



SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL E ANÁLISE EXERGÉTICA DA GASEIFICAÇÃO DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM LEITOS FLUIDIZADOS BORBULHANTES

Gabriel Lisbôa Verissimo

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Orientadores: Albino José Kalab Leiroz

Manuel Ernani de Carvalho Cruz

Rio de Janeiro
Setembro de 2018

SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL E ANÁLISE EXERGÉTICA DA GASEIFICAÇÃO DE
BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM LEITOS FLUIDIZADOS BORBULHANTES

Gabriel Lisbôa Verissimo

TESE 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 DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA MECÂNICA.

Examinada por:

Prof. Albino José Kalab Leiroz, Ph.D.

Prof. Gustavo César Rachid Bodstein, Ph.D.

Prof. Helcio Rangel Barreto Orlande, Ph.D.

Prof. Maurício Bezerra de Souza Júnior, D.Sc.

Prof. Carlos Alberto Gurgel Veras, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
SETEMBRO DE 2018

Verissimo, Gabriel Lisbôa

Simulação Computacional e Análise Exergética da Gaseificação de Bagaço de Cana-de-Açúcar em Leitos Fluidizados Borbulhantes/Gabriel Lisbôa Verissimo. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XXVIII, 300 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Albino José Kalab Leiroz

Manuel Ernani de Carvalho Cruz

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Mecânica, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 265-290.

1. Gaseificação de bagaço de cana. 2. Análise exergética. 3. Leito Fluidizado. 4. Simulação Euleriana I. Leiroz, Albino José Kalab *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Mecânica. III. Título.

DEDICATÓRIA

“A liberdade, se é que significa alguma coisa, significa o nosso direito de dizer às pessoas o que não querem ouvir”.

George Orwell

Dedico este trabalho aos meus pais, Reinaldo e Sandra, à minha irmã, Beatriz, ao meu irmão, Bernardo, à Natasha, às minhas tias e à minha avó, Iracema (in memoriam), que nos deixou faltando apenas algumas semanas para a conclusão deste trabalho.

AGRADECIMENTOS À ANP

Este trabalho foi realizado no contexto do Programa de Recursos Humanos da ANP, que forma profissionais especializados para a indústria do Petróleo e Gás Natural. A participação dos alunos bolsistas em seminários, simpósios e congressos foi muito importante no sentido de aumentar o contato dos bolsistas com os reais atributos e dificuldades das indústrias de Petróleo e Gás Natural.

Gostaria de agradecer ao Programa de Recursos Humanos da ANP, em especial ao PRH-37, por auxiliar o desenvolvimento dos conhecimentos relativos às indústrias de hidrocarbonetos e à conclusão desta Tese de Doutorado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Reinaldo e Sandra, que sempre serão uma inspiração para mim, aos meus irmãos, Bernardo e Beatriz, e a toda minha família, que têm sempre me apoiado e possibilitou a realização de deste trabalho, em especial às minhas tias Araci (*in memorian*), Consoladora, Cristina, Dirce, Eneida, Fátima e Isaura, e ao meu tio Abdon. Faço um agradecimento especial ao meu avô, Rosemberg Verissimo (*in memorian*), e à minha avó, Iracema da Silva Verissimo (*in memorian*) os quais sempre apoiaram meus estudos, acreditaram em mim e, infelizmente, não puderam comemorar conosco a conclusão deste trabalho. Agradeço ainda ao meu padrinho, Luis Carlos Braga (*in memorian*), que sempre esteve pronto para ajudar e apoiar minha família no que ele pudesse e que também não conseguiu ver o final desta etapa de minha vida.

Aos meus orientadores, Albino José Kalab Leiroz e Manuel Ernani de Carvalho Cruz, pelos ensinamentos, pela confiança depositada, por todo o conhecimento transmitido durante todo o período do doutorado e pela amizade.

À Natasha Loureiro que entrou na minha vida ainda no primeiro período do doutorado me enchendo de alegria sendo minha melhor amiga e companheira desde então.

Agradeço também a todos os professores do Programa de Engenharia Mecânica com quem tive a oportunidade de assistir aulas, os quais me passaram os fundamentos necessários para desenvolver o trabalho aqui apresentado. Em especial ao Prof. Marcelo José Colaço por sua confiança em minha capacidade e seu convite para participar do Programa de Recursos Humanos da ANP ainda no começo do meu curso de doutorado.

Aos meus amigos do Laboratório de Máquinas Térmicas (LMT), César Pacheco, César Migueis, Filipe Brandão, Gabriel Romero, Inoussa Tougri, Masoud Ghanbari, Rafael Japiassú e Ricardo Soares pelos momentos de descontração e por discussões que também contribuíram para o andamento desta tese.

A todos os meus amigos que já me acompanham há tantos anos, pelos momentos de descontração fundamentais para realizar qualquer tarefa importante na vida e que aguentaram muitas ausências devido às onerosas atividades realizadas durante o doutorado. Em especial ao Eng. Jorge Filho, meu amigo desde o período da graduação em Engenharia Mecânica pela ajuda com a impressão da tese.

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

SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL E ANÁLISE EXERGÉTICA DA GASEIFICAÇÃO DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM LEITOS FLUIDIZADOS BORBULHANTES

Gabriel Lisboa Verissimo

Setembro/2018

Orientadores: Albino José Kalab Leiroz

Manuel Ernani de Carvalho Cruz

Programa: Engenharia Mecânica

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de uma modelagem matemática detalhada para simulação computacional do processo de gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar em leitos fluidizados borbulhantes a partir de uma abordagem Euler-Euler. O uso da metodologia desenvolvida pode auxiliar no projeto de novos gaseificadores e também no entendimento do escoamento no interior de gaseificadores já existentes. Aqui são investigados os efeitos da utilização dos modelos de fechamento termofluidodinâmicos e do mecanismo cinético sobre a capacidade preditiva de grandezas de interesse do processo de gaseificação de bagaço de cana. Um domínio bidimensional é utilizado para descrever as situações avaliadas. Os mecanismos cinéticos utilizados são desenvolvidos a partir de esquemas disponíveis na literatura. A implementação do modelo é realizada através do código MFIX (*Multiphase Flow with Interphase eXchange*). Os resultados da modelagem são primeiramente validados através de comparação com dados experimentais disponíveis na literatura. A influência destes modelos cinéticos é quantificada pela contribuição percentual de cada reação para formação dos gases produzidos na gaseificação do bagaço de cana. Além da modelagem do processo de gaseificação, também são desenvolvidas equações de transporte de entropia e exergia para descrever o escoamento do processo de gaseificação. As equações derivadas permitem uma investigação detalhada das fontes de irreversibilidades em escoamentos gás-partículas reativos.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

COMPUTATIONAL SIMULATION AND EXERGETIC ANALYSIS OF SUGARCANE
BAGASSE GASIFICATION IN BUBBLING FLUIDIZED BEDS

Gabriel Lisbôa Verissimo

September/2018

Advisors: Albino José Kalab Leiroz
Manuel Ernani de Carvalho Cruz

Department: Mechanical Engineering

This work presents the development of a detailed mathematical modeling to describe the sugarcane bagasse gasification process in bubbling fluidized beds using an Euler-Euler approach. The use of the developed methodology may help the future design of new gasifiers as the understanding of the flow behavior inside some already existent gasifiers. Here, the effects of the use of thermofluid dynamics closure models and chemical mechanisms on the model predictive capabilities of the quantities of interest in the sugarcane bagasse gasification process are studied. A two dimensional domain is used to describe the investigated situations. The chemical reaction mechanisms are developed from schemes available in the literature. The numerical implementation of the mathematical model is realized through the open code MFIX (Multiphase Flow with Interphase eXchange). The modeling implementation is first validated by comparing simulation results with experimental data available in the literature. The influence of the chemical models is quantified by calculating the percentage contribution of each reaction to the production of the gases yielded in the sugarcane bagasse gasification. In addition to the modeling of the sugarcane gasification process, the entropy and exergy transport equations are also developed here. The obtained equations allow a detailed investigation of the sources of irreversibility in gas-particle reactive flows.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Motivações para o Uso da Gaseificação de Biomassa e seu Impacto na Indústria do Petróleo	1
1.2	Relevância da Modelagem do Processo de Gaseificação	3
1.3	Objetivos e Contribuições da Presente Tese de Doutorado.....	5
2	ESTADO DA ARTE	7
2.1	O Processo de Gaseificação	7
2.2	Gaseificação de Bagaço de Cana no Brasil.....	12
2.3	Análise Energética e Exergética	15
2.3.1	Exergia de uma mistura e do bagaço de cana.....	16
2.3.2	Avaliação do desempenho do processo de gaseificação.....	18
2.3.3	Análise exergética em processos de gaseificação de biomassa.....	20
3	FORMULAÇÃO MATEMÁTICA DO ESCOAMENTO MULTIFÁSICO REATIVO.....	25
3.1	Equações de Conservação.....	26
3.1.1	Conservação de massa.....	28
3.1.2	Conservação de quantidade de movimento.....	28
3.1.3	Conservação de energia	29
3.1.4	Conservação de espécies químicas	31
3.2	Relações Constitutivas	31
3.2.1	Equação de estado para a fase gás	32
3.2.2	Tensor tensão da fase gás	32
3.2.3	Transferência de quantidade de movimento entre as fases gás e sólidas ...	33
3.2.4	Transferência de quantidade de movimento entre diferentes fases sólidas .	37
3.2.5	Tensor tensão das fases sólidas	38
3.2.6	Cálculo da temperatura granular	45
3.2.7	Transferência de energia entre fases	46
3.2.8	Condução de calor	49
3.2.9	Difusão de espécies químicas	51
3.3	Termos de fechamento relacionados as reações químicas	52
3.3.1	Taxa de formação e de consumo de espécies químicas	53
3.3.2	Geração de energia via reações químicas.....	53
3.4	Condições Iniciais e de Contorno	54

3.4.1	Condições iniciais.....	54
3.4.2	Condições de contorno.....	55
3.5	Mecanismos de Reações Químicas	58
3.5.1	Secagem	58
3.5.2	Pirólise	60
3.5.3	Reações heterogêneas	79
3.5.4	Reações homogêneas.....	88
3.6	Estado da Arte: Modelagem Fluidodinâmica de Processos Termoquímicos....	91
4	DERIVAÇÃO DA EQUAÇÃO DE TRANSPORTE DE EXERGIA	101
4.1	Transporte de Entropia e de Exergia em Escoamentos Multifásicos	101
4.2	Dedução das Equações de Transporte de Entropia e de Exergia.....	106
4.2.1	Equações de conservação	106
4.2.2	Dedução da equação de transporte de entropia.....	111
4.2.3	Dedução da equação de transporte de exergia	114
4.3	Transporte de Entropia e de Exergia em Escoamentos Multifásicos com Equações Constitutivas.....	117
4.3.1	Equação de transporte de entropia	118
4.3.2	Equação de transporte de exergia.....	122
4.4	Forma Final das Equações de Transporte.....	124
5	MODELAGEM E VALIDAÇÃO DAS SIMULAÇÕES	127
5.1	Programa MFIX	127
5.2	Características Numéricas do MFIX	127
5.2.1	Descrição dos parâmetros e modelos numéricos utilizados	130
5.3	Validação da Metodologia	132
5.3.1	Descrição das simulações do caso de validação.....	132
5.3.2	Estudo de independência de malha	138
5.3.3	Resultados da validação com diferentes modelos de fechamento.....	145
5.4	Modelagem do Processo de Pirólise de Bagaço de Cana	161
5.5	Modelagem do Processo de Gaseificação de Bagaço de Cana	168
5.5.1	Geometria e situações simuladas.....	168
5.5.2	Modelagem física	172
5.5.3	Informações do bagaço de cana utilizado	174
5.5.4	Propriedades das partículas e condições de contorno e iniciais	176

6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	179
6.1	Pirólise de Bagaço de Cana	179
6.1.1	Produtos da pirólise e taxas de formação.....	179
6.1.2	Composição do bio-óleo formado.....	187
6.1.3	Comentários adicionais sobre a capacidade preditiva da pirólise do bagaço de cana	189
6.2	Gaseificação de Bagaço de Cana	191
6.2.1	Convergência de malha.....	192
6.2.2	Influência dos modelos de reações heterogêneas.....	193
6.2.3	Influência do modelo de pirólise	215
6.2.4	Análise complementar dos modelos de pirólise na gaseificação do bagaço	232
6.2.5	Comentários finais sobre a modelagem da gaseificação do bagaço de cana	240
6.3	Análise de Segunda Lei.....	242
7	CONCLUSÕES	261
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	265
	ANEXO 1 – Polinômios para Cálculo da Viscosidade e da Condutividade Térmica das Espécies Gasosas	291
	ANEXO 2 – Análise da Convergência de Malha: Gaseificação de Bagaço de Cana .	293

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Distribuição geográfica das publicações sobre gaseificação de biomassa. (Gráfico elaborado com informações retiradas de https://www.scopus.com/ . Acesso em: 11 jun. 2018).	3
Figura 2.1 – Gaseificador de leito fluidizado borbulhante.....	10
Figura 3.1 - Tipos de escoamento (adaptado de SYAMLAL e PANNALA, 2011).	39
Figura 3.2 - Função de amortecimento sigmoidal, sendo ϵ_u e ϵ_l os valores de fração de vazio superior e inferior, respectivamente (adaptado de XIE <i>et al.</i> , 2008). 41	
Figura 3.3 - Modelos cinéticos do processo de pirólise (adaptado de MORF, 2001)..	61
Figura 3.4 - Modelo de pirólise de celulose de Broido-Shafizadeh.....	63
Figura 3.5 - Representação do esquema de pirólise da madeira proposto por BOROSON <i>et al.</i> (1989).	64
Figura 3.6 - Modelo de pirólise MB.	65
Figura 3.7 - Esquema dos modelos de pirólise RAN e BJR.	68
Figura 3.8 - Metodologia desenvolvida em RANZI <i>et al.</i> (2008) para cálculo dos componentes lignocelulósicos da biomassa.	70
Figura 3.9 - Esquema do modelo de pirólise PAR.....	71
Figura 3.10 - Esquema do modelo de pirólise proposto em GMB.	72
Figura 3.11 - Esquema do modelo de pirólise SHA.....	76
Figura 3.12 - Esquema do modelo de pirólise ANC.	77
Figura 3.13 - Razão CO/CO ₂ em função da temperatura para pressão atmosférica. .	80
Figura 3.14 - Modelos de conversão de partículas. (Modificado de GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010).	82
Figura 5.1 - Representação do domínio simulado por GERBER <i>et al.</i> (2010).	133
Figura 5.2 – Perfis axiais da fração de vazio para diferentes malhas.....	140
Figura 5.3 – Perfis axiais da fração volumétrica de madeira para diferentes malhas. 141	
Figura 5.4 – Perfis axiais da fração volumétrica de <i>char</i> 1 (a) e <i>char</i> 2 (b) para diferentes malhas.....	141
Figura 5.5 - Perfis radiais da fração volumétrica de madeira com diferentes malhas nas posições axiais: (a) 16,2 cm, (b) 33,3 cm, (c) 45,0 cm e (d) 58,8 cm.	142
Figura 5.6 - Perfis radiais da fração volumétrica de <i>char</i> 1 com diferentes malhas: (a) 16,2 cm, (b) 33,3 cm, (c) 45,0 cm e (d) 58,8 cm.	142
Figura 5.7 - Perfis radiais da fração volumétrica de <i>char</i> 2 com diferentes malhas: (a) 16,2 cm, (b) 33,3 cm, (c) 45,0 cm e (d) 58,8 cm.	143
Figura 5.8 – Perfis axiais da temperatura do gás para diferentes malhas.	144

Figura 5.9 - Perfis axiais da temperatura do gás utilizando diferentes modelos de secagem de biomassa.....	147
Figura 5.10 - Perfis axiais da fração molar de vapor d'água no reator utilizando diferentes modelos de secagem de biomassa.....	148
Figura 5.11 - Perfis axiais da temperatura do gás utilizando diferentes modelos de arrasto gás-partícula.....	150
Figura 5.12 - Perfis axiais da fração de vazio utilizando diferentes modelos de arrasto gás-partícula.....	150
Figura 5.13 - Perfis axiais da fração volumétrica de <i>char</i> 1 (a) e <i>char</i> 2 (b) utilizando diferentes modelos de arrasto gás-partícula.	151
Figura 5.14 - Perfis axiais da fração volumétrica de madeira utilizando diferentes modelos de arrasto gás-partícula.....	152
Figura 5.15 - Perfis axiais da temperatura do gás utilizando diferentes modelos de troca de energia gás-partícula.	153
Figura 5.16 - Perfis axiais da fração volumétrica de madeira utilizando diferentes modelos de troca de energia gás-partícula.	154
Figura 5.17 - Perfis axiais da temperatura da madeira utilizando diferentes modelos de troca de energia gás-partícula.	154
Figura 5.18 - Perfis axiais da temperatura de <i>char</i> 1 (a) e <i>char</i> 2 (b) utilizando diferentes modelos de troca de energia gás-partícula.	155
Figura 5.19 - Perfis axiais da temperatura do gás utilizando diferentes expressões para a condutividade térmica das fases.....	156
Figura 5.20 - Perfis axiais da temperatura de <i>char</i> 1 (a) e <i>char</i> 2 (b) utilizando diferentes expressões para a condutividade térmica das fases.....	157
Figura 5.21 - Perfis axiais da temperatura da madeira utilizando diferentes expressões para a condutividade térmica das fases.....	157
Figura 5.22 - Perfis axiais da fração volumétrica da madeira utilizando diferentes expressões para a viscosidade dinâmica do gás.....	159
Figura 5.23 - Perfis axiais da fração volumétrica de <i>char</i> 1 (a) e <i>char</i> 2 (b) utilizando diferentes expressões para a viscosidade dinâmica do gás.....	159
Figura 5.24 - Perfis axiais da temperatura do gás utilizando diferentes expressões para a viscosidade dinâmica do gás.	160
Figura 5.25 - Perfis axiais da temperatura de <i>char</i> 1 (a) e <i>char</i> 2 (b) utilizando diferentes expressões para a viscosidade dinâmica do gás.....	160
Figura 5.26 - Perfis axiais da temperatura da madeira utilizando diferentes expressões para a viscosidade dinâmica do gás.	161

Figura 5.27 - Representação bidimensional do reator utilizado nos experimentos de HUGO (2010). (Modificado de BRANDÃO, 2015).....	163
Figura 5.28 - Representação do domínio 2D simulado: (a) informações geométricas, e (b) detalhes do isolamento térmico.	169
Figura 6.1 – Taxas de formação do modelo MB para gases permanentes (a), voláteis (b) e <i>char</i> (c).	183
Figura 6.2 – Taxas de formação do modelo RAN para gases permanentes (a), voláteis (b) e <i>char</i> (c).	183
Figura 6.3 – Taxas de formação do modelo BJR para gases permanentes (a), voláteis (b) e <i>char</i> (c).	183
Figura 6.4 – Taxas de formação do modelo PAR para gases permanentes (a), voláteis (b) e <i>char</i> (c).	184
Figura 6.5 – Taxas de formação do modelo SHA para gases permanentes (a), voláteis (b) e <i>char</i> (c).	184
Figura 6.6 – Taxas de formação do modelo ANC para gases permanentes (a), voláteis (b) e <i>char</i> (c).	184
Figura 6.7 – Fração volumétrica de bagaço ao longo do reator para todos os três casos e seis modelos de pirólise.....	185
Figura 6.8 – Fração molar experimental e numérica de (a) H ₂ , (b) CO, (c) CO ₂ e (d) CH ₄ em função do parâmetro FA para os modelos Base, QTN, DBI e MAI....	195
Figura 6.9 – Percentagem de H ₂ formado pelas reações químicas com os modelos Base, QTN e DBI para: (a) FA = 0,17, (b) FA = 0,30, e (c) FA = 0,44.	202
Figura 6.10 – Percentagem de CO formado pelas reações químicas com os modelos Base, QTN e DBI para: (a) FA = 0,17, (b) FA = 0,30, e (c) FA = 0,44.	203
Figura 6.11 – Perfis axiais da taxa da reação de combustão de <i>char</i> , (R.2), com os modelos Base, QTN e DBI para (a) FA = 0,17, (b) FA = 0,30, e (c) FA = 0,44.....	205
Figura 6.12 – Perfis axiais da fração volumétrica de <i>char</i> ao longo do reator obtidos com os modelos Base, QTN e DBI para: (a) FA = 0,17, (b) FA = 0,30, e (c) FA = 0,44.....	206
Figura 6.13 – Perfis axiais da temperatura da fase gás com os modelos Base, QTN e DBI para: (a) FA = 0,17, (b) FA = 0,30, e (c) FA = 0,44.....	207
Figura 6.14 – Perfis axiais das taxas das reações de Boudouard, (R.3), (a) FA = 0,17; (b) FA = 0,30; e (c) FA = 0,44, e de gaseificação com vapor, (R.4), (d) FA = 0,17; (e) FA = 0,30; e (f) FA = 0,44, com os modelos Base e MAI..	209

Figura 6.15 – Perfis axiais com os modelos Base e MAI das frações molares de: (a) H ₂ com FA = 0,17; (b) H ₂ com FA = 0,30; (c) H ₂ com FA = 0,44; (d) CO com FA = 0,17; (e) CO com FA = 0,30; e (f) CO com FA = 0,44.....	211
Figura 6.16 – Percentagem de H ₂ formado pelas reações químicas com os modelos Base e MAI para: (a) FA = 0,17, (b) FA = 0,30, e (c) FA = 0,44.	212
Figura 6.17 – Percentagem de CO formado pelas reações químicas com os modelos Base e MAI para: (a) FA = 0,17, (b) FA = 0,30, e (c) FA = 0,44.	213
Figura 6.18 – Perfis axiais da taxa da reação de deslocamento gás-água, (R.6), ao longo do reator com os modelos Base e MAI para: (a) FA = 0,17, (b) FA = 0,30, e (c) FA = 0,44.....	214
Figura 6.19 – Fração molar experimental e numérica de (a) H ₂ , (b) CO, (c) CO ₂ e (d) CH ₄ em função do parâmetro FA para os modelos Base, PAR _G , BJR _G e RAN _G	216
Figura 6.20 – Percentagem de <i>char</i> , voláteis e gases não condensáveis (NCG) formados na pirólise primária com os modelos Base, PAR _G , BJR _G e RAN _G para: (a) FA = 0,17, (b) FA = 0,30, e (c) FA = 0,44.	220
Figura 6.21 – Percentagem de CO formado pelas reações químicas com os modelos Base, PAR _G , BJR _G e RAN _G para: (a) FA = 0,17, (b) FA = 0,30, e (c) FA = 0,44.....	222
Figura 6.22 – Percentagem de H ₂ formado pelas reações químicas com os modelos Base, PAR _G , BJR _G e RAN _G para: (a) FA = 0,17, (b) FA = 0,30, e (c) FA = 0,44.....	223
Figura 6.23 – Perfis axiais da fração volumétrica de <i>char</i> com os modelos Base, PAR _G , BJR _G e RAN _G para: (a) FA = 0,17, (b) FA = 0,30, e (c) FA = 0,44.....	225
Figura 6.24 – Perfis axiais da taxa de oxidação de <i>char</i> (R.2) com os modelos Base, PAR _G , BJR _G e RAN _G para: (a) FA = 0,17, (b) FA = 0,30, e (c) FA = 0,44.....	226
Figura 6.25 – Perfis axiais com os modelos Base, PAR _G , BJR _G e RAN _G das frações molares de: (a) H ₂ com FA = 0,17; (b) H ₂ com FA = 0,30; (c) H ₂ com FA = 0,44; (d) CO com FA = 0,17; (e) CO com FA = 0,30; e (f) CO com FA = 0,44.....	228
Figura 6.26 – Perfis axiais com os modelos Base, PAR _G , BJR _G e PAR _G das frações molares de: (a) CO ₂ com FA = 0,17; (b) CO ₂ com FA = 0,30; (c) CO ₂ com FA = 0,44; (d) CH ₄ com FA = 0,17; (e) CH ₄ com FA = 0,30; e (f) CH ₄ com FA = 0,44.....	229
Figura 6.27 – Perfis axiais da temperatura da fase gás com os modelos Base, PAR _G , BJR _G e RAN _G para: (a) FA = 0,17, (b) FA = 0,30, e (c) FA = 0,44.....	231

Figura 6.28 – Fração molar experimental e numérica de (a) H ₂ , (b) CO, (c) CO ₂ e (d) CH ₄ em função do parâmetro FA para os modelos Base, PAR _G , BJR _G e RAN _G	234
Figura 6.29 – Percentagem de <i>char</i> , voláteis e gases não condensáveis (NCG) formados na pirólise primária com os modelos PAR _G , PAR _G +QTN, RAN _G e RAN _G +QTN para: (a) FA = 0,17, (b) FA = 0,30, e (c) FA = 0,44.....	236
Figura 6.30 – Contribuição percentagem de cada reação para formação de CO com os modelos PAR _G , PAR _G +QTN, RAN _G e RAN _G +QTN para: (a) FA = 0,17, (b) FA = 0,30, e (c) FA = 0,44.....	237
Figura 6.31 – Perfis axiais da temperatura da fase gás com os modelos PAR _G +QTN, PAR _G , RAN _G e RAN _G +QTN para: (a) FA = 0,17, (b) FA = 0,30, e (c) FA = 0,44.....	239
Figura 6.32 – Geometria modificada: (a) geometria bidimensional, e (b) posição da camada de isolamento térmico.....	245
Figura 6.33 – Campos de fração de vazio para diferentes instantes de tempo para FA = 0,44 com a geometria original.....	246
Figura 6.34 – Campos de fração de vazio para diferentes instantes de tempo para FA = 0,44 com a geometria modificada.....	247
Figura 6.35 – Fração molar de (a) H ₂ , (b) CO, (c) CO ₂ e (d) CH ₄ em função do parâmetro FA para as geometrias original e modificada.....	248
Figura 6.36 – PCI para diferentes FA obtidos com as geometrias original e modificada.....	249
Figura 6.37 – Eficiências (a) a frio, (b) de conversão, (c) exergética I e (d) exergética II em função do parâmetro FA para as geometrias original e modificada...	249
Figura 6.38 – Perfis da geração de entropia associada à difusão de energia com, (a) FA = 0,17; (b) FA = 0,30; e (c) FA = 0,44.....	252
Figura 6.39 – Perfis da geração de entropia associada à difusão de espécies químicas com, (a) FA = 0,17; (b) FA = 0,30; e (c) FA = 0,44.....	253
Figura 6.40 – Perfis da geração de entropia associada às reações homogêneas com, (a) FA = 0,17; (b) FA = 0,30; e (c) FA = 0,44.....	254
Figura 6.41 – Frações molares de H ₂ , CO, CH ₄ e CO ₂ para diferentes razões S/B...	257
Figura 6.42 – PCI para os diferentes fatores de ar investigados.....	258
Figura 6.43 – Eficiências (a) a frio, (b) de conversão, (c) exergética I e (d) exergética II em função do parâmetro S/B.....	258
Figura 6.44 – Perfis da geração de entropia (a) S _{g,DIF} , (b) S _{g,DEQ} , e (c) S _{g,RQ}	259
Figura A2.1 – Perfis axiais da fração volumétrica da fase gás.....	294
Figura A2.2 – Perfis axiais da fração volumétrica de alumina.....	295

Figura A2.3 – Perfis axiais da fração volumétrica de bagaço de cana.	295
Figura A2.4 – Perfis axiais da fração volumétrica de <i>char</i>	296
Figura A2.5 – Perfis radiais da fração volumétrica de alumina com diferentes malhas nas posições axiais: (a) 12,0 cm, (b) 25,0 cm, (c) 38,0 cm e (d) 60,0 cm.	297
Figura A2.6 – Perfis radiais da fração volumétrica de <i>char</i> com diferentes malhas nas posições axiais: (a) 12,0 cm, (b) 25,0 cm, (c) 38,0 cm e (d) 60,0 cm.	297
Figura A2.7 – Perfis radiais da velocidade da alumina com diferentes malhas nas posições axiais: (a) 12,0 cm, (b) 25,0 cm, (c) 38,0 cm e (d) 60,0 cm.	298
Figura A2.8 – Perfis axiais da temperatura da fase gás.	299

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Resultados dos trabalhos citados sobre gaseificação de bagaço de cana.....	15
Tabela 3.1 - Parâmetros cinéticos do modelo MB.....	66
Tabela 3.2 - Parâmetros cinéticos do modelo RAN.....	69
Tabela 3.3 - Parâmetros cinéticos do modelo PAR.....	71
Tabela 3.4 - Parâmetros cinéticos do modelo BJR.	74
Tabela 3.5 - Parâmetros cinéticos do modelo SHA.....	76
Tabela 3.6 - Parâmetros cinéticos do modelo ANC.....	77
Tabela 3.7 - Reações Heterogêneas.	79
Tabela 3.8 - Constantes cinéticas da equação de Arrhenius para a reação de combustão de <i>char</i>	86
Tabela 3.9 - Constantes cinéticas da equação de Arrhenius para as reações (R.3) e (R.4).	87
Tabela 3.10 - Reações homogêneas.	89
Tabela 3.11 - Equações de taxa para as reações de gaseificação homogêneas.	90
Tabela 3.12 - Equações de taxa para as reações de oxidação homogêneas.....	90
Tabela 5.1 - Valores de alguns parâmetros numéricos utilizados nas simulações. ...	131
Tabela 5.2 - Modelos utilizados para descrever o comportamento das fases sólidas.	134
Tabela 5.3 - Modelos testados nas simulações da gaseificação de madeira.	135
Tabela 5.4 - Parâmetros cinéticos para o processo de pirólise da madeira.....	136
Tabela 5.5 - Composição dos gases produzidos nas duas etapas do processo de pirólise da madeira.	136
Tabela 5.6 - Resumo das condições de contorno do problema de validação.	137
Tabela 5.7 - Condições iniciais das simulações de validação realizadas.	137
Tabela 5.8 – Propriedades das partículas sólidas do caso de validação.....	138
Tabela 5.9 – Parâmetros físicos das fases sólidas do caso de validação.	138
Tabela 5.10 – Espaçamento de malha para análise da malha proposta para o caso de validação.	139
Tabela 5.11 – Frações molares das espécies gasosas e temperatura do gás na saída do reator para diferentes malhas.	145
Tabela 5.12 – Faixa de valores experimentais relatados em GERBER <i>et al.</i> (2010) com o valor médio da faixa experimental.	146

Tabela 5.13 – Frações molares das espécies gasosas, temperatura do gás na saída do reator e RMS com secagem instantânea e cinética.	147
Tabela 5.14 – Frações molares das espécies gasosas, temperatura do gás na saída do reator e RMS para diferentes modelos de arrasto gás-partícula.	149
Tabela 5.15 – Frações molares das espécies gasosas, temperatura do gás na saída do reator RMS para diferentes modelos de troca de energia gás-partícula..	152
Tabela 5.16 – Frações molares das espécies gasosas, temperatura do gás na saída do reator RMS para diferentes abordagens para a condutividade térmica das fases.....	156
Tabela 5.17 – Frações molares das espécies gasosas, temperatura do gás na saída do reator RMS para diferentes abordagens para a viscosidade dinâmica da fase gás.	158
Tabela 5.18 – Condições iniciais das simulações realizadas.	164
Tabela 5.19 – Propriedades físicas das espécies gasosas e das fases sólidas.	164
Tabela 5.20 – Submodelos das fases sólidas.	164
Tabela 5.21 – Parâmetros físicos das fases sólidas.....	165
Tabela 5.22 – Características do bagaço de cana-de-açúcar utilizado por HUGO (2010).	165
Tabela 5.23 – Análise elementar renormalizada do bagaço de cana reportada por BRANDÃO (2015) desprezando o teor de N e de S e livre de água e cinzas.	166
Tabela 5.24 – Frações calculadas dos componentes lignocelulósicos do bagaço de cana-de-açúcar reportada por BRANDÃO (2015) (em base seca).....	166
Tabela 5.25 – Condições experimentais de entrada da biomassa e do agente fluidizante.	167
Tabela 5.26 – Temperaturas de parede e umidade nas três situações investigadas.	167
Tabela 5.27 – Resumo das situações investigadas.	170
Tabela 5.28 – Velocidade superficial do ar nas situações investigadas.	171
Tabela 5.29 – Resumo das situações investigadas.	172
Tabela 5.30 – Resumo das situações investigadas.	173
Tabela 5.31 – Composição do gás produzido na pirólise primária do bagaço de cana-de-açúcar ($gás_1$), segundo RODRIGUEZ <i>et al.</i> (1987).....	174
Tabela 5.32 – Composição do gás produzido no craqueamento do alcatrão ($gás_2$), segundo BOROSON <i>et al.</i> (1989).....	174
Tabela 5.33 – Características do bagaço de cana-de-açúcar utilizado por SÁNCHEZ (1994).....	175

Tabela 5.34 – Análise elementar do bagaço de cana desprezando o teor de nitrogênio e de enxofre (livre de água e cinzas).....	175
Tabela 5.35 – Estimativa dos componentes lignocelulósicos do bagaço de cana-de-açúcar considerado (em base seca e livre de cinzas).....	175
Tabela 5.36 – Condições de contorno do problema simulado.....	176
Tabela 5.37 – Condições iniciais das simulações realizadas.....	177
Tabela 5.38 – Propriedades das partículas sólidas.....	177
Tabela 5.39 – Parâmetros físicos das fases sólidas.....	178
Tabela 6.1 – Produtos da pirólise do bagaço de cana e temperatura de saída dos gases para o Caso A.....	181
Tabela 6.2 – Produtos da pirólise do bagaço de cana e temperatura de saída dos gases para o Caso B.....	181
Tabela 6.3 – Produtos da pirólise do bagaço de cana e temperatura de saída dos gases para o Caso C.....	181
Tabela 6.4 – Análise elementar e PCI do bio-óleo produzido.....	189
Tabela 6.5 – Espaçamento de malha para análise da malha proposta para a gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar.....	192
Tabela 6.6 – Resultados numéricos e experimentais para a composição do gás na saída do reator para cada modelo de reações heterogêneas e fator FA.....	196
Tabela 6.7 – Resultados numéricos e experimentais para a temperatura média do gás no leito do reator para cada modelo de reações heterogêneas e fator FA.....	199
Tabela 6.8 – Comparação do teor de O ₂ na saída do reator nos experimentos e nas simulações.....	200
Tabela 6.9 – Reação de oxidação de C ₂ H ₄ nos modelos RAN _G e BJR _G	215
Tabela 6.10 – Resultados numéricos e experimentais para a composição do gás na saída do reator para cada modelo de pirólise.....	217
Tabela 6.11 – Resultados numéricos e experimentais para a temperatura média do gás no leito do reator para cada modelo de pirólise.....	230
Tabela 6.12 – Resumo das situações investigadas.....	232
Tabela 6.13 – Resultados numéricos e experimentais para a composição do gás na saída do reator para cada modelo.....	235
Tabela 6.14 – Resultados numéricos e experimentais para a temperatura média do gás no leito do reator para cada modelo.....	238
Tabela 6.15 – Recomendação da modelagem física.....	241
Tabela 6.16 – Recomendação da modelagem das reações químicas.....	242

Tabela 6.17 – Resultados numéricos e experimentais do PCI do gás formado e das eficiências a frio e de conversão de massa para diferentes fatores FA...	243
Tabela 6.18 – Eficiências exergéticas para diferentes fatores FA.	244
Tabela 6.19 – Malha da geometria modificada.....	246
Tabela 6.20 – Condições de contorno do problema simulado.....	255
Tabela 6.21 – Condições de contorno do problema simulado.....	255
Tabela A1.1 – Coeficientes da expressão polinomial da viscosidade para as espécies gasosas.	291
Tabela A1.2 – Coeficientes da expressão polinomial da condutividade térmica para as espécies gasosas.	292
Tabela A2.1 – Frações molares das espécies gasosas e temperatura do gás na saída do reator para diferentes malhas.	300

Lista de símbolos

a	Coeficiente estequiométrico da reação de combustão do <i>char</i> .	
a_{gn}	Coeficiente das expressões polinomiais para calcular a viscosidade dinâmica do gás.	[kg/m s]
a'_{gn}	Coeficiente das expressões polinomiais para calcular a condutividade térmica do gás.	[W/m K]
A_{ent}	Área da seção de entrada de ar.	[m ²]
A_r	Fator pré-exponencial para a reação r .	[s ⁻¹]
$A_{r,g}$	Afinidade química da reação r da fase gás.	[J/kmol]
A	Coeficiente da expressão da condutividade térmica das fases sólidas.	
A_{char}	Área da partícula pertencente a fase <i>char</i> .	[mm ²]
b_{gn}	Coeficiente das expressões polinomiais para calcular a viscosidade dinâmica do gás.	[kg/m s K]
b'_{gn}	Coeficiente das expressões polinomiais para calcular a condutividade térmica do gás.	[W/m K ²]
B	Coeficiente da expressão da condutividade térmica das fases sólidas.	
C_a, C_b	Coeficiente usados no cálculo da velocidade terminal.	
c_{gn}	Coeficiente das expressões polinomiais para calcular a viscosidade dinâmica do gás.	[kg/m s K ²]
c'_{gn}	Coeficiente das expressões polinomiais para calcular a condutividade térmica do gás.	[W/m K ³]
\mathbf{c}_m	Vetor velocidade instantânea da fase sólida m .	[m/s]
C_{pk}	Calor específico à pressão constante da fase k .	[J/kg K]
C_D	Coeficiente de arrasto de uma partícula.	
C_f	Coeficiente de atrito entre as fases sólidas.	
\mathbf{C}'_m	Vetor flutuação de velocidade da fase k .	[m/s]
d_{pm}	Diâmetro das partículas da fase sólida m .	[mm]
\mathbf{D}_k	Tensor taxa de deformação ou de cisalhamento da fase k .	[s ⁻¹]
D_{kn}	Difusividade da espécie n da fase k .	[m ² /s ⁻¹]
D_{O_2}	Difusividade do oxigênio.	[m ² /s ⁻¹]
Dif_R	Diferença relativa.	
e_{lm}	Coeficiente de restituição devido as colisões entre as partículas.	
e^I_k	Energia interna da fase k .	[J/kg]
e^K_k	Energia cinética da fase k .	[J/kg]
e^T_k	Energia total da fase k .	[J/kg]

ex	Exergia específica.	[J/kg]
ex_k	Exergia específica da fase k .	[J/kg]
$E_{a,r}$	Energia de ativação para a reação r .	[J/kmol]
E_{Θ_m}	Energia Cinética Granular da fase m .	[m ² /s ²]
f_{kl}^{int}	Força de interação entre as fases k e l .	[kg/m ² s ²]
F_{kl}	Coeficiente para cálculo da força de arrasto entre as fases k e l .	[kg/m ³ s]
\dot{F}_{k_s}	Termo fonte de entropia da fase k que engloba taxas de geração/consumo de energia.	[W/m ³]
g	Vetor de aceleração gravitacional.	[m/s ²]
g_{0m}	Função de distribuição radial das partículas.	
H_k^{hom}	Taxa de geração/consumo de energia na fase k devido às reações homogêneas.	[W/m ³]
h	Entalpia específica ou altura do reator.	[J/kg] ou [cm]
h_{fg}	Entalpia de vaporização da água.	[J/kg]
$h_{f,kn}^o$	Entalpia de formação a espécie n da fase k .	[J/kg]
I	Tensor identidade.	
I_{2D}	Segundo invariante do tensor de tensão.	
J_{gn}	Vetor fluxo mássico da espécie n na fase k .	[kg/m ² s]
J_{e_k}	Vetor fluxo de energia da fase k .	[J/m ² s]
$k_{b,r}$	Constante de taxa da reação r no sentido reverso.	
k_d	Coeficiente de transporte de massa através do filme de gás que envolve a partícula.	
$k_{f,r}$	Constante de taxa da reação r no sentido avançado.	
$K_{1m}, K_{2m}, K_{3m}, K_{4m}$	Funções usadas na expressão algébrica da temperatura granular	
$K_{e,r}$	Constante de equilíbrio da reação r .	
L_{kn}	Denota a espécie química n da fase k .	
Le_g	Número de Lewis da fase gás.	
m	Número de fases sólidas.	
\dot{m}	Vazão mássica.	[kg/h]
M	Número máximo de fases sólidas.	
MW	Massa molecular.	[kg/kmol]
n	Vetor normal a superfície do contorno.	
n	Número de partículas da fase i por unidade de volume.	
$n'_{kn,r}, n''_{kn,r}$	Coeficiente estequiométrico do elemento kn na reação r .	

