência numérica do modelo proposto neste trabalho.

Uma outra sugestão é usar a técnica de resíduos ponderados (baseados em polinômios), o método dos elementos finitos, com a variação conhecida por “*spline*” (aproximações parabólicas da variável de estado em subintervalos da direção espacial) e os métodos de colocação, colocação ortogonal e colocação ortogonal em elementos finitos, para nova discretização do modelo proposto, com a finalidade de comparar os diferentes métodos numéricos existentes na literatura de forma a aproximar mais os dados calculados numericamente dos dados obtidos em experimentos.

Referências Bibliográficas

- AGÊNCIAESTADO, 2012. “Em 20 anos, todos vôos serão com biocombustível, diz Gol”. jun. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/biocombustivel/bioqav/20-anos-voos-biocombustivel-gol-200612.htm>>. Acessado em: 12-11-2012.
- AHMED, T. Y., AHMAD, M. M., YUSUP, S., et al., 2012, “Mathematical and computational approaches for design of biomass gasification for hydrogen production: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 4 (maio), pp. 2304–2315.
- ALAUDDIN, Z., LAHIJANI, P., MOHAMMADI, M., et al., 2010, “Gasification of lignocellulosic biomass in fluidized beds for renewable energy development: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 9, pp. 2852–2862.
- BASU, P., 2010, *Biomass gasification and pyrolysis - Practical Design*. Burlington, MA, Academic Press.
- BIBA, V., MACÁK, J., KLOSE, E., et al., 1978, “Mathematical Model for the Gasification of Coal under Pressure”, *I&EC Process Des. Dev.*, v. 17, n. 1, pp. 92–98.
- BIODIESELBR, 2014. “Governo fomenta uso de biocombustível na aviação civil”. mar. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/noticias/biocombustivel/>>. Acessado em: 21-03-2014.
- BISCHOFF, K. B., 1961, “A note on boundary conditions for flow reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 16, pp. 131–133.
- BOTTERILL, J. S., BESSANT, D. J., 1976, “The flow properties of fluidized solids”, *Powder Technology*, v. 14, n. 1, pp. 131–137.
- BRIDGWATER, A. V., 2003, “Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass”, *Chemical Engineering Journal*, v. 91, pp. 87–102.

- CASTELLANOS, A. B. V., 2012, *Análise unidimensional detalhada da gaseificação de bagaço de cana em reator de leito fluidizado borbulhante*. Dissertação de M.Sc. em engenharia mecânica, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica/COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- CENBIO, C. N. D. R. E. B., 2002, *Estado da Arte – Comparação entre Tecnologias de Gaseificação de Biomassa Existentes no Brasil e no Exterior e Formação de Recursos Humanos na Região Norte*. Brasil.
- CHOI, K.-Y., RAY, W. H., 2000, “The dynamic behaviour of fluidized bed reactors for solid catalysed gas phase olefin polymerization”, *Chemical Engineering Science*, v. 55, pp. 2261–2279.
- CORELLA, J., SANZ, A., 2005, “Modeling circulating fluidized bed biomass gasifiers. A pseudo-rigorous model for stationary state”, *Fuel Processing Technology*, v. 86, n. 9 (maio), pp. 1021–1053.
- DANCKWERTS, P. V., 1953, “Continuous flow systems. Distribution of residence times”, *Chemical Engineering Science*, v. 1, pp. 1–13.
- DAVIDSON, J. F., HARRISON, D., 1963, *Fluidised Particles*. New York, Cambridge University Press.
- DI BLASI, C., 2008, “Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis”, *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 34, n. 1, pp. 47–90.
- DI BLASI, C., 2009, “Combustion and Gasification Rates of Lignocellulosic Chars”, *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 35, n. 2, pp. 121–140.
- EPE, 2014. “PDE2022”. jan. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/Estudos/Documents/PDE2022.pdf>>. Acessado em: 15-03-2014.
- ERLICH, C., OHMAN, M., BJORNBO, E., et al., 2005, “Thermochemical characteristics of sugar cane bagasse pellets”, *Fuel*, v. 84, n. 5, pp. 569–575.
- FERNANDES, F. A. N., BATISTA, L. M. F. L., 1999, “Fluidized-bed reactor and physical-chemical properties modeling for polyethylene production”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 23 (jun.), pp. S803–S806.
- FERNANDES, F. A. N., LONA, L. M. F., 2001, “Fluidized-Bed Reactor Modeling for Polyethylene Production”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 81, pp. 321–332.