N_k	Número de espécies químicas da fase k .	
N_{max}	Número máximo de componentes químicos.	
Nu_m	Número de Nusselt.	
P_k	Pressão da fase k .	[N/m ²]
Pr	Número de Prandtl da fase gás.	
\mathbf{q}_k	Vetor fluxo condutivo de energia da fase k .	[J/m ² s]
\mathbf{q}_{Θ_m}	Vetor fluxo de energia granular.	[J/m ² s]
q_k'''	Taxa de geração volumétrica de energia	[W/m ³]
Q_k^R	Fluxo radiativo na fase k .	
\dot{Q}	Vazão volumétrica.	[m ³ /h]
r_{ad}	Posição radial adimensional.	
\tilde{r}_r	Taxa da reação r .	[kmol/m ³ s]
\tilde{R}	Constante universal dos gases.	[J/kmol K]
R_{CM}	Tolerância para o resíduo das equações de continuidade e de quantidade de movimento.	
R_{esp}	Tolerância para o resíduo das equações de conservação de espécies químicas.	
R_{kn}	Taxa de geração/consumo da espécie n da fase k devido às reações homogêneas e heterogêneas	
R_T	Tolerância para o resíduo das equações de conservação de temperatura.	
Re_k	Número de Reynolds para o escoamento em torno da partícula da fase k .	
R_{kn}	Taxa de geração ou consumo de massa da espécie n da fase k .	[kg/m ³ s]
s	Entropia específica.	[J/kg K]
s_k	Entropia específica da fase k .	[J/kg K]
Sc	Número de Schmidt.	
Sh_k	Número de Sherwood em torno da partícula da fase k .	
\mathbf{S}_k	Tensor tensão da fase k .	[N/m ²]
\dot{S}_k^{ger}	Taxa volumétrica de geração de entropia da fase k .	[W/m ³ K]
t	Coordenada tempo.	[s]
T_k	Temperatura da fase k .	[K]
T_{mr}	Temperatura do meio que ocorre a reação r .	[K]
\mathbf{u}_k	Vetor velocidade média da fase k .	[m/s]
u_k	Componente da velocidade da fase k na direção x .	[m/s]
u_{rm}	Velocidade terminal referente à fase sólida m .	[m/s]
v_k	Componente da velocidade da fase k na direção y .	[m/s]

$V_{sup,ar}$	Velocidade superficial do ar na entrada do gaseificador.	[m/s]
w_k	Componente da velocidade da fase k na direção z .	[m/s]
W_{kl}	Termo de transferência de energia entre as fases k e l .	[J/m ³ s]
Y_n	Fração mássica da espécie n .	
X_n	Fração molar da espécie n .	

Letras Gregas

$\alpha'_{n,r}, \alpha''_{n,r}$	Expoente de taxa do produto n na reação r .	
β	Parâmetro da expressão de exergia de biomassa	
γ_{gm}	Coeficiente de transferência de energia entre a fase gás e a respectiva fase sólida m .	[W/m ³ K]
γ_{gm}^0	Coeficiente de transferência de energia entre a fase gás e a respectiva fase sólida m na ausência de transferência de massa.	[W/m ³ K]
Γ_{kn}	Taxa de formação/consumo da espécie n da fase k devido à reações heterogêneas.	[kg/m ³ s]
Δ_x	Comprimento da aresta do volume de controle na direção x .	[cm]
Δ_y	Comprimento da aresta do volume de controle na direção y .	[cm]
ΔH_k	Taxa de geração de energia devido as reações químicas da fase k .	[J/m ³ s]
ΔV_k	Volume ocupado pela fase k .	[m ³]
ΔV	Volume total ocupado pela mistura.	[m ³]
ϵ_k	Fração volumétrica da fase k .	
ϵ_k^*	Fração volumétrica crítica da fase k .	
η	Constante usada no cálculo do tensor tensão das fases sólidas.	
η_{CM}	Eficiência de conversão de massa.	
η_F	Eficiência a frio.	
Θ_m	Temperatura granular da fase sólida m .	[m ² /s ²]
κ_k	Condutividade térmica da fase k .	[W/m K]
Λ_{rm}	Coeficiente da expressão de condutividade térmica das fases sólidas.	
μ_f^{max}	Constante usada no cálculo da viscosidade cisalhante da fase sólida m no escoamento plástico.	[kg/m s]
μ_k	Viscosidade dinâmica da fase k .	[kg/m s]
ρ_k	Massa específica da fase k .	[kg/m ³]
τ_k	Componente anisotrópico do tensor tensão da fase k .	[N/m ²]
γ_{Θ_m}	Dissipação de energia granular devido às colisões inelásticas.	[J/m ³ s]
ϕ_k	Taxa de dissipação viscosa	[W/m ³]

ϕ_{kl}	Termo de transferência de energia granular entre as fases k e l .	[J/m ³ s]
Φ	Ângulo de atrito interno das partículas.	
φ	Função de transição suave sigmoidal e grandeza escalar ou vetorial qualquer.	
∇	Operador gradiente.	[m ⁻¹]
ψ	Eficiência exergética	
Ψ_{lk}	Taxa de transferência de massa entre as fases l e k	[kg/m ³ s]
ϑ_n	Potencial químico da espécie n .	[J/kg]
ω	Fator de sub-relaxação.	
Ω_m	Termo da equação de energia interna da fase sólida m .	[W/m ³]

Subscrito

2D	Refere-se ao valor na simulação bidimensional.
3D	Refere-se ao valor real do caso tridimensional.
<i>ag</i>	Refere-se ao agente gaseificador.
<i>ar</i>	Refere-se ao ar.
<i>a</i>	Refere-se às cinzas.
<i>bag</i>	Refere-se ao bagaço de cana-de-açúcar.
<i>bio</i>	Refere-se à biomassa.
<i>bio,seco</i>	Refere-se à biomassa seca.
<i>char</i>	Refere-se ao <i>char</i> formado na gaseificação.
<i>comb</i>	Refere-se ao combustível.
<i>f</i>	Denota agente fluidizante
<i>g</i>	Refere-se à fase gás.
<i>gp</i>	Refere-se ao gás produzido na gaseificação.
<i>i</i>	Índice da notação tensorial.
<i>int</i>	Refere-se à interface.
<i>j</i>	Índice da notação tensorial.
<i>k</i>	Fase do escoamento.
<i>l</i>	Fase do escoamento, sendo $l \neq k$.
<i>o</i>	Denota ambiente de referência.
<i>p</i>	Refere-se as partículas.
<i>m</i>	Refere-se à fase sólida m .
<i>max</i>	Refere-se ao valor máximo.
<i>mist</i>	Refere-se à mistura de gases.
<i>n</i>	Refere-se à espécie química n e à componente normal de um vetor.

<i>r</i>	Número da reação.
<i>ref</i>	Refere-se ao estado de referência.
<i>s</i>	Refere-se ao enxofre presente na biomassa
<i>t</i>	Refere-se à componente tangencial de um vetor.
<i>w</i>	Refere-se ao valor da grandeza no contorno.
<i>u</i>	Refere-se à umidade presente na biomassa.

Sobrescrito

<i>ch</i>	Refere-se à exergia química.
<i>exp</i>	Refere-se à resultados experimentais.
<i>int</i>	Denota interação.
<i>num</i>	Refere-se à resultados obtidos numericamente.
<i>o</i>	Denota ambiente de referência.
<i>p</i>	Refere-se ao escoamento granular plástico.
<i>ph</i>	Refere-se à exergia física.
<i>saída</i>	Refere-se à saída do gaseificador.
<i>T</i>	Transposto.
<i>u</i>	Em base úmida.
<i>v</i>	Refere-se ao escoamento granular viscoso.

Siglas

ANC	Modelo de pirólise proposto por Anca-Couce e colaboradores.
BJR	Modelo de pirólise proposto por Blondeau e Jeanmart.
BJR _G	Modelo cinético de gaseificação usando o modelo de pirólise BJR.
CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i> .
DBI	Modelo cinético de gaseificação que descreve a oxidação de <i>char</i> usando a correlação cinética proposta por Di Blasi e colaboradores.
FA	Fator de Ar.
GMB	Modelo de pirólise sugerido por Gerber e colaboradores.
LFB	Leito Fluidizado Borbulhante.
LFC	Leito Fluidizado Circulante.
MB	Modelo de pirólise proposto por Miller e Bellan.
MFIX	<i>Multiphase Flowwith Interphase Exchanges</i>
PAR	Modelo de pirólise proposto por Park e colaboradores.
PAR _G	Modelo cinético de gaseificação usando o modelo de pirólise PAR.

PCI	Poder Calorífico Inferior.
QTN	Modelo cinético de gaseificação que descreve a oxidação de <i>char</i> usando a correlação cinética proposta aqui.
RAN	Modelo de pirólise proposto por Ranzi e colaboradores.
RAN _G	Modelo cinético de gaseificação usando o modelo de pirólise RAN.
RMS	<i>Root Mean Square.</i>
SHA	Modelo de pirólise proposto por Sharma e colaboradores.
VA	Volume de ar estequiométrico em condições normais de pressão e temperatura por unidade de massa de combustível.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivações para o Uso da Gaseificação de Biomassa e seu Impacto na Indústria do Petróleo

A partir da década de 1970, uma série de aspectos ambientais, políticos e econômicos motivaram uma busca por fontes de energia alternativas aos combustíveis fósseis utilizados tipicamente desde a Revolução Industrial no século XVIII, tais como derivados de petróleo e carvão mineral. Esta tendência teve início com as duas primeiras crises mundiais do petróleo, em 1973 e 1979, as quais provocaram um aumento significativo no preço do barril de petróleo. Estes eventos serviram como um alerta da grande dependência de alguns países em relação à importação de petróleo. Assim, durante este período, alguns países começaram a investir em formas alternativas de se obter energia elétrica, principalmente na Europa e na América do Norte (KIRKELS e VERBONG, 2011). Especificamente no Brasil, teve início na década de 1970 o Programa Nacional do Alcool (PROALCOOL), o qual teve como objetivo uma redução da dependência do país em relação à importação de petróleo (TÁVORA, 2011; HOFSETZ e SILVA, 2012).

Somada aos fatores geopolíticos, no início dos anos 1990 também teve início uma grande preocupação em relação aos danos ambientais provocados pelas fontes tradicionais. Consequentemente, a busca por fontes renováveis de energia se intensificou e diversos estudos sobre geração de energia elétrica usando fontes menos danosas ao ambiente teve início (TWIDELL e WEIR, 2006). Considerando as fontes alternativas de energia, a biomassa tem sido apontada como uma das mais promissoras devido a uma série de vantagens, dentre as quais destacam-se os fatos da biomassa conter carbono em contraponto às fontes eólica e solar, maior segurança na geração de energia, reduzidos impactos ambientais e aspectos socioeconômicos relacionados ao setor rural (DEMIRBAS, 2009; BASU, 2010). Um dos possíveis usos da biomassa que vem suscitando muito interesse é sua utilização como matéria-prima em um processo de gaseificação. Neste processo, um combustível sólido é utilizado para se obter um gás que pode ser queimado em uma planta de potência ou utilizado como insumo para a indústria química. No caso específico da gaseificação de biomassa, a utilização de resíduos agrícolas como matéria-prima possui ainda a vantagem de se utilizar como combustível um material que é normalmente descartado (ESCOBAR *et al.*, 2009) ou utilizado em práticas termodinamicamente pouco eficientes (ENSINAS e NEBRA, 2009).

Um exemplo de resíduo agrícola amplamente encontrado no Brasil é o bagaço de cana-de-açúcar. O bagaço de cana é um resíduo do processo da moagem da cana-de-açúcar e tem sido tipicamente utilizado como combustível em caldeiras de pequeno porte, com o objetivo de suprir as necessidades energéticas do engenho, tais como a produção de vapor (FERREIRA e PILIDIS, 2001; ENSINAS e NEBRA, 2009; MODESTO *et al.*, 2009). A cana moída possui aproximadamente 25% de bagaço de cana, fazendo com que, devido à elevada produção brasileira de etanol e de açúcar a partir da cana-de-açúcar, sejam produzidos anualmente milhões de toneladas de bagaço de cana-de-açúcar no Brasil (CONAB, 2011; HOFSETZ e SILVA, 2012). Este resíduo pode ser empregado de maneira mais eficiente se utilizado em um processo de gaseificação (MODESTO *et al.*, 2016). No entanto, é preciso notar que ainda existem dificuldades técnicas para que a gaseificação de biomassa possa ser utilizada em escala industrial e comercial.

É visto na literatura técnica (*e.g.*, LORA *et al.*, 2012; RUIZ *et al.*, 2013; ASADULLAH, 2014; AHMAD *et al.*, 2016) que a biomassa, principalmente proveniente de resíduos agrícolas, precisa passar por um pré-tratamento antes de ser inserida em um gaseificador. Adicionalmente, o gás formado durante o processo de gaseificação da biomassa precisa passar por um pós-tratamento para retirada de impurezas antes de ser utilizado em um motor de combustão interna ou em uma turbina a gás. É importante notar que estas etapas de pré-tratamento e pós-tratamento aumentam a dificuldade técnica do processo de gaseificação de biomassa para geração de energia elétrica, tornando necessária a realização de mais estudos para melhorar a eficiência da geração de energia por essa via.

Para ilustrar o crescente interesse na gaseificação de biomassa, são mostrados na Fig. 1.1 as quantidades de publicações em periódicos e em anais de conferências referentes à gaseificação de biomassa em diferentes regiões. As informações apresentadas na Fig. 1.1 são retiradas da plataforma Scopus (<https://www.scopus.com/>). A observação da Fig. 1.1 mostra um aumento significativo do número de publicações sobre gaseificação de biomassa, principalmente após o ano 2000. A Fig. 1.1 também revela que até o ano de 1996 os Estados Unidos e a União Europeia lideravam as publicações sobre gaseificação de biomassa. Já a partir de 1997 a União Europeia começou a produzir um número significativamente maior de publicações do que os Estados Unidos. Ainda na Fig. 1.1, nota-se um grande crescimento no número de publicações sobre gaseificação de biomassa no Japão e na China, de tal modo que em 2012 o número de publicações chinesas sobre este tópico ultrapassou o número de publicações estadunidenses. Por fim, considerando a Índia e o Brasil, a Fig. 1.1 revela que apenas em 2009 o número de publicações sobre

gaseificação de biomassa começou a aumentar nestes dois países, embora ambos estejam com produções científicas muito abaixo dos demais países representados.

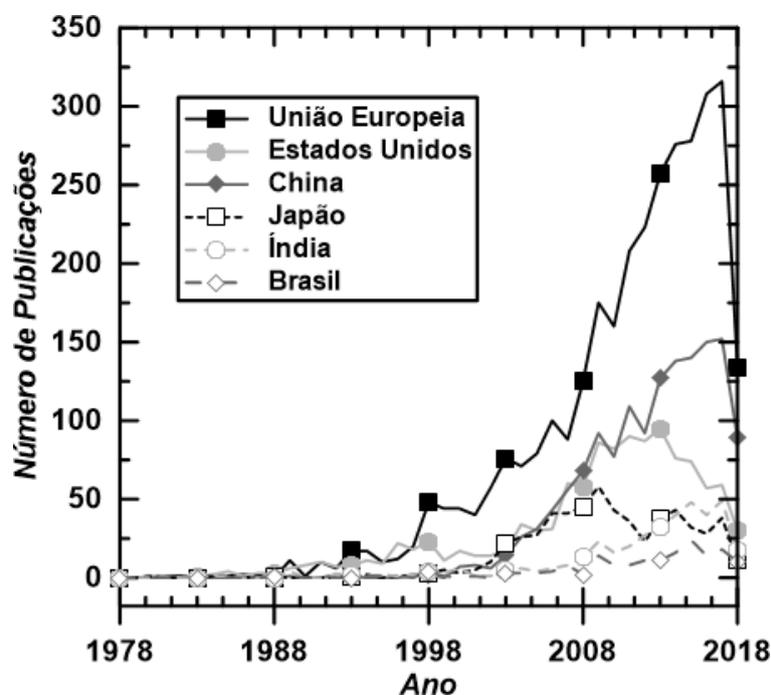


Figura 1.1 – Distribuição geográfica das publicações sobre gaseificação de biomassa. (Gráfico elaborado com informações retiradas de <https://www.scopus.com/>. Acesso em: 11 jun. 2018).

Devido às motivações apresentadas aqui, é razoável esperar que o papel da biomassa na matriz energética mundial aumente nos próximos anos. Além disso, o processo de gaseificação tem a capacidade de impactar significativamente a indústria de petróleo e biocombustíveis (VAN DER DRIFT e BOERRIGTER, 2006; ZHANG, 2010; KIRKELS e VERBONG, 2011; MOLINO *et al.*, 2016). A diversidade de aplicações para os produtos do processo de gaseificação constitui um de seus grandes trunfos, de modo que o processo de gaseificação de biomassa pode vir a ocupar um espaço importante na matriz energética de vários países. Contudo, ainda é preciso algum tempo e mais estudos sobre o tema para que a tecnologia de gaseificação de biomassa se torne madura o suficiente para ser utilizada em escala industrial (KIRKELS e VERBONG, 2011; MOLINO *et al.*, 2016).

1.2 Relevância da Modelagem do Processo de Gaseificação

Devido à grande quantidade de variáveis envolvidas no processo de gaseificação que afetam as reações químicas, como temperatura do leito, velocidade

superficial do gás e distribuição do tamanho de partículas, a utilização de experimentos em reatores de grande escala é, apesar de desejável, muito custosa (RAVELLI *et al.*, 2008). Dessa forma, os estudos computacionais se apresentam como uma opção bastante viável hoje em dia para a investigação do processo de gaseificação.

GÓMEZ-BAREA e LECKNER (2010) avaliam que devido ao grande número de interações físicas e químicas que ocorrem simultaneamente durante um processo de gaseificação de biomassa, não é esperado o surgimento de uma modelagem universal capaz de ser aplicada a todos os tipos de reatores de leito fluidizado. Nesse contexto, GÓMEZ-BAREA e LECKNER (2010) também destacam a existência de algumas simplificações em todas as metodologias de simulação computacional da gaseificação de biomassa em leitos fluidizados. Finalmente, estes autores identificam três grupos de modelos computacionais tipicamente utilizados na simulação numérica do processo de gaseificação de biomassa: modelos de Fluidodinâmica Computacional (CFD), modelos de Fluidização, e modelos Caixa-Preta ou de Equilíbrio Termodinâmico. Os modelos de CFD são os únicos que resolvem explicitamente as equações de conservação. Os modelos de Fluidização dividem o escoamento em duas fases, emulsão e bolhas, e utilizam correlações semi-empíricas para descrever os padrões de fluidização. Já os modelos de Equilíbrio Termodinâmico consistem em balanços globais de energia e de massa.

A utilização de correlações semi-empíricas para contabilizar os efeitos hidrodinâmicos do escoamento faz com que os dados obtidos sejam válidos apenas para situações próximas àquelas em que essas correlações foram desenvolvidas. Assim, nos modelos de Fluidização é preciso considerar um padrão de fluidização antes das simulações, sendo esta uma das principais desvantagens destes modelos em comparação com os modelos de CFD. Já nos modelos de Equilíbrio Termodinâmico, nenhuma informação sobre a variação das grandezas no interior do gaseificador é obtida. Além disso, estimativas da composição do gás formado usando modelos de Equilíbrio Termodinâmico são, em geral, satisfatórias apenas para gaseificadores de leito fixo (LA VILLETТА *et al.*, 2017). Assim, é possível afirmar que simulações de CFD representam uma das abordagens mais apropriadas para a predição de parâmetros críticos requeridos para controlar de forma eficiente a gaseificação (SINGH *et al.*, 2013). Devido a essas vantagens é de extrema importância a utilização deste método, em parceria com métodos experimentais, para ajudar tanto na predição e otimização das condições operacionais quanto no desenvolvimento de novos gaseificadores.

É preciso ainda comentar que embora os modelos de CFD sejam utilizados há bastante tempo em diversas áreas da engenharia, sua utilização em problemas de escoamento multifásico reativo é relativamente nova (SINGH *et al.*, 2013). O modelo de

CFD requer um elevado esforço de processamento, o que tornou seu uso limitado a poucos supercomputadores durante vários anos (BLAZEK, 2001). O grande salto na velocidade de processamento dos computadores, ocorrido entre o final do século XX e o começo do XXI, revolucionou a história deste método (TANNEHILL *et al.*, 1997). É justamente neste período, a partir do ano 2000, que começaram a ser publicados estudos usando técnicas de CFD para estudar a gaseificação de combustíveis sólidos em reatores de leito fluidizado (ZHONG *et al.*, 2016). Entretanto, a sua utilização na área de gaseificação ainda é pequena em comparação a outros campos da engenharia, pois, devido à grande complexidade do problema, o tempo computacional necessário para realizar uma simulação detalhada ainda é relativamente muito elevado. Devido ao início relativamente recente de pesquisas sobre este assunto, ainda existem algumas adversidades a serem superadas em sua utilização para simular o processo de gaseificação de biomassa. Dentre as principais dificuldades estão a modelagem matemática do problema, principalmente das reações químicas, e o elevado esforço computacional necessário. Existem diversos códigos e programas de CFD usados na simulação da gaseificação, dentre os quais os mais comuns são o programa FLUENT, e os códigos abertos OpenFOAM e MFIX (*Multiphase Flow with Interphase eXchanges*).

Existem duas abordagens desenvolvidas para a aplicação de técnicas de CFD em escoamentos gás-partícula, o modelo Euler-Euler e o modelo Euler-Lagrange (RANADE, 2002). A principal diferença entre estas duas abordagens consiste na forma em que cada uma descreve a fase sólida. No modelo Euler-Lagrange as partículas são acompanhadas individualmente, enquanto que no modelo Euler-Euler é feita a hipótese de que o leito de partículas possui um comportamento semelhante ao de um fluido contínuo. Detalhes sobre a modelagem matemática da abordagem Euler-Euler aplicada a escoamentos em leitos fluidizado e uma breve revisão de literatura sobre sua aplicação no caso da gaseificação de biomassa são apresentados no Cap. 3.

1.3 Objetivos e Contribuições da Presente Tese de Doutorado

O bagaço de cana proveniente do processo de moagem da cana tem sido utilizado no Brasil como combustível em caldeiras de ciclos a vapor de pequeno porte, para suprir as necessidades energéticas dos engenhos. Mesmo sendo justificada na prática, a queima do bagaço de cana é ineficiente e destrutiva (MIRANDA, 2009). É mostrado na literatura que uma utilização mais eficiente deste bagaço seria sua conversão termoquímica em subprodutos gasosos com poder calorífico maior através do processo de gaseificação (ENSINAS e NEBRA, 2009). Neste contexto, o presente trabalho fornece uma contribuição importante sobre a modelagem do processo de

gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar em reatores de leito fluidizado e sua utilização na avaliação da eficiência do processo de gaseificação.

Os objetivos do presente trabalho são o desenvolvimento de uma metodologia eficaz para modelar a gaseificação de bagaço de cana em leitos fluidizados a partir de uma abordagem Euler-Euler e a derivação matemática e implementação computacional dos termos de geração de entropia com base nas equações do modelo Euler-Euler. A metodologia desenvolvida permite a realização de estudos exergéticos locais e globais do processo de gaseificação, enquanto que todos os trabalhos revisados apresentam apenas o estudo exergético global da gaseificação (ver Seq. 2.3). Assim, espera-se que o trabalho desenvolvido possa vir a contribuir em projetos de novos gaseificadores e também na investigação do comportamento do escoamento no interior de alguns gaseificadores já existentes. Pode-se enumerar as contribuições seguintes da atual tese de doutorado.

- i) Descrição do processo de gaseificação de bagaço de cana em leitos fluidizados usando uma abordagem Euler-Euler.
 - i.a) Estudo consistente do refinamento da malha.
 - i.b) Estudo de modelos de fechamento das equações de transporte na modelagem de processos de gaseificação em leitos fluidizados.
 - i.c) Estudo de modelos cinéticos para descrever a pirólise de bagaço de cana em reatores fluidizados.
 - i.d) Estudo de modelos cinéticos para as reações de gaseificação e combustão na gaseificação do bagaço de cana.
 - i.e) Incorporação de modelos cinéticos de pirólise na modelagem do processo de gaseificação do bagaço de cana.
- ii) Desenvolvimento de equações de transporte não encontradas na literatura para a entropia e para a exergia em escoamentos gás-partícula reativos através da abordagem Euler-Euler.
- iii) Implementação dos termos de geração de entropia obtidos no simulador MFIX.
 - iii.a) Análise dos locais de maior geração de entropia no interior do reator.
 - iii.b) Investigação de alterações na geometria e nos parâmetros operacionais para reduzir as irreversibilidades em um gaseificador de leito fluidizado borbulhante (LFB).
 - iii.c) Estudo exergético da gaseificação de bagaço de cana para diferentes geometrias e agentes gaseificadores.

2 ESTADO DA ARTE

No presente capítulo é apresentada uma breve descrição do processo de gaseificação, Seç. 2.1, seguida de uma avaliação do estudo experimental do processo de gaseificação de bagaço de cana no Brasil, Seç. 2.2. Por fim, na Seç. 2.3, é realizada uma revisão sobre o estudo energético e exergético do processo de gaseificação.

2.1 O Processo de Gaseificação

O processo de gaseificação da biomassa consiste na utilização de uma quantidade de energia e de um agente gaseificador para formar um gás que possa ser usado como combustível ou como insumo no setor industrial. As partículas de biomassa são inseridas em um reator que se encontra a uma temperatura elevada (em geral acima de 973 K), sendo rapidamente aquecidas. Assim que uma partícula começa a se aquecer, a umidade em seu interior começa a vaporizar, deixando a partícula sob a forma de vapor. A medida que a temperatura da partícula de biomassa continua a aumentar, tem início o fenômeno de degradação térmica da partícula, também chamada de pirólise primária. Durante a pirólise ocorre a liberação de materiais voláteis em uma camada de gás envolvendo a partícula (SANTOS, 2005). Em seguida, os gases liberados pela partícula e o resíduo sólido do processo de pirólise reagem com o agente gaseificador inserido no reator. Estas reações podem ser de oxidação e de reforma, de modo que as reações de oxidação só irão ocorrer se o agente gaseificador inserido no reator contiver oxigênio.

Em síntese, o processo de gaseificação é normalmente dividido em quatro etapas: secagem, pirólise, combustão e gaseificação, as quais podem ocorrer simultaneamente no interior do reator, mas em locais diferentes, dependendo do tipo de reator utilizado. As etapas do processo de gaseificação podem ser descritas como:

- (a) Secagem: é a retirada de água da biomassa. Esta etapa pode afetar significativamente a eficiência da gaseificação, pois a energia consumida na secagem não é recuperada (SOUZA-SANTOS, 2010).
- (b) Pirólise: é um processo de decomposição termoquímica da biomassa em um conjunto de produtos sólidos, líquidos e gasosos. Ela representa uma possível rota de conversão termoquímica, resultando na produção de diversos componentes químicos (DI BLASI, 2008). Durante o processo de gaseificação,

a matéria-prima utilizada sofre o processo de pirólise primária logo após o processo de secagem. Esta etapa começa a ocorrer após a partícula atingir uma temperatura específica para a qual as ligações moleculares das longas cadeias de hidrocarbonetos começam a ser quebradas em moléculas menores de gases permanentes e condensáveis. Este comportamento se torna progressivamente mais rápido à medida que a temperatura da partícula aumenta, até que todas as grandes moléculas de hidrocarbonetos se decomponham (BAIN e BROER, 2011). Os produtos da pirólise são denominados *char*, voláteis e gases permanentes, sendo que os materiais classificados como voláteis são gases que se encontram na fase líquida nas condições de temperatura de 25 °C e 1 atm. O *char*, também chamado de carvão vegetal ou de carbonizado, é o resíduo sólido do processo da pirólise e sua composição possui aproximadamente 85% de teor de carbono (BASU, 2010). Aqui o termo *char* é adotado para simplificar a notação. Para temperaturas inferiores a 600 °C, os voláteis são majoritariamente formados por bio-óleo.

- (c) Reações de gaseificação ou gaseificação: ocorrem após a pirólise e consistem em reações heterogêneas entre o *char* e os gases presentes no interior do reator e reações homogêneas de reforma entre os gases formados na pirólise e nas reações heterogêneas.
- (d) Combustão: consiste em reações exotérmicas rápidas homogêneas e heterogêneas que liberam uma considerável quantidade de energia térmica (TURNS, 2000). Esta etapa é de extrema importância para o processo de gaseificação auto térmico, pois é a responsável por fornecer a quantidade de energia necessária para que as demais etapas ocorram.

As reações homogêneas ocorrem entre os gases liberados durante a pirólise primária e o gás inserido como agente gaseificador, desde que os gases permaneçam a temperaturas elevadas (BAIN e BROER, 2011). Já as reações heterogêneas ocorrem entre o *char* e os gases liberados durante a pirólise e com o agente gaseificador utilizado.

O gás produzido pelo processo de gaseificação é composto por diversos componentes, como CO, CH₄, CO₂, H₂ e N₂, além de possuir a presença de materiais particulados, de gases condensáveis e de vapor d'água. Normalmente esses gases são denominados como gás de síntese, embora este termo se refira a uma mistura de gases predominantemente formada por H₂ e CO produzida através da gaseificação de uma matéria-prima rica em carbono na presença de oxigênio e vapor, seguido pela retirada de CO₂ dos gases (DAYTON *et al.*, 2011).

O gás de síntese possui diversas aplicações, dentre as quais se destacam a produção de amônia, hidrogênio e combustíveis líquidos, queima direta para geração de energia elétrica e matéria-prima para a indústria química (BOERRIGTER e RAUCH, 2005). Diferentes aplicações de gás de síntese requerem diferentes concentrações dos componentes do gás. Os principais parâmetros utilizados para se avaliar a qualidade do gás produzido são através da fração molar de H_2 e de CO ($H_2 + CO$) e através da razão molar H_2/CO . Normalmente, elevadas razões de H_2/CO são desejadas para a produção de amônia e de hidrogênio, enquanto que para a síntese de gasolina esta razão deve estar em um intervalo entre 0,5 e 1,0, e para a síntese de metanol em torno de 2,0 (BASU, 2010). Elevadas concentrações de $H_2 + CO$ são desejadas para a utilização do gás na indústria química e para a produção de combustíveis líquidos (VAN DER DRIFT e BOERRIGTER, 2006).

Dentre os problemas tipicamente relacionados com a gaseificação de biomassa destacam-se a produção de alcatrão e a presença de metais alcalinos e alcalinos terrosos. O alcatrão é formado por hidrocarbonetos pesados com elevada viscosidade, podendo causar problemas de entupimento de tubos e de filtros. Já os metais alcalinos e alcalinos terrosos presentes nas cinzas da biomassa se vaporizam e formam compostos ácidos que corroem os equipamentos de coleta de gases (DAYTON *et al.*, 2011; FATEHI *et al.*, 2017).

O processo de gaseificação pode ser realizado em diferentes tipos de reatores, normalmente classificados em relação ao tipo de leito como: reatores de leito fixo ou móvel, reatores de leito fluidizado e reatores de leito de arraste. Esses três tipos de reatores ainda podem ser subdivididos dependendo do funcionamento de cada um deles. A escolha do tipo de reator depende fundamentalmente da escala da planta que se deseja possuir (SOUZA-SANTOS, 2010). A gaseificação em reatores de leito fluidizado tem sido a preferencial para plantas de gaseificação de médio e grande portes, devido à possibilidade de gaseificadores de maior escala que os de leito fixo (GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010).

Os reatores de leito fluidizado operam de maneira que as partículas de combustível são fluidizadas utilizando um gás que também atua como agente gaseificador. Uma corrente de gás é inserida na parte inferior do reator de maneira que o leito de partículas passa a possuir várias características típicas de um fluido (GRACE *et al.*, 2006). Este tipo de reator pode ser subdividido em dois subgrupos: reatores de leito fluidizado borbulhante (LFB) e reatores de leito fluidizado circulante (LFC). A diferença básica entre estes dois tipos de reatores reside no fato dos reatores LFC operarem com velocidades mais elevadas e possuírem recirculação das partículas, o que eleva o tempo de residência das

partículas no leito e, conseqüentemente, melhora a eficiência da conversão de carbono (GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010).

Nos reatores LFB o agente gaseificador é introduzido pela região inferior do reator, com velocidade inferior a 2,0 m/s (GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010). A biomassa é alimentada a partir de uma entrada lateral, localizada acima de uma placa distribuidora, usada para distribuir o agente fluidizante de maneira uniforme no reator. Os gases deixam o reator pela região superior, enquanto que as cinzas são removidas pela parte inferior, como pode ser visto na Fig. 2.1.

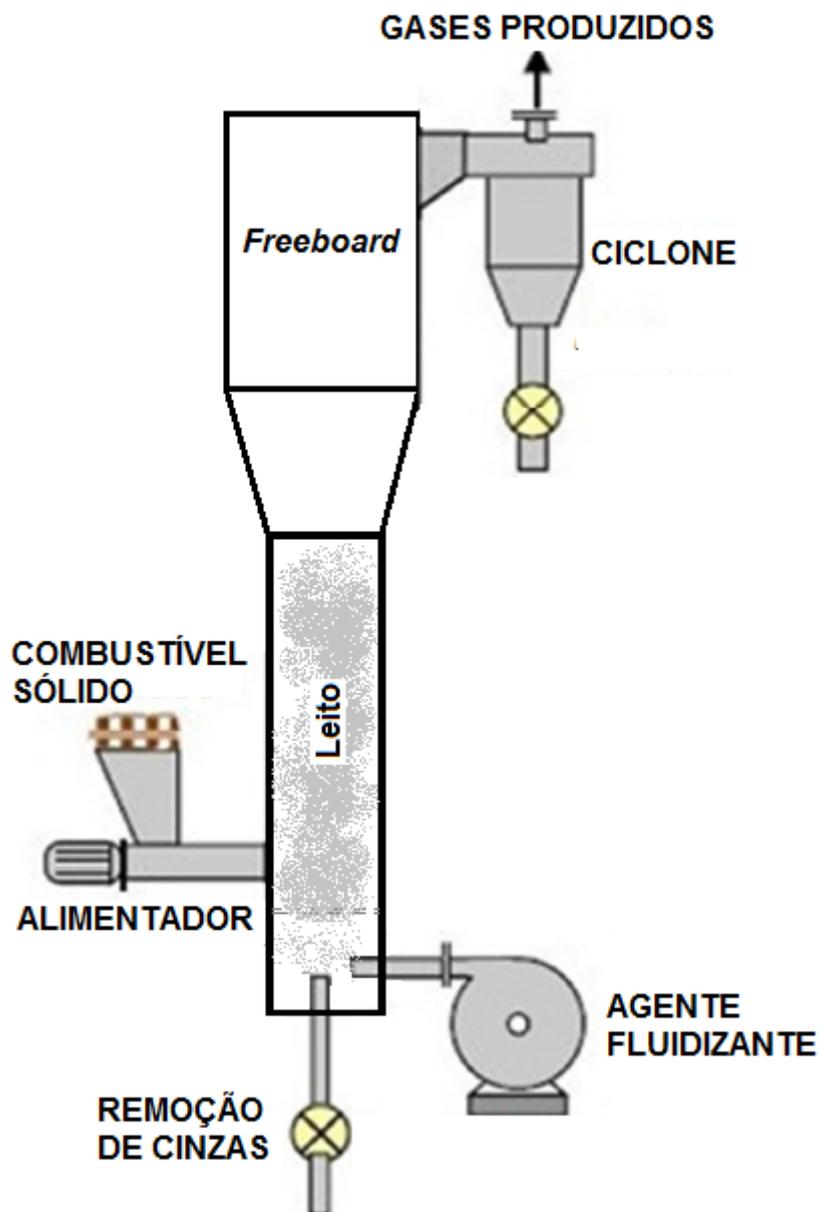


Figura 2.1 – Gaseificador de leito fluidizado borbulhante.

A explosão das bolhas próximas à região do *freeboard* provoca o lançamento de partículas sólidas para a região do *freeboard*. Normalmente a região do *freeboard* possui uma área de seção transversal maior do que na região do leito, com o intuito de ajudar no retorno das partículas para o leito (BAIN e BROER, 2011). No entanto, apenas as partículas maiores, com velocidades terminais inferiores a velocidade superficial do gás ascendente, retornam ao leito. A maioria das partículas sólidas que chegam à região do *freeboard* acabam sofrendo o processo de elutriação, o qual consiste no arrasto dessas partículas para fora do reator, junto com a corrente de gases produzidos (SOUZA-SANTOS, 2010).

A temperatura de operação dos reatores LFB é limitada pela temperatura de fusão das cinzas do combustível utilizado. Uma vez que as cinzas começam a se fundir e a formar partículas maiores, é possível ocorrer até mesmo uma defluidização do leito. Dessa forma, os gaseificadores LFB operam, normalmente, com temperaturas inferiores a 1123 K (SIEDLECKI, 2011).

Os reatores LFC são compostos tipicamente por um *riser*, onde ocorre a injeção de combustível e de agente oxidante, um separador ciclone, localizado na saída do *riser*, um *downcommer*, que é um recipiente que ajuda na regulação da taxa de recirculação das partículas, além da placa distribuidora presente também nos reatores LFB (FAN e ZHU, 1998). O sistema de injeção de biomassa e de agente gaseificador é similar ao dos reatores LFB. Todavia, os reatores LFC operam com velocidades superiores, normalmente entre 3 e 10 m/s, com padrões de fluidização rápida ou de transporte pneumático. Dessa forma, grande parte do material do leito, ou até mesmo todo ele, é arrastado para fora do *riser*, onde o separador ciclone faz com que os gases deixem o ciclo do gaseificador, enquanto que os sólidos são inseridos no *downcommer*.

Quando comparados aos gaseificadores de leito fixo, os gaseificadores de leito fluidizado, de maneira geral, possuem a vantagem de poderem operar com cargas mais elevadas. Além disso, os gaseificadores de leito fluidizado possuem uma característica única. Devido à vigorosa taxa de mistura dos reatores LFB e LFC, existe a possibilidade de se utilizar um grande número de combustíveis diferentes, ou uma mistura entre diferentes combustíveis (BASU, 2010). Outra vantagem dos reatores de leito fluidizado é a possibilidade de utilização de catalisadores no leito dos reatores, com o objetivo de reduzir os teores de alcatrão e outros poluentes, como o enxofre, e aumentar a quantidade de H₂ e CO nos gases produzidos (GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010).

É possível notar que os reatores LFC possuem como vantagem o fato de trabalharem com vazões maiores e produzirem um gás, de maneira geral, com uma menor quantidade de alcatrão e de material particulado (BAIN e BROER, 2011). Além disso, as bolhas dos reatores LFB facilitam as reações de combustão homogêneas,

devido à reduzida difusividade do oxigênio entre as bolhas e a emulsão. Conseqüentemente, as reações de combustão heterogêneas são prejudicadas nos reatores LFB, o que reduz a eficiência de conversão do gaseificador (BASU, 2010). Como os reatores LFC não possuem bolhas, este problema não existe.

Por outro lado, os reatores LFB possuem a vantagem de trabalharem com uma condição praticamente isotérmica no leito, devido às elevadas taxas de mistura das partículas e de transferência de calor e massa. Esta condição permite um controle maior sobre a temperatura do processo de gaseificação. Além disso, a necessidade de se utilizar um separador ciclone com equipamentos adicionais para realizar o retorno dos sólidos ao reator e as maiores dimensões do equipamento elevam os custos de investimento dos reatores LFC, frente aos reatores LFB (ALAUDDIN *et al.*, 2010).

2.2 Gaseificação de Bagaço de Cana no Brasil

O Brasil é um país pioneiro na utilização de etanol a partir da cana-de-açúcar, além de grande produtor de açúcar, acarretando em uma produção elevada de bagaço de cana. Como comentado na Seção 1.1, a utilização do bagaço de cana em processos de gaseificação é mais eficiente termodinamicamente do que seu uso direto em caldeiras, como tem sido realizado industrialmente na atualidade. Com o intuito de avaliar o atual estágio de desenvolvimento da gaseificação de bagaço de cana no Brasil e identificar as principais dificuldades envolvidas neste processo, a seguir são brevemente apresentados alguns trabalhos experimentais envolvendo a gaseificação de bagaço de cana disponíveis na literatura.

SÁNCHEZ (1994) realizou um estudo experimental da gaseificação de diferentes biomassas – casca de arroz, borra de café, serragem de madeira e bagaço de cana-de-açúcar – em um reator de leito fluidizado borbulhante operando com ar. Os testes experimentais foram realizados para fatores de ar (FA, adimensional), ou razão de equivalência, variando entre 0,17 e 0,44, em que se define:

$$FA = \frac{(\dot{Q}_{ar}/\dot{m}_{comb})}{VA} \quad (2.1)$$

A vazão volumétrica de ar e a vazão mássica de combustível sólido alimentadas ao reator são designadas, respectivamente, por \dot{Q}_{ar} e \dot{m}_{comb} . A grandeza VA é o volume de ar estequiométrico em condições normais de pressão e temperatura por massa de combustível, o qual é calculado em função dos teores de carbono (C^u), hidrogênio (H^u), enxofre (S^u) e oxigênio (O^u) em porcentagem de massa em base úmida, tal que

$$VA = 0,0889(C^u + 0,375 S^u) + 0,265 H^u - 0,033 O^u \quad (2.2)$$

No estudo de SÁNCHEZ (1994) o leito do gaseificador consistia de partículas de alumina inerte. Nos casos investigados, a gaseificação do bagaço de cana e da serragem de madeira resultou em eficiências de gaseificação a frio pequenas (< 20 %). Essas baixas eficiências são atribuídas à reduzida massa específica destas duas biomassas em comparação com a casca de arroz e a borra de café. SÁNCHEZ (1994) aponta o fator de ar como o parâmetro fundamental para melhorar a eficiência do processo de gaseificação e que a temperatura do leito está diretamente relacionada a este fator.

Em GÓMEZ (1996) são reportados o projeto e a construção de uma planta de gaseificação de leito fluidizado borbulhante em escala piloto, assim como testes preliminares envolvendo *pellets* de bagaço de cana-de-açúcar. O gaseificador construído possuía, inicialmente, o objetivo de operar com bagaço de cana *in natura* e palha de cana. No entanto, logo nos primeiros testes foram verificadas uma série de dificuldades na alimentação do bagaço de cana *in natura* durante o regime de gaseificação. Já a palha de cana apresentou dificuldades de alimentação ainda na fase de testes a frio. Desta forma, o autor optou por utilizar *pellets* de bagaço de cana nos testes preliminares. Os testes reportados foram realizados para fatores de ar iguais a 0,17, 0,19 e 0,22 e o leito do gaseificador era formado por partículas de alumina inerte, assim como em SÁNCHEZ (1994).

Já ANDRADE (2007) realizou um estudo experimental comparativo sobre a gaseificação de biomassa em protótipos de reatores de leito fluidizado e de leito fixo. No reator de leito fluidizado borbulhante foram testadas três diferentes biomassas: casca de arroz, bagaço de cana e serragem de pinheiro. O autor reportou dificuldades de alimentação do bagaço de cana e da serragem de pinheiro associadas às baixas massas específicas destas partículas, impossibilitando a variação do fator de ar para estas duas biomassas. Consequentemente, apenas um ponto experimental foi estudado para o bagaço de cana e para a serragem de pinheiro. Os resultados obtidos com a casca de arroz mostraram que o gás de síntese formado no gaseificador de leito fixo concorrente de simples e de duplo estágio possui uma qualidade superior para utilização em motores de combustão interna, com um teor mais elevado de H₂, comparada àquela dos gases formados no gaseificador de leito fluidizado. Já o gaseificador de leito fixo de fluxo cruzado foi o que produziu o pior gás de síntese, devido à elevada quantidade de alcatrão presente.

Em 2014, Haikal Leite realizou um estudo experimental e computacional da gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar em um reator LFC. Resultados da execução de um planejamento experimental de 19 corridas utilizando vapor e oxigênio como agentes gaseificadores foram reportados. Os experimentos permitiram a obtenção de dados de composição por cromatografia do gás produzido, do teor de alcatrão pelo método SPA e informações sobre a distribuição granulométrica dos particulados por amostragem utilizando impactador cascata. A partir do tratamento dos dados, foram obtidas correlações empíricas estatisticamente significativas que permitem a predição da composição do gás produzido em termos de H_2 , CO, CO_2 , CH_4 , H_2/CO , alcatrão sem BTX e poliaromáticos. O estudo identificou ainda uma janela ótima de operação do reator para maximizar os teores de H_2 e de CO e minimizar os teores de CO_2 , CH_4 e de alcatrão.

Ainda em 2014, Figueroa e colaboradores realizaram um estudo experimental da gaseificação de bagaço de cana em um reator LFB. Os resultados obtidos sugerem que o aumento de FA eleva a produção de H_2 e CO, melhorando a qualidade do gás de síntese produzido. Também deve ser observado que apenas duas corridas experimentais, com razões de equivalência distintas, são apresentadas em FIGUEROA *et al.* (2014).

Na Tab. 2.1 são agrupados os resultados obtidos nos trabalhos citados nesta revisão bibliográfica. O fato de apenas SÁNCHEZ (1994) e FIGUEROA *et al.* (2014) terem estudado a gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar *in natura* em um reator LFB para diferentes condições de fator de ar poderia ser justificado pelas dificuldades na alimentação do bagaço *in natura* ao reator e pela pequena eficiência de gaseificação do processo. Ambos esses fatores parecem estar associados à reduzida massa específica do bagaço de cana *in natura* na gaseificação usando ar como agente gaseificador (SÁNCHEZ, 1994; GÓMEZ, 1996; ANDRADE, 2007). Uma forma de se evitar os problemas relacionados com o bagaço de cana *in natura* tem sido a utilização de *pellets* de bagaço de cana, como realizado em GÓMEZ (1996) e HAIKAL LEITE (2014).

Também deve ser comentado que é reportado na literatura (BASU, 2010; VERISSIMO *et al.*, 2014) que a utilização de vapor como agente gaseificador provoca uma melhora na eficiência da gaseificação assim como nas quantidades de H_2 e CO formados e no poder calorífico do gás. Esta tendência também pode ser observada na Tab. 2.1, comparando a composição do gás reportado em HAIKAL LEITE (2014) para gaseificação com misturas de O_2 e vapor, com os resultados dos demais autores para a gaseificação com ar.

Tabela 2.1 – Resultados dos trabalhos citados sobre gaseificação de bagaço de cana.

	SÁNCHEZ (1994)			GÓMEZ (1996)			ANDRADE (2007) ^c	FIGUEROA <i>et al.</i> (2014)	HAIKAL LEITE (2014)
Biomassa	Bagaço <i>in natura</i>			<i>Pellets</i> de bagaço			Bagaço <i>in</i> <i>natura</i>	Bagaço <i>in natura</i>	<i>Pellets</i> de bagaço
Ag. Gas.^f	Ar			Ar			Ar	Ar	O ₂ + H ₂ O
Tipo de Reator	LFB Escala Laboratorial			LFB Escala Piloto			LFB Escala Piloto	LFB Escala Laboratorial	LFC Escala Piloto
FA	0,17	0,30	0,44	0,17	0,19	0,22	0,2	0,23- 0,28	0,22- 0,38 ^e
S/B^a	-			-			-	-	0,63- 1,11
H₂ [%]	3,8- 5,3	0,5- 3,7	0,35- 0,96	5,7- 7,5	6,9- 7,8	5,3- 8,0	1,3	3,4- 4,8	18,6- 27,1
CO [%]	9,7- 12,9	1,5- 8,4	1,2- 3,2	11,73- 17,0	12,2- 15,2	11,8- 18,3	14,4	8,1- 9,7	10,4- 16,8
CH₄ [%]	2,4- 3,2	0,3- 2,4	0,2- 0,8	3,6- 4,8	4,2- 4,3	7,7- 19,2	3,2	2,2- 2,5	4,4- 5,8
CO₂ [%]	16,2- 17,5	10,4- 18,3	11,5- 15,8	17,0- 19,4	14,7- 16,4	7,7- 19,2	- ^d	12,5- 12,1	29,9- 39,9
T_{g,mi}^b [K]	1005- 1026	983- 1076	1028- 1054	936- 959	1039- 1076	982 – 1186	973	1014- 1075	1099- 1162

^aS/B denota a razão entre as vazões de vapor e biomassa inseridas no reator.

^bT_{g,mi} denota a temperatura média do gás ao longo do leito do reator.

^cANDRADE (2007) só realizou um experimento com bagaço de cana.

^dNão informado.

^eFator estequiométrico reportado por HAIKAL LEITE (2014).

^fAgente Gaseificador.

2.3 Análise Energética e Exergética

Pela Primeira Lei da Termodinâmica a energia nunca é perdida em um processo de conversão de energia. Porém, a Segunda Lei da Termodinâmica estabelece que existe uma perda da energia disponível em qualquer processo irreversível. Desta forma, em qualquer processo termodinâmico é preciso considerar as duas leis para avaliar a eficiência e a qualidade do processo (DEMIREL, 2014). É mostrado na literatura (e.g., BEJAN, 1988; DEMIREL, 2014) que uma análise a partir das duas leis é possível através do cálculo das eficiências energética e exergética, também chamada de eficiência de Segunda Lei.

A eficiência energética é normalmente incapaz de avaliar o quão próximo da situação ideal um sistema se encontra (DINCER e ROSEN, 2007). Este fato ocorre porque as perdas termodinâmicas sofridas pelo sistema não são adequadamente identificadas a partir da análise energética. Por outro lado, a análise exergética possibilita a superação de diversas limitações encontradas pela análise energética

(DINCER e ROSEN, 2007). Por ser baseada na Segunda Lei da Termodinâmica, a análise exérgica possibilita a identificação de causas, locais e magnitudes das ineficiências de um processo.

A análise exérgica utiliza a exergia, ou energia disponível, a qual é uma propriedade extensiva obtida a partir da combinação da Primeira e da Segunda Leis da Termodinâmica. Esta propriedade corresponde à quantidade máxima de trabalho teórico útil que pode ser reversivelmente extraído de um sistema, levando o sistema até sua condição de equilíbrio com o ambiente (GAGGIOLI, 1980; DEMIREL, 2014). Recentemente, a análise exérgica tem sido muito empregada para estudar a eficiência de processos de gaseificação (PTASINSKI, 2009). A seguir é apresentado o estado da arte da análise exérgica no processo de gaseificação de biomassa.

2.3.1 Exergia de uma mistura e do bagaço de cana

A exergia de um material pode ser escrita em função das chamadas exergias física, ex^{ph} , e química, ex^{ch} , como:

$$ex = ex^{ch} + ex^{ph} \quad (2.3)$$

A exergia química, ex^{ch} , varia de acordo com a composição do material. No caso de uma substância pura, a exergia química pode ser calculada a partir de dados termodinâmicos, enquanto que para misturas a exergia química é determinada pela composição e pela concentração dos componentes da mistura (PRINS *et al.*, 2003). Conseqüentemente, para uma mistura com N_{max} componentes:

$$ex_{mist}^{ch} = \sum_{n=1}^{N_{max}} X_n ex_n^o + \tilde{R} T_o \sum_{n=1}^{N_{max}} X_n \ln [X_n] \quad (2.4)$$

onde ex_n^o é a exergia padrão do componente n no estado de referência, X_n é a fração molar do componente n , \tilde{R} é a constante universal dos gases e T_o é a temperatura do estado de referência. O primeiro termo do lado direito da Eq. (2.4) está relacionado com a energia livre de Gibbs necessária para levar os componentes até o equilíbrio termodinâmico com as substâncias do ambiente de referência. Desta maneira, a obtenção da exergia de referência de uma determinada substância depende da escolha

do ambiente de referência (WEPFER e GAGGIOLI, 1980; MORRIS e SZARGUT, 1986; GALLO e MILANEZ, 1990). Já o segundo termo do lado direito da Eq. (2.4) está relacionado com a quantidade de trabalho necessária para separar os componentes da mistura.

A exergia física, ex^{ph} , é normalmente descrita como uma função da pressão e da temperatura da substância, sendo calculada por (PRINS *et al.*, 2003; PTASINSKI, 2009; OLIVEIRA JR., 2013):

$$ex^{ph} = (h - h_o) - T_o(s - s_o) \quad (2.5)$$

onde h e s são, respectivamente, a entalpia e a entropia da substância, e h_o e s_o são a entalpia e a entropia nas condições de pressão e temperatura de referência.

Para os componentes gasosos, os valores das grandezas de referência são tabelados na literatura. Contudo, no caso da biomassa, as propriedades termodinâmicas dependem de sua composição. É possível escrever a exergia da biomassa como (PTASINSKI *et al.*, 2007; ENSINAS e NEBRA, 2009):

$$ex_{bio}^{ch} = \beta PCI_{bio} \quad (2.6)$$

onde PCI_{bio} é o poder calorífico inferior da biomassa e β é um parâmetro calculado como uma função da composição elementar da biomassa. Para o cálculo do parâmetro β , a seguinte correlação pode ser utilizada (ENSINAS e NEBRA, 2009):

$$\beta = \frac{1,0412 + 0,2160 \left(\frac{X_H}{X_C}\right) - 0,2499 \left(\frac{X_O}{X_C}\right) \left[1 + 0,7884 \left(\frac{X_H}{X_C}\right)\right] + 0,0450 \left(\frac{X_N}{X_C}\right)}{1 - 0,3035 \left(\frac{X_O}{X_C}\right)} \quad (2.7)$$

A expressão proposta por ENSINAS e NEBRA (2009) para obter a exergia química do bagaço de cana consiste em uma modificação da Eq. (2.6) com o intuito de incluir os efeitos dos teores de enxofre, cinzas e umidade, resultando em:

$$ex_{bag}^{ch} = \beta (PCI_{bio} + h_{fg}X_u) + (ex_s^{ch} - PCI_s)X_s + ex_a^{ch}X_a + ex_u^{ch}X_u \quad (2.8)$$

sendo que h_{fg} é a energia de vaporização da água. Já os subscritos u , s e a denotam, respectivamente, umidade, enxofre e cinzas presentes no bagaço de cana.

2.3.2 Avaliação do desempenho do processo de gaseificação

Para avaliar o desempenho de uma planta de gaseificação são usadas, tipicamente, diferentes definições de eficiência na literatura. Adicionalmente, o cálculo das eficiências pode envolver apenas a eficiência do gaseificador, *i.e.*, apenas a eficiência do processo de gaseificação, ou a eficiência de toda a planta de gaseificação. PRINS *et al.* (2007) mostraram que as irreversibilidades do gaseificador são as maiores do sistema de gaseificação, o qual inclui ainda os sistemas de aquecimento e de compressão do agente gaseificador e o sistema de aquecimento do gaseificador. Assim, estudos visando a melhorias apenas neste equipamento são justificáveis. Neste contexto, aqui apenas as eficiências do processo de gaseificação são analisadas.

A eficiência da conversão de biomassa em gases úteis é avaliada através da eficiência de conversão de massa, η_{CM} . Esta eficiência pode ser definida como a razão entre a vazão mássica dos gases formados em base seca, $\dot{m}_{gp,seco}$, e a vazão mássica da biomassa, \dot{m}_{bio} , e do agente gaseificador, \dot{m}_{ag} , inseridos no reator, ou seja (SREEJITH *et al.*, 2013):

$$\eta_{CM} = \frac{\dot{m}_{gp,seco}}{\dot{m}_{bio} + \dot{m}_{ag}} \quad (2.9)$$

Já a eficiência energética é comumente avaliada a partir da utilização da eficiência a frio, η_F , a qual pode ser interpretada como a razão entre a energia química do gás produzido e a energia química da biomassa seca (PELLEGRINI e DE OLIVEIRA JR., 2007; COHCE *et al.*, 2011). Matematicamente, é possível escrever a eficiência a frio como:

$$\eta_F = \frac{\dot{m}_{gp} PCI_{gp}}{\dot{m}_{bio,seco} PCI_{bio,seco}} \quad (2.10)$$

sendo que \dot{m}_{gp} e PCI_{gp} são, respectivamente a vazão mássica e o poder calorífico inferior dos gases produzidos deixando o gaseificador. Já $\dot{m}_{bio,seco}$ e $PCI_{bio,seco}$ são, respectivamente, a vazão mássica e o poder calorífico inferior da biomassa inserida no gaseificador, em base seca.

Ao contrário da eficiência energética, são utilizadas diferentes definições de eficiência exergética para processos de gaseificação (*e.g.* PRINS *et al.*, 2003;

PELLEGRINI e DE OLIVEIRA JR., 2007; PTASINSKI, 2009; COHCE *et al.*, 2011). Considerando que o gás de síntese é o produto desejado da gaseificação, a eficiência exergética do processo de gaseificação pode ser escrita como (PTASINSKI, 2009):

$$\psi_I = \frac{\dot{m}_{gp}ex_{gp}}{\dot{m}_{bio}ex_{bio} - \dot{m}_{char}ex_{char} + \dot{m}_{ag}ex_{ag}} \quad (2.11a)$$

de modo que \dot{m} e ex denotam vazão mássica e exergia específica, respectivamente.

Quando o *char* também é considerado um produto utilizável da gaseificação, então a eficiência exergética da gaseificação pode ser escrita como:

$$\psi_{II} = \frac{\dot{m}_{gp}ex_{gp} + \dot{m}_{char}ex_{char}}{\dot{m}_{bio}ex_{bio} + \dot{m}_{ag}ex_{ag}} \quad (2.11b)$$

Já a chamada eficiência racional, ψ_{III} , é definida como a razão entre ganhos e perdas de exergia. É preciso observar que, na definição da eficiência racional, o *char* não é considerado um produto, mas sim combustível sólido não convertido, de modo que esta eficiência pode ser expressa como (PRINS *et al.*, 2003):

$$\psi_{III} = \frac{\dot{m}_{gp}ex_{gp} + \dot{m}_{char}ex_{char}^{ph}}{\dot{m}_{bio}ex_{bio} - \dot{m}_{char}ex_{char}^{ch} + \dot{m}_{ag}ex_{ag}} \quad (2.11c)$$

Outra forma de contabilizar a eficiência exergética do processo de gaseificação é representando o grau de conversão de biomassa em produtos (gás e *char*), como (PELLEGRINI e DE OLIVEIRA JR., 2007):

$$\psi_{IV} = \frac{(\dot{m}_{gp}ex_{gp} - \dot{m}_{ag}ex_{ag} - \dot{m}_u ex_u) + \dot{m}_{char}ex_{char}}{\dot{m}_{bio}ex_{bio}} \quad (2.11d)$$

Finalmente, para avaliar a eficiência exergética na produção de um componente gasoso n , tem-se que (ABUADALA *et al.*, 2010):

$$\psi_{V,n} = \frac{\dot{m}_n ex_n}{\dot{m}_{bio}ex_{bio} + \dot{m}_{ag}ex_{ag}} \quad (2.11e)$$

As Eqs. (2.11a-e) são encontradas na literatura e sua utilização depende

basicamente do objetivo da planta de gaseificação investigada. Deve ser observado ainda que para considerar a eficiência da planta de gaseificação, basta subtrair as irreversibilidades dos demais equipamentos no numerador das Eqs. (2.11a-e).

2.3.3 Análise exérgica em processos de gaseificação de biomassa

Com o objetivo de mostrar o atual estágio da análise exérgica de processos de gaseificação, são apresentados a seguir alguns dos principais trabalhos revisados.

Em PRINS *et al.* (2003) foi realizada uma análise energética e exérgica de um gaseificador de leito fixo durante o processo de gaseificação de biomassa com ar e com vapor. Para obter informações sobre o processo de gaseificação, foram realizadas simulações com um modelo Caixa Preta usando o programa Aspen Plus. A hipótese de equilíbrio químico foi adotada, de modo que as seguintes considerações são intrínsecas ao modelo utilizado: (i) temperatura e pressão são uniformes, (ii) nenhuma informação sobre mecanismos de reação e formação de compostos intermediários é fornecida, (iii) o alcatrão não é modelado, (iv) não é fornecida nenhuma informação sobre as taxas das reações. Com os resultados fornecidos pelas simulações, os autores avaliaram a eficiência exérgica do processo de gaseificação de biomassa, fornecendo informações importantes sobre a escolha do agente gaseificador e da razão entre agente gaseificador e biomassa ideais para o processo de gaseificação.

PRINS *et al.* (2007) apresentaram uma comparação entre a eficiência termodinâmica de um sistema de gaseificação operando com carvão mineral e com biomassa. Novamente o modelo de equilíbrio químico foi utilizado para simular o processo de gaseificação em um reator de leito fixo. Os autores argumentaram que esta abordagem, embora muitas vezes não seja observada na prática, permite uma avaliação da eficiência máxima teórica que o processo de gaseificação pode fornecer. Os resultados obtidos indicaram que biocombustíveis muito oxigenados não são ideais para gaseificadores de um ponto de vista exérgico. Contudo, Prins e coautores ressaltaram que esta conclusão foi totalmente teórica e considerou a conversão completa do carbono, de modo que ela não implica que a biomassa seja menos atrativa do que o carvão como um combustível para gaseificação. Além da composição de matéria orgânica em um combustível, existem muitos outros fatores que precisam ser levados em conta, tais como

pequenas concentrações de cinzas, enxofre e nitrogênio da biomassa e a elevada reatividade do *char* da biomassa em comparação ao *char* proveniente do carvão mineral (CAMPBELL *et al.*, 2002; DI BLASI, 2009). Os autores observaram que, na prática, para uma mesma temperatura, a gaseificação de biomassa pode ter uma conversão de carbono maior do que a gaseificação de carvão mineral, de maneira que as restrições cinéticas podem contrabalancear a vantagem do potencial termodinâmico do carvão mineral sobre a biomassa. Por fim, uma importante contribuição do trabalho de Prins e colaboradores foi mostrar que a eficiência do gaseificador é a eficiência mais importante do sistema de gaseificação, afetando significativamente a eficiência exergética do sistema de gaseificação.

Em PTASINSKI *et al.* (2007) foi realizado um estudo energético e exergético do processo de gaseificação de diferentes biomassas e de carvão mineral em um reator de leito fixo. Novamente o modelo de equilíbrio químico é considerado e o simulador Aspen Plus utilizado para fornecer resultados do processo de gaseificação. Os resultados obtidos indicaram que as maiores irreversibilidades ocorreram para o carvão mineral e o óleo vegetal. Contudo, a eficiência energética e exergética da gaseificação destes combustíveis foram maiores do que as eficiências da gaseificação das demais biomassas testadas. Também foi mostrado que as biomassas com maior teor de umidade possuem as menores eficiências de conversão. Desta forma, os autores sugeriram a utilização de processos de secagem de biomassa para que o combustível utilizado possua teor de umidade inferior a 19%, com o intuito de melhorar a eficiência do processo de gaseificação de biomassa.

Ainda em 2007, Pellegrini e de Oliveira desenvolveram uma metodologia para indicar o comportamento exergético e energético do processo de gaseificação de bagaço de cana, possibilitando um estudo paramétrico do processo. Para uma descrição mais acurada do processo de gaseificação em reatores fluidizados, os autores utilizaram um modelo de equilíbrio químico modificado. Os resultados obtidos revelaram que o teor de umidade no bagaço de cana é extremamente prejudicial à eficiência exergética do processo, devido à grande destruição de exergia associada a este parâmetro. Este comportamento também foi reportado em PRINS *et al.* (2007) e PTASINSKI *et al.* (2007). PELLEGRINI e DE OLIVEIRA (2007) recomendaram que a umidade do bagaço utilizado no processo de gaseificação seja inferior a 30%. Os autores também sugeriram realizar o pré-aquecimento do ar e/ou do bagaço para reduzir as irreversibilidades, embora esta redução não seja suficiente para compensar as perdas devido ao elevado teor de umidade e/ou perdas térmicas.

ABUADALA *et al.* (2010) estudaram a influência da temperatura de gaseificação, da vazão de biomassa e da injeção de vapor sobre a produção de H₂ e as eficiências energética e exergética. Para simular o processo de gaseificação de serragem de madeira, os autores utilizaram um modelo de equilíbrio químico, no qual a formação de alcatrão e de cinzas foi desprezada. Para calcular a exergia da biomassa os autores utilizaram a correlação dada pelas Eqs. (2.6) e (2.7). Os resultados obtidos indicaram que a quantidade de H₂ produzida diminuiu com o aumento da vazão de madeira e aumentou com a elevação da vazão de vapor. O comportamento das eficiências exergéticas foi investigado para duas vazões de vapor, mostrando que, para as duas situações investigadas, as eficiências exergéticas diminuíram com a elevação da vazão de madeira.

Em 2011, Cohce e colaboradores realizaram um estudo sobre as eficiências energéticas e exergéticas de um sistema de produção de H₂ utilizando óleo de palma como combustível. O funcionamento do sistema foi avaliado através de um modelo não-estequiométrico de equilíbrio químico, implementado no programa Aspen Plus 11.1. Os resultados indicaram que as eficiências termodinâmicas do sistema eram baixas, *i.e.*, aproximadamente 22% de eficiência energética e 19% de eficiência exergética. COHCE *et al.* (2011) atribuíram estas baixas eficiências ao fato de uma grande parte da corrente de biomassa ser desviada para dois combustores, com o objetivo de gerar a energia necessária para sustentar o processo de produção de H₂.

HOSSEINI *et al.* (2012) apresentaram um estudo termodinâmico sobre o impacto do teor de umidade da biomassa e do meio de gaseificação sobre a eficiência da gaseificação de biomassa. Novamente um modelo de equilíbrio foi utilizado para simular o funcionamento do sistema de gaseificação. Os resultados indicaram que, de maneira geral, a gaseificação com ar é mais eficiente exergeticamente ($\approx 18,5-19,1\%$) do que a gaseificação com vapor ($\approx 16,4-17,8\%$).

ASSARI *et al.* (2013) realizaram uma análise exergética e energética do processo de secagem em um leito fluidizado, usando uma abordagem CFD Euler-Euler. Uma equação de transporte para a exergia também foi resolvida. A metodologia foi implementada em um código próprio. Foram avaliados o comportamento da eficiência exergética e das irreversibilidades do sistema ao longo do tempo. Estas análises não podem ser feitas com a utilização do modelo de equilíbrio, empregado na maioria dos estudos sobre eficiência exergética de gaseificadores. A grande contribuição deste trabalho é a implementação da equação de transporte de exergia utilizando a abordagem Euler-Euler para avaliar a eficiência

termodinâmica de um sistema de secagem. A dedução dos termos da equação não foi comentada.

CHEN e WANG (2013) realizaram um dos poucos trabalhos encontrados na literatura que utilizaram dados experimentais para avaliar as eficiências energética e exergética do processo de gaseificação de biomassa. Um reator LFB foi utilizado nos experimentos. Os resultados mostraram que o aumento da temperatura de gaseificação elevou as eficiências termodinâmicas, enquanto que o aumento da razão S/B (vapor por biomassa) melhorou a eficiência do processo até um determinado ponto, quando o excesso de vapor se tornou prejudicial.

SREEJITH *et al.* (2013) realizaram análises energética e exergética da gaseificação de diferentes biomassas com vapor a partir de um modelo de equilíbrio químico modificado. A modificação considerada incluiu a modelagem dos gases considerados no processo como gases reais, ao contrário dos demais trabalhos que consideravam os gases como ideais. Os resultados foram comparados com dados experimentais disponíveis na literatura para reatores de leito fixo, apresentando uma acurácia satisfatória.

DAMIANI e REVETRIA (2014) estudaram a eficiência exergética do processo de gaseificação de diferentes tipos de carvão mineral e de biomassa, de modo que a razão O/C do combustível é variada entre 0,020 (carvão *pocahontas*) e 0,833 (celulose). Os autores utilizaram um modelo de equilíbrio químico não-estequiométrico para simular o processo de gaseificação com ar e com misturas de oxigênio-vapor, para diferentes temperaturas de operação. Os resultados obtidos para uma temperatura de conversão completa do carbono mostraram que, do ponto de vista das eficiências exergéticas global e química, a gaseificação com ar foi vantajosa para biomassas ($O/C > 0,5$), enquanto que a gaseificação com O_2 e vapor apresentou eficiência levemente superior para carvões minerais ($O/C < 0,5$). Para a temperatura de 1200 K, as eficiências globais da gaseificação com ar e com O_2 foram semelhantes para biomassas nas quais $O/C > 0,55$. Por outro lado, a eficiência química foi levemente inferior para a gaseificação com ar do que com O_2 . Por fim, foi mostrado também que a gaseificação com O_2 para temperatura de 1500 K é mais eficiente do que a gaseificação com ar.

Em WU *et al.* (2014) foi realizado um estudo sobre as eficiências energética e exergética da gaseificação de biomassa usando vapor aquecido. Um modelo de equilíbrio químico modificado de cinco passos foi utilizado para descrever o processo de gaseificação de biomassa em um reator de leito fixo co-corrente. O modelo foi implementado no Aspen Plus e levou em conta a secagem, a pirólise, o craqueamento

de alcatrão, e a gaseificação e a combustão do char. As quantidades de alcatrão e de CH₄ produzidas foram calculadas por expressões empíricas. A validação da metodologia proposta foi realizada através da comparação dos resultados da simulação com dados experimentais. Em seguida foi realizado um estudo dos parâmetros de interesse, *i.e.*, razão de vapor por biomassa (S/B) e temperatura de pré-aquecimento do agente gaseificador. Os resultados mostram que a razão S/B possui uma forte influência sobre a entrada e a saída de energia e exergia.

Os trabalhos revisados nesta seção mostram que a análise exergética do processo de gaseificação de biomassa em leitos fluidizados tem utilizado modelos termodinâmicos, os quais não levam em conta a geometria do gaseificador. Desta forma, o estudo exergético a partir de uma abordagem Euler-Euler, representa uma boa maneira de entender os focos de destruição de exergia e, eventualmente, melhorar a eficiência de futuros gaseificadores.

3 FORMULAÇÃO MATEMÁTICA DO ESCOAMENTO MULTIFÁSICO REATIVO

Na Seç. 1.2 é comentado que a modelagem do escoamento gás-partícula reativo pode ser realizada utilizando uma abordagem Euler-Euler ou Euler-Lagrange. No modelo Euler-Euler a fase particulada é tratada como contínua e interpenetrante, interagindo com a fase gás, também contínua (RANADE, 2002). Quando esta abordagem é utilizada surgem termos de interação desconhecidos nas equações governantes de ambas as fases, ocasionando um problema de fechamento do conjunto de equações. São identificados três tipos de leis de fechamento utilizadas para modelar estes termos adicionais, as quais são classificadas como a seguir (ENWALD *et al.*, 1996).

- (i) Leis Topológicas: descrevem a distribuição espacial de quantidades específicas das fases. São usadas quando é necessário descrever a distribuição espacial de alguma variável do escoamento.
- (ii) Leis Constitutivas: descrevem propriedades físicas das fases usando axiomas ou dados experimentais. São necessárias para modelar o tensor tensão viscoso, assim como algumas propriedades de ambas as fases como viscosidade dinâmica, pressão e condutividade térmica. Na fase sólida, estas leis podem ser modeladas utilizando dados experimentais, ou através da Teoria Cinética de Escoamentos Granulares (TCEG), como demonstrado em GIDASPOW (1994) e JAKOBSEN (2008).
- (iii) Leis de Transferência: descrevem as interações entre as fases gás e particulada, e entre diferentes fases sólidas. São normalmente modeladas com o uso de equações empíricas para descrever a interação entre as fases ocorrendo pela interface.

No modelo Euler-Lagrange a posição e o estado de cada partícula individual são acompanhados através do tempo e do espaço pela integração das equações de quantidade de movimento, energia e massa para cada partícula do sistema (OEVERMANN *et al.*, 2009). Quando esta abordagem é utilizada, os campos relativos ao escoamento da fase fluida são obtidos usando o modelo Euleriano. Dependendo do grau de acoplamento do escoamento, as soluções de ambas as fases podem interagir

entre si, tornando-se necessária a adoção de um procedimento de solução iterativa (RANADE, 2002).

As grandes vantagens do modelo Euler-Lagrange são sua capacidade de prever com exatidão a trajetória de cada partícula e o controle sobre fenômenos em nível de partícula, como a redução de diâmetro devido às reações químicas (RANADE, 2002; ZHONG *et al.*, 2016). No entanto, no leito de um reator industrial, ou até mesmo laboratorial, podem existir em torno de 10^6 a 10^{14} partículas suspensas, o que exigiria um custo computacional elevado, mesmo com a recente evolução de processamento computacional (SINGH *et al.*, 2013). Os estudos utilizando a abordagem Euler-Lagrange normalmente têm utilizado poucas partículas no leito (*i.e.*, tipicamente entre 1 e 600.000 partículas). O modelo Euler-Euler também requer um grande esforço computacional, mas este esforço ainda é consideravelmente menor em relação ao modelo Euler-Lagrange em leitos com muitas partículas, além de fornecer campos médios do escoamento. Estes campos são convenientes para facilitar decisões quantificáveis para o desenvolvimento de novos gaseificadores (YU *et al.*, 2007).

RANADE (2002) afirma que o modelo Euler-Euler é ideal para leitos densos, ou seja, quando a fração volumétrica das partículas é elevada ($>10\%$), a qual corresponde ao caso dos reatores de leito fluidizado. Já para leitos dispersos, caso dos reatores de leito de arraste, o modelo Euler-Lagrange é recomendado. Contudo, como o modelo Euler-Euler necessita de correlações empíricas ou semi-empíricas para o fechamento das equações, é necessário realizar validações dos modelos escolhidos com dados experimentais (HERZOG *et al.*, 2012). Nas seções subsequentes são apresentadas as equações matemáticas que regem o problema estudado na presente tese. As equações governantes que descrevem escoamentos gás-partículas reativos (Seç. 3.1), os modelos de fechamento (Seç. 3.2), os termos fontes provenientes das reações químicas (Seç. 3.3), as condições de contorno e iniciais típicas de simulações de leitos fluidizados (Seç. 3.4) e a modelagem cinética das reações químicas (Seç. 3.5) são apresentados neste capítulo. Finalmente, na Seç. 3.6 é apresentada uma breve revisão de literatura sobre o estado atual do uso de modelos de CFD para tratar escoamentos gás-partículas reativos, com foco na modelagem da gaseificação de biomassa em reatores LFB.

3.1 Equações de Conservação

Utilizando uma abordagem Euler-Euler, as equações de conservação de um escoamento multifásico podem ser deduzidas utilizando uma aproximação por média de Reynolds ou a partir da teoria de mistura (GIDASPOW, 1994; ENWALD *et al.*, 1996; SYAMLAL e PANNALA, 2011). As equações apresentadas a seguir são desenvolvidas

utilizando a aproximação por média de Reynolds, uma vez que esta é a metodologia usualmente utilizada na literatura (ENWALD *et al.*, 1996; CROWE *et al.*, 2012). Quando esta metodologia é adotada as variáveis do escoamento são promediadas sobre um volume de controle grande o suficiente em relação ao tamanho das partículas, e pequeno quando comparado com todo o domínio físico estudado (VUN, 2010).