- FIASCHI, D., MICHELINI, M., 2001, “A two-phase one-dimensional biomass gasification kinetics model”, *Biomass and Bioenergy*, v. 21, n. 1, pp. 121–132.
- GAO, N., LI, A., 2008, “Modeling and simulation of combined pyrolysis and reduction zone for a downdraft biomass gasifier”, *Energy Conversion and Management*, v. 49, pp. 3483–3490.
- GIDASPOW, D., 1994, *Multiphase flow and fluidization: continuum and kinetic theory descriptions*. San Diego, CA, Ed. Academic Press.
- GOLTSOV, V. A., VEZIROGLU, T. N., 2001, “From hydrogen economy to hydrogen civilization”, *Internacional Journal of Hydrogen Energy*, v. 26, n. 9, pp. 909–915.
- GÓMEZ-BAREA, A., LECKNER, B., 2010, “Modeling of biomass gasification in fluidized bed”, *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 36, n. 4 (ago.), pp. 444–509.
- GORDILLO, E. D., BELGHIT, A., 2010, “A two phase model of high temperature steam-only gasification of biomass char in bubbling fluidized bed reactors using nuclear heat”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, n. 1, pp. 374–381. ISSN: 0360-3199.
- GREENPEACE, 2012. “Energias renováveis contra o aquecimento do planeta”. nov. Disponível em: <www.greenpeace.org/brasil/clima/>. Acessado em: 15-11-2012.
- HAMEL, S., KRUMM, W., 2001, “Mathematical modelling and simulation of bubbling fluidised bed gasifiers”, *Powder Technology*, v. 120, n. 1-2 (out.), pp. 105–112.
- HATZANTONIS, H., YIANNOULAKIS, H., YIAGOPOULOS, A., et al., 2000, “Recent developments in modeling gas-phase catalyzes olefin polymerization fluidized-bed reactors: the effect of bubble size variation on the reactor’s performance”, *Chemical Engineering Science*, v. 55, pp. 3237–3259.
- HIGMAN, C., VAN DER BURGT, M., 2008, *Gasification*. Burlington, MA, Gulf Professional Publishing/Elsevier Science.
- HOBBS, M. L., RADULOVIC, P. T., SMOOT, L. D., 1992, “Modeling Fixed Bed Coal Gasifiers”, *AIChE Journal*, v. 38, n. 5, pp. 681–702.