Em GIDASPOW (1994) são apresentados dois modelos de equações para um escoamento gás-partícula, conhecidos na literatura como modelos A e B (SYAMLAL *et al.*, 2015). Os modelos A e B consideram a mesma equação de continuidade. Entretanto, no modelo A as equações de conservação de quantidade de movimento contém o campo de pressão da fase fluida compartilhado entre ambas as fases. Já no modelo B, o campo de pressão da fase fluida não é representado na equação de conservação de quantidade de movimento da fase sólida. É importante observar que o conjunto de equações do modelo A acarreta em um problema mau-posto (GIDASPOW e ETTEHADIEH, 1983; SYAMLAL e PANNALA, 2011). Para contornar este problema um componente normal do tensor tensão da fase sólida, normalmente baseado na pressão da fase sólida, é adicionado ao conjunto de equações do modelo A, garantindo estabilidade numérica (SYAMLAL e PANNALA, 2011; SYAMLAL *et al.*, 2015). VUN (2010) afirma que os modelos A e B fornecem resultados idênticos, de modo que a principal diferença entre eles é a convergência mais difícil do modelo B. Atualmente o modelo A é mais comumente utilizado, inclusive aqui.

Antes de apresentar as equações governantes é necessário definir o conceito de fração de volume, ou fração volumétrica de uma fase k , como:

$$\varepsilon_k \triangleq \lim_{\Delta V \rightarrow \Delta V_{mo}} \frac{\Delta V_k}{\Delta V} \quad (3.1)$$

onde ΔV_k é o volume ocupado pela fase k , ΔV é o volume total ocupado pela mistura e ΔV_{mo} é o volume de uma amostra da mistura contendo um número suficiente de partículas para assegurar uma mudança contínua nas propriedades da fase.

A modelagem Euleriana considera que tanto a fase sólida quanto a fase gás são contínuas e interpenetrantes. Porém, não é possível que mais de uma fase ocupe uma mesma posição no espaço em um determinado instante de tempo. Considerando a notação utilizada em SYAMLAL e PANNALA (2011), a fração volumétrica da fase gasosa, ou fração de vazio, é ε_g e a fração volumétrica da fase particulada é ε_m , onde m é a fase sólida referente a um determinado tipo de partícula sólida. Logo, pela definição de fração volumétrica é possível escrever que:

$$\varepsilon_g + \sum_{m=1}^M \varepsilon_m = 1 \quad (3.2)$$

onde M é o número total de fases sólidas.

Utilizando estas definições é possível derivar as equações de conservação para todas as fases do escoamento, apresentadas a seguir. Mais detalhes sobre a dedução das equações apresentadas podem ser encontrados em GIDASPOW (1994), ENWALD *et al.* (1996) e JAKOBSEN (2008).

3.1.1 Conservação de massa

As equações de conservação de massa da fase gasosa e da fase sólida m são dadas, respectivamente, por:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_g \rho_g) + \nabla \cdot (\varepsilon_g \rho_g \mathbf{u}_g) = \sum_{n=1}^{N_g} \Gamma_{gn} \quad (3.3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_m \rho_m) + \nabla \cdot (\varepsilon_m \rho_m \mathbf{u}_m) = \sum_{n=1}^{N_m} \Gamma_{mn} \quad (3.4)$$

O primeiro termo à esquerda das Eqs. (3.3) e (3.4) representam a taxa de acúmulo de massa por unidade de volume da mistura multifásica, enquanto que o segundo termo representa o fluxo líquido convectivo de massa. Os termos $\sum_{n=1}^{N_g} \Gamma_{gn}$ e $\sum_{n=1}^{N_m} \Gamma_{mn}$ representam a transferência de massa entre as fases devido a processos químicos e físicos, onde N_g é o número de espécies na fase gasosa, N_m é o número de espécies na fase particulada m , Γ_{gn} é a taxa de geração da espécie gasosa n e Γ_{mn} é a taxa de geração da espécie n da fase sólida m .

3.1.2 Conservação de quantidade de movimento

A equação de conservação de quantidade de movimento para a fase gasosa é dada por:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_g \rho_g \mathbf{u}_g) + \nabla \cdot (\varepsilon_g \rho_g \mathbf{u}_g \mathbf{u}_g) = \nabla \cdot \mathbf{S}_g + \varepsilon_g \rho_g \mathbf{g} - \sum_{m=1}^M \mathbf{f}_{gm}^{int} \quad (3.5)$$

onde o primeiro e o segundo termos do lado esquerdo da Eq. (3.5) representam, respectivamente, a variação temporal local e o fluxo líquido convectivo de quantidade de movimento por unidade de volume. O primeiro termo do lado direito da Eq. (3.5) é o divergente do tensor tensão da fase gasosa, \mathbf{S}_g , o segundo termo representa a influência da força gravitacional sobre a fase gasosa, enquanto que o terceiro termo está associado à transferência de quantidade de movimento entre a fase gás e as M fases sólidas, sendo que a força de interação entre o gás e a fase sólida m é representada por \mathbf{f}_{gm}^{int} .

Para cada fase sólida m , de modo que $m = 1, 2, \dots, M$, a equação de conservação de movimento é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_m \rho_m \mathbf{u}_m) + \nabla \cdot (\varepsilon_m \rho_m \mathbf{u}_m \mathbf{u}_m) = & -\varepsilon_m \nabla P_g + \nabla \cdot \mathbf{S}_m + \\ & \varepsilon_m \rho_m \mathbf{g} + \mathbf{f}_{gm}^{int} - \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq m}}^M \mathbf{f}_{ml}^{int} \end{aligned} \quad (3.6)$$

sendo que o segundo, o terceiro e o quarto termos da Eq. (3.6) possuem o mesmo significado que os termos correspondentes da equação para a fase gasosa, Eq. (3.5). Já o primeiro termo do lado direito da Eq. (3.6) corresponde uma força de empuxo realizada pela pressão do gás sobre as partículas sólidas e o quinto termo do lado direito da Eq. (3.6) representa a interação ocasionada pelo contato entre duas partículas sólidas de diferentes fases, normalmente modelado como a força de arrasto entre as fases particuladas (SYAMLAL e PANNALA, 2011).

3.1.3 Conservação de energia

Sendo c_{pg} e T_g , respectivamente, o calor específico a pressão constante e a temperatura da fase gás, e W_{gm} a transferência de energia entre a fase gás e a respectiva fase sólida m , a equação de conservação de energia da fase gás pode ser escrita como:

$$\varepsilon_g \rho_g c_{pg} \left(\frac{\partial T_g}{\partial t} + \mathbf{u}_g \cdot \nabla T_g \right) = -\nabla \cdot \mathbf{q}_g + \sum_{m=1}^M W_{gm} - \Delta H_g - Q_g^R \quad (3.7)$$

onde o primeiro termo do lado esquerdo da equação representa a variação local temporal de energia e o segundo termo representa o fluxo líquido convectivo de energia. O primeiro termo do lado direito da Eq. (3.7) é o fluxo de energia difusivo na fase gás, o segundo termo contabiliza a transferência de energia entre a fase gás e as M fases sólidas, enquanto que o terceiro termo corresponde à taxa de energia gerada pelas reações químicas que ocorrem na fase gás. Por fim, o último termo do lado direito da Eq. (3.7) representa o fluxo radiativo na fase gás.

Sendo c_{pm} e T_m , respectivamente, o calor específico a pressão constante e a temperatura da fase sólida m , e W_{ml} a taxa de transferência de energia entre a fase sólida m e a fase l , a equação de conservação de energia da fase sólida m é dada por:

$$\varepsilon_m \rho_m c_{pm} \left(\frac{\partial T_m}{\partial t} + \mathbf{u}_m \cdot \nabla T_m \right) = -\nabla \cdot \mathbf{q}_m - \sum_{\substack{l=0 \\ l \neq m}}^M W_{ml} - \Delta H_m - Q_m^R \quad (3.8)$$

onde os termos da Eq. (3.8) representam para a fase sólida m interações similares às daquelas dos termos correspondentes da Eq. (3.7). Deve ser observado que no somatório do segundo termo da Eq. (3.8), o índice zero corresponde à fase gás.

É importante observar que nas Eqs. (3.7) e (3.8) os efeitos do aumento de energia devido à dissipação viscosa e à transferência de quantidade de movimento interfacial foram desprezados. Estes termos são relevantes apenas em escoamentos com elevadas velocidades relativas (SYAMLAL e PANNALA, 2011). Em relação aos termos de radiação térmica, Q_g^R e Q_m^R , é visto na literatura (COCCO *et al.*, 2011; DI NATALE *et al.*, 2013) que em escoamentos de leito fluidizado gás-partícula, a troca de energia por radiação ocorre principalmente entre as superfícies do reator e as partículas próximas à parede, dependendo fortemente da fração de vazio próxima à parede. Ademais, também é mostrado que o fluxo de calor radiativo só é significativo em LFB's para temperaturas de operação superiores a 773 K (CHEN, 2003), para leitos com partículas grandes (KUNNI e LEVENSPIEL, 1991; DI NATALE *et al.*, 2013). Nenhum dos trabalhos investigados na literatura sobre simulação de processos termoquímicos em LFB's considerou a contribuição da transferência radiativa de energia. Contrariamente, em *risers* de LFC's, a maior

concentração de partículas ocorre na região próxima à parede e, conseqüentemente, COCCO *et al.* (2011) afirmam que a modelagem de processos termoquímicos ocorrendo em *risers* deve considerar a transferência radiativa de energia.

3.1.4 Conservação de espécies químicas

Sendo Y_{gn} , \mathbf{J}_{gn} e R_{gn} , respectivamente, a fração mássica, o vetor fluxo mássico e a taxa de geração/consumo da espécie n da fase gás devido às reações homogêneas e heterogêneas, a equação de conservação de espécies químicas para a fase gás pode ser escrita como:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_g \rho_g Y_{gn}) + \nabla \cdot (\varepsilon_g \rho_g Y_{gn} \mathbf{u}_g) = -\nabla \cdot \mathbf{J}_{gn} + R_{gn} \quad (3.9)$$

Considerando que Y_{mn} , \mathbf{J}_{mn} e R_{mn} são, de maneira análoga à fase gás, a fração mássica, o vetor fluxo mássico e a taxa de geração ou de consumo da espécie n da fase sólida m devido às reações homogêneas e heterogêneas, a equação de espécies da fase sólida m pode ser escrita como:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_m \rho_m Y_{mn}) + \nabla \cdot (\varepsilon_m \rho_m Y_{mn} \mathbf{u}_m) = -\nabla \cdot \mathbf{J}_{mn} + R_{mn} \quad (3.10)$$

O primeiro termo à esquerda das Eqs. (3.9) e (3.10) representa a taxa de acúmulo da espécie gasosa n ou da espécie n da fase sólida m e o segundo termo representa a taxa líquida de fluxo das espécies por convecção. Os termos $\nabla \cdot \mathbf{J}_{gn}$ e $\nabla \cdot \mathbf{J}_{mn}$ correspondem, respectivamente, à difusão da espécie gasosa n e da espécie n da fase sólida m . Os termos R_{gn} e R_{mn} dependem das reações químicas discutidas na Seç. 3.3.

3.2 Relações Constitutivas

Para possibilitar o fechamento do equacionamento do problema é necessário definir algumas relações constitutivas. As relações constitutivas descritas a seguir incluem tanto Leis Constitutivas quanto Leis de Transferência para o fechamento das equações de conservação das fases gás e sólida.

3.2.1 Equação de estado para a fase gás

Considerando que nas situações investigadas a pressão no interior do reator é próxima da atmosférica, a fase gás pode ser representada como um gás ideal. Desta maneira, a equação de estado da fase gás pode ser escrita como:

$$\rho_g = \frac{P_g MW_g}{\tilde{R} T_g} \quad (3.11)$$

onde P_g é a pressão da fase gás, MW_g é a massa molecular da mistura de gases, \tilde{R} é a constante universal dos gases perfeitos e T_g é a temperatura absoluta.

3.2.2 Tensor tensão da fase gás

O tensor tensão pode ser dividido em duas partes, um tensor isotrópico, representando um esforço normal sobre um elemento de fluido, e um tensor anisotrópico, representando um esforço que provoca uma deformação sobre um elemento de fluido (KUNDU e COHEN, 2004). Assim, é possível escrever o tensor tensão da fase gás como:

$$\mathbf{S}_g = -P_g \mathbf{I} + \boldsymbol{\varepsilon}_g \boldsymbol{\tau}_g \quad (3.12)$$

Considerando o gás como sendo um fluido Newtoniano e usando a hipótese de Stokes, o tensor anisotrópico pode ser escrito como (KUNDU e COHEN, 2004):

$$\boldsymbol{\tau}_g = 2\mu_g \left[\mathbf{D}_g - \frac{1}{3} \text{tr}(\mathbf{D}_g) \mathbf{I} \right] \quad (3.13)$$

onde μ_g é a viscosidade dinâmica da fase gás. O tensor taxa de cisalhamento, \mathbf{D}_g , da fase gás, é calculado por:

$$\mathbf{D}_g = \frac{1}{2} \left[\nabla \mathbf{u}_g + (\nabla \mathbf{u}_g)^T \right] \quad (3.14)$$

É fácil de observar que, no caso de escoamentos incompressíveis, o termo $\text{tr}(\mathbf{D}_g)$ é igual a zero, de modo que a Eq. (3.13) é simplificada.

A viscosidade dinâmica pode ser calculada como uma função da temperatura usando a equação de Sutherland (MUNSON *et al.*, 2013):

$$\mu_g = \left(\frac{T_g}{273} \right)^{1,5} \frac{0,06511}{T_g + 110} \quad (3.15)$$

Contudo, a Eq. (3.15) não leva em conta a composição da fase gás. Como a fase gás é considerada uma mistura ideal de gases, é possível escrever a viscosidade dinâmica do gás em função da fração mássica dos componentes como:

$$\mu_g = \sum_{n=1}^{N_g} \mu_{gn} Y_{gn} \quad (3.16a)$$

sendo que μ_{gn} e Y_{gn} são, respectivamente, a viscosidade dinâmica e a fração mássica da espécie gasosa n . Na Eq. (3.16a), μ_{gn} pode ser expressa como um polinômio dependente da temperatura e das constantes a_{gn} , b_{gn} e c_{gn} , específicas para cada componente n da mistura, tal que (COKER, 2007):

$$\mu_{gn} = a_{gn} + b_{gn} T_g + c_{gn} T_g^2 \quad (3.16b)$$

As constantes a_{gn} , b_{gn} e c_{gn} para as espécies químicas consideradas são apresentadas no Anexo 1. A influência do cálculo da viscosidade dinâmica do gás usando as Eqs. (3.15) e (3.16a) é analisada na Seç. 5.3.

3.2.3 Transferência de quantidade de movimento entre as fases gás e sólidas

Considerando apenas os efeitos provocados pela força de arrasto, devido às diferenças de velocidade entre as fases, pela força de empuxo causada por gradientes de pressão na fase gasosa e pela transferência de massa entre as fases, o termo de transferência de quantidade de movimento entre as fases gás e sólida pode ser descrito como (SYAMLAL *et al.*, 1993; SYAMLAL *et al.*, 2015):

$$\mathbf{f}_{gm}^{int} = -\varepsilon_m \nabla P_g - F_{gm} (\mathbf{u}_m - \mathbf{u}_g) + \sum_{m=1}^M (\psi_{mg} \mathbf{u}_m - \psi_{gm} \mathbf{u}_g) \quad (3.17)$$

onde o primeiro termo do lado direito da equação representa a força de empuxo e o segundo termo a força de arrasto entre a fase sólida m e a fase gás. O terceiro termo representa a transferência de quantidade de movimento devido à transferência de massa entre a fase gasosa e a fase sólida, sendo que Ψ_{lk} é a taxa de transferência de massa entre as fases l e k , de modo que $l, k = g$ ou m .

É importante observar que existem outras forças de interação entre gás e partículas que são desprezadas na Eq. (3.17). Algumas dessas forças são listadas a seguir:

- i. Força de Basset: depende da trajetória da partícula através do fluido e está relacionada com o atraso na aceleração da partícula provocado pela camada limite (GE *et al.*, 2011). A força de Basset torna-se muito pequena em escoamentos onde a razão entre as massas específicas do fluido e da partícula são muito pequenas (FAN e ZHU, 1998), situação normalmente observada em escoamentos gás-partículas.
- ii. Força de Saffman: é uma força de sustentação provocada pela diferença de pressão sobre as partículas e é normalmente desprezada por possuir uma magnitude bastante inferior à força de arrasto entre gás e partículas (GE *et al.*, 2011).
- iii. Força de Magnus: é uma força de sustentação gerada pela rotação das partículas. Esta força é normalmente desprezada pelo fato de sua contribuição em escoamentos com baixo número de Reynolds ser algumas ordens de grandeza menor do que a contribuição da força de arrasto. A validade desta hipótese em escoamentos com elevado número de Reynolds ainda precisa de comprovação analítica (FAN e ZHU, 1998).
- iv. Força de massa virtual: ocorre quando partículas ou bolhas se movendo com velocidades não-uniformes provocam uma aceleração no fluido em sua vizinhança. GE *et al.* (2011) destacam que embora o papel da força de massa virtual ainda seja incompreendido, existem indicações de que esta contribuição pode ser desprezada em escoamentos gás-partículas, devido à grande diferença entre as massas específicas das partículas e do gás. Porém, os autores afirmam que a importância desta força na meso-escala pode ser importante.

Em geral as forças de Basset, Saffman, Magnus e de massa virtual são consideradas menos importantes para o escoamento do que as contribuições consideradas na Eq. (3.17) (SYAMLAL *et al.*, 1993; SYAMLAL *et al.*, 2015). Contudo, JAKOBSEN (2008) observa que, embora as contribuições destas forças aparentemente

sejam pequenas em escoamentos com borbulhamento, ainda existe pouco conhecimento sobre a influência destes termos sobre o escoamento. Na literatura, é observado que apenas a força de arrasto e a força decorrente da transferência de massa entre gases e partículas têm sido modeladas (SINGH *et al.*, 2013; LOHA *et al.*, 2014a; ZHONG *et al.*, 2016). Informações adicionais sobre estas forças são encontradas em FAN e ZHU (1998), JAKOBSEN (2008), GE *et al.* (2011) e CROWE *et al.* (2012).

Retornando à Eq. (3.17), o coeficiente de arrasto entre a fase gás e a fase sólida m , F_{gm} , é tipicamente modelado por correlações baseadas em dados experimentais ou em simulações de Lattice-Boltzmann. Os coeficientes de arrasto obtidos a partir de correlações experimentais são usualmente expressos em função de dois parâmetros (SYAMLAL e PANNALA, 2011), a queda de pressão no leito fixo e a velocidade terminal no leito fluidizado. Na literatura, os modelos de arrasto de Syamlal-O'Brien (SYAMLAL *et al.*, 1993), Gidaspow (GIDASPOW, 1994) e BVK (BEETSTRA *et al.*, 2007) têm resultado em previsões satisfatórias na simulação Euler-Euler do escoamento em LFB's (LOHA *et al.*, 2012; ZHONG *et al.*, 2016). Assim, o impacto destes três modelos sobre a capacidade preditiva da gaseificação de biomassa é analisado aqui na Seq. 5.3.

A expressão utilizada no modelo de Syamlal-O'Brien é baseada na velocidade terminal de um leito fluidizado (SYAMLAL *et al.*, 1993). O modelo é derivado para uma única partícula esférica e modificado para inclusão em modelos Eulerianos de escoamentos monodispersos. O coeficiente de arrasto entre as fases gás e sólida é dado por (SYAMLAL e PANNALA, 2011):

$$F_{gm} = \frac{3}{4} C_D \frac{\varepsilon_m \varepsilon_g \rho_g}{u_{rm}^2 d_{pm}} |\mathbf{u}_g - \mathbf{u}_m| \quad (3.18a)$$

onde d_{pm} é o diâmetro das partículas da fase sólida m . O coeficiente de arrasto de uma partícula, C_D , e a velocidade terminal u_{rm} são calculados, respectivamente, por:

$$C_D = \left(0,063 + 4,8 \sqrt{u_{rm}/Re_m} \right)^2 \quad (3.18b)$$

$$u_{rm} = 0,5 \left[c_a - 0,06 Re_m \sqrt{(0,06 Re_m)^2 + 0,12 Re_m (2c_b - c_a) + c_a^2} \right] \quad (3.18c)$$

em que os coeficientes c_a e c_b são dados por:

$$c_a = \varepsilon_g^{4,14} \quad (3.18d)$$

$$c_b = \begin{cases} 0,8 \varepsilon_g^{1,28}, & \varepsilon_g \leq 0,85 \\ \varepsilon_g^{2,65}, & \varepsilon_g > 0,85 \end{cases} \quad (3.18e)$$

O modelo de Gidaspow consiste em uma combinação da equação de Ergun ($\varepsilon_g \geq 0,8$), obtida para um leito fixo denso e baseado na queda de pressão no leito, e da expressão de Wen-Yu ($\varepsilon_g < 0,8$), desenvolvida para um leito fluidizado na condição de mínima fluidização e baseado na velocidade terminal (GIDASPOW, 1994). Neste caso, tem-se que o coeficiente de arrasto gás-partícula é dado por:

$$F_{gm} = \begin{cases} 150 \frac{\varepsilon_m^2 \mu_g}{d_{pm}^2 \varepsilon_g} + 1,75 \frac{\varepsilon_m \rho_g}{d_{pm}} |\mathbf{u}_g - \mathbf{u}_m| & \varepsilon_g \leq 0,8 \\ \frac{3}{4} C_D \frac{\varepsilon_m \rho_g}{d_{pm}} |\mathbf{u}_g - \mathbf{u}_m| \varepsilon_g^{-2,65} & \varepsilon_g > 0,8 \end{cases} \quad (3.19a)$$

onde o coeficiente de arrasto de uma partícula é obtido como:

$$C_D = \begin{cases} \frac{24}{\varepsilon_g Re_m} \left[1 + 0,15 (\varepsilon_g Re_m)^{0,687} \right] & Re_m < 10^3 \\ 0,44 & Re_m \geq 10^3 \end{cases} \quad (3.19b)$$

O modelo BVK foi desenvolvido por BEETSTRA *et al.* (2007) a partir de simulações Lattice-Boltzmann. Os autores, inicialmente, desenvolveram uma equação para escoamentos monodispersos e, posteriormente, fizeram algumas alterações para gerar a expressão seguinte, supostamente válida para escoamentos polidispersos:

$$F_{gm} = 180 \frac{\mu_g (1 - \varepsilon_g)^2}{d_{pm}^2 \varepsilon_g} + 18 \frac{\mu_g}{d_{pm}^2} \varepsilon_g^3 (1 - \varepsilon_g) \left(1 + 1,5 \sqrt{1 - \varepsilon_g} \right) + 0,31 \frac{[\varepsilon_g^{-1} + 3 \varepsilon_g (1 - \varepsilon_g) + 8,4 Re_m^{-0,343}]}{\left[1 + 10^{3(1-\varepsilon_g)} Re_m^{-0,5-2(1-\varepsilon_g)} \right]} \quad (3.20)$$

O número de Reynolds, Re_m , presente nas equações dos modelos Syamlal-O'Brien, Gidaspow e BVK é calculado por:

$$Re_m = \frac{d_{pm} |\mathbf{u}_g - \mathbf{u}_m| \rho_g}{\mu_g} \quad (3.21)$$

3.2.4 Transferência de quantidade de movimento entre diferentes fases sólidas

Em relação à transferência de quantidade de movimento entre as fases sólidas, é usualmente considerado que a principal contribuição é o arrasto decorrente da diferença de velocidade entre as partículas. Dessa forma, a expressão proposta por SYAMLAL (1987) tem sido utilizada na literatura e pode ser escrita como:

$$\mathbf{f}_{ml}^{int} = -F_{ml}(\mathbf{u}_l - \mathbf{u}_m) \quad (3.22)$$

Para o coeficiente de arrasto entre as fases sólidas m e l , F_{ml} , a modelagem mais utilizada na literatura é a utilização do modelo de Syamlal (SYAMLAL, 1987). Esta abordagem utiliza a TCEG para contabilizar os efeitos do contato de curta duração entre as partículas. Testes preliminares, não apresentados aqui, envolvendo o modelo de Syamlal e modelos de arrasto para escoamentos polidispersos, tais como os modelos de Chao (CHAO *et al.*, 2012) e de Iddir-Arastoupour (IDDIR e ARASTOPOUR, 2005), foram realizados. Estes testes revelaram pouca influência destes parâmetros sobre as grandezas de interesse para as condições de escoamento nas situações aqui consideradas, de tal forma que se optou por utilizar o modelo de Syamlal. A expressão derivada em SYAMLAL (1987) é dada por:

$$F_{ml} = \frac{3(1 + e_{lm}) \left(\frac{\pi}{2} + C_f \frac{\pi^2}{8} \right) \rho_l \rho_m (d_{pl} + d_{pm})^2 g_{0,lm} |\mathbf{u}_m - \mathbf{u}_l|}{2\pi(\rho_l d_{pl}^3 + \rho_m d_{pm}^3)} \quad (3.23)$$

onde C_f é o coeficiente de fricção entre as fases sólidas m e l , ρ_k , d_{pk} e \mathbf{u}_k , são, respectivamente, a massa específica, o diâmetro das partículas e o vetor velocidade referentes à fase sólida $k = l$ ou m e e_{lm} é o coeficiente de restituição entre as fases sólidas l e m , o qual varia entre 0 (colisão perfeitamente elástica) e 1 (colisão perfeitamente inelástica). Nenhum trabalho avaliando o impacto do coeficiente de fricção (C_f) sobre a capacidade preditiva do modelo foi encontrado na literatura, porém a recomendação de SYAMLAL (1987) de utilizar o valor de 0,1 tem sido adotada. Em relação ao coeficiente de restituição entre partículas, e_{lm} , existe na literatura uma recomendação de se considerar valores entre 0,9 e

0,99 para LFB's (TAGLIAFERRI *et al.*, 2013; LOHA *et al.*, 2014a) e LFC's (ALMUTTAHAR e TAGHIPOUR, 2008). Deve ser observado que TAGLIAFERRI *et al.* (2013) e LOHA *et al.* (2014b) obtiveram resultados não-realistas com $e_{lm} = 1$, indicando que valores ideais para o coeficiente de restituição devem ser evitados, uma vez que o choque entre partículas nunca é completamente inelástico ou elástico.

Finalmente, o termo $g_{0,lm}$, presente na Eq. (3.23), é a chamada função de distribuição radial no contato, a qual pode ser vista como o aumento da probabilidade de colisões entre as partículas à medida que a concentração da fase sólida aumenta (RANADE, 2002). Assim, para um leito disperso, $g_{0,lm}$ vale um, e quando o leito está muito denso, de maneira que o movimento das partículas é impossibilitado, $g_{0,lm}$ atinge um valor infinito (VAN WACHEM e ALMSTEDT, 2003; HRENYA, 2011). Não foi encontrado nenhum trabalho na literatura que avaliasse a influência deste parâmetro sobre o comportamento fluidodinâmico de leitos fluidizados. Aqui é usada a expressão sugerida por SYAMLAL e PANNALA (2011) para escoamentos polidispersos, dada por:

$$g_{0,lm} = \frac{1}{\varepsilon_g} + \frac{3d_{pl}d_{pm}}{\varepsilon_g^2(d_{pl} + d_{pm})} \sum_{k=1}^M \frac{\varepsilon_k}{d_{pk}} \quad (3.24)$$

3.2.5 Tensor tensão das fases sólidas

O tensor tensão da fase sólida m pode ser escrito como:

$$\mathbf{S}_m = -\varepsilon_m P_m \mathbf{I} + \boldsymbol{\tau}_m \quad (3.25)$$

Como citado anteriormente na Subseção 3.1, o tensor normal presente na Eq. (3.25) tem a função de assegurar a estabilidade da solução da equação de conservação de quantidade de movimento das fases do modelo A (GIDASPOW e ETTEHADIEH, 1983; GIDASPOW, 1994). Os termos da Eq. (3.25) são funções do diâmetro das partículas, da chamada temperatura granular e da fração volumétrica da fase particulada m . Para uma pequena concentração de partículas, o tensor tensão é dominado pela colisão entre as partículas, de maneira que modelos constitutivos para esta situação são bem descritos pela TCEG (VIDYAPATI, 2012). Já para uma concentração muito elevada de partículas, o movimento das partículas é restringido, e o tensor tensão é governado pela fricção entre elas. Na segunda situação, normalmente, são utilizados modelos empíricos baseados em teorias geológicas de mecânica dos solos para o fechamento das equações

(VAN WACHEM e ALMSTEDT, 2003). Existem três padrões de escoamento, definidos com base nas propriedades reológicas dos materiais em suspensão, os quais são representados na Fig. 3.1 e classificados como a seguir (FAN e ZHU, 1998):

- i. Escoamento Viscoso: dominado por efeitos colisionais e cinéticos.
- ii. Escoamento Plástico: dominado por efeitos friccionais.
- iii. Escoamento Intermediário ou de Transição: os efeitos colisionais, cinéticos e friccionais podem apresentar a mesma ordem de grandeza.

É importante comentar que o regime de transição é governado por uma combinação de mecanismos dependentes das propriedades das partículas e do escoamento, não sendo completamente compreendido ainda (VIDYAPATI, 2012). Por este motivo, os modelos mais utilizados para descrever este termo desconsideram a transição entre os escoamentos plástico e viscoso. Deve ser observado que um reator LFB opera majoritariamente em regime de escoamento viscoso. Porém, algumas regiões do leito podem se comportar como um escoamento intermediário.

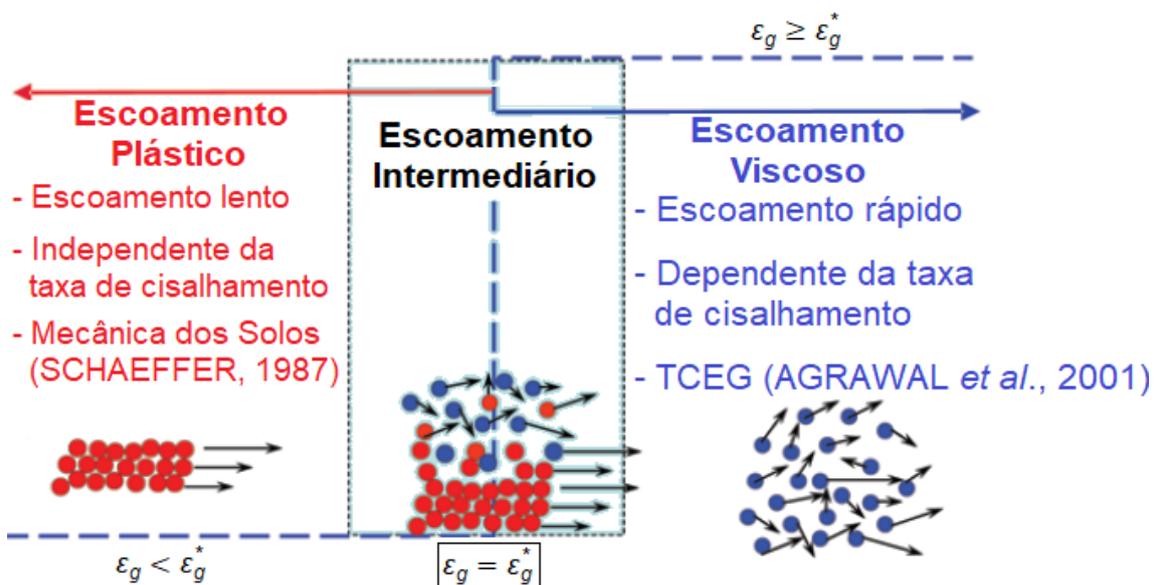


Figura 3.1 – Tipos de escoamento (adaptado de SYAMLAL e PANNALA, 2011).

MAKKAWI e OCONE (2005) identificam a existência de três modelagens presentes na literatura para o tensor tensão da fase sólida, em situações envolvendo o escoamento de transição. Tais modelagens são classificadas de: modelos aditivos, modelos de troca e modelos de transição suave.

Os modelos aditivos consideram que o tensor tensão da fase sólida aumenta a partir das contribuições cinéticas, colisionais e friccionais agindo separadamente (MAKKAWI e OCONE, 2005). Desta forma, estes modelos consideram que, para um

determinado valor da fração de vazio, o tensor tensão das fases sólidas é calculado através da soma destas contribuições. É reportado na literatura que os modelos aditivos podem levar a descontinuidades calculadas no escoamento, provocando dificuldades de convergência numérica (XIE *et al.*, 2008; SHUYAN *et al.*, 2009). Nos modelos de troca, para valores de fração de vazio (ϵ_g) superiores à fração de empacotamento crítico (ϵ_g^*), é feita uma comparação entre as grandezas das contribuições. Então, a contribuição dominante é utilizada para representar o tensor tensão. É importante comentar que a fração de empacotamento crítico corresponde ao menor valor que a fração de vazio pode possuir para que ocorra escoamento viscoso. Já os modelos de transição suave são modelos aditivos que consideram uma função de transição que evita descontinuidades no tensor tensão da fase sólida em situações nas quais escoamentos plásticos e viscosos coexistem.

SYAMLAL *et al.* (1993) propuseram um modelo que considera apenas os efeitos colisionais e cinéticos nas regiões onde a fração de vazio é maior do que a fração de máximo empacotamento do leito ($\epsilon_g > \epsilon_g^*$), e apenas os efeitos friccionais nas demais regiões. Os efeitos colisionais e cinéticos são calculados a partir de modelos baseados na TCEG, enquanto que os efeitos friccionais são calculados usando a pressão plástica sugerida por JENIKE (1987) e a hipótese de que a viscosidade é proporcional a pressão crítica (SCHAEFFER, 1987). Este modelo é referenciado na literatura como modelo de Schaeffer.

XIE *et al.* (2008) mostraram que o modelo de transição suave é ideal para descrever situações como as encontradas em leitos fluidizados, com variações bruscas entre regiões de escoamento viscoso e plástico. Os autores concluíram ainda que os modelos de transição suave são capazes de acelerar a convergência das simulações quando comparados ao modelo de Schaeffer, devido à ausência de descontinuidades entre as regiões, como mostrado na Fig. 3.2. Além disso, SYAMLAL e PANNALA (2011) também apontam a necessidade de se utilizar modelos que descrevam a região de transição em situações de leito fluidizado.

Em PANNALA *et al.* (2009) a ideia dos métodos de transição suave foi aplicada ao modelo de Schaeffer. Desta maneira, funções de amortecimento para a região de transição entre as duas condições críticas de escoamento foram desenvolvidas. As funções de amortecimento sugeridas pelos autores foram funções de ponderação não-lineares do tipo sigmoidal e de tangente hiperbólica.

Já em VERISSIMO (2014) foi investigada a influência da modelagem do tensor tensão sobre o processo de gaseificação de madeira em um LFB, de modo que os modelos de Schaeffer e de transição suave de PANNALA *et al.* (2009) foram testados.

Os resultados obtidos revelaram uma diferença considerável na temperatura de saída dos gases com os dois modelos. Contudo, a composição dos gases predita pelos dois modelos não apresentou variações relevantes.

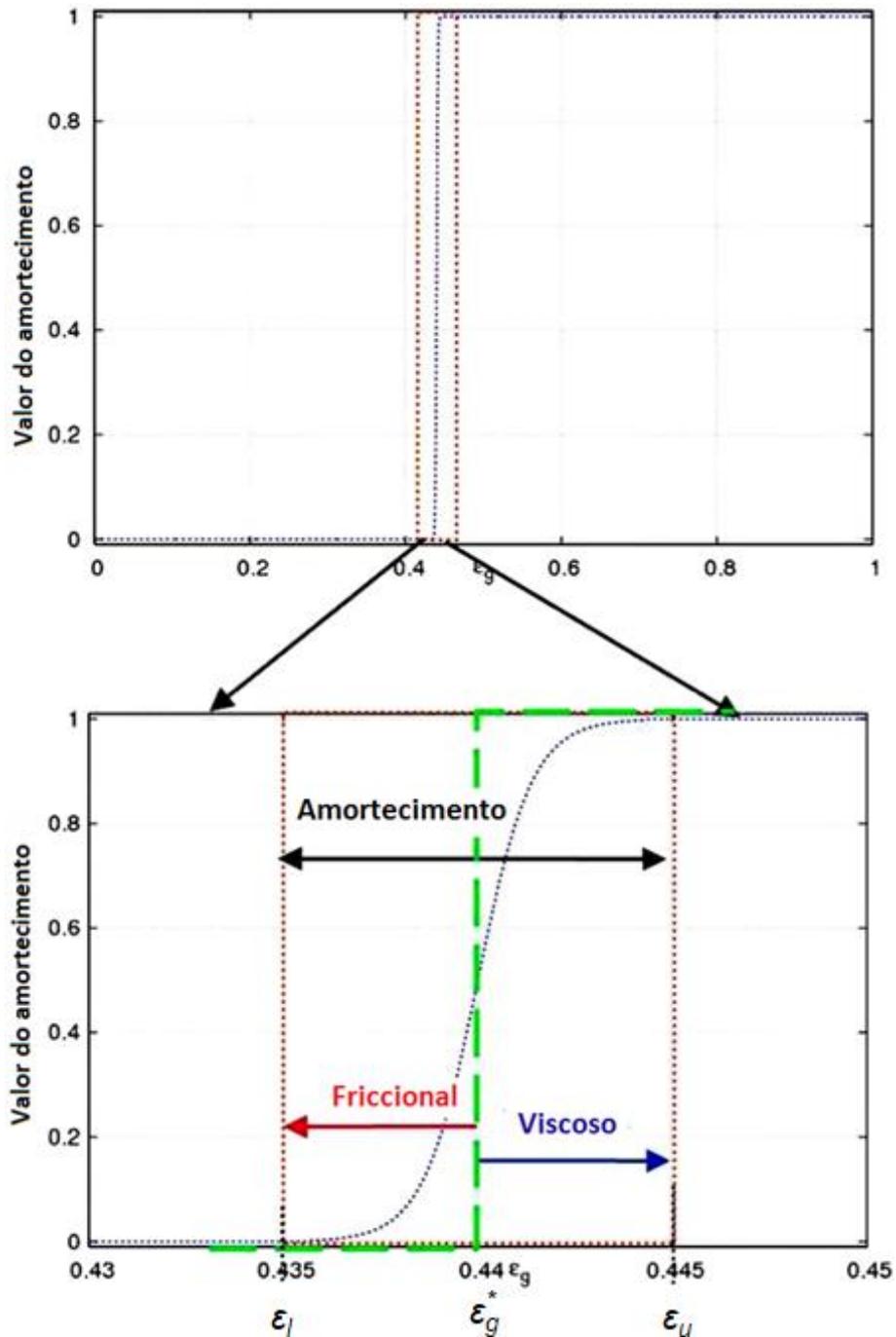


Figura 3.2 – Função de amortecimento sigmoidal, sendo ϵ_u e ϵ_l os valores de fração de vazio superior e inferior, respectivamente (adaptado de XIE *et al.*, 2008).