- JONES, W. P., LINDSTEDT, R. P., 1988, “Global Reaction Schemes for Hydrocarbon Combustion”, *Combustion and Flame*, v. 73, pp. 233–249.
- KAUSHAL, P., ABEDI, J., MAHINPEY, N., 2010, “A comprehensive mathematical model for biomass gasification in a bubbling fluidized bed reactor”, *Fuel*, v. 89, pp. 3650–3661.
- KIASHEMASHAKI, A., MOSTOUFI, N., SOTUDEH-GHAREBAGH, R., 2006, “Two-phase modeling of a gas phase polyethylene fluidized bed reactor”, *Chemical Engineering Science*, v. 61, n. 12 (jun.), pp. 3997–4006.
- KIM, Y. J., LEE, J. M., KIM, S. D., 2000, “Modeling of coal gasification in an internally circulating fluidized bed reactor with draught tube”, *Fuel*, v. 79, pp. 69–77.
- KUMAR, A., ESKRIDGE, K., JONES, D. D., et al., 2009, “Steam-air fluidized bed gasification of distillers grains: effects of steam to biomass ratio, equivalence ratio and gasification temperature”, *Bioresource Technology*, v. 100, pp. 2062–2068.
- KUNII, D., LEVENSPIEL, O., 1991, *Fluidization Engineering*. Newton, MA, Butterworth-Heinemann.
- LI, X. T., GRACE, J. R., LIM, C. J., et al., 2004, “Biomass gasification in a circulating fluidized bed”, *Biomass and Bioenergy*, v. 26, n. 2 (feb.), pp. 171–193.
- LOHA, C., CHATTERJEE, P. K., CHATTOPADHYAY, H., 2011, “Performance of fluidized bed steam gasification of biomass – Modeling and experiment”, *Energy Conversion and Management*, v. 52, n. 3 (mar.), pp. 1583–1588.
- LU, P., KONG, X., WU, C., et al., 2008, “A comprehensive mathematical model for biomass gasification in a bubbling fluidized bed reactor”, *Frontiers of Chemical Engineering in China*, v. 2, pp. 209–213.
- LV, P. M., XIONG, Z. H., CHANG, J., et al., 2004, “An experimental study on biomass air-steam gasification in a fluidized bed”, *Bioresource Technology*, v. 95, pp. 95–101.
- LYNCH, D. T., WANKE, S. E., 1991, “Reactor Design and Operation for Gas-Phase Ethylene Polymerization Using Ziegler-Natta Catalysts”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 69, pp. 332–339.

- MARTINEZ, J. D., ANDRADE, R. V., LORA, E. E. S., 2008, “Gaseificação de Biomassa em Leito Fixo Tipo Concorrente, Aspectos Teóricos e Experimentais”. In: *Anais do 7º Congresso Internacional sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural*, AGRENER.
- MCAULEY, K. B., TALBOT, J. P., HARRIS, T. J., 1994, “A comparison of two phase and well-mixed models for fluidized bed polyethylene reactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 49, pp. 2035.
- MCKENDRY, P., 2002, “Energy production from biomass (part 2): conversion technologies”, *Bioresource Technology*, v. 83, pp. 47–54.
- MIAO, Q., ZHU, J., BARGHI, S., et al., 2013, “Modeling biomass gasification in circulating fluidized beds”, *Renewable Energy*, v. 50 (fev.), pp. 655–661.
- MIRANDA, G. P., DA SILVA, H., REIS, R., 2012, *Dimensionamento de um reformador para produção de hidrogênio a partir de etanol para geração de energia em células a combustível do tipo PEM*. Trabalho final do curso de graduação em engenharia química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ, Brasil.
- MORI, S., WEN, C. Y., 1975, “Estimation of bubble diameter in gaseous fluidized beds”, *AIChE Journal*, v. 21, pp. 109–115.
- NEVES, D., THUNMAN, H., MATOS, A., et al., 2011, “Characterization and prediction of biomass pyrolysis products”, *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 37, n. 5, pp. 611–630.
- NITZ, M., GUARDANI, R., 2008, “Fluidização Gás-Sólido - Fundamentos e Avanços”, *Revista Brasileira de Engenharia Química*, (dez.).
- PERRY, R. H., GREEN, D., 1984, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 6 ed. USA, McGraw-Hill Corporation.
- PETERSEN, I., WERTHER, J., 2005a, “Experimental investigation and modeling of gasification of sewage sludge in the circulating fluidized bed”, *Chemical Engineering Process*, v. 44, pp. 717–736.
- PETERSEN, I., WERTHER, J., 2005b, “Three-dimensional modeling of a circulating fluidized bed gasifier for sewage sludge”, *Chemical Engineering Science*, v. 60, pp. 4469–4484.
- PETROBRAS, 2012, *Comunicação Pessoal*. Relatório técnico.