Com base nos resultados reportados em XIE *et al.* (2008) e VERISSIMO (2014), é utilizado nesta tese o modelo de transição suave para descrever o tensor tensão

da fase sólida. Desta forma, a função de transição utilizada para separar o escoamento friccional do viscoso é uma função sigmoïdal definida por PANNALA *et al.* (2009) como:

$$\varphi(\varepsilon_g) = \left[1 + 100^{(\varepsilon_g - \varepsilon_g^*) / (\varepsilon_u - \varepsilon_l)} \right]^{-1} \quad (3.27)$$

onde $\varphi(\varepsilon_u) = 0,9$, $\varphi(\varepsilon_l) = 0,1$, $\varepsilon_l = 0,99\varepsilon_g^*$ e $\varepsilon_u = 1,01\varepsilon_g^*$.

Considerando a Eq. (3.25), o tensor tensão da fase sólida é então escrito como:

$$\mathbf{S}_m = \begin{cases} \varphi(-P_m^v \mathbf{I} + \boldsymbol{\tau}_m^v) + [1 - \varphi(\varepsilon_g)](-P_m^p \mathbf{I} + \boldsymbol{\tau}_m^p), & \text{se } \varepsilon_g < \varepsilon_g^* \\ -P_m^v \mathbf{I} + \boldsymbol{\tau}_m^v, & \text{se } \varepsilon_g \geq \varepsilon_g^* \end{cases} \quad (3.28)$$

onde $\boldsymbol{\tau}_m^p$, $\boldsymbol{\tau}_m^v$, P_m^p e P_m^v são, respectivamente, os tensores tensão viscosos e as pressões da fase sólida m para os escoamentos plástico (p) e viscoso (v). A fração de empacotamento crítica, ε_g^* , usada no presente trabalho corresponde a 0,42.

Para descrever as colisões entre as partículas em escoamentos granulares viscosos e modelar a contribuição viscosa do tensor tensão da fase sólida, é utilizada uma teoria cinética modificada para partículas lisas, inelásticas e esféricas. Esta teoria cinética é baseada na TCEG desenvolvida por AGRAWAL *et al.* (2001) e leva em conta o efeito do fluido intersticial sobre às partículas. Utilizando a abordagem proposta por AGRAWAL e coautores, a temperatura granular da fase m , Θ_m , é definida como:

$$\frac{3}{2} \Theta_m \triangleq E_{\Theta_m} \quad (3.29)$$

onde E_{Θ_m} é a energia granular, definida como a energia cinética específica contida na velocidade flutuante de uma partícula (RANADE, 2002; VAN DER HOEF *et al.*, 2006). Matematicamente, a energia granular da fase sólida m é definida como:

$$E_{\Theta_m} \triangleq \frac{1}{2} \mathbf{C}'_m{}^2 \quad (3.30)$$

sendo que \mathbf{C}'_m é a flutuação instantânea da velocidade \mathbf{c}_m da fase sólida m , ou seja:

$$\mathbf{c}_m = \mathbf{u}_m + \mathbf{C}'_m \quad (3.31)$$

Retornando à Eq. (3.28), é importante observar que as equações de fechamento dos termos desta equação podem sofrer influência do número de fases sólidas presentes no escoamento (IDDIR e ARASTOPOUR, 2005; BENYAHIA, 2008; HRENYA, 2011). Esta observação deve ser levada em conta no presente trabalho, uma vez que o processo de gaseificação em leitos fluidizados envolve partículas sólidas de diferentes diâmetros e massas específicas. De modo a incluir a influência das demais fases sólidas, as equações propostas por AGRAWAL *et al.* (2001) para escoamentos monodispersos são estendidas para escoamentos polidispersos, de modo que a pressão granular em um escoamento viscoso passa a ser escrita como (BENYAHIA *et al.*, 2012; SYAMLAL *et al.*, 2015):

$$P_m^v = \varepsilon_m \rho_m \Theta_m \left[1 + 4\eta \sum_{l=1}^M (\varepsilon_l g_{0,lm}) \right] \quad (3.32)$$

onde $\eta = (1 + e_{lm})/2$.

Como é feita a hipótese de que a fase sólida se comporta como um fluido Newtoniano, o tensor anisotrópico viscoso, τ_m^v , pode ser escrito como:

$$\tau_m^v = 2\mu_m^v \mathbf{D}_m + \eta\mu_b \text{tr}(\mathbf{D}_m) \mathbf{I} \quad (3.33)$$

em que $\mu_b = (256/5\pi)\mu\varepsilon_m^2 g_{0,lm}$, μ_m^v é a viscosidade cisalhante no regime viscoso e \mathbf{D}_m é o tensor taxa de cisalhamento da fase sólida, calculado por:

$$\mathbf{D}_m = \frac{1}{2} [\nabla \mathbf{u}_m + (\nabla \mathbf{u}_m)^T] \quad (3.34)$$

A viscosidade cisalhante das fases sólidas, μ_m^v , é escrita como:

$$\mu_m^v = \left(\frac{2 + \alpha}{3} \right) \left\{ \frac{\mu_m^*}{g_{0,mm} \eta (2 - \eta)} \left[1 + \frac{8}{5} \eta \sum_{l=1}^M (\varepsilon_l g_{0,ml}) \right] + \frac{8}{5} \eta (3\eta - 2) \sum_{l=1}^M (\varepsilon_l g_{0,ml}) \right\} \quad (3.35)$$

de modo que o parâmetro α corresponde a 1,6 e μ_m^* é o termo que contabiliza a influência do fluido intersticial, o qual é dado por:

$$\mu_m^* = \frac{\rho_m \varepsilon_m g_{0,mm} \Theta_m \mu}{\rho_m \Theta_m \sum_{l=1}^M (\varepsilon_l g_{0,ml}) + (2F_{gm} \mu / \rho_m \varepsilon_m)} \quad (3.36)$$

sendo que $\mu = (5/96) \rho_m d_m \sqrt{\pi \Theta_m}$.

A pressão da fase sólida em um escoamento plástico é descrita aqui segundo o modelo de JENIKE (1987), de modo que:

$$P_m^p = 10^{24} (\varepsilon_g^* - \varepsilon_g)^{10} \quad (3.37)$$

O tensor tensão anisotrópico da fase sólida em um escoamento plástico foi descrito por SCHAEFFER (1987) para uma única fase. Este termo pode ser escrito para um escoamento polidisperso como (SYAMLAL *et al.*, 2015):

$$\tau_m^p = 2\mu_m^p \mathbf{D}_m \quad (3.38)$$

e a viscosidade da fase sólida m para escoamentos plásticos é obtida por:

$$\mu_m^p = \min \left[\frac{P_m^p \sin(\Phi)}{\sqrt{4I_{2D}}}, \mu_f^{max} \right] \quad (3.39)$$

onde Φ é o ângulo de atrito interno, μ_f^{max} é uma constante de valor 10^3 poise e I_{2D} é o segundo invariante do tensor tensão, expresso como:

$$I_{2D} = \frac{1}{6} \left[(D_{m,11} - D_{m,22})^2 + (D_{m,22} - D_{m,33})^2 + (D_{m,33} - D_{m,11})^2 \right] + D_{m,12}^2 + D_{m,23}^2 + D_{m,31}^2 \quad (3.40)$$

É importante observar que a constante μ_f^{max} na Eq. (3.39) serve como limite superior para a viscosidade plástica. SYAMLAL e PANNALA (2011) afirmam que a Eq. (3.39) deixa de ser limitada quando a taxa de cisalhamento tende a zero, de modo que a inserção de um limite superior para a viscosidade evita a divergência da solução numérica do modelo. Fisicamente, os autores analisam que esta constante equivale à uma mudança no regime de escoamento.

3.2.6 Cálculo da temperatura granular

A equação de conservação de energia granular é derivada utilizando a TCEG. De forma geral, considerando um escoamento polidisperso, esta equação pode ser escrita em função da temperatura granular como:

$$\frac{3}{2} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_m \rho_m \Theta_m) + \nabla \cdot (\epsilon_m \rho_m \Theta_m \mathbf{u}_m) \right] = \mathbf{S}_m : \nabla \mathbf{u}_m - \nabla \cdot \mathbf{q}_{\Theta_m} - \gamma_{\Theta_m} + \phi_{gm} + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq m}}^M \phi_{lm} \quad (3.41)$$

Os termos do lado esquerdo da Eq. (3.41) representam, respectivamente, a taxa de variação local e o fluxo líquido convectivo de energia granular. O termo $\mathbf{S}_m : \nabla \mathbf{u}_m$ representa a geração de energia granular devido aos efeitos do tensor tensão da fase sólida, $\nabla \cdot \mathbf{q}_{\Theta_m}$ é o fluxo de energia granular devido aos efeitos difusivos, γ_{Θ_m} é a dissipação de energia granular devido às colisões inelásticas, ϕ_{gm} representa a transferência de energia granular entre a fase gás e a fase sólida m e o último termo do lado direito da Eq. (3.41) representa a transferência de energia granular entre as diferentes fases sólidas do escoamento.

Considerando que a energia granular é dissipada localmente, as contribuições convectivas e difusivas podem ser desprezadas e apenas os termos de geração e dissipação são significativos, SYAMLAL (1985) obteve uma expressão algébrica para a equação de energia granular, dada por:

$$\Theta_m = \left(\frac{1}{2K_{4m}\epsilon_m} \right)^2 \left\{ \sqrt{K_{1m}^2 \text{tr}^2(\mathbf{D}_m) \epsilon_m^2 + 4K_{4m}\epsilon_m [K_{2m} \text{tr}^2(\mathbf{D}_m) + 2K_{3m} \text{tr}(\mathbf{D}_m^2)] + K_{1m}\epsilon_m \text{tr}(\mathbf{D}_m)} \right\}^2 \quad (3.42)$$

onde os coeficientes K_{1m} , K_{2m} , K_{3m} e K_{4m} são obtidos por:

$$K_{1m} = 2(1 + e_{mm})\rho_g g_{0,mm} \quad (3.43a)$$

$$K_{2m} = 4 \frac{d_{pm}\rho_m(1 + e_{mm})\epsilon_m g_{0,mm}}{3\sqrt{\pi}} - \frac{2}{3}K_{3m} \quad (3.43b)$$

$$K_{3m} = \frac{d_{pm}\rho_m}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{3(3 - e_{mm})} \{ [0,5(3e_{mm} + 1) + 0,4(1 + e_{mm})(3e_{mm} - 1)\varepsilon_m g_{0,mm}] + \frac{8\varepsilon_m g_{0,mm}(1 + e_{mm})}{5\sqrt{\pi}} \} \quad (3.43c)$$

$$K_{4m} = \frac{12(1 - e_{mm}^2)\rho_m g_{0,mm}}{d_{pm}\sqrt{\pi}} \quad (3.43d)$$

VAN WACHEM *et al.* (2001) e CHEN *et al.*, (2011) estudaram a influência da simplificação adotada na Eq. (3.42) sobre a capacidade do modelo Euler-Euler de prever o comportamento fluidodinâmico de um LFB. Em ambos os trabalhos foi observado que a utilização da equação algébrica produziu padrões de formação e crescimento de bolhas semelhantes aos da utilização da Eq. (3.41), com desvios inferiores a 10% em relação a temperatura granular predita. Adicionalmente, também foi verificada uma redução de aproximadamente 22% no custo computacional com a utilização da equação algébrica.

VAN WACHEM *et al.* (2001) avaliaram ainda que as hipóteses realizadas para a dedução da equação algébrica, Eq. (3.42), são válidas apenas para um leito denso de partículas, como o escoamento típico de LFB's. Em contrapartida, é observado que alguns trabalhos da literatura (CABEZAS-GÓMEZ *et al.*, 2006; CHEN *et al.*, 2011) relatam resultados satisfatórios usando esta simplificação na simulação de *risers* de LFC's. Contudo, é importante observar que nenhum estudo sobre o impacto da utilização da equação algébrica da temperatura granular na simulação de *risers* foi encontrado na literatura pesquisada.

3.2.7 Transferência de energia entre fases

A transferência de energia entre as fases gás e sólidas pode ser modelada em função da diferença de temperatura entre as fases, tal que:

$$W_{gm} = \gamma_{gm}(T_m - T_g) \quad (3.44)$$

sendo que T_m e T_g são, respectivamente, as temperaturas da fase sólida m e da fase gás, e γ_{gm} é o coeficiente de transferência de energia entre a fase gás e a respectiva fase sólida m . O uso da expressão do coeficiente de troca de energia na ausência de transferência de massa, γ_{gm}^0 , corrigido para contabilizar o efeito da transferência de

massa entre as fases a partir da utilização da fórmula derivada por BIRD *et al.* (2006) usando a teoria de filme é recomendado por SYAMLAL e PANNALA (2011). Logo, γ_{gm} é obtido por:

$$\gamma_{gm} = \frac{C_{pg} \Psi_{gm}}{\exp \left[\frac{C_{pg} \Psi_{gm}}{\gamma_{gm}^0} \right] - 1} \quad (3.45)$$

onde Ψ_{gm} é a taxa de transferência de massa entre a fase sólida m e a fase gás. SYAMLAL e PANNALA (2011) destacam que para $\Psi_{gm} \rightarrow 0$, $\gamma_{gm} = \gamma_{gm}^0$.

O coeficiente de transferência de energia entre as fases, γ_{gm}^0 , é calculado como:

$$\gamma_{gm}^0 = \frac{6 \kappa_g \varepsilon_m Nu_m}{d_{pm}^2} \quad (3.46)$$

sendo que κ_g é a condutividade térmica da fase gás e Nu_m é o número de Nusselt.

As correlações tipicamente utilizadas para descrever o coeficiente de transferência de energia entre as fases gás e particuladas são as correlações de Ranz-Marshall (RANZ e MARSHALL, 1952), Gunn (GUNN, 1978) e Li-Mason (LI e MASON, 2000).

A correlação de Ranz-Marshall foi derivada para descrever a troca de energia entre uma única partícula e um fluido homogêneo, porém é mostrado que ela pode ser utilizada para calcular Nu_m em reatores de leito fluidizado com $Re_m > 100$ (KUNNI e LEVENSPIEL, 1991; DI NATALE *et al.*, 2013). A correlação de Gunn foi derivada incluindo o efeito da fração volumétrica da fase gás em seu equacionamento, sendo válida para $\varepsilon_g > 0,35$ e $Re_m < 10^5$. A correlação de Gunn é apontada por DI NATALE *et al.* (2013) como uma expressão mais robusta, permitindo uma descrição local mais acurada do coeficiente de transferência de energia entre as fases. Já a correlação de Li-Mason inclui o efeito da fração de vazio e considera três diferentes expressões do número de Nusselt para três faixas de Reynolds distintas. O número de Nusselt da Eq. (3.46) calculado pelos modelos de Ranz-Marshall, Gunn e Li-Mason são dados, respectivamente, por:

$$Nu_m = 2 + 0,6 Re_m^{1/2} Pr^{1/3} \quad (3.47)$$

$$Nu_m = (7 - 10\varepsilon_g + 5\varepsilon_g^2)(1 + 0,7Re_m^{0,2}Pr^{1/3}) + (1,33 - 2,4\varepsilon_g + 1,2\varepsilon_g^2)Re_m^{0,7}Pr^{1/3} \quad (3.48)$$

$$Nu_m = \begin{cases} 2 + 0,6\varepsilon_g^{3,5} Re_m^{1/2} Pr^{1/3}, Re_m \leq 200 \\ 2 + 0,5\varepsilon_g^{3,5} Re_m^{1/2} Pr^{1/3} + 0,02\varepsilon_g^{3,5} Re_m^{0,8} Pr^{1/3}, 200 < Re_m \leq 1500 \\ 2 + 0,000045\varepsilon_g^{3,5} Re_m^{1,8}, Re_m > 1500 \end{cases} \quad (3.49)$$

O número de Reynolds, Re_m , está definido na Eq. (3.21), enquanto que o número de Prandtl, Pr , é definido por:

$$Pr \triangleq \frac{C_{pg}\mu_g}{K_g} \quad (3.50)$$

Em relação à transferência de energia entre diferentes fases sólidas, a maioria dos trabalhos disponíveis na literatura seguem a hipótese de SYAMLAL (1985) e desprezam a contribuição deste termo (e.g., YU *et al.*, 2007; GERBER *et al.*, 2010; SYAMLAL e PANNALA, 2011; XIONG *et al.*, 2013; XIONG e KONG, 2014). Nas simulações de processos de pirólise, gaseificação e combustão em leitos fluidizados, apenas em PAPADIKIS *et al.* (2009a), MELLIN *et al.* (2014a), MELLIN *et al.* (2014b) e ERI *et al.* (2018) a troca de energia entre diferentes fases sólidas é considerada. Todavia, a relevância do termo de troca de energia entre as fases sólidas só é analisada na literatura em CHANG *et al.* (2011) e CHANG *et al.* (2012).

CHANG *et al.* (2011) realizaram simulações Euler-Euler do escoamento em um LFB com uma mistura binária entre partículas de Geldart A e B, de modo a existir uma diferença acentuada entre os diâmetros e as massas específicas das duas fases sólidas. Os autores calcularam o coeficiente de troca de energia médio na fase densa do reator a partir dos coeficientes de troca entre as partículas e o gás, e entre os dois tipos de partículas para várias condições operacionais. Os resultados indicaram que, na situação investigada, a transferência de energia entre as diferentes fases sólidas representava uma contribuição relativa variando entre 8 e 15% da energia total transferida para as fases sólidas, dependendo da condição operacional e do diâmetro das partículas maiores (do tipo Geldart B).

Já em CHANG *et al.* (2012) é analisada a situação de mistura binária sob mesmas condições operacionais que em CHANG *et al.* (2011), mas com partículas do tipo Geldart B, sendo que existia apenas uma pequena diferença entre diâmetro e massa específica dos dois grupos de partículas utilizadas. Novamente foi calculado o coeficiente de transferência de energia médio entre as partículas e o gás e entre os dois tipos de partículas na fase densa do reator. Neste caso a contribuição relativa da troca de energia entre as diferentes fases sólidas para a troca de energia global não ultrapassou 3%.

Fisicamente, o termo de transferência de energia entre diferentes fases sólidas representa a troca de energia via condução de calor entre as partículas de diferentes tipos. Ou seja, o contato entre duas partículas de diferentes tipos deve ocorrer para que a troca aconteça. Porém, em leitos fluidizados a duração do contato entre as partículas é extremamente curta, de modo que a influência desta troca atinge apenas a região da partícula que está em contato com outra partícula (SUN e CHEN, 1988). Com base nesta observação e nos trabalhos de CHANG *et al.* (2011) e CHANG *et al.* (2012), no presente trabalho a transferência de energia entre as fases sólidas é desprezada. Assim o termo de troca de energia entre as fases presente na equação de conservação de energia da fase sólida m , Eq. (3.9), se torna:

$$\sum_{l=0}^M W_{ml} = W_{gm} \quad (3.51)$$

3.2.8 Condução de calor

Considerando que as fases gás e sólidas obedecem a lei de Fourier, é possível escrever o fluxo de calor de ambas as fases como (SYAMLAL e PANNALA, 2011):

$$\mathbf{q}_g = -\varepsilon_g \kappa_g \nabla T_g \quad (3.52a)$$

$$\mathbf{q}_m = -\varepsilon_m \kappa_m \nabla T_m \quad (3.52b)$$

onde κ_g e κ_m são, respectivamente, a condutividade térmica das fases gás e sólida.

A condutividade térmica da fase gás, κ_g , pode ser modelada de maneiras distintas. Em alguns trabalhos, um valor constante para esta grandeza é utilizado (*e.g.*, XIONG *et al.*, 2013; MELLIN *et al.*, 2014a), em outros a condutividade térmica de cada espécie química do gás é levada em conta (*e.g.*, YU *et al.*, 2007; SHARMA *et al.*, 2015) e em outros ainda a equação de Bird (BIRD *et al.*, 2006) para gases perfeitos é utilizada (GERBER *et al.*, 2010; XUE e FOX, 2014). Destaca-se que nenhum autor abordou a influência destas diferentes abordagens sobre a capacidade preditiva das simulações. Considerando que a condutividade térmica depende da composição do gás e que o gás é uma mistura ideal, é possível escrever que:

$$\kappa_g = \sum_{n=1}^{N_g} \kappa_{gn} Y_{gn} \quad (3.53a)$$

onde κ_{gn} e Y_{gn} são, respectivamente, a condutividade térmica e a fração mássica da espécie gasosa n . É importante notar que κ_{gn} é uma função da temperatura, que pode ser escrita como um polinômio dependente das constantes a'_{gn} , b'_{gn} e c'_{gn} , específicas para cada componente n , ou seja (COKER, 2007):

$$\kappa_{gn} = a'_{gn} + b'_{gn} T_g + c'_{gn} T_g^2 \quad (3.53b)$$

As constantes a'_{gn} , b'_{gn} e c'_{gn} para as espécies químicas consideradas são apresentadas no Anexo 1.

Usando a equação de Bird a condutividade térmica da fase gás é calculada, em W/m·K, por (BIRD *et al.*, 2006):

$$\kappa_g = 0,0251 \sqrt{\frac{T_g}{300}} \quad (3.54)$$

O fenômeno de transferência de calor entre partículas é complexo e de grande dificuldade para a formulação do problema, envolvendo condutância de contato, condução através da camada limite de gás ao redor das partículas e radiação térmica (SYAMLAL, 1985). Todos estes fatores dificultam a modelagem da condutividade térmica da fase sólida, que difere da condutividade térmica do material das partículas. No entanto, a grande maioria dos trabalhos envolvendo reações termoquímicas em leitos fluidizados que utilizam a abordagem Euler-Euler (*i.e.*, PINHO *et al.*, 2012; XIONG *et al.*, 2013; MELLIN *et al.*, 2014a; MELLIN *et al.*, 2014b; SHARMA *et al.*, 2015) consideram valores constantes para as condutividades térmicas das fases sólidas. A despeito da simplificação considerada, tais autores obtiveram resultados satisfatórios na simulação de processos termoquímicos em reatores de leito fluidizado. No entanto, o impacto desta simplificação sobre a distribuição de temperatura no leito e sobre a composição dos produtos não é avaliado em nenhum trabalho.

Uma alternativa à hipótese de condutividade térmica constante para as fases sólidas é a modelagem proposta por KUIPERS *et al.* (1992). KUIPERS e colaboradores desprezaram a radiação entre as partículas e a resistência de transferência de energia

via calor devido ao movimento normal das moléculas de gás entre as partículas, obtendo a seguinte expressão para calcular a condutividade térmica das fases particuladas:

$$\kappa_m = \frac{\kappa_g}{\sqrt{1 - \varepsilon_g}} [7,26 \times 10^{-3} A + (1 - 7,26 \times 10^{-3}) \Lambda_{rm}] \quad (3.55)$$

onde o termo Λ_{rm} e os demais coeficientes do modelo são mostrados a seguir:

$$\Lambda_{rm} = \frac{2}{(1 - B/A)} \left[\frac{(A - 1) B}{(1 - B/A)^2 A} \ln \left(\frac{A}{B} \right) - \frac{B - 1}{1 - (B/A)} - \frac{(B + 1)}{2} \right] \quad (3.56a)$$

$$A = \frac{\kappa_{pm}}{\kappa_g} \quad (3.56b)$$

$$B = 1,25 \left(\frac{1 - \varepsilon_g}{\varepsilon_g} \right)^{10/9} \quad (3.56c)$$

e κ_{pm} é a condutividade do material que compõe as partículas do leito.

3.2.9 Difusão de espécies químicas

Considerando que ambas as fases obedecem a lei de Fick, é possível escrever o vetor fluxo mássico das fases gás e sólido como:

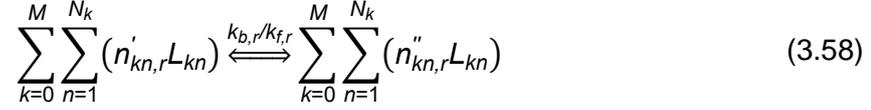
$$\mathbf{J}_{gn} = -\varepsilon_g \rho_g D_{gn} \nabla Y_{gn} \quad (3.57a)$$

$$\mathbf{J}_{mn} = -\varepsilon_m \rho_m D_{mn} \nabla Y_{mn} \quad (3.57b)$$

onde D_{gn} e D_{mn} são os coeficientes de difusão da espécie n das fases gás e sólida m , respectivamente. É preciso aqui analisar o conceito de difusividade de espécies químicas. Em se tratando de um gás, fica claro que a difusividade atuará no escoamento no interior de um leito fluidizado. Em relação à fase sólida, não existe difusividade das espécies das partículas sólidas ao longo do reator, sendo que $D_{mn} = 0$ e, conseqüentemente, o fluxo de espécies químicas da fase sólida m também é nulo ($\mathbf{J}_{mn} = 0$).

3.3 Termos de fechamento relacionados as reações químicas

Uma reação química pode ser descrita de maneira genérica como:



Na Eq. (3.58), L_{kn} é o símbolo que denota a espécie química n da fase k , N_k é o número máximo de componentes químicos da fase k , M é o número máximo de fases sólidas, sendo que $k = 0$ corresponde a fase gás. $n'_{kn,r}$ e $n''_{kn,r}$ representam os coeficientes estequiométricos, respectivamente, do reagente e do produto de L_{kn} na reação r , enquanto que $k_{b,r}$ e $k_{f,r}$ representam a constante de taxa da reação r nos sentidos reverso e avançado, respectivamente.

Considerando que a constante de taxa avançada da reação r obedece à fórmula de Arrhenius, é possível escrever que:

$$k_{f,r}(T_{mr}) = A_r \exp\left(-\frac{E_{a,r}}{\tilde{R}T_{mr}}\right) \quad (3.59)$$

onde A_r e $E_{a,r}$ são, respectivamente, o fator pré-exponencial e a energia de ativação da reação r e T_{mr} é a temperatura, em Kelvin, do meio em que a reação ocorre. É importante notar que as constantes A_r e $E_{a,r}$ são obtidas empiricamente. Detalhes sobre a utilização dessas constantes para as reações consideradas neste trabalho são fornecidos na Seç. 3.5. No caso de uma reação reversível, sendo $K_{e,r}$ a constante de equilíbrio químico da reação r , é possível escrever a constante de taxa reversa para a reação r como (TURNS, 2000):

$$k_{b,r} = \frac{k_{f,r}}{K_{e,r}} \quad (3.60)$$

A taxa de produção ou decomposição molar do componente n da fase k devido a uma reação r pode ser escrita como:

$$R_{kn,r} = (n''_{kn,r} - n'_{kn,r})\tilde{r}_r \quad (3.61a)$$

$$\tilde{r}_r = k_{f,r} \prod_{n=1}^{N_k} [L_{kn}]^{\alpha'_{n,r}} - k_{b,r} \prod_{n=1}^{N_k} [L_{kn}]^{\alpha''_{n,r}} \quad (3.61b)$$

de modo que \tilde{r}_r é a taxa da reação r , $\alpha'_{n,r}$ e $\alpha''_{n,r}$ são os expoentes de taxa para as espécies reagentes e produtos n , respectivamente, na reação r . Os colchetes na Eq. (3.61b) denotam a concentração molar das espécies n da fase k .

3.3.1 Taxa de formação e de consumo de espécies químicas

As taxas de formação ou consumo das espécies químicas são consideradas nas equações de conservação de espécies através dos termos fonte R_{gn} e R_{mn} , dados por:

$$R_{kn} = MW_{kn} \sum_{r=1}^{N_r} R_{kn,r} \quad (3.62)$$

onde $k = g, m$ corresponde à fase em que ocorre a reação, n é a espécie da fase k , N_r é o número máximo de reações, MW_{kn} é a massa molecular do componente kn e $R_{kn,r}$ é calculado pela Eq. (3.61a).

3.3.2 Geração de energia via reações químicas

As expressões para contabilizar a energia gerada pelas reações heterogêneas devem levar em conta a diferença de temperatura entre as fases gás e sólida, a partir de uma divisão dos processos de reação para cada fase. Como a mediação das equações fluidodinâmicas, necessária para derivar as equações de conservação, não possui qualquer informação a respeito da interface gás-sólido, esta divisão acaba sendo arbitrária (SUN, 2007). Entretanto, SYAMLAL *et al.* (1993) observam que esta divisão deve ser realizada com algum embasamento físico. Desta forma, a energia gerada e consumida por todas as reações envolvendo as fases sólidas são contabilizadas nas equações de energia da fase sólida. Por outro lado, todas as reações homogêneas são contabilizadas na equação de energia da fase gás.

No presente trabalho, o termo fonte devido às reações químicas nas equações de conservação de energia das fases gás e sólida m , Eqs. (3.7) e (3.8) pode ser escrito como (SYAMLAL e PANNALA, 2011):

$$\Delta H_k = \sum_{n=1}^{N_k} \left[h_{kn} Y_{kn} \sum_{n'=1}^{N_k} R_{kn'} \right] - \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^{N_k} [h_{kn} \Gamma_{kmn}] \quad (3.63)$$

O primeiro termo do lado direito da Eq. (3.63) representa a geração de energia devido às reações homogêneas e o segundo termo é a liberação de energia pelas reações heterogêneas. A grandeza R_{kn} é a taxa de formação ou consumo da espécie n por reações homogêneas da fase k , Γ_{kmn} é a taxa de formação ou consumo da espécie n por reações heterogêneas entre as fases k e m , e h_{kn} é a entalpia absoluta da espécie n da fase k , definida como

$$h_{kn} = h_{f,kn}^0 + \int_{T_{ref}}^{T_k} C_{pkn}(T) dT \quad (3.64)$$

Na Eq. (3.64), o primeiro termo do lado direito corresponde à entalpia de formação padrão da espécie n da fase k em condições de pressão e temperatura de referência. Já o segundo termo é a variação da entalpia sensível devido à diferença de temperatura entre a condição padrão, T_{ref} , e a fase k , T_k .

3.4 Condições Iniciais e de Contorno

Para se obter uma solução única de qualquer equação diferencial parcial (EDP), é necessário um conjunto de condições suplementares para determinar a função arbitrária resultante da integração da EDP (HOFFMANN e CHIANG, 2000). O conjunto de equações de conservação apresentado na Seq. 3.1 não possui solução analítica, de maneira que sua solução deve ser obtida numericamente. Independente da metodologia numérica adotada para resolver estas equações, é necessário especificar condições iniciais e de contorno fisicamente consistentes, e compreender o papel de cada uma delas no algoritmo numérico (VERSTEEG e MALALASEKERA, 2007).

3.4.1 Condições iniciais

A condição inicial representa o valor de uma determinada grandeza no instante $t = 0$ s, ou simplesmente o passo inicial de um método iterativo. Em determinadas situações o escoamento durante o regime transiente é de interesse da simulação. Para

estas situações é fundamental uma condição inicial fisicamente fiel à realidade. Por outro lado, nas situações em que apenas o resultado final é desejado, a condição inicial não necessita ser baseada em condições reais, pois, quanto mais próxima da solução final do problema estiver a condição inicial, mais rapidamente é obtido o resultado de interesse (BLAZEK, 2001).

Nos casos de escoamentos multifásicos o problema jamais atinge o regime permanente, apresentando oscilações com o tempo em torno de um valor médio de uma determinada grandeza. Este regime é algumas vezes denominado de regime pseudo-permanente, ou estacionário. Deve ser observado que uma grandeza pode atingir o estado estacionário, enquanto outras grandezas do escoamento ainda estão em regime transiente.

3.4.2 Condições de contorno

Na modelagem de reatores químicos é importante delimitar o domínio físico apropriado para isolar o sistema desejado das vizinhanças (RANADE, 2002). Desta maneira, é necessário conhecer ou estimar, com base no comportamento físico do escoamento, o comportamento das grandezas físicas nas fronteiras da região delimitada para se obter a solução do problema. Em geral, são definidos quatro tipos de condições de contorno para EDP's (HOFFMANN e CHIANG, 2000).

- (i) Condição de contorno de Dirichlet: quando o valor da grandeza é prescrito ao longo do contorno,

$$\varphi_w = \varphi_0, \text{ na parede} \quad (3.65)$$

onde φ é uma grandeza qualquer.

- (ii) Condição de contorno de Neumann: quando o gradiente normal de uma variável é especificado ao longo do contorno,

$$c \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{n}} \right)_w = q_{\varphi_w}, \text{ na parede} \quad (3.66)$$

onde c é uma constante, \mathbf{n} é o vetor normal à condição de contorno e q_{φ_w} é o fluxo de φ através do contorno.

- (iii) Condição de contorno de Robin: quando a condição imposta no contorno for uma combinação linear das condições de Dirichlet e de Neumann,

$$c_1 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{n}} \right)_w + c_2 \varphi_w = c_3 \varphi_0, \text{ na parede} \quad (3.67)$$

onde c_1 , c_2 e c_3 são constantes.

- (iv) Condição de contorno mista: quando algumas partes do contorno possuem diferentes condições de contorno, por exemplo:

$$\begin{cases} c_1 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{n}} \right)_w + c_2 \varphi_w = c_3 \varphi_0, \text{ na região 1 da parede} \\ c \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{n}} \right)_w = q_{\varphi_w}, \text{ na região 2 da parede} \end{cases} \quad (3.68)$$

Em problemas de mecânica dos fluidos computacional normalmente é utilizada uma nomenclatura diferente para designar as condições de contorno.

3.4.2.1 Condição de entrada

É a condição de contorno através da qual a vizinhança se comunica com o domínio da solução (RANADE, 2002). Normalmente, as condições de entrada são conhecidas, de maneira que é possível afirmar que a condição de Dirichlet é utilizada na entrada para todas as variáveis.

3.4.2.2 Condição de saída

Tipicamente, são utilizados três tipos de condição de saída (FAN e ZHU, 1998): (a) escoamento completamente desenvolvido na saída, (b) escoamento com elevado número de Péclet ($Pe = \rho C_p V_{ref} L_{ref} / k$) próximo à saída, e (c) saída com corrente livre. A condição de escoamento completamente desenvolvido na saída é a mais comumente encontrada na literatura e corresponde a utilizar uma condição de Neumann com fluxo de φ igual a zero.

3.4.2.3 Condição de parede

Para a equação de energia são utilizadas as condições de Dirichlet, de Neuman e de Robin para a temperatura na parede, dependendo da situação. No caso de paredes rígidas, a condição de Neuman é empregada para as equações de conservação de espécies com fluxo igual a zero. No caso de um escoamento multifásico existem três possibilidades de condições de contorno para a equação de conservação de quantidade de movimento.

- (i) Condição de não-escorregamento: a componente tangencial da velocidade na parede é zero. É comumente empregada para a fase fluida em paredes consideradas rígidas, e é dada por:

$$u_t = 0 \quad (3.69)$$

onde u_t é a componente tangencial da velocidade na parede.

- (ii) Condição de livre-escorregamento: a componente normal da velocidade na parede e o gradiente de velocidade normal à parede são iguais a zero. É normalmente empregada em escoamentos monofásicos quando a delimitação do contorno não é uma parede sólida:

$$u_n = 0 \quad (3.70a)$$

$$\frac{\partial \mathbf{u}_w}{\partial \mathbf{n}} = 0 \quad (3.70b)$$

onde u_n é a componente normal à parede e \mathbf{u}_w é o vetor velocidade na parede.

- (iii) Condição de escorregamento parcial: os efeitos de fricção e de colisão entre as partículas e a parede sólida do domínio são considerados. Esta condição pode ser representada por (JAKOBSEN, 2008):

$$\mathbf{u}_{m,w} = -\lambda_d \frac{\partial \mathbf{u}_{m,w}}{\partial \mathbf{n}} \quad (3.71)$$

de modo que $\mathbf{u}_{m,w}$ é o vetor velocidade da fase sólida m na parede e λ_d é um parâmetro de escorregamento que precisa ser modelado.

Na simulação de leitos fluidizados, a condição de não-escorregamento é normalmente empregada para a fase gás. Já para a fase sólida não existe uma condição de contorno universalmente utilizada, de maneira que são encontrados trabalhos na literatura utilizando cada uma das três condições citadas acima. Por fim, é importante observar que não existe nenhuma estimativa do impacto da escolha da condição de contorno da quantidade de movimento das fases sólidas sobre a capacidade preditiva da abordagem Euler-Euler em processos termoquímicos.

3.5 Mecanismos de Reações Químicas

Alguns termos fonte das equações governantes apresentadas dependem da modelagem cinética das taxas das reações envolvidas no processo de gaseificação. Tipicamente, esta modelagem consiste na escolha adequada dos parâmetros da equação de Arrhenius, Eq. (3.59), e da ordem da reação para o cálculo da taxa da reação, Eq. (3.61b). Aqui, são apresentados os modelos utilizados para descrever as diferentes etapas do processo de gaseificação de bagaço de cana em um reator LFB. Primeiramente, são comentadas as etapas de secagem (subseção 3.5.1) e pirólise (subseção 3.5.2). As etapas de reações de gaseificação e combustão são agrupadas nas seções de reações heterogêneas (subseção 3.5.3) e homogêneas (subseção 3.5.4).

3.5.1 Secagem

A etapa da secagem é o primeiro processo sofrido pelas partículas úmidas de biomassa durante um processo de gaseificação. Ao serem inseridas no reator as partículas de biomassa são aquecidas pelo leito. Desta maneira, quando a temperatura de vaporização da água presente nestas partículas é atingida, a água presente nas partículas vaporiza e se mistura com os gases presentes no gaseificador.

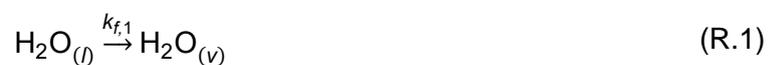
São identificadas na literatura três formas de se modelar o processo de secagem rápida, os modelos térmicos, de equilíbrio e de cinética química (MEHRABIAN *et al.*, 2012). Os modelos de cinética química consistem na utilização da equação de Arrhenius, Eq. (3.59), para calcular a taxa da reação de secagem. Os modelos de equilíbrio se baseiam na hipótese de que a água sob forma de vapor e de líquido na fase gás estão em equilíbrio termodinâmico. Por fim, os modelos térmicos consideram uma temperatura fixa para a ocorrência da evaporação, de modo que ao atingir esta temperatura toda a umidade se transforma em vapor. Os modelos de cinética química são considerados por MEHRABIAN *et al.* (2012) os mais estáveis. Todavia, eles

são extremamente sensíveis às condições utilizadas para se obter os parâmetros do modelo, o que acaba limitando sua utilização. Já os modelos de equilíbrio precisam ser ajustados com dados experimentais, o que também limita sua utilização. Assim, MEHRABIAN e colaboradores sugerem a utilização de modelos térmicos para descrever a secagem.

Sob condições atmosféricas de pressão, a temperatura de vaporização da água é de 373 K. Em processos de gaseificação de biomassa em leitos fluidizados, a temperatura de operação varia, tipicamente, entre 973 e 1.273 K (LORA *et al.*, 2012; MOLINO *et al.*, 2018). Como as taxas de transferência de energia são muito elevadas em reatores de leito fluidizado e as partículas de biomassa são, normalmente, muito pequenas (*i.e.*, < 5,0 mm), ao entrarem no reator estas partículas atingem rapidamente temperaturas bem acima da temperatura de vaporização. Devido a esta tendência, é comum em simulações computacionais da gaseificação de carvão mineral e de biomassa considerar o processo de secagem como sendo instantâneo (*i.e.*, YU *et al.*, 2007; OEVERMANN *et al.*, 2009; GERBER *et al.*, 2010; PINHO *et al.*, 2012; XIE *et al.*, 2013; VERISSIMO *et al.*, 2014). Neste caso, é considerada a presença de uma corrente de vapor relativa ao teor de umidade da biomassa entrando com a biomassa.

É preciso observar que quando a hipótese de secagem instantânea é adotada, a simulação deixa de computar a energia necessária para a ocorrência do processo de secagem. Logo, é esperado que as temperaturas obtidas modelando a secagem como um processo instantâneo sejam maiores do que na situação real. Quanto maior o teor de umidade da partícula maior deve ser a diferença entre a simulação e a situação real.

Se a secagem for modelada a partir de um modelo cinético, a reação de secagem da biomassa e sua taxa de reação podem ser escritas, respectivamente, como (BRYDEN e HAGGE, 2003):



$$\tilde{r}_1 = k_{f,1} [\text{H}_2\text{O}_{(l)}] \quad (3.72)$$

sendo que o fator pré-exponencial e a energia de ativação da reação (R.1) são, respectivamente, $5,13 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ e 88 kJ/mol, enquanto que o calor de vaporização da água é igual a $-2,44 \times 10^3 \text{ kJ/kg}$. Esta abordagem é adotada em XUE e FOX (2014) para descrever a secagem da madeira durante o processo de gaseificação em um LFB.

Na etapa de validação da metodologia (Seç. 5.3) é apresentada uma comparação entre uma simulação com secagem instantânea e com o modelo cinético representado pela reação (R.1) e pela Eq. (3.72).

3.5.2 Pirólise

A pirólise é um processo complexo que envolve diversos fenômenos físicos e químicos, tornando a modelagem desta etapa a mais complicada dentre todas as etapas do processo de gaseificação (STRINGEL, 2011). Em geral a pirólise é dividida em pirólise primária e pirólise secundária, também chamada de craqueamento de alcatrão ou de voláteis. Na pirólise primária ocorre a degradação térmica das partículas de biomassa, de modo que são formados um resíduo sólido, denominado de *char*, um produto denominado de voláteis que é composto por gases de hidrocarbonetos que são líquidos na condição ambiente de 25 °C e 1 atm, os quais costumam ser denominados de alcatrão, e um produto formado por gases permanentes na condição ambiente supracitada, tais como CO, H₂, CO₂ e CH₄. Já a pirólise secundária consiste na degradação térmica dos voláteis formados em gases permanentes e, algumas vezes, em um alcatrão inerte. Embora muitos estudos sobre a modelagem da pirólise lenta e rápida sejam encontrados na literatura (DI BLASI, 2008; SHARMA *et al.*, 2015; ANCA-COUCÉ, 2016), não há um modelo que seja universalmente indicado como mais apropriado. Destaca-se ainda que devido às elevadas taxas de transferência de energia e de massa nos reatores de leito fluidizado, o processo de pirólise nestes reatores é considerado um processo de pirólise rápida (VENDERBOSCH e PRINS, 2011).

Na literatura os três tipos de modelos de pirólise mais comumente encontrados são os modelos cinéticos, de energia de ativação distribuída e estruturais (SOUZA-SANTOS, 2010). Além destes modelos, a pirólise instantânea também é considerada em simulações de gaseificação com CFD (*i.e.*, YU *et al.*, 2007; PINHO *et al.*, 2012; XIE *et al.*, 2013; LOHA *et al.*, 2014c; VERISSIMO *et al.*, 2014). Contudo, a utilização desta abordagem necessita de informações experimentais sobre os produtos do processo de pirólise para serem usadas como dados de entrada. Como os produtos da pirólise são sensíveis às condições operacionais do reator, simulações com condições diferentes daquelas para as quais os produtos de pirólise foram calculados acarretam em um aumento das incertezas dos resultados.

Os modelos cinéticos de pirólise podem ser implementados em simulações do escoamento reativo por meio de fluidodinâmica computacional, tanto em formulações do tipo Euler-Euler quanto do tipo Euler-Lagrange. Estes modelos podem ser subdivididos em três grupos: (i) modelos de reação global de passo único, (ii) modelos de reações paralelas e (iii) modelos de reações competitivas, os quais são representados na Fig. 3.3.

Os modelos de reação global de passo único consideram uma taxa de reação única para o processo de pirólise. Embora este método possa ser implementado facilmente, ele possui uma série de desvantagens. Em primeiro lugar, tais modelos não fazem distinção entre voláteis e gases e não levam em conta a composição destes componentes (MORF, 2001; SOUZA-SANTOS, 2010), de modo que dados experimentais precisam ser utilizados para estimar a composição dos gases e dos voláteis. Além disso, estes modelos não consideram a variação das quantidades de voláteis e de *char* formados com o aumento da temperatura, uma vez que a quantidade dos produtos é fixada independentemente da temperatura (DI BLASI, 2008; STRINGEL, 2011). Desta forma, modelos de reação global não podem ser extrapolados para temperaturas diferentes das experimentais, uma vez que os coeficientes estequiométricos devem ser conhecidos *a priori* (BLONDEAU e JEANMART, 2012).

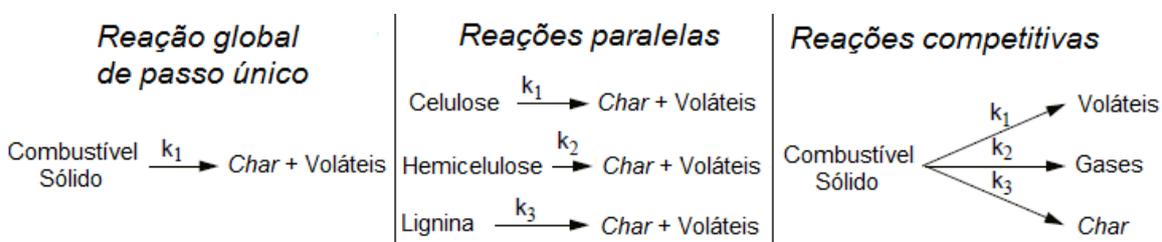


Figura 3.3 – Modelos cinéticos do processo de pirólise (adaptado de MORF, 2001).

Os modelos de reações competitivas utilizam uma constante cinética de reação para a geração de cada um dos produtos, o que possibilita contabilizar o efeito da temperatura sobre a quantidade de voláteis, gases permanentes e *char* formados. No entanto, estes modelos também não possuem informações sobre a composição dos voláteis e dos gases permanentes formados. É necessário observar ainda que esta abordagem possibilita que, sob determinadas condições, possa ocorrer a conversão total da biomassa em apenas um dos produtos, em detrimento dos demais, o que não é verificado experimentalmente (MORF, 2001).

Os modelos com reações paralelas consideram as reações de decomposição para os três principais constituintes da biomassa, *i.e.*, celulose, hemicelulose e lignina.

Estes componentes, por possuírem estruturas moleculares diferentes entre si, possuem cinéticas de pirólise bastante distintas, assim como as temperaturas nas quais se inicia o processo de pirólise (QU *et al.*, 2011; COLLARD e BLIN, 2014). A celulose se decompõe, tipicamente, em uma faixa de temperatura entre 513 e 623 K, a hemicelulose entre 473 e 533 K e a lignina entre 553 e 773 K (DI BLASI, 2008). Já nos estudos experimentais de JIANG *et al.* (2010), QU *et al.* (2011) e COLLARD e BLIN (2014) é reportado que a pirólise da lignina ocorre até a temperatura de, aproximadamente, 1073 K. De qualquer forma, este mecanismo é capaz de capturar a influência da temperatura sobre cada um dos três principais constituintes da biomassa.

A principal vantagem atribuída aos modelos de reações paralelas é que eles não dependeriam da biomassa utilizada para se calcular os coeficientes cinéticos, ou seja, eles poderiam ser aplicados a qualquer biomassa, desde que a quantidade de cada um dos seus três constituintes essenciais seja conhecida. No entanto, embora alguns trabalhos tenham obtido resultados aceitáveis com tais modelos (STRINGEL, 2011), a sua suposta universalidade é constantemente questionada. Este fato se deve pois, em geral, eles não levam em conta a interação entre os três constituintes essenciais e nem a influência de materiais inorgânicos presentes na biomassa. HOSOYA *et al.* (2007) e HOSOYA *et al.* (2009) observaram experimentalmente que os constituintes da biomassa afetam o processo de pirólise uns dos outros, acarretando em mudanças nas taxas cinéticas do processo. Além disso, é mostrado na literatura (*e.g.*, NIK-AZAR *et al.*, 1997; KEOWN *et al.*, 2008) que o processo de pirólise de biomassa é influenciado pela presença de metais alcalinos e alcalinos terrosos presentes na biomassa. Esta influência não é considerada pela maioria dos modelos de pirólise encontrados na literatura, com exceção do modelo de ANCA-COUCÉ *et al.* (2014).

BLONDEAU e JEANMART (2011) listaram quatro características desejáveis para que um modelo de pirólise seja aplicável: (i) apresentar uma pequena dependência da matéria-prima, já que o modelo deve ser aplicável para diferentes tipos de biomassa; (ii) permitir a predição das variações dos produtos formados com as condições de pirólise; (iii) levar em conta reações secundárias, como o craqueamento de alcatrão, com o intuito de prever a influência do tempo de residência dentro das partículas sobre os produtos formados; (iv) ter simplicidade tal que permita sua inclusão em um modelo dimensional. Levando em conta estes critérios, observa-se que os modelos de reação global de passo único não satisfazem as condições i e ii, enquanto que os métodos de reações competitivas não satisfazem a condição i. Já a inclusão de reações secundárias

de craqueamento de alcatrão, item iii, pode ser realizada nos três tipos de modelos de pirólise sem comprometer a sua simplicidade, requisito iv.

Na literatura são encontrados modelos cinéticos de reações competitivas capazes de descrever o processo de pirólise rápida de algumas biomassas tais como diferentes tipos de madeira e de casca de arroz. Todavia, nenhum modelo cinético para a pirólise rápida de bagaço de cana-de-açúcar é desenvolvido de forma a ser utilizado em simulações computacionais. Uma vez que existem diferenças significativas entre os processos de pirólise de diferentes tipos de biomassa, a princípio, não é possível afirmar que modelos de reações competitivas para uma biomassa específica sejam adequados para outras biomassas. Desta maneira, no presente trabalho (Seç. 6.1) são testados diferentes modelos de pirólise disponíveis na literatura para avaliar sua adequação em prever o a pirólise rápida do bagaço de cana.

Uma breve revisão de literatura, com alguns dos mais relevantes trabalhos consultados, é apresentada a seguir, com especial foco na pirólise do bagaço de cana. Mais informações sobre o processo de pirólise de biomassa podem ser encontradas em DI BLASI (2008), BRIDGWATER (2012) e ANCA-COUCÉ (2016).

BRADBURY *et al.* (1979) estudaram o processo de decomposição térmica da celulose. Os autores avaliaram que, em temperaturas baixas, este processo possui uma fase de iniciação, denominada ativação da celulose. O modelo proposto por BRADBURY e colaboradores é conhecido na literatura como modelo de Broido-Shafizadeh, representado na Fig. 3.4, e consiste na utilização de um passo de ativação da celulose antes de sua decomposição térmica.

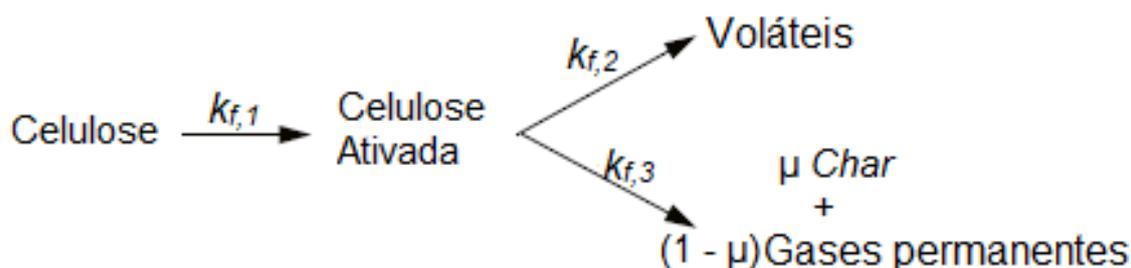


Figura 3.4 – Modelo de pirólise de celulose de Broido-Shafizadeh.

Em RODRIGUEZ *et al.* (1987) foi apresentado um estudo experimental da pirólise rápida de bagaço de cana, com o objetivo de determinar a possibilidade de se utilizar o bagaço para obtenção de um gás com poder calorífico relevante em aplicações industriais. Foram analisados os efeitos do tamanho de partícula, do teor de umidade e da temperatura do meio sobre os produtos da pirólise e sobre a composição dos gases produzidos. Uma faixa de temperaturas de 873 a 1173 K foi analisada.

Este estudo é importante por ter sido o primeiro a mostrar a composição dos gases formados na pirólise rápida do bagaço de cana-de-açúcar. Os resultados obtidos em RODRIGUEZ *et al.* (1987) indicaram uma influência pequena do tamanho de partícula sobre a composição dos gases produzidos. Por outro lado, a temperatura apresentou uma forte influência sobre a formação de gases permanentes, voláteis e *char*, assim como sobre a composição dos gases. Temperaturas maiores aumentaram a quantidade de gases permanentes produzidos e reduziram as quantidades de voláteis e de *char* formados. Por fim, foi relatado que o teor de umidade do bagaço influenciou consideravelmente a quantidade de H₂ e de CO presentes no gás produzido. Os autores sugeriram que este impacto poderia ser justificado pela intensificação da reação de deslocamento gás-água.

BOROSON *et al.* (1989) investigaram os produtos formados e a cinética química da reação de craqueamento de alcatrão resultantes do processo de pirólise lenta de madeira numa faixa de temperatura de 773 a 1073 K. Foi considerado que o alcatrão formado na pirólise primária sofre decomposição térmica, ou pirólise secundária, formando gases permanentes secundários como mostrado na Fig. 3.5. Os resultados obtidos indicaram que voláteis, água, *char* e gás permanente rico em CO₂ e com pequenas quantidades de CO e CH₄ são formados durante a pirólise primária da madeira. Adicionalmente, no craqueamento do alcatrão foi reportada a produção de um gás permanente secundário majoritariamente formado por CO e com pequenas quantidades de C₂H₄ e de CH₄. Por fim, também foi identificado que a repolimerização de voláteis em *char* foi insignificante nas situações investigadas.

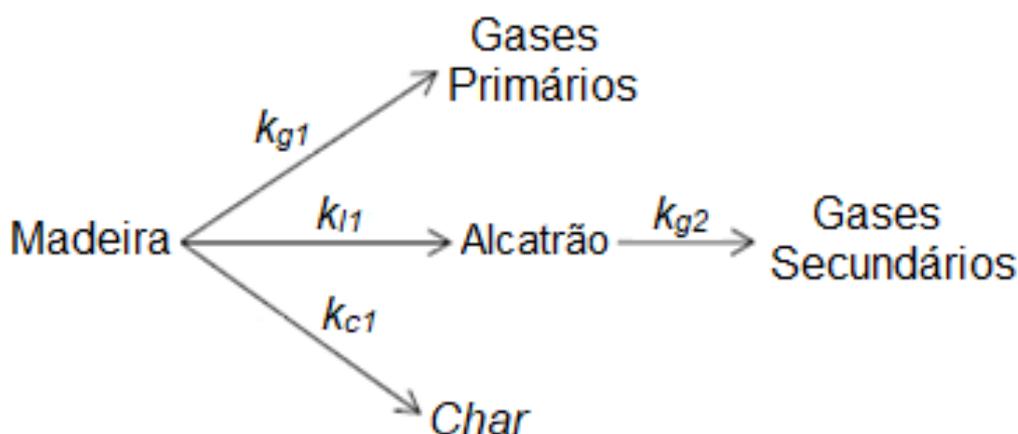


Figura 3.5 – Representação do esquema de pirólise da madeira proposto por BOROSON *et al.* (1989).

STUBINGTON e AIMAN (1994) estudaram a pirólise rápida do bagaço de cana e obtiveram um conjunto de dados para ser utilizado na modelagem da combustão de

bagaço em queimadores. Os autores investigaram o efeito de diferentes tamanhos de partículas, taxas de aquecimento, tempo de residência e umidade do meio e do bagaço sobre as pirólises primária e secundária. Os resultados obtidos mostraram que o principal produto da pirólise primária para as temperaturas investigadas foi o volátil alcatrão. Também foram obtidos resultados sugerindo que a maior parte dos gases formados no processo da pirólise do bagaço de cana foram provenientes do craqueamento dos voláteis, com exceção do CO₂.

O trabalho de MILLER e BELLAN (1997) foi responsável por um significativo avanço dos modelos de reações paralelas. Esta tendência ocorre devido ao fato dos autores terem estendido o modelo de Broido-Shafizadeh para a hemicelulose e a lignina. O modelo desenvolvido por Miller e Bellan também incluiu a modelagem do craqueamento do alcatrão formado durante a pirólise primária, gerando o aqui denominado modelo MB. A representação esquemática do modelo MB é mostrada na Fig. 3.6 e as constantes cinéticas das reações do modelo são apresentadas na Tab. 3.1. Miller e Bellan dividiram as partículas em micropartículas, com diâmetro menor do que 1,0 mm, e macropartículas com diâmetros maiores do que 1,0 mm. A pirólise das micropartículas foi descrita apenas por modelos cinéticos, enquanto que para as macropartículas os efeitos difusivos foram incluídos na modelagem. Deve ser observado ainda que, como o modelo MB agrupa os produtos em gases permanentes, voláteis e *char*, ele não fornece informações sobre a composição desses produtos.

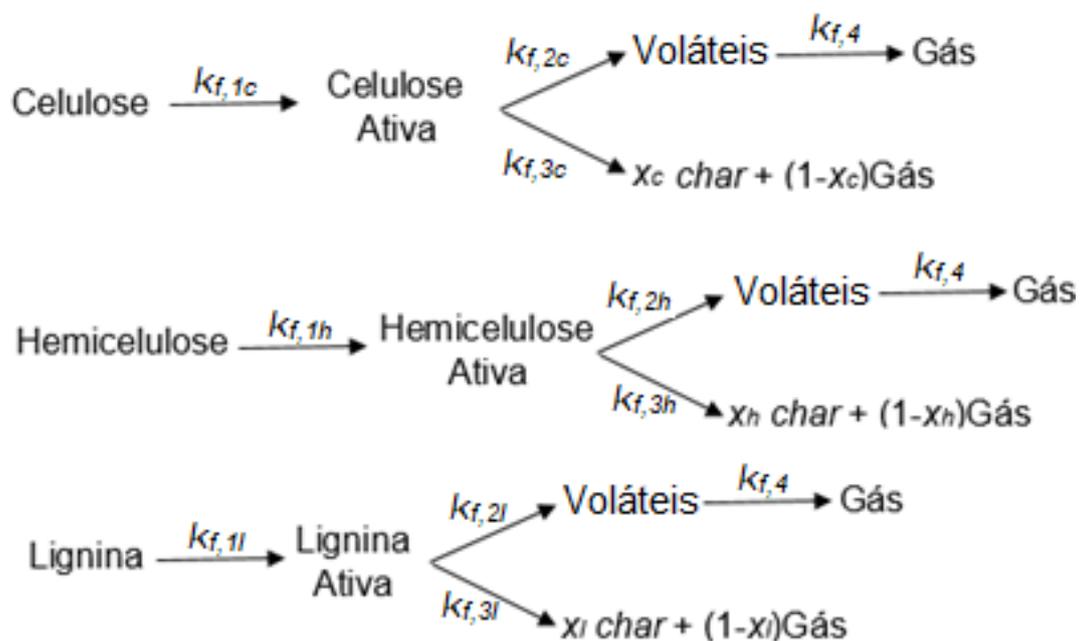


Figura 3.6 – Modelo de pirólise MB.

Tabela 3.1 – Parâmetros cinéticos do modelo MB.

Reação	A_j [s^{-1}]	E_a [J/mol]	$\alpha'_{n,r}$
$k_{f,1c}$	$2,8 \times 10^{19}$	$242,4 \times 10^3$	1,0
$k_{f,2c}$	$3,28 \times 10^{14}$	$196,5 \times 10^3$	1,0
$k_{f,3c}$	$1,3 \times 10^{10}$	$150,5 \times 10^3$	1,0
$k_{f,1h}$	$2,1 \times 10^{16}$	$186,7 \times 10^3$	1,0
$k_{f,2h}$	$8,75 \times 10^{15}$	$202,4 \times 10^3$	1,0
$k_{f,3h}$	$2,6 \times 10^{11}$	$145,7 \times 10^3$	1,0
$k_{f,1l}$	$9,6 \times 10^8$	$107,6 \times 10^3$	1,0
$k_{f,2l}$	$1,5 \times 10^9$	$143,8 \times 10^3$	1,0
$k_{f,3l}$	$7,7 \times 10^6$	$111,4 \times 10^3$	1,0
$k_{f,4}$	$4,25 \times 10^6$	$108,0 \times 10^3$	1,0

Em VÁRHEGYI *et al.* (1997) foi apresentado um estudo da pirólise da celulose, hemicelulose e lignina do bagaço de cana. Os autores utilizaram dados experimentais para obter coeficientes cinéticos para a decomposição dos principais componentes da biomassa utilizando modelos de passo único, reações sucessivas, paralelas e concorrentes, com taxas de aquecimento reduzidas (2 K/min) e intermediárias (50 a 80 K/min) e com temperaturas inferiores a 623 K. Os parâmetros obtidos estavam bastante próximos daqueles reportados por outros autores utilizando outras biomassas para estudar a decomposição térmica da lignina, da celulose e da hemicelulose. Além disso, ao contrário do trabalho de MILLER e BELLAN (1997), os autores sugeriram que o passo de ativação do modelo de Broido-Shafizadeh deve ser suprimido da modelagem da devolatilização dos três principais constituintes da biomassa com o aumento da temperatura final do processo.

GRØNLI e MELAAEN (2000) realizaram um estudo experimental e numérico da pirólise de madeira. Os autores também utilizaram o modelo esquemático da Fig. 3.5 para descrever o processo cinético da reação de pirólise. Um modelo unidimensional também foi usado para simular a pirólise em uma única partícula de madeira de formato cilíndrico, sujeita a diferentes taxas de aquecimento. As constantes cinéticas da pirólise primária foram calculadas com base em dados experimentais, enquanto que as constantes do craqueamento do alcatrão foram obtidas a partir de um estudo paramétrico.

CAMARGO (2006) estudou a pirólise de cana de açúcar em um reator LFB para temperaturas entre 723 e 823 K. O autor analisou a importância da temperatura do reator, da altura do leito, da presença de catalisador e da presença de vapor não apenas

sobre a quantidade de voláteis e gases formados, mas também sobre a composição destes componentes. Foi relatado um aumento da quantidade de gases produzidos com a elevação do percentual de vapor no interior do gaseificador. No entanto, foi possível observar uma redução da produção de voláteis com a elevação desse parâmetro. Outros efeitos reportados do aumento do percentual de vapor sobre a pirólise do bagaço foram o aumento da quantidade de H₂ produzida, redução da fração sólida dos produtos da pirólise, de CH₄ e CO₂, além do aumento de compostos poliaromáticos nos voláteis.

HOSOYA e coautores apresentaram um estudo analisando os efeitos da interação entre celulose e hemicelulose e entre celulose e lignina durante o processo de pirólise da madeira. HOSOYA *et al.* (2007) reportaram uma forte interação entre a celulose e a lignina, podendo causar alterações na composição dos produtos da pirólise. A interação entre celulose e hemicelulose foi significativamente menor, podendo até mesmo ser desprezada. A presença de interações entre os constituintes principais da biomassa durante a pirólise tem sido uma das críticas feitas aos modelos de reações paralelas, os quais costumam desprezar estas interações (STRINGEL, 2011).

Já em RANZI *et al.* (2008) foram analisados os processos de pirólise primária e secundária e foi desenvolvido um novo modelo de decomposição térmica de biomassa baseado no princípio de reações paralelas, denominado aqui de modelo RAN. Ao contrário dos demais modelos comentados anteriormente, os autores utilizaram um modelo cinético mais elaborado, considerando a decomposição de cada componente dependendo de um passo inicial de ativação e de reações de múltiplos passos, sucessivas e paralelas. A grande contribuição de RANZI *et al.* (2008) foi o desenvolvimento de um modelo de pirólise que permite a predição da composição tanto dos gases permanentes quanto dos voláteis formados durante a pirólise primária, uma vez que o modelo leva em conta algumas reações intermediárias para a formação dos principais grupos de hidrocarbonetos voláteis e para os gases permanentes normalmente produzidos durante o processo de pirólise. Entretanto, é preciso ressaltar que o processo de pirólise envolve um número ainda maior de reações químicas intermediárias do que as consideradas pelos autores (FARAVELLI *et al.*, 2013).

O modelo RAN é mostrado de forma esquemática na Fig. 3.7 e as constantes cinéticas do modelo na Tab. 3.2. Este modelo considera que a decomposição da celulose possui inicialmente duas reações concorrentes, a formação de uma celulose ativa (polimerização) e a formação de *char* e água. Após a polimerização, a celulose ativa se degrada a partir de duas reações competitivas que formam, respectivamente, (i) gases e *char* e (ii) um tipo de açúcar, o levoglucosano (LVG).

O processo de polimerização da hemicelulose envolve o aparecimento de dois monômeros ativos, HCEA1 e HCEA2, os quais representam as reações intermediárias na matriz sólida sujeita a sucessivos estágios de vaporização e degradação térmica (FARAVELLI *et al.*, 2013). Na Fig. 3.7 é possível notar que a decomposição de HCEA1 é similar à da celulose, porém ao invés de LVG é formado um outro tipo de açúcar, o xileno (XYL). Já HCEA2 se decompõe apenas em gases e *char*.

A estrutura da lignina é mais complexa do que as estruturas da celulose e da hemicelulose, o que dificulta a descrição de sua decomposição térmica (FARAVELLI *et al.*, 2013; ANCA-COUCÉ, 2016). Devido a esta complexidade, o modelo RAN considera a existência de três tipos de lignina: LIG-C (rica em carbono), LIG-H (rica em hidrogênio) e LIG-O (rica em oxigênio). Os compostos LIG-O e LIG-H se decompõem formando gases ricos em oxigênio e hidrogênio, respectivamente, e o mesmo composto intermediário, LIG-OH, o qual se degrada em voláteis, *char* e num novo composto intermediário, LIG (Fig. 3.7). O composto LIG sofre duas reações competitivas, resultando em: (i) um tipo de fenol, o sinapaldeído (FE2MACR), e (ii) gases e *char*. Finalmente, o composto LIG-C se transforma em gases, *char* e um novo composto intermediário, LIG-CC, o qual produz voláteis e *char*.

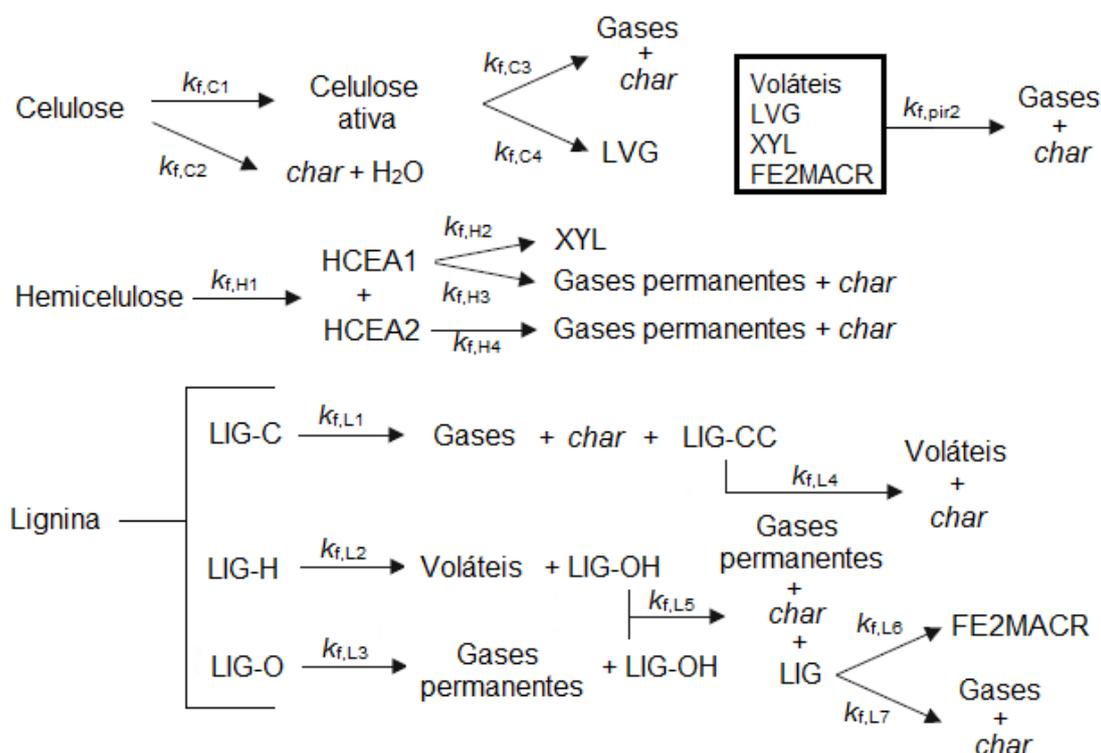


Figura 3.7 – Esquema dos modelos de pirólise RAN e BJR.

Tabela 3.2 – Parâmetros cinéticos do modelo RAN.

Reação	A_j [s^{-1}]	E_a [J/mol]	$\alpha'_{n,r}$
$k_{f,C1}$	$8,0 \times 10^{13}$	$192,5 \times 10^3$	1,0
$k_{f,C2}$	$8,0 \times 10^7$	$125,5 \times 10^3$	1,0
$k_{f,C3}$	$1,0 \times 10^9$	$133,9 \times 10^3$	1,0
$k_{f,C4}$	4,0xT	$41,8 \times 10^3$	1,0
$k_{f,H1}$	$1,0 \times 10^{10}$	$129,7 \times 10^3$	1,0
$k_{f,H2}$	3,0xT	$46,0 \times 10^3$	1,0
$k_{f,H3}$	$3,0 \times 10^9$	$113,0 \times 10^3$	1,0
$k_{f,H4}$	$1,0 \times 10^{10}$	$138,1 \times 10^3$	1,0
$k_{f,L1}$	$4,0 \times 10^{15}$	$202,9 \times 10^3$	1,0
$k_{f,L2}$	$2,0 \times 10^{13}$	$156,9 \times 10^3$	1,0
$k_{f,L3}$	$1,0 \times 10^9$	$106,7 \times 10^3$	1,0
$k_{f,L4}$	$5,0 \times 10^6$	$131,8 \times 10^3$	1,0
$k_{f,L5}$	$3,0 \times 10^8$	$125,5 \times 10^3$	1,0
$k_{f,L6}$	8,0xT	$50,2 \times 10^3$	1,0
$k_{f,L7}$	$1,2 \times 10^9$	$125,5 \times 10^3$	1,0
$k_{f,pir2}$	$4,28 \times 10^6$	$108,0 \times 10^3$	1,0

No material suplementar do trabalho de RANZI *et al.* (2008) também foi desenvolvida uma formulação para a quantificação da celulose, hemicelulose e dos três diferentes tipos de lignina consideradas no modelo RAN, tendo como informação de entrada a análise elementar da biomassa. Esta formulação é baseada em proporções admitidas para celulose, hemicelulose, LIG-H, LIG-C e LIG-O. Por último, estas três proporções são utilizadas para um balanço das espécies C, H e O, fornecendo os cinco componentes principais.

A formulação de RANZI *et al.* (2008) considera uma proporção entre celulose e hemicelulose, outra entre LIG-H e LIG-C e uma terceira entre LIG-O e LIG-C, denominadas de S1, S2 e S3, respectivamente. Estas proporções são mostradas no diagrama criado pelos autores do método para facilitar a visualização de seu modelo, o qual é apresentado na Fig. 3.8. Por último, estas três proporções são utilizadas para um balanço das espécies C, H e O, obtendo-se os cinco componentes requeridos pelo modelo RAN (*i.e.*, celulose, hemicelulose, LIG-C, LIG-H e LIG-O).

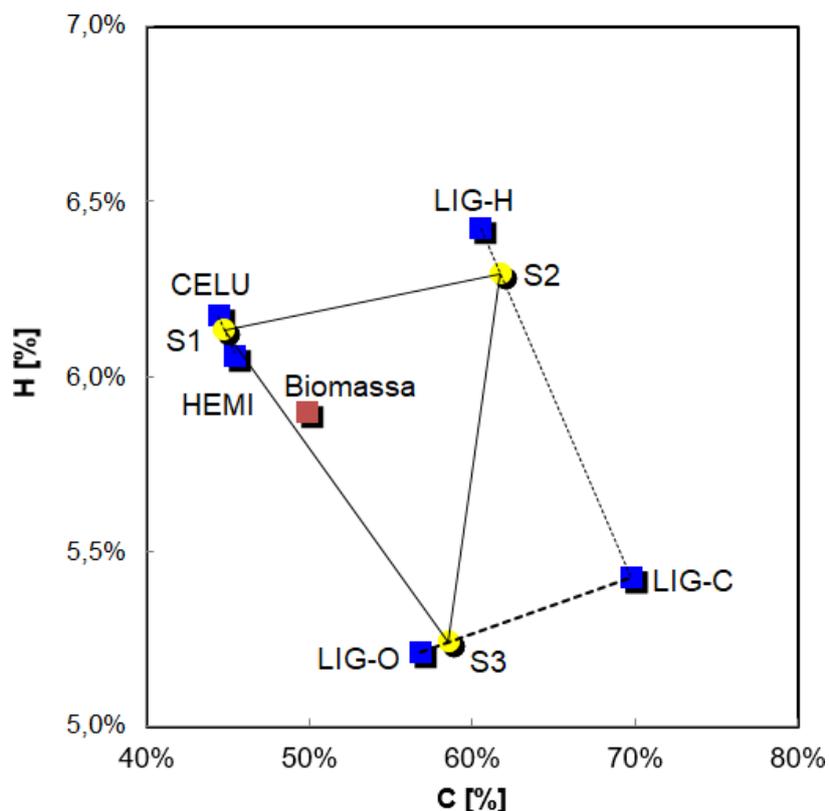


Figura 3.8 – Metodologia desenvolvida em RANZI et al. (2008) para cálculo dos componentes lignocelulósicos da biomassa.

A influência da presença de sais inorgânicos e das cinzas de biomassa sobre a composição dos voláteis formados durante a pirólise de biomassa foi estudada por PATWARDHAN *et al.* (2010). Os resultados obtidos pelos autores mostraram que a formação de LVG foi inibida pela presença dos sais minerais. Em relação aos outros compostos analisados, tais como o ácido fórmico e o acetol, os diferentes sais minerais acarretaram em efeitos distintos. Uma importante conclusão do trabalho de PATWARDHAN e colaboradores foi mostrar que os sais minerais e as cinzas presentes na biomassa reduzem a energia de ativação das reações primárias, levando à formação direta de espécies de baixo peso molecular a partir da celulose.

JIANG *et al.* (2010) investigaram o comportamento da pirólise de lignina de diferentes biomassas, assim como o efeito de diferentes métodos de extração para obter a lignina a partir da biomassa. A maior contribuição deste trabalho foi mostrar que as ligninas de diferentes biomassas podem apresentar taxas de decomposição térmica bastante distintas entre si. Além disso, também foi mostrado que as taxas cinéticas da pirólise de lignina sofrem influência do método de extração de lignina utilizado, afetando os coeficientes cinéticos descrevendo a reação de pirólise de lignina.

PARK *et al.* (2010) desenvolveram um novo modelo para descrever o processo de pirólise da madeira, baseado no modelo de Kilzer-Broido. A modelagem proposta por PARK e colaboradores é denominada no presente trabalho de modelo PAR. Este modelo utiliza três reações endotérmicas paralelas produzindo voláteis (alcatrão), gases permanentes e um composto sólido intermediário, como representado na Fig. 3.9. As constantes cinéticas do modelo PAR são mostradas na Tab. 3.3. A contribuição deste trabalho reside na consideração das entalpias de reação do processo de pirólise, levando em conta ainda a diferença entre as reações de formação de voláteis e de *char*. Estas reações são identificadas, respectivamente, como endotérmicas e exotérmicas (HASELI *et al.*, 2011). Adicionalmente, o modelo PAR também considera uma reação de formação de *char* a partir do alcatrão. Segundo COLLARD e BLIN (2014), esta não é uma reação de craqueamento térmico, e sim uma reação de recombinação que ocorre quando hidrocarbonetos voláteis ficam muito tempo presos dentro dos poros das partículas, formando um *char* secundário.