- PINHO, J. M. D., 2012, *Simulação euleriana da gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar em reator de leito fluidizado borbulhante*. Dissertação de M.Sc. em engenharia mecânica, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica/COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- QUAAK, P., KNOEF, H., STASSEN, H., 1999, *Energy from biomass – A review of combustion and gasification technologies*. Washington, DC, World Bank Technical Paper.
- RADMANESH, R., CHAOUKI, J., GUY, C., 2006, “Biomass Gasification in a Bubbling Fluidized Bed Reactor : Experiments and Modeling”, *AIChE Journal*, v. 52, n. 12, pp. 4258–4272.
- RAMAN, P., WALAWENDER, W. P., FAN, L. T., et al., 1981, “Mathematical Model for the Fluid-Bed Gasification of Biomass Materials. Application”, *IEEC Process Des. Dev.*, v. 20, pp. 686–692.
- RAPAGNÀ, S., DI CELSO, G. M., 2008, “Devolatilization of wood particles in a hot fluidized bed: product yields and conversion rates”, *Biomass & Bioenergy*, v. 32, pp. 1123–1129.
- REZAIYAN, J., CHEREMISINOFF, N. O., 2005, *Gasification Technologies: A Primer for Engineers and Scientists*. Boca Raton, CRC Press, Taylor & Francis Group.
- SADAKA, S. S., GHALY, A. E., SABBAH, M. A., 2002, “Two phase biomass air-steam gasification model for fluidized bed reactors: Part I — model development”, *Biomass and Bioenergy*, v. 22, pp. 439–462.
- SCHWAAB, M., PINTO, J. C., 2007, *Análise de Dados Experimentais I – Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*. 1 ed. Rio de Janeiro, e-Papers.
- SHARMA, A. K., 2008, “Equilibrium and kinetic modeling of char reduction reactions in a downdraft biomass gasifier: a comparison”, *Solar Energy*, v. 82, n. 10, pp. 918–928.
- SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M., 2007, *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7 ed. Rio de Janeiro, LTC.
- SONG, H., OZKAN, U. S., 2010, “Economic analysis of hydrogen production through a bio-ethanol steam reforming process: sensitivity analyses and

- cost estimations”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, n. 1, pp. 127–134.
- SOUZA, A. C. C. D., 2004, *Análise técnica e econômica de um reformador de etanol para produção de hidrogênio*. Dissertação de M.Sc. em engenharia mecânica, área de transmissão e conversão de energia, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, São Paulo, Brasil.
- SOUZA-SANTOS, M. L., 2004, *Solid Fuels Combustion and Gasification. Modeling, Simulation, and Equipment Operation*. 1 ed. New York, Ed. Marcel Dekker, Inc.
- SOUZA-SANTOS, M. L. D., 1989, “Comprehensive modelling and simulation fluidized bed boilers and gasifiers”, *Fuel*, v. 68, pp. 1507–1521.
- TURNER, J. A., 2004, “Sustainable hydrogen production”, *Science*, v. 305, n. 5686, pp. 972–974.
- VERWER, J. G., SANZ-SERNA, J. M., 1984, “Convergence of method of lines approximations to partial differential equations”, *Computing*, v. 33, pp. 297–313.
- VIEIRA, R. C., 1988, *Método diretos para iniciação de sistemas algébrico-diferenciais*. Dissertação de M.Sc. em engenharia química, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química/COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- WANG, Y., KINOSHITA, C. M., 1993, “Kinetic model of biomass gasification”, *Solar Energy*, v. 51, n. 1, pp. 19–25.
- ZAFARULLAH, A., 1970, “Application of the Method of Lines to Parabolic Partial Differential Equations With Error Estimates”, *Journal of the Association for Computing Machinery*, v. 17, pp. 294–302.
- ZHANG, L., XU, C., CHAMPAGNE, P., 2010, “Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass”, *Energy Conversion and Management*, v. 51, n. 5, pp. 969–982.

Apêndice A



Figura A.1: Unidade de Gaseificação da Biomassa. Foto cedida pelo Prof. Victor Teixeira - COPPE.