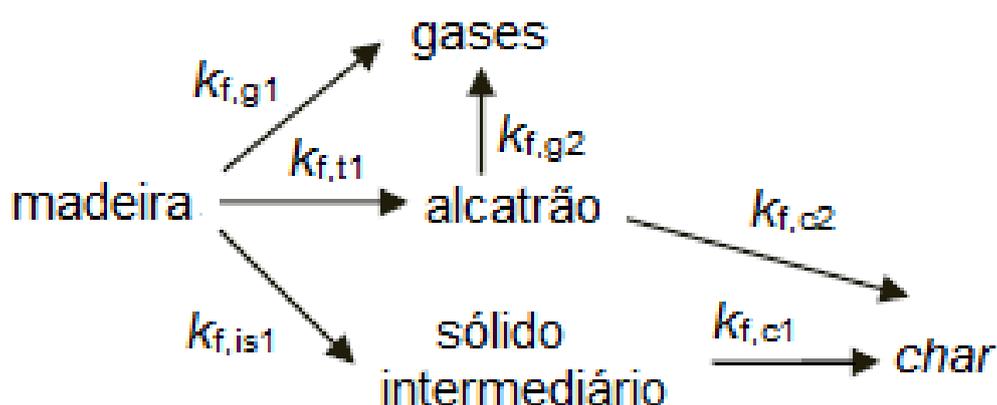


Figura 3.9 – Esquema do modelo de pirólise PAR.

Tabela 3.3 – Parâmetros cinéticos do modelo PAR.

Reação	A_j [s ⁻¹]	E_a [J/mol]	$\alpha'_{n,r}$
$k_{f,g1}$	$4,38 \times 10^9$	$152,7 \times 10^3$	1,0
$k_{f,t}$	$1,08 \times 10^{10}$	$148,0 \times 10^3$	1,0
$k_{f,is}$	$3,75 \times 10^6$	$111,7 \times 10^3$	1,0
$k_{f,g2}$	$4,28 \times 10^6$	$108,0 \times 10^3$	1,0
$k_{f,c1}$	$1,38 \times 10^{10}$	$161,0 \times 10^3$	1,0
$k_{f,c2}$	$1,0 \times 10^5$	$108,0 \times 10^3$	1,0

GERBER *et al.* (2010) utilizaram uma modelagem fluidodinâmica bidimensional, baseada na abordagem Euler-Euler para simular o processo da gaseificação da madeira em um reator LFB. Uma das grandes contribuições de GERBER e colaboradores foi a utilização de dois modelos para descrever a pirólise secundária sofrida pelo alcatrão. No primeiro modelo considerado é usado o esquema de pirólise da Fig. 3.10, no qual a pirólise primária consiste na decomposição da madeira em *char*, alcatrão ativo (*alcatrão_a*) e gases não condensáveis (*gás₁*). Já na pirólise secundária o alcatrão ativo é craqueado em gases não condensáveis (*gás₂*) e alcatrão inerte (*alcatrão_i*). Este modelo é denominado aqui de modelo GMB. Na segunda proposta investigada, o esquema utilizado é idêntico ao da Fig. 3.5, porém com o craqueamento de alcatrão formando apenas gases permanentes. A composição dos gases formados na pirólise primária foi estimada com base em dados experimentais, enquanto que a composição dos gases do craqueamento de alcatrão foi estimada com base no trabalho de BOROSON *et al.* (1989) para o primeiro modelo e no de RATH e STAUDINGER (2001) para o segundo modelo. Os autores não indicaram um dos modelos como mais apropriado, porém ressaltaram que as diferenças encontradas nos resultados obtidos pelos dois modelos mostravam a importância da modelagem do craqueamento de alcatrão na predição do processo de gaseificação de biomassa.

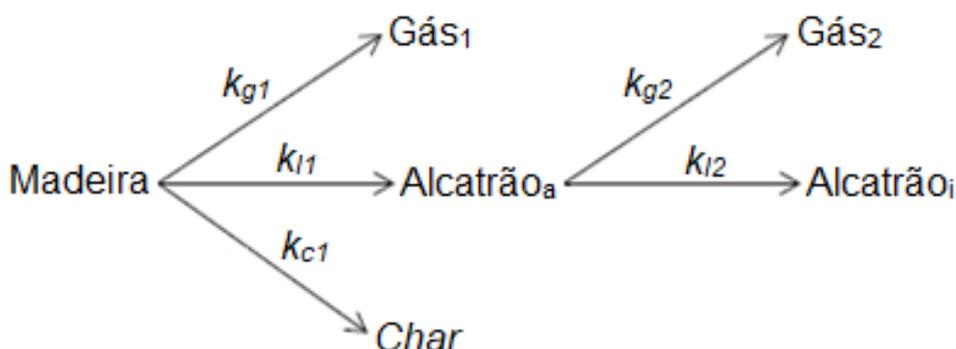


Figura 3.10 – Esquema do modelo de pirólise proposto em GMB.

HUGO (2010) realizou um estudo experimental sobre a pirólise de bagaço de cana-de-açúcar, no qual os resultados das pirólises lenta, rápida e a vácuo foram comparados. Os resultados obtidos mostraram que a pirólise rápida produziu a maior quantidade de bio-óleo e com uma qualidade melhor, ou seja, maior poder calorífico e menor umidade. Já a pirólise lenta produziu mais *char* com qualidade superior e com poder calorífico mais elevado do que nos outros processos. Porém, a pirólise a vácuo produziu um *char* com maior área superficial, o que é um fator importante na utilização deste como carbono ativado em determinadas áreas da indústria.

Em MALIGER *et al.* (2011) foi apresentado um estudo sobre os efeitos de diferentes composições de bagaço de cana sobre o processo de pirólise lenta. Os autores utilizaram amostras de bagaço provenientes de plantas cultivadas em diferentes tipos de solo. Uma análise destas amostras revelou que a composição do bagaço variou com o tipo de solo e com as condições nas quais a cana foi cultivada. No entanto, os perfis de decomposição térmica de todas as amostras foram semelhantes. Além disso, os autores avaliaram que, devido às interações entre os principais constituintes da biomassa, a melhor maneira de se modelar a pirólise é através de uma reação global.

Em BLONDEAU e JEANMART (2011) foram propostas modificações ao modelo MB, de modo a possibilitar sua aplicação em situações com temperaturas elevadas, como combustão de biomassa em caldeiras. Uma reação de decomposição de *char* e uma reação de evaporação da água foram adicionadas ao modelo MB. Deve ser observado que a reação de evaporação da água foi considerada instantânea. Os resultados obtidos apresentaram concordância satisfatória com os dados experimentais.

No ano seguinte, BLONDEAU e JEANMART (2012) compararam o modelo MB alterado pelos autores com o modelo RAN a elevadas temperaturas (*i.e.*, > 623 K). Os resultados obtidos indicaram que o modelo RAN tende a subestimar a quantidade de alcatrão formado quando aplicado para altas temperaturas. Desta forma, foram propostas duas alterações para o método ilustrado na Fig. 3.7, de maneira a aproximar a estimativa de alcatrão daquela obtida experimentalmente. A primeira modificação foi utilizar a energia de ativação e o fator pré-exponencial do modelo MB para todas as reações coincidentes entre os dois modelos. A segunda modificação consistiu na inclusão de reações secundárias de craqueamento térmico de alcatrão. Deve ser observado que BLONDEAU e JEANMART (2012) utilizaram uma mesma energia de ativação e um mesmo fator pré-exponencial para as reações secundárias de todas as dez espécies de hidrocarbonetos voláteis consideradas no modelo RAN. As modificações propostas foram capazes de aproximar os resultados numéricos dos valores experimentais, com exceção da composição do alcatrão que continuou divergindo dos valores experimentais. Tal divergência pode estar ligada ao fato das reações secundárias terem sido modeladas arbitrariamente com as mesmas constantes cinéticas. O modelo resultante das modificações propostas em BLONDEAU e JEANMART (2012) é denominado no presente trabalho de modelo BJR e sua representação esquemática é idêntica à do modelo RAN mostrado na Fig. 3.7. Já as constantes cinéticas do modelo BJR são apresentadas na Tab. 3.4.

Tabela 3.4 – Parâmetros cinéticos do modelo BJR.

Reação	A_j [s^{-1}]	E_a [J/mol]	$\alpha'_{n,r}$
$k_{f,C1}$	$2,8 \times 10^{19}$	$242,4 \times 10^3$	1,0
$k_{f,C2}$	$8,0 \times 10^7$	$125,5 \times 10^3$	1,0
$k_{f,C3}$	$3,28 \times 10^{14}$	$196,5 \times 10^3$	1,0
$k_{f,C4}$	$1,3 \times 10^{10}$	$150,5 \times 10^3$	1,0
$k_{f,H1}$	$2,1 \times 10^{16}$	$186,7 \times 10^3$	1,0
$k_{f,H2}$	$2,6 \times 10^{11}$	$145,7 \times 10^3$	1,0
$k_{f,H3}$	$8,75 \times 10^{15}$	$202,4 \times 10^3$	1,0
$k_{f,H4}$	$1,0 \times 10^{10}$	$138,1 \times 10^3$	1,0
$k_{f,L1}$	$4,0 \times 10^{15}$	$202,9 \times 10^3$	1,0
$k_{f,L2}$	$2,0 \times 10^{13}$	$156,9 \times 10^3$	1,0
$k_{f,L3}$	$1,0 \times 10^9$	$106,7 \times 10^3$	1,0
$k_{f,L4}$	$5,0 \times 10^6$	$131,8 \times 10^3$	1,0
$k_{f,L5}$	$3,0 \times 10^8$	$125,5 \times 10^3$	1,0
$k_{f,L6}$	$1,5 \times 10^9$	$143,8 \times 10^3$	1,0
$k_{f,L7}$	$7,7 \times 10^6$	$111,4 \times 10^3$	1,0
$k_{f,pir2}$	$4,25 \times 10^6$	$108,0 \times 10^3$	1,0

KANTARELIS *et al.* (2013) investigaram a influência da presença de vapor sobre o processo de pirólise da biomassa. Diversos experimentos foram realizados utilizando diferentes razões de vapor e biomassa (S/B) em um reator LFB. Os produtos da pirólise dos casos investigados foram comparados com um experimento realizado em um meio inerte (*i.e.*, formado por N_2). Os resultados revelaram que a presença de vapor afetou significativamente o processo de pirólise. Assim, os autores concluíram que o vapor deve ser considerado um agente reativo durante o processo de pirólise. Também foi observado que a elevação da fração de vapor diminuiu a quantidade de *char* produzida. Uma tendência oposta foi observada para as frações de voláteis e de gases permanentes. Outra informação importante do trabalho de KANTARELIS e colaboradores foi a indicação de que o vapor inibe as reações de decomposição de açúcares em furanos, já que o aumento da razão S/B aumentou a quantidade de LVG presente na parcela de líquido produzido. Por fim, a análise da composição dos voláteis produzidos sugere que a presença de vapor afeta mais a decomposição de celulose e hemicelulose do que a de lignina.

Em SHARMA *et al.* (2014a) foi desenvolvido um modelo intra-partícula unidimensional para descrever a pirólise de madeira, levando em conta o impacto combinado de alguns parâmetros do processo, tais como teor de umidade e redução do tamanho de partícula. A alteração das propriedades físicas das partículas com o decorrer da reação também foi considerada. A reação de pirólise foi descrita utilizando um modelo de reações competitivas. Este modelo é semelhante ao modelo PAR, contudo os autores consideraram a existência de alcatrão primário, sujeito a um craqueamento térmico, e a de alcatrão secundário, submetido a uma reação de recombinação. Este modelo é denominado no presente trabalho de modelo SHA. Sua estrutura esquemática é apresentada na Fig. 3.11 e suas constantes cinéticas são mostradas na Tab. 3.5. Os autores obtiveram predições satisfatórias em relação a dados experimentais com o modelo desenvolvido. Ademais, as simulações indicaram que partículas com diâmetros maiores do que 1,0 mm possuem gradiente de temperatura relevante entre a superfície e o centro da partícula, indicando a necessidade de se considerar esse fato para partículas grandes.

Ainda em 2014, ANCA-COUCE e colaboradores propuseram algumas alterações ao modelo RAN. Tais modificações objetivavam a inclusão de reações secundárias de repolimerização de voláteis em *char* e o efeito catalítico das cinzas da biomassa durante a pirólise de biomassa, através da inibição da formação de açúcares (*i.e.*, LVG e XYL). Em ANCA-COUCE *et al.* (2014) foram reportados testes numéricos para o modelo com partículas de biomassa de 1,0 mm em um reator de leito fixo e diferentes temperaturas operacionais, utilizando um valor de 0,3 para os parâmetros definidos no modelo. Os resultados obtidos com a modelagem sugerida foram comparados com dados experimentais e com resultados obtidos utilizando o modelo RAN. A metodologia proposta pelos autores acarretou em resultados mais acurados do que aqueles obtidos com o modelo RAN, no que se refere às quantidades totais de sólidos, vapor de água, carbonilas, álcoois e açúcares. Por outro lado, o modelo RAN foi mais acurado na predição das quantidades totais de gases permanentes e de fenóis. Testes com diferentes valores para os parâmetros x 's também foram reportados e, para os casos estudados, os melhores resultados foram obtidos com os valores dos parâmetros iguais a 0,3 e 0,4. Esta faixa de valores para os parâmetros foi recomendada para a pirólise lenta em reatores de leito fixo com tamanho de partícula da ordem de centímetros. Nota-se ainda que uma escolha mais apropriada desses parâmetros pode ajudar a aproximar os resultados do modelo aos resultados experimentais.

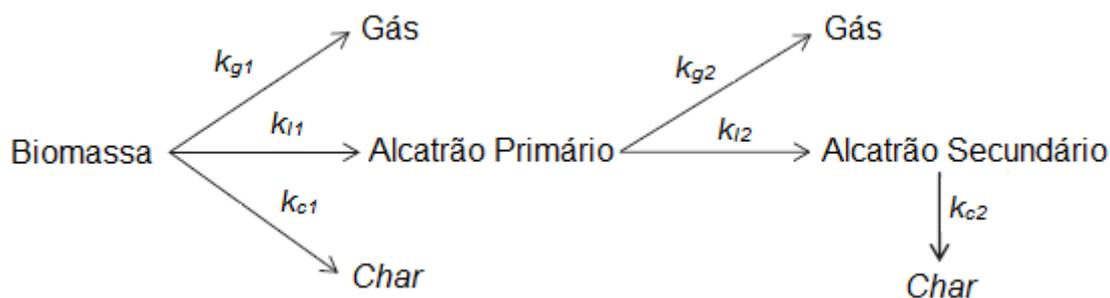


Figura 3.11 – Esquema do modelo de pirólise SHA.

Tabela 3.5 – Parâmetros cinéticos do modelo SHA.

Reação	A_j [s^{-1}]	E_a [J/mol]	$\alpha'_{n,r}$
k_{g1}	$4,38 \times 10^9$	$152,7 \times 10^3$	1,0
k_{t1}	$1,08 \times 10^{10}$	$148,0 \times 10^3$	1,0
k_{c1}	$3,27 \times 10^6$	$111,7 \times 10^3$	1,0
k_{g2}	$1,48 \times 10^6$	$144,0 \times 10^3$	1,0
k_{t2}	$1,48 \times 10^6$	$144,0 \times 10^3$	1,0
k_{c2}	$1,0 \times 10^5$	$108,0 \times 10^3$	1,0

O modelo proposto por ANCA-COUCÉ *et al.* (2014) é denominado aqui de modelo ANC e é representado na Fig. 3.12. Suas constantes cinéticas são apresentadas na Tab. 3.6. Observando a Fig. 3.12 é possível notar que o modelo ANC possui parâmetros, designados genericamente por x , que alteram o produto das reações de decomposição térmica dos constituintes da biomassa. Estes parâmetros são funções do tempo de retenção e da pressão parcial do alcatrão no interior da partícula, da temperatura das partículas e do teor de materiais minerais da biomassa. Como não existe uma função explícita para os parâmetros x , a abordagem proposta por ANCA-COUCÉ *et al.* (2014) foi realizar simulações com um valor constante para cada parâmetro. A vantagem do modelo ANC é o fato deste considerar o efeito catalisador das cinzas atuando na inibição da formação de açúcares, como o LVG e o XYL, durante a pirólise de biomassa. Sua grande desvantagem reside na arbitragem dos parâmetros x , sendo necessários testes de tentativa-e-erro para cada condição simulada, uma vez que tais parâmetros dependem, por definição, da composição da biomassa e da temperatura do leito.

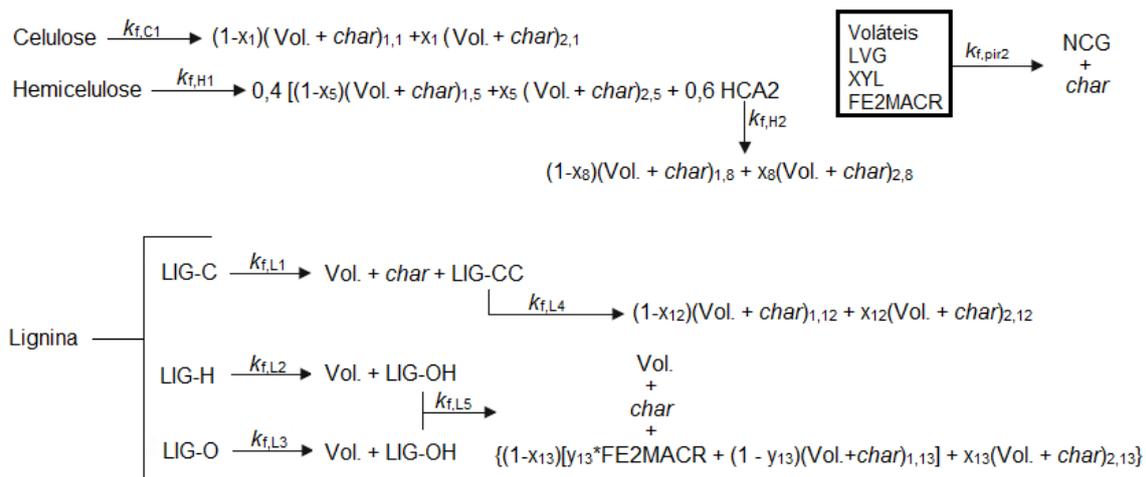


Figura 3.12 – Esquema do modelo de pirólise ANC.

Tabela 3.6 – Parâmetros cinéticos do modelo ANC.

Reação	A_j [s^{-1}]	E_a [J/mol]	$\alpha'_{n,r}$
$k_{f,C1}$	$8,0 \times 10^{13}$	$192,5 \times 10^3$	1,0
$k_{f,H1}$	$1,0 \times 10^{10}$	$129,7 \times 10^3$	1,0
$k_{f,H2}$	$1,0 \times 10^{10}$	$138,1 \times 10^3$	1,0
$k_{f,L1}$	$4,0 \times 10^{15}$	$202,9 \times 10^3$	1,0
$k_{f,L2}$	$2,0 \times 10^{13}$	$156,9 \times 10^3$	1,0
$k_{f,L3}$	$1,0 \times 10^9$	$106,7 \times 10^3$	1,0
$k_{f,L4}$	$5,0 \times 10^6$	$131,8 \times 10^3$	1,0
$k_{f,L5}$	$3,0 \times 10^8$	$125,5 \times 10^3$	1,0
$k_{f,pir2}$	$4,28 \times 10^6$	$108,0 \times 10^3$	1,0

A utilização dos modelos de pirólise MB, RAN, BJR e ANC necessita de informações sobre a composição lignocelulósica da biomassa. Muitas vezes, apenas a composição elementar da biomassa é fornecida, de modo que é necessário calcular a composição lignocelulósica com base na análise elementar. Em BRANDÃO (2015) foram avaliadas duas maneiras de calcular esta composição, seguindo as metodologias de SHENG e AZEVEDO (2002) e de RANZI *et al.* (2008). BRANDÃO (2015) identificou algumas vantagens da abordagem de RANZI *et al.* (2008). Dentre estas vantagens destacam-se a capacidade desta metodologia de estimar os três tipos de lignina, LIG-C, LIGH e LIG-O, utilizados nos modelos RAN, BJR e ANC, e de permitir uma estimativa direta da quantidade de hemicelulose. Já a metodologia de SHENG e AZEVEDO (2002) fornece apenas as quantidades de celulose e de uma

lignina genérica. Desta forma, foi recomendado o cálculo das frações mássicas dos componentes lignocelulósicos usando a metodologia de RANZI e colaboradores.

FATEHI *et al.* (2017) estudaram a liberação de metais alcalinos durante a pirólise de biomassa. Os autores identificaram experimentalmente uma etapa de liberação de metais alcalinos durante a pirólise primária da biomassa e desenvolveram um modelo cinético para contabilizar a liberação de potássio (K) e sódio (Na) durante este processo, válido para temperaturas superiores a 750 K. Estas correlações cinéticas representam um grande avanço para uma futura consideração da influência da presença de metais alcalinos e alcalinos terrosos na simulação computacional dos processos de pirólise e de gaseificação de biomassa.

ANCA-COUCE e SCHARLER (2017) avaliaram que os modelos cinéticos de pirólise mais elaborados, *i.e.*, RAN, BJR e ANC, são capazes de prever satisfatoriamente as quantidades de produtos formados na pirólise da biomassa, mas falham na descrição dos calores de reação das etapas consideradas da pirólise. Assim, os autores propuseram uma metodologia mais rigorosa para calcular os calores de reação das reações consideradas no modelo ANC. Os resultados obtidos mostraram que as alterações realizadas acarretaram em uma melhora da previsão do comportamento da decomposição térmica da madeira tanto no caso da pirólise lenta de uma determinada quantidade de partículas quanto no caso da pirólise lenta de uma única partícula de madeira.

Com base nos trabalhos revisados, observa-se que a modelagem da pirólise é de fato uma das etapas mais importantes na modelagem do processo de gaseificação e também uma das mais complexas. XIONG *et al.* (2018) apontam que durante a pirólise de biomassa possa existir a formação de milhares de espécies envolvidas em milhões de reações químicas interconectadas. Em razão de limitações tecnológicas de química analítica, grande parte destas reações ainda não são claramente compreendidas (XIONG *et al.*, 2018). Ademais, mesmo que estas reações fossem conhecidas, seria inviável na prática, com a atual capacidade computacional, realizar simulações com um número tão elevado de espécies e reações químicas. Desta forma, os modelos cinéticos de pirólise descritos anteriormente parecem ser a maneira mais apropriada para modelar a pirólise de biomassa atualmente. Como não existem modelos de pirólise cinéticos desenvolvidos para o bagaço de cana, e os modelos desenvolvidos para madeira não podem, a princípio, ser considerados válidos para a pirólise do bagaço de cana, aqui os três modelos de reações competitivas, SHA, PAR e GMB, e os quatro modelos de reações paralelas e competitivas, MB, RAN, ANC e BJR, são implementados computacionalmente e testados. Os modelos SHA, PAR, MB, ANC, RAN e BJR são utilizados e comparados com dados experimentais num processo de

pirólise de bagaço de cana de açúcar na Seq. 6.1, enquanto que os modelos GMB, PAR, RAN e BJR são testados para um caso de gaseificação de bagaço de cana de açúcar, na Seq. 6.3.

3.5.3 Reações heterogêneas

Durante o processo de gaseificação e de combustão de combustíveis sólidos, existe a ocorrência de diferentes reações heterogêneas. Estas reações ocorrem entre o *char* formado no processo de pirólise e os gases presentes no reator, sendo subclassificadas em reações de combustão e de gaseificação. As reações heterogêneas modeladas aqui são mostradas na Tab. 3.7, sendo que a reação (R.2') é a única reação heterogênea de combustão, enquanto que as demais reações (R.3)-(R.5) são reações de gaseificação. Ainda na Tab. 3.7, deve ser observado que o *char* é considerado como sendo constituído apenas por carbono. Esta hipótese é usualmente feita em simulações de processos de gaseificação, uma vez que o *char* é constituído normalmente por mais de 85% de carbono (BASU, 2010).

Tabela 3.7 – Reações Heterogêneas.

Nome da Reação	Reação	
Oxidação de <i>char</i>	$C + aO_2 \rightarrow (2 - 2a)CO + (2a - 2)CO_2$	(R.2')
Boudouard	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	(R.3)
Gaseificação com Vapor	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	(R.4)
Metanação	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	(R.5)

Uma particularidade da reação de oxidação de carbono em processos de gaseificação, nos quais existe pouca disponibilidade de oxigênio, é que a estequiometria desta reação é dependente da temperatura. Desta forma, a razão entre as quantidades de CO e CO₂ formados varia com a mudança das condições nas quais a reação ocorre. O coeficiente estequiométrico *a*, presente na reação (R.2'), é normalmente descrito como uma função da temperatura. A expressão mais utilizada para calcular este coeficiente é dada por (SCALA *et al.*, 2013):

$$a = \frac{2 + A \times \exp[-E_a/\tilde{R}T]}{2(A \times \exp[-E_a/\tilde{R}T] + 1)} \quad (3.73)$$

Em geral, os valores recomendados para os parâmetros A e E_a para situações com pressão próxima à atmosférica são $A \approx 10^{2,5}$, $E_a \in [25,14;37,71]$ kJ/mol e para situações com pressão elevada são $A \approx 10^{3,5}$, $E_a \in [50,28;79,61]$ kJ/mol (LAURENDEAU, 1978). Além disso, também é mostrado que temperaturas elevadas favorecem a formação de CO, enquanto que temperaturas menores favorecem a geração de CO₂, de modo que a razão entre a quantidade de CO e de CO₂ formados pode ser escrita como (LAURENDEAU, 1978):

$$\text{CO/CO}_2 = A \times \exp\left[-E_a/\tilde{R}T\right] \quad (3.74)$$

A Fig. 3.13 mostra a razão CO/CO₂ em função da temperatura para diferentes valores de energia de ativação dentro da faixa recomendada por LAURENDEAU (1978) sob condição de pressão atmosférica. Na Fig. 3.13, na região abaixo da linha tracejada, CO/CO₂ < 1 e a produção de CO₂ é favorecida. Por outro lado, na região acima da linha tracejada, CO/CO₂ > 1 e a produção de CO é favorecida. Na maioria dos trabalhos sobre gaseificação de biomassa disponíveis na literatura a temperatura no interior do reator é superior a 973 K. Logo, nas condições normalmente utilizadas para gaseificação, a formação de CO é favorecida. Conseqüentemente, no presente trabalho o coeficiente a da reação (R.2') é considerado igual a 1, de modo que a reação de oxidação do *char* é escrita como uma reação de oxidação parcial de carbono, ou seja:

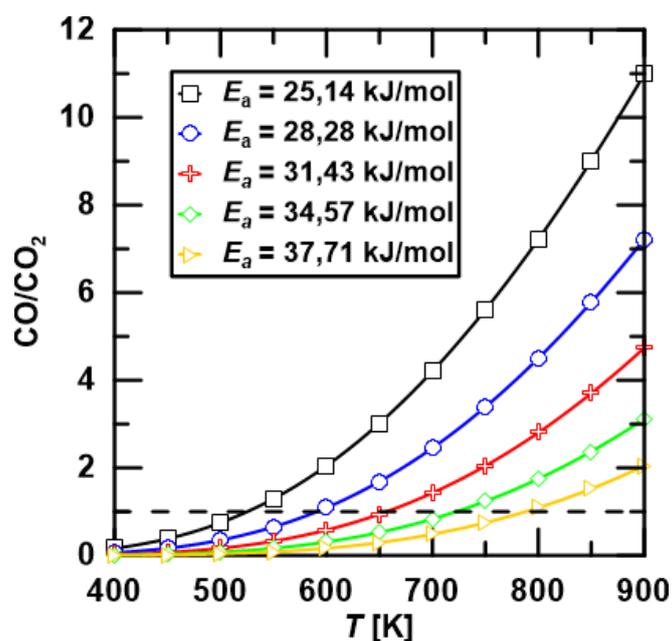


Figura 3.13 – Razão CO/CO₂ em função da temperatura para pressão atmosférica.

As reações heterogêneas podem ocasionar a formação de cinzas ao redor do núcleo de carbono reagido (SOUZA-SANTOS, 2010). As cinzas são materiais inorgânicos presentes nas partículas de carvão mineral e de biomassa que normalmente não participam diretamente das reações de oxidação e de gaseificação, mas podem atuar como catalisadores destas reações (LAURENDEAU, 1978; DI BLASI, 2009; LI, 2013; SCALA *et al.*, 2013). Os principais elementos formadores das cinzas de combustíveis herbáceos são o silício (Si), o potássio (K) e o cálcio (Ca) (JENKINS *et al.*, 1998; DEMIRBAS, 2004). Também são encontrados traços de ferro (Fe), magnésio (Mg) e cloro (Cl) que, embora encontrados em pequenas quantidades nas biomassas, também podem alterar significativamente a reatividade das partículas de *char* (JENKINS *et al.*, 1998). Em relação ao bagaço de cana, JENKINS *et al.* (1998) observaram que o processo de lavagem da cana-de-açúcar durante sua moagem, reduz significativamente os teores de cinzas no bagaço, principalmente da quantidade de potássio. Conseqüentemente, o teor de cinzas nas partículas de bagaço de cana é bastante pequeno em comparação com outros tipos de biomassas.

Considerando as cinzas como material inerte, em reatores de leito fluidizado podem ocorrer três possíveis situações, as quais são representadas por três modelos de conversão de partícula específicos, ilustrados na Fig. 3.14 e descritos a seguir.

- (a) Modelo de Núcleo não Exposto: considera que conforme as reações heterogêneas vão ocorrendo, uma camada de material inerte é formada ao redor do núcleo das partículas de *char*, de modo que esta camada de cinzas consegue resistir às colisões com as partículas, formando uma camada de resistência adicional ao redor do núcleo reativo da partícula. O gás consegue se difundir através desse material e as reações continuam ocorrendo, porém, a partícula nunca está diretamente em contato com o meio.
- (b) Modelo de Núcleo Exposto: considera que a camada de cinzas é fraca, sendo destruída devido ao contato com as demais partículas do leito imediatamente após a formação do material inerte. Desta maneira, o núcleo está sempre em contato direto com o meio.
- (c) Modelo de Conversão Uniforme: considera que a partícula é tão porosa ou a taxa da reação é tão lenta que a reação ocorre simultaneamente em toda a partícula, de modo que não existe a formação de uma camada de cinzas ao redor da partícula.

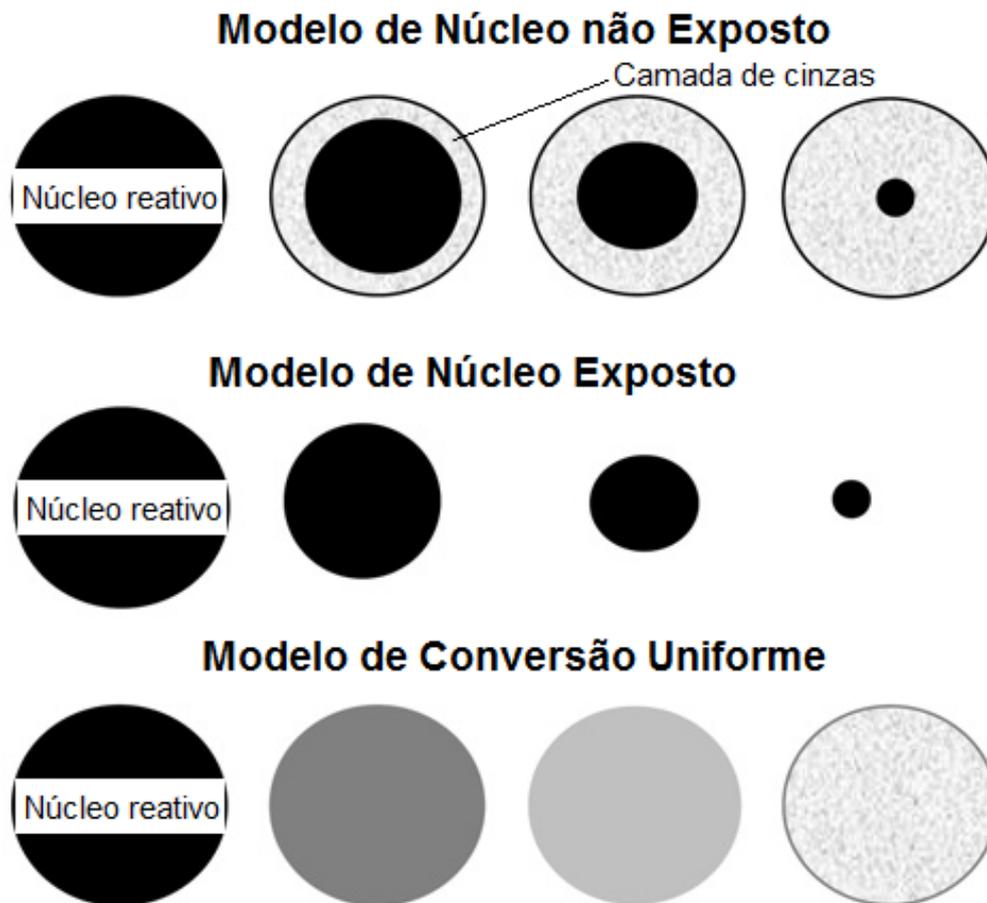


Figura 3.14 – Modelos de conversão de partículas. (Modificado de GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010).

Para processos de gaseificação em leitos fluidizados, a taxa de cinética química da reação de oxidação de *char*, (R.2), possui uma ordem de grandeza muito maior do que as taxas das reações de gaseificação de *char* mostradas na Tab. 3.7 (DI BLASI, 2009; BASU, 2010; GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010). Como a taxa de cinética intrínseca de conversão de carbono na oxidação de *char* é muito elevada, normalmente em leitos fluidizados esta reação pode ter alguma limitação relacionada à difusão de reagentes gasosos até a superfície da partícula de *char*. De modo geral, é considerado que a reação de oxidação de *char* ocorre na superfície externa da partícula. Desta forma, a presença ou não da camada de cinzas depende do seu teor no combustível utilizado. GÓMEZ-BAREA e LECKNER (2010) afirmam que a combustão do *char* de biomassas com baixo teor de cinzas, tais como a madeira, em LFB's normalmente ocorre de acordo com o modelo de Núcleo Exposto, com a camada de cinzas sendo destruída pela colisão entre as partículas do leito. Já na combustão de biomassas com alto teor de cinzas, tais como resíduos sanitários, a conversão da partícula ocorre de acordo com o modelo de Núcleo não Exposto.

É preciso também observar que a abordagem Euler-Euler limita o modelo de partícula a ser utilizado. Como a formação de cinzas não está sendo levada em conta, a formação desta camada ao redor das partículas de *char* não seria possível. Além disso, existe o fato das partículas não estarem sendo discretizadas individualmente, e sim a partir dos campos das variáveis. Desta maneira, a variação do tamanho das partículas também seria de difícil implementação (RANADE, 2002).

Uma das maneiras de se contabilizar a variação do diâmetro das partículas sólidas utilizando uma abordagem Euler-Euler é a partir da consideração de fases sólidas com diâmetros de partículas diferentes, como sugerido em RANADE (2002). Contudo, a introdução de novas fases sólidas aumenta o número de equações diferenciais parciais a serem resolvidas, elevando o custo computacional das simulações. Por outro lado, a hipótese de que o tamanho das partículas não se altera já tem sido utilizada com a abordagem Euler-Euler resultando em previsões satisfatórias da gaseificação de biomassa e de carvão mineral em reatores LFB (e.g., YU *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2010; VERISSIMO *et al.*, 2014; CHEN *et al.*, 2016; CARDOSO *et al.*, 2017; MONTEIRO *et al.*, 2018). Conseqüentemente, aqui a reação de oxidação de *char* é descrita pelo modelo de Núcleo Exposto.

Estabelecido o modelo de partícula, deve ser considerada a cinética química para descrever a reação. DI BLASI (2009) e BASU (2010) afirmam que as reações de gaseificação heterogêneas são descritas a partir de modelos cinéticos de múltiplos passos. Contudo, a utilização de um modelo de cinética simples de passo único é comum em trabalhos de fluidodinâmica computacional.

Considerando apenas resistências cinéticas e difusionais, a equação de taxa global da reação (R.2) nas simulações a serem realizadas pode ser escrita como (GERBER *et al.*, 2010):

$$\tilde{r}_2 = \frac{A_{char}n_{char}}{(k_{f,2}^{-1} + k_d^{-1})} [O_2] \quad (3.75)$$

Na Eq. (3.75), a constante de taxa da reação, $k_{f,2}$, é dada pela equação de Arrhenius, Eq. (3.59), enquanto que a área e o chamado número de densidade da partícula de *char*, A_{char} , e n_{char} são dados, respectivamente, por:

$$A_{char} = \pi d_{p,char}^2 \quad (3.76a)$$

$$n_{char} = \frac{6 \varepsilon_{char}}{\pi d_{p,char}^2} \quad (3.76b)$$

onde $d_{p,char}$ e ε_{char} são o diâmetro das partículas e a fração volumétrica da fase sólida *char*. Deve-se ressaltar ainda que os coeficientes A_{char} e n_{char} são necessários para transformar a taxa de reação de taxa superficial, normalmente encontrada na literatura, para taxa volumétrica, como utilizado na abordagem Euler-Euler (PINHO, 2012).

O coeficiente de transferência de massa, k_d , presente na Eq. (3.75), tem sido modelado de duas maneiras. A mais usual consiste na utilização de correlações disponíveis na literatura (e.g., BREault, 2006; SCALA *et al.*, 2013) para o número de Sherwood. A segunda maneira é através da utilização do modelo proposto por BAUM e STREET (1971), no qual k_d varia com uma expressão semelhante à equação de Arrhenius. Na literatura, não é apresentada nenhuma comparação entre as duas modelagens possíveis para o coeficiente k_d . Assim, aqui o coeficiente de transferência de massa é calculado como função do número de Sherwood, de maneira que:

$$k_d = \frac{D_{O_2} Sh_{char}}{d_{p,char}} \quad (3.77)$$

onde D_{O_2} é a difusividade do oxigênio e Sh_{char} é o número de Sherwood para as partículas de *char*.

É mostrado na literatura (e.g., GRACE *et al.*, 2006; SCALA *et al.*, 2013) que a escolha da correlação utilizada para calcular o número de Sherwood depende tanto do tipo de leito quanto da relação entre os diâmetros das partículas de *char* e das demais partículas presentes no leito. Considerando um reator LFB, a correlação de Ranz-Marshall tem sido utilizada satisfatoriamente em trabalhos de fluidodinâmica computacional (e.g., GERBER *et al.*, 2010; PINHO *et al.*, 2012; MONTEIRO *et al.*, 2017; WU *et al.*, 2018). O número de Sherwood, calculado pela correlação de Ranz-Marshall, e a difusividade do oxigênio são dados então por (GERBER *et al.*, 2010):

$$Sh_{char} = 2 + 0,6 Re_{char}^{1/2} Sc^{1/3} \quad (3.78)$$

$$D_{O_2} = 3,13 \left(\frac{P_o}{P_g} \right) \left(\frac{T_g}{1500} \right)^{1,75} \quad (3.79)$$

onde T_g é a temperatura da fase gás, P_g é a pressão da fase gás e P_o é a pressão atmosférica. O número de Reynolds referente a fase sólida *char*, Re_{char} , é dado pela Eq. (3.21). Sendo ρ_g e μ_g , respectivamente, a massa específica e a viscosidade dinâmica da fase gás, o número de Schimdt, Sc , é calculado por:

$$Sc = \frac{\mu_g}{\rho_g D_{O_2}} \quad (3.80)$$

Na literatura, existem diversos modelos disponíveis para a combustão do *char* de carvão (LAURENDEAU, 1978; GOETZ *et al.*, 1982), mas poucos para *char* de biomassas (DI BLASI, 2009). É mostrado experimentalmente que a combustão do *char* proveniente da biomassa pode ser muito diferente da combustão do *char* proveniente do carvão mineral (CAMPBELL *et al.*, 2002; SENNECA, 2007; LEVENDIS *et al.*, 2011). Contudo, é preciso citar que alguns autores reportam a reatividade do *char* de algumas biomassas como sendo da mesma ordem da encontrada para o *char* de carvões de baixa qualidade (LUO e STANMORE, 1992; WORNAT *et al.*, 1996; JENKINS *et al.*, 1998; TILGHMAN e MITCHELL, 2015).

Muitos trabalhos sobre gaseificação de biomassa consideram modelos cinéticos derivados para o *char* de carvões minerais (e.g., GERBER *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2013; LOHA *et al.*, 2014c; YAN *et al.*, 2016; CARDOSO *et al.*, 2017; MONTEIRO *et al.*, 2018), sem apresentar nenhuma justificativa para tal escolha. Desta forma, aqui diferentes modelos de oxidação de *char* são testados para avaliar o impacto da modelagem desta reação sobre a predição do processo de gaseificação de bagaço de cana. As constantes cinéticas dos modelos investigados são mostradas na Tab. 3.8. As constantes apresentadas nesta tabela foram obtidas por GOETZ *et al.* (1982) para carvão betuminoso de baixa qualidade e por DI BLASI *et al.* (1999) para a madeira. Os valores obtidos por GOETZ *et al.* (1982) são escolhidos pelo fato da supracitada semelhança entre as reatividades do *char* da biomassa e de carvões minerais de baixa qualidade. Além disso, esta correlação foi usada por GERBER *et al.* (2010) para simular a gaseificação de madeira, fornecendo resultados satisfatórios. Já as constantes obtidas por DI BLASI *et al.* (1999) são testadas por existirem indícios de que a composição das cinzas da madeira e do bagaço de cana são semelhantes, como pode ser analisado observando a composição de cinzas de diferentes biomassas fornecida por JENKINS *et al.* (1998) e DEMIRBAS (2004). Finalmente, é proposta uma abordagem ainda não testada na literatura para o bagaço de cana. Na abordagem proposta, é utilizada a energia de ativação para a combustão do *char* proveniente do bagaço de cana, obtida por LUO e STANMORE (1992), e uma

expressão derivada por QIN e THUNMAN (2015), para estimar o fator pré-exponencial de reações de combustão de biomassa, que é dada por:

$$A_{biomassa} = e^{(0,224E_{biomassa}-8,713)} \quad (3.81)$$

Tabela 3.8 – Constantes cinéticas da equação de Arrhenius para a reação de combustão de *char*.

A [ms⁻¹]	E_a [kJ/mol]	Referências
10,4×T _{char}	93,12	GOETZ <i>et al.</i> (1982)
5,04×10 ¹⁰	180,00	LUO e STANMORE (1992)/ QIN e THUNMAN (2015)
4,09×10 ⁵	100,40	DI BLASI <i>et al.</i> (1999)

O comportamento das demais reações heterogêneas (R.3)-(R.5), é diferente do observado para a oxidação de *char*, (R.2). Nas reações (R.3)-(R.5), os efeitos da cinética química intrínseca são dominantes em grande parte das situações encontradas em leitos fluidizados (GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010). Devido às taxas de reação mais lentas, os reagentes gasosos têm tempo suficiente para se difundirem por toda a partícula, de tal maneira que a reação ocorre simultaneamente em toda a partícula, não existindo a formação de uma camada de cinzas. Consequentemente, os efeitos de difusão de reagentes gasosos podem ser desprezados nas reações (R.3)-(R.5). Contudo, é importante observar que, dependendo da estrutura porosa das partículas, é possível que a difusão interna também possa ser significativa. Tipicamente, é considerado que as constantes cinéticas destas reações já levam em conta o efeito da difusão interna (LAURENDEAU, 1978). Assim, o modelo de Conversão Uniforme é considerado para as reações heterogêneas de gaseificação.

É mostrado na literatura (e.g., LAURENDEAU, 1978; SKINNER e SMOOT, 1979; MÜHLEN *et al.*, 1985; MATSUI *et al.*, 1987; HUANG *et al.*, 2010) que as reações de Boudouard e de gaseificação com vapor, (R.3) e (R.4), respectivamente, podem sofrer influência da presença de CO e de H₂. Para avaliar a influência da presença de CO na reação (R.3) e de H₂ e CO na reação (R.4), são implementados computacionalmente as correlações propostas em MATSUI *et al.* (1987) e MATSUI *et al.* (1985), respectivamente. Os resultados obtidos com estas correlações são comparados com aqueles obtidos com as expressões cinéticas sugeridas por GOETZ *et al.* (1982) para a reação (R.3) e por HOBBS *et al.* (1992) para a reação (R.4). Desta forma, as equações de taxa global das reações (R.3) e (R.4) são escritas conforme os modelos a seguir.

- i. Reação de Boudouard com modelo de passo único:

$$\tilde{r}_3 = A_{char} n_{char} k_{f1,3} [\text{CO}_2] \quad (3.82a)$$

- ii. Reação de Boudouard com modelo de Langmuir-Hinshelwood (MATSUI *et al.*, 1987):

$$\tilde{r}_3 = A_{char} n_{char} \frac{k_{f1,3} [\text{CO}_2]}{1 + k_{f2,3} [\text{CO}_2] + k_{f3,3} [\text{CO}]} \quad (3.82b)$$

- iii. Reação de gaseificação com vapor com modelo de passo único:

$$\tilde{r}_4 = A_{char} n_{char} k_{f1,4} [\text{H}_2\text{O}] \quad (3.83a)$$

- iv. Reação de gaseificação com vapor com modelo de Langmuir-Hinshelwood (MATSUI *et al.*, 1985):

$$\tilde{r}_4 = A_{char} n_{char} \frac{k_{f1,4} [\text{H}_2\text{O}]}{1 + k_{f2,4} [\text{H}_2\text{O}] + k_{f3,4} [\text{H}_2] + k_{f4,4} [\text{CO}]} \quad (3.83b)$$

Nas Eqs. (3.82) e (3.83), [I] é a concentração das fases gasosas, ou seja, I = CO₂, H₂ e H₂O, e as constantes cinéticas, $k_{fi,j}$, são calculadas pela equação de Arrhenius, sendo que $i,j = 1, 2, 3$ e 4 . Os valores utilizados para os coeficientes da equação de Arrhenius das Eqs. (3.82) e (3.83) são mostrados na Tab. 3.9.

Tabela 3.9 – Constantes cinéticas da equação de Arrhenius para as reações (R.3) e (R.4).

Reação	\tilde{r}_{char}	k_f	A	E_a [kJ/mol]	Referência
(R.3)	Eq. (3.82a)	$k_{f1,3}$	$3,42 \times T_{char}$ [m/s]	129,70	GOETZ <i>et al.</i> (1982)
	Eq. (3.82b)	$k_{f1,3}$	$4,89 \times 10^{13}$ [m/s]	268,00	MATSUI <i>et al.</i> (1987)
		$k_{f2,3}$	$6,6 \times 10^{-2}$ [m ³ /mol]	0	
		$k_{f3,3}$	$1,2 \times 10^{-1}$ [m ³ /mol]	25,50	
(R.4)	Eq. (3.83a)	$k_{f1,4}$	$3,42 \times T_{char}$ [m/s]	129,70	HOBBS <i>et al.</i> (1992)
	Eq. (3.83b)	$k_{f1,4}$	$2,39 \times 10^8$ [m/s]	129,00	MATSUI <i>et al.</i> (1985)
		$k_{f2,4}$	$3,16 \times 10^{-2}$ [m ³ /mol]	30,10	
		$k_{f3,4}$	$5,36 \times 10^{-3}$ [m ³ /mol]	59,80	
		$k_{f4,4}$	$8,25 \times 10^{-5}$ [m ³ /mol]	96,10	

Alguns comentários devem ser feitos em relação aos parâmetros cinéticos mostrados na Tab. 3.9. Primeiramente, é preciso comentar que em MATSUI *et al.* (1987) e MATSUI *et al.* (1985) as constantes $k_{f1,3}$ e $k_{f1,4}$ foram reportadas em s^{-1} . Os resultados mostrados na Tab. 3.9 são obtidos multiplicando os valores fornecidos nos trabalhos de referência em s^{-1} pela razão entre os valores médios do volume e da área das partículas utilizadas nos experimentos de MATSUI e colaboradores. Em segundo lugar, deve ser comentado que GOETZ *et al.* (1982) obtiveram as constantes cinéticas para a reação de Boudouard, (R.3), e HOBBS *et al.* (1992) propuseram utilizar estes mesmos valores para descrever a reação de gaseificação com vapor, (R.4). Esta hipótese é corroborada por estudos experimentais mostrando que as taxas das reações de Boudouard e de gaseificação com vapor são, em geral, da mesma ordem de grandeza (ROBERTS e HARRIS, 2000; KLOSE e WOLKI, 2005).

Já a reação de metanação, (R.5), é a mais lenta de todas as reações heterogêneas na maioria das situações de gaseificação e combustão observadas em leitos fluidizados (SKINNER e SMOOT, 1979; HOBBS *et al.*, 1992; BASU, 2010). Conseqüentemente, é de se esperar que esta reação seja a que menos influencia a composição dos produtos formados. Ou seja, é possível considerar que a alteração das constantes cinéticas desta reação não terá muito impacto na capacidade do modelo de prever a composição dos gases produzidos. A reação (R.5) é modelada aqui seguindo GERBER *et al.* (2010), de modo que sua equação de taxa global é dada por:

$$\tilde{r}_5 = A_{char} n_{char} k_{f,5} [H_2] \quad (3.84)$$

sendo que a energia de ativação e o fator exponencial são retirados de HOBBS *et al.* (1992), de modo que, $A = 3,42 \times 10^{-3} s^{-1}$ e $E_a = 129,70$ kJ/mol.

3.5.4 Reações homogêneas

Durante os processos de gaseificação e combustão de combustíveis sólidos, existe a liberação de gases a elevadas temperaturas no reator. Estes gases reagem entre si e com o meio gaseificador a partir de reações homogêneas, as quais podem contribuir significativamente para a composição do gás produzido durante o processo de gaseificação (GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010). As reações homogêneas normalmente observadas em processos de gaseificação

e modeladas na presente tese são mostradas na Tab. 3.10 (WEIMER e CLOUGH, 1981; BASU, 2010; GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010). Estas reações podem ser divididas em reações de reforma, (R.6) e (R.7), e reações de oxidação, (R.8)-(R.10).

A reação de deslocamento gás-água, (R.6), ocorre independentemente do agente gaseificador utilizado. Já a reação de reforma de metano, (R.7), costuma ser significativa quando existe uma grande concentração de vapor no interior do reator, normalmente quando vapor é utilizado como agente gaseificador ou para combustíveis com umidade relativamente elevada. A reação de deslocamento gás-água é tratada por diversos autores (BASU, 2010; SOUZA-SANTOS, 2010) como a única reação reversível para as condições normalmente encontradas em processos de gaseificação, com temperaturas entre 1073 e 1223 K. Deve ser observado ainda que, em reatores de leito fluidizado de pequena escala, esta reação não atinge o equilíbrio químico (GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010).

Tabela 3.10 – Reações homogêneas.

Nome da Reação	Reação	
Reação de Deslocamento Gás-Água	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$	(R.6)
Reação de Reforma de Metano	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	(R.7)
Oxidação de Monóxido de Carbono	$\text{CO} + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	(R.8)
Oxidação de Hidrogênio	$\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	(R.9)
Oxidação de Metano	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	(R.10)

As demais reações mostradas na Tab. 3.10, (R.8)-(R.10), são reações de oxidação e só ocorrem quando o oxigênio é um dos agentes gaseificadores. Dentre as reações de oxidação homogêneas, a taxa da reação de oxidação de hidrogênio, (R.9), aparenta ser a mais rápida, sendo algumas vezes modelada como instantânea por alguns autores (GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010).

Embora as reações da Tab. 3.10 sejam decorrentes de um conjunto de reações elementares, especialmente as reações de oxidação, na modelagem de reatores químicos as reações homogêneas são comumente descritas a partir de reações globais. Consequentemente, na maioria das equações de taxa destas reações os expoentes da concentração não correspondem aos coeficientes estequiométricos. Outra consequência é que, em algumas destas expressões de taxa, aparecem concentrações de espécies que não estão presentes na estequiometria da reação,

mas que participam de reações elementares do mecanismo da reação (GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010).

Na presente tese são utilizados os modelos cinéticos propostos por BIBA *et al.* (1978) e JONES e LINDSTEDT (1988) para modelar as reações de deslocamento gás-água e de reforma do metano com vapor, respectivamente, seguindo PINHO (2012). As equações de taxa destas duas reações são então mostradas na Tab. 3.11.

Tabela 3.11 – Equações de taxa para as reações de gaseificação homogêneas.

Reação	Taxa de Reação	A [s ⁻¹]	E _a [kJ/mol]
(R.6)	$\tilde{r}_6 = k_{f,6} \left\{ [\text{CO}][\text{H}_2\text{O}] - \frac{[\text{CO}_2][\text{H}_2]}{K_{e,6}} \right\}$ $K_{e,6} = 0,0265 \exp[3958/T_g]$	2,78×10 ⁶	12,554
(R.7)	$\tilde{r}_7 = k_{f,7}[\text{CH}_4][\text{H}_2\text{O}]$	3×10 ⁸	125

As reações de combustão durante o processo de gaseificação ocorrem com reduzidas razões de equivalência, uma vez que é fornecida uma quantidade mínima de oxigênio suficiente apenas para manter a temperatura do reator suficientemente alta para a ocorrência das reações de gaseificação. Desta forma, as correlações de DRYER e GLASSMAN (1973) para a oxidação de CO, (R.8), e CH₄, (R.10), derivadas em situações com razões de equivalência inferiores a 0,5, parecem ser as mais adequadas para a situação observada em processos de gaseificação. As equações de taxa resultante para as reações (R.8) e (R.10) são mostradas na Tab. 3.12.

Em relação à reação de oxidação de H₂, (R.9), não foi encontrado nenhum trabalho na literatura que analisasse esta reação sob condições de mistura pobre em oxigênio. Desta forma, optou-se por seguir GERBER *et al.* (2010) e utilizar a correlação derivada por MITANI e WILLIAMS (1980), cuja equação também é mostrada na Tab. 3.12.

Tabela 3.12 – Equações de taxa para as reações de oxidação homogêneas.

Reação	Taxa de Reação	A [(mol cm ³ s ⁻¹) ^β]	E _a [kJ/mol]
(R.8)	$\tilde{r}_8 = k_{f,8}[\text{CO}][\text{O}_2]^{0,25}[\text{H}_2\text{O}]^{0,5}$	3,98×10 ¹⁴	167,27
(R.9)	$\tilde{r}_9 = k_{f,9}[\text{H}_2][\text{O}_2]$	2,196×10 ¹²	28,50
(R.10)	$\tilde{r}_{10} = k_{f,10}[\text{CH}_4]^{0,7}[\text{O}_2]^{0,8}$	1,58×10 ¹³	202,39

3.6 Estado da Arte: Modelagem Fluidodinâmica de Processos Termoquímicos

Com o recente avanço da capacidade computacional, além do desenvolvimento de novas técnicas de discretização numérica e novos modelos para descrever os complexos processos físicos e químicos, é possível verificar um aumento do número de trabalhos publicados sobre a simulação numérica de processos termoquímicos de conversão de biomassa (RAVELLI *et al.*, 2008). Esta tendência é confirmada nos trabalhos de revisão de SINGH *et al.* (2013), LOHA *et al.* (2014a) e ZHONG *et al.* (2016).

SINGH *et al.* (2013) realizaram uma revisão bibliográfica sobre a modelagem dos processos de combustão e de gaseificação em leitos fluidizados. No citado artigo, foram apresentadas as vantagens e desvantagens das abordagens Euler-Euler e Euler-Lagrange. Uma breve descrição matemática de cada modelo, além de submodelos de radiação térmica e de turbulência também foi apresentada. SINGH e colaboradores avaliaram que a aplicação de modelos de CFD em estudos de gaseificação e combustão ainda está em fase de desenvolvimento, apresentando um campo que ainda pode ser muito explorado. LOHA *et al.* (2014a) apresentaram uma revisão semelhante, porém focada apenas nos avanços matemáticos sobre as simulações numéricas de processos de gaseificação. Mais recentemente, ZHONG *et al.* (2016) apresentaram uma revisão da modelagem CFD de sistemas particulados densos reativos, o que engloba a simulação de todos os processos termoquímicos em reatores LFB. A seguir são apresentados brevemente alguns dos trabalhos mais relevantes envolvendo simulação CFD de processos termoquímicos em reatores LFB, com foco especial na pirólise e na gaseificação de biomassa com modelagem Euler-Euler.

Em YU *et al.* (2007) foram realizadas simulações do processo de gaseificação de carvão em um reator LFB, a partir de uma abordagem Euler-Euler. Foi considerado que as partículas eram isotérmicas, a intensidade da colisão das partículas não variava com a temperatura e a tensão resultante da fricção entre partículas e a radiação térmica podiam ser desprezadas. Os efeitos turbulentos foram contabilizados através do modelo κ - ϵ padrão. Baseados em dados experimentais, os autores modelaram os processos de secagem e de pirólise como instantâneos. A composição dos gases produzidos foi comparada com dados experimentais para diferentes condições de operação, apresentando variações menores do que 5% para grande parte dos resultados. Apenas a fração mássica de CH₄ apresentou diferenças relativas acima de 10% em algumas das situações investigadas.

OEVERMANN *et al.* (2009) apresentaram uma modelagem CFD bidimensional, baseada na abordagem Euler-Lagrange, para simular o processo de gaseificação da madeira de faia em um reator LFB utilizando o *software* aberto OpenFOAM. Os efeitos

de turbulência foram computados utilizando um modelo de grandes escalas (LES), baseado na utilização do modelo sub-malha de Smagorinsky. Os autores utilizaram o método dos elementos discretos (DEM) com a hipótese de esferas lisas para descrever as colisões sofridas pelas partículas sólidas. O processo de secagem foi considerado instantâneo e os hidrocarbonetos leves gerados foram computados como CH₄. Os processos de pirólise e de gaseificação foram considerados a partir de modelos zero dimensional para cada partícula. A pirólise foi subdividida em duas etapas: pirólise primária e secundária, na qual foi feita a hipótese de que todo o alcatrão produzido pela pirólise primária é craqueado. Além disso, foi considerado o encolhimento de cada partícula ao longo do tempo, seguindo a metodologia adotada em DI BLASI (1996). Os resultados obtidos pelos autores apresentaram boa concordância com os dados experimentais. Os autores concluíram que a temperatura no interior do gaseificador não é sensível à taxa de biomassa que entra no reator, ao contrário das quantidades de H₂ e CO produzidas, as quais aumentam com o aumento da taxa de alimentação de combustível, como também observado na literatura (WANG e YAN, 2008).

PAPADIKIS *et al.* (2009a) estudaram o processo de pirólise de uma única partícula de celulose, com diâmetro de 0,5 mm, em um reator de leito fluidizado através de uma abordagem Euler-Lagrange. O coeficiente de troca de energia entre a partícula e o gás foi descrito de duas formas: usando o modelo de Ranz-Marshall e fazendo a hipótese de que o coeficiente de transferência de energia é aproximadamente infinito. O modelo de pirólise de Broido-Shafizadeh (ver Fig. 3.4) e a redução da massa específica da partícula com o decorrer do processo de decomposição térmica foram considerados. O modelo foi implementado no programa FLUENT e considerou as seguintes hipóteses: (i) partícula isotérmica, (ii) partícula totalmente esférica sem redução de volume durante a pirólise, e (iii) energia absorvida associada com as reações químicas desprezível. A grande contribuição de PAPADIKIS *et al.* (2009a) foi mostrar que a escolha do modelo de transferência de energia entre a biomassa e o gás tem uma grande influência sobre a dinâmica da partícula, o tempo de sua residência no reator e o tempo de duração da pirólise. Por outro lado, o modelo de transferência de energia praticamente não alterou os produtos da pirólise.

Ainda em 2009, PAPADIKIS e colaboradores apresentaram um estudo semelhante ao anterior, utilizando agora apenas o modelo de Ranz-Marshall para contabilizar a transferência de energia entre a partícula e o gás, e considerando a condução de calor no interior da partícula. Adicionalmente, PAPADIKIS *et al.* (2009b) também consideraram que a condutividade térmica e o calor específico da partícula são funções da fração mássica de madeira e de *char*. Os resultados obtidos mostraram que, mesmo com uma partícula de diâmetro menor do que 1,0 mm, a existência do gradiente

de temperatura afetou significativamente a dinâmica da partícula no interior do reator. Deve ser observado que no modelo Euler-Euler não é possível contabilizar o efeito do gradiente de temperatura no interior de uma partícula. Logo, com base nestas observações, espera-se que para partículas maiores ($> 1,0$ mm) os resultados obtidos com a abordagem Euler-Euler sejam menos acurados.

GERBER *et al.* (2010) utilizaram uma modelagem CFD Euler-Euler bidimensional para simular o processo de gaseificação de madeira de faia no mesmo reator estudado por OEVERMANN *et al.* (2009). Os autores utilizaram o código MFIX para realizar as simulações numéricas. As fases sólidas foram modeladas como três fases contínuas, uma formada pela madeira e as outras duas formadas por *char* com diâmetros de partícula diferentes. Efeitos de radiação térmica foram desprezados. A temperatura granular foi calculada a partir de uma equação de transporte. Os autores sustentaram que a utilização de um modelo de turbulência não possui grande influência sobre a composição dos gases de saída, sendo que nenhum modelo de turbulência foi utilizado. O processo de secagem foi considerado instantâneo, da mesma maneira que em YU *et al.* (2007) e OEVERMANN *et al.* (2009). A modelagem da pirólise utilizada em GERBER *et al.* (2010) está comentada na subseção 3.5.2. Os hidrocarbonetos leves foram representados pelo CH_4 . É importante ressaltar que embora a existência do comportamento catalisador das cinzas da biomassa sobre as reações de pirólise, gaseificação e combustão tenha sido reconhecida pelos autores, foi relatada a inexistência de modelos cinéticos capazes de contabilizar estes efeitos e que pudessem ser implementados em um modelo de CFD. Os resultados numéricos apresentaram concordância satisfatória com os dados experimentais. Como já comentado na subseção 3.5.2, uma das grandes contribuições de GERBER e colaboradores foi explicitar a importância da modelagem do craqueamento térmico de voláteis na descrição da gaseificação de madeira.

Em XUE *et al.* (2011) foram apresentadas simulações fluidodinâmicas bidimensionais do processo de pirólise rápida de biomassa, em um reator LFB, utilizando um modelo Euler-Euler no código aberto MFIX. Os autores simularam a pirólise da biomassa formada apenas por celulose e de bagaço, o qual foi apresentado como uma mistura de celulose, hemicelulose e lignina. O modelo de pirólise utilizado foi o modelo MB (Fig. 3.6). Uma equação algébrica, Eq. (3.42), foi utilizada para calcular a temperatura granular. O modelo de arrasto entre as fases gás e sólidas utilizado foi o modelo de Syamlal-O'Brien. Já o modelo de transferência de calor entre as fases gás e sólidas utilizado não foi especificado. Efeitos de radiação térmica foram desprezados e nenhum modelo de turbulência foi considerado. A grande contribuição de XUE *et al.* (2011) foi desenvolver uma metodologia capaz de contabilizar a variação da massa

específica das partículas sólidas durante o processo de pirólise. Tal metodologia foi desenvolvida relacionando as massas específicas aparente, $\rho_{p,ap}$, e verdadeira, $\rho_{p,tr}$, com a porosidade da partícula, ε_p , de modo que $\rho_{p,ap} = \rho_{p,tr}(1 - \varepsilon_p)$. Considerando a existência de um aumento da porosidade com o decorrer do processo de pirólise, a modelagem proposta pelos autores se mostrou capaz de prever a elutriação de partículas do leito para o *freeboard*, em decorrência da redução da massa específica ao decorrer da pirólise.

É importante observar que os resultados apresentados em XUE *et al.* (2011) não foram validados com dados experimentais. A validação do modelo foi apresentada pelos autores no ano seguinte em XUE *et al.* (2012). Neste último trabalho, os autores simularam a pirólise rápida de partículas de carvalho vermelho. Uma comparação entre os resultados obtidos com domínios bidimensional e tridimensional também foi realizada, mostrando que ambos os domínios podem ser usados satisfatoriamente para prever a composição dos produtos da pirólise de biomassa.

PINHO *et al.* (2012) realizaram uma simulação bidimensional do processo de gaseificação de madeira em um reator LFB, através de uma abordagem Euler-Euler. Os autores estudaram o mesmo problema abordado por GERBER *et al.* (2010), entretanto a equação algébrica, Eq. (3.42), foi usada para computar a temperatura granular das fases sólidas, assim como XUE *et al.* (2011) e XUE *et al.* (2012). Os resultados obtidos foram comparados com aqueles encontrados por GERBER *et al.* (2010), apresentando boa concordância. Com base nas simulações realizadas, PINHO e colaboradores mostraram que as hipóteses sobre a energia granular não apresentam influência significativa sobre a predição dos gases produzidos.

PINHO (2012) realizou simulações CFD do processo de gaseificação de bagaço de cana, utilizando ar como agente gaseificador. O autor utilizou uma abordagem Euler-Euler para descrever o processo de gaseificação de um escoamento monodisperso. Este foi um dos primeiros trabalhos de simulação CFD de gaseificação a utilizar o bagaço de cana. O foco de PINHO (2012) foi a modelagem termoquímica do processo, de modo que diversos modelos padrões do código computacional MFIX foram considerados para descrever o problema fluidodinâmico. Uma série de simplificações também foi utilizada, dentre as quais destacam-se a utilização do domínio bidimensional e a consideração do sistema monodisperso, com a utilização de partículas de *char* e de areia com diâmetro e massa específica iguais. A pirólise foi modelada como sendo instantânea e uma equação para estimar a composição dos gases formados foi proposta. Por fim, deve ser observado que não houve comparação dos resultados obtidos para gaseificação de bagaço de cana com dados experimentais.

Em LIU *et al.* (2013) o processo de gaseificação de biomassa no interior do *riser* de um reator LFC foi simulado utilizando uma abordagem Euler-Euler tridimensional. O modelo de arrasto de Gidaspow foi utilizado, embora ele não seja o mais recomendado para modelar o arrasto entre gases e partículas em *risers* (ZHONG *et al.*, 2016). O efeito da radiação térmica foi contabilizado através da utilização do modelo de radiação P-1, enquanto que o efeito da turbulência foi computado através da utilização do modelo $\kappa\text{-}\epsilon$ padrão. A pirólise foi descrita a partir de um modelo cinético de passo único e as reações heterogêneas foram consideradas como dependentes de parâmetros difusivos e cinéticos. Os autores mostraram que a reação de deslocamento gás-água, (R.6), pode influenciar significativamente a composição dos gases produzidos e que sua modelagem deve ser feita de maneira cautelosa.

Em MELLIN *et al.* (2014a) foi realizada a simulação Euler-Euler-Lagrange tridimensional do processo de pirólise de uma mistura de pinheiro e abeto em um reator LFB. MELLIN e colaboradores descreveram as fases sólidas relativas às partículas de *char* e material inerte através de uma abordagem Euleriana e as partículas de biomassa de maneira Lagrangeana. Efeitos de radiação térmica foram desprezados e nenhum modelo de turbulência foi considerado. Diferentes correlações foram utilizadas para descrever os termos de transferência de energia e arrasto entre as diferentes fases. A grande contribuição de MELLIN *et al.* (2014a) foi a implementação do modelo de pirólise intitulado aqui de BJR (subseção 3.5.2), o qual é mais elaborado e capaz de prever a composição dos voláteis e dos gases permanentes. A comparação entre os resultados numéricos e experimentais apresentaram boa concordância, de modo que as diferenças relativas da composição dos produtos foram inferiores a 10%. Contudo, o modelo subestimou a quantidade de água produzida. Os autores sugeriram que a elevada diferença no teor de água nos produtos poderia estar relacionada com a modelagem das reações de craqueamento de voláteis do modelo BJR, a qual considerou constantes cinéticas iguais para todas as espécies de voláteis formados. É importante observar que as simulações realizadas corresponderam a apenas 10,75 s de tempo operacional do reator, devido ao elevado custo computacional da abordagem proposta. Logo, é possível que as grandezas do escoamento não tenham atingido o regime estacionário em um tempo tão curto. Contudo, nenhum comentário a este respeito foi apresentado em MELLIN *et al.* (2014a).

Ainda em 2014, MELLIN e colaboradores utilizaram sua modelagem para estudar a influência do vapor sobre o processo de pirólise de biomassa, no mesmo reator utilizado por KANTARELIS *et al.* (2013). Em MELLIN *et al.* (2014b) foram estudados alguns aspectos da pirólise que não foram abordados por outros trabalhos, como a transferência de energia entre as fases e a queda de pressão no leito. De

maneira geral, os resultados não revelaram grandes diferenças entre a pirólise com N₂ e a realizada com vapor. Desta forma, os comportamentos identificados em KANTARELIS *et al.* (2013) não puderam ser totalmente explicados pelas simulações. MELLIN e colaboradores sugeriram a inclusão de reações secundárias no modelo para tentar explicar as diferenças entre os dois tipos de pirólise. Porém, deve ser observado que devido à presença de vapor de água, poderia ser necessário incluir a reação de deslocamento gás-água no modelo proposto para contabilizar o efeito do vapor de água sobre os produtos gasosos deixando o reator.

SILVA *et al.* (2014) estudaram o processo de gaseificação de biomassas típicas de Portugal (*i.e.*, resíduos florestais, casca de café e resíduos da poda de videiras) utilizando uma abordagem Euler-Euler bidimensional. Este foi o primeiro trabalho de CFD a considerar um reator de escala piloto, com dimensões maiores do que os reatores de escala laboratorial tipicamente utilizados. Os modelos utilizados de arrasto e troca de energia entre as fases gás e sólidas não foram especificados, enquanto que o modelo κ - ϵ padrão foi utilizado para descrever efeitos de turbulência. Os efeitos de radiação térmica foram desprezados. Os autores modelaram a pirólise a partir de um modelo global de passo único (ver Fig. 3.3) e estimaram a composição dos produtos da pirólise com base na composição elementar e imediata das biomassas estudadas. A metodologia foi implementada no programa FLUENT, sendo validada e calibrada com dados experimentais. Deve ser mencionado que não foram fornecidos comentários sobre o esforço computacional das simulações realizadas.

Em VERISSIMO (2014) foram realizadas simulações do processo de gaseificação de bagaço de cana com diferentes agentes gaseificadores a partir da abordagem Euler-Euler. Aquele trabalho foi uma continuação do trabalho de PINHO (2012), de modo que a modelagem física segue muitas das sugestões de PINHO (2012), mas o escoamento foi tratado como polidisperso. Além disso, foram analisadas a influência da simplificação bidimensional e da condição de contorno da equação de quantidade de movimento das fases sólidas sobre a composição do gás produzido. Os resultados obtidos sugerem que a condição de não-escorregamento se mostra mais adequada para a fase sólida em um reator LFB. Este resultado é corroborado por outros trabalhos da literatura (ZHONG *et al.*, 2012; LOHA *et al.*, 2013). Uma das grandes dificuldades relatadas em PINHO (2012) foi o elevado tempo computacional das simulações realizadas. Desta forma, em VERISSIMO (2014) também foram buscadas alternativas para reduzir o tempo computacional, com uma análise da escalabilidade do problema. Por fim, foi proposto um procedimento capaz de reduzir em até 16% a duração das simulações realizadas.

Em XIONG e KONG (2014) foi apresentado um estudo sobre a influência da escolha dos modelos de arrasto e de transferência de energia entre as fases gás e sólidas sobre a pirólise de biomassa utilizando uma abordagem Euler-Euler bidimensional. Os modelos de arrasto testados foram os modelos de Gidaspow, de Syamlal-O'Brien e um modelo EMMS (*Energy Minimum Multiscale Method*). Já os modelos testados de transferência de energia entre as fases foram os modelos Ranz-Marshall, Gunn e Li-Mason. Os resultados mostraram que a distribuição de partículas e da temperatura de gases e sólidos ao longo do reator e a composição dos produtos da pirólise saindo do reator foram significativamente afetadas pelo modelo de arrasto. Por outro lado, a variação do modelo de transferência de energia entre as fases não gerou alterações significativas nas grandezas ao longo do reator, corroborando os resultados obtidos por PAPADIKIS *et al.* (2009a). Este estudo é relevante porque os resultados obtidos indicam que o modelo de arrasto exerce uma influência maior sobre a predição da pirólise em reatores LFB do que o modelo de transferência de energia entre as fases. Contudo, é importante avaliar que um estudo semelhante sobre processos de gaseificação deve ser realizado, uma vez que outros fatores, tais como as diferenças entre as reações de pirólise e as reações heterogêneas de gaseificação e combustão, podem afetar a troca de energia entre as fases.

XUE e FOX (2014) simularam o processo de gaseificação de biomassa com ar em um reator LFB utilizando uma abordagem Euler-Euler bidimensional. Os autores utilizaram a mesma metodologia desenvolvida em XUE *et al.* (2011), de modo a contabilizar a redução da massa específica das partículas de biomassa e de *char* com o decorrer das reações de pirólise, gaseificação e combustão. Segundo XUE e FOX, os resultados obtidos sugerem que a utilização de massa específica variável das partículas de biomassa seria capaz de fornecer uma descrição mais precisa do processo de gaseificação de biomassa. As simulações também indicaram um aumento da temperatura do *freeboard* em decorrência da combustão do *char* elutriado. Este fenômeno pode afetar significativamente o escoamento e a composição dos produtos gasosos, assim como o comportamento axial das grandezas de interesse do escoamento. Entretanto, é importante observar que os resultados não foram validados com dados experimentais.

BRANDÃO (2015) utilizou o trabalho experimental de HUGO (2010) como referência para simular o processo de pirólise de bagaço de cana em um reator LFB, a partir de uma abordagem Euler-Euler bidimensional. BRANDÃO (2015) comparou a capacidade preditiva dos modelos de pirólise PAR, SHA, MB, RAN e BJR. Foram relatados testes com três temperaturas diferentes do leito, de modo que os modelos PAR e BJR se revelaram mais acurados para a situação com temperatura

mais elevada (≈ 796 K). O autor relatou ainda um menor esforço computacional com a utilização do modelo PAR, de modo que as simulações realizadas com este modelo foram cerca de 86% mais rápidas em comparação com as simulações realizadas com o modelo BJR. Adicionalmente, também foi avaliado o impacto dos modelos de arrasto e de troca de energia entre as fases gás e sólidas sobre a capacidade preditiva das simulações. Os modelos de arrasto de Gidaspow, Syamlal-O'Brien, BVK e Di-Felice foram considerados, assim como os modelos de troca de energia de Ranz-Marshall, Gunn e Li-Mason. Como em XIONG e KONG (2014), os resultados obtidos indicam que a correlação de transferência de energia possui pouco impacto sobre a distribuição dos produtos de pirólise obtidas. Adicionalmente, os resultados obtidos em BRANDÃO (2015) sugerem que o arrasto entre as fases também possui pouco impacto na predição dos produtos de pirólise deixando o reator.

Em BRANDÃO *et al.* (2016) foi estudado o impacto da modelagem da turbulência sobre o processo de pirólise de biomassa em um reator LFB. A investigação foi conduzida utilizando uma abordagem Euler-Euler bidimensional. Simulações foram realizadas com os modelos de pirólise MB, RAN, BJR, ANC, PAR, SHA e GMB, já comentados na subseção 3.5.2, sem a utilização de nenhum modelo de turbulência e com a utilização do modelo κ - ϵ derivado em BENYAHIA *et al.* (2005) para escoamentos gás-partícula dispersos. Os resultados obtidos mostraram que para a situação investigada a consideração dos efeitos de turbulência praticamente não alteraram a capacidade preditiva dos modelos de pirólise estudados. Tanto a distribuição dos produtos de pirólise quanto perfis axiais de temperatura e de taxas de reação apresentaram diferenças desprezíveis com e sem a modelagem da turbulência.

RANGANATHAN e GU (2016) realizaram um estudo da capacidade preditiva de diferentes tipos de modelos cinéticos de pirólise utilizando uma abordagem Euler-Euler bidimensional. Os autores utilizaram um modelo de reações competitivas proposto em DI BLASI (1996), um modelo de reações paralelas e competitivas, modelo MB, e um modelo de cinética mais avançada, modelo RAN, para descrever a pirólise da madeira de faia. Os resultados obtidos mostraram que para uma temperatura de operação de 773 K, os modelos de reações competitivas e o modelo MB subestimaram significativamente a quantidade de *char* formado, de modo que apenas o modelo RAN foi capaz de prever a distribuição de produtos da pirólise de forma satisfatória. Assim, os autores utilizaram o modelo RAN para descrever a pirólise de bagaço de cana e de madeira de pinheiro. A comparação com dados experimentais revelou uma predição satisfatória dos produtos de pirólise das três biomassas investigadas.

CARDOSO *et al.* (2018) realizaram um estudo numérico sobre a gaseificação de eucalipto e casca de arroz em um reator LFB de escala piloto a partir de uma abordagem Euler-Euler bidimensional. A modelagem utilizada para descrever as reações da gaseificação foi a mesma de SILVA *et al.* (2014). O arrasto e a troca de energia entre as fases gás e sólidas foram descritos, respectivamente, pelos modelos de Syamlal-O'Brien e Gunn. A radiação térmica e a turbulência não foram modeladas. A comparação com dados experimentais revela uma concordância satisfatória. Contudo, a grande contribuição deste trabalho foi a análise do comportamento das fases sólidas do leito. Os resultados obtidos revelaram que tanto o eucalipto quanto a casca de arroz tendem a apresentar uma maior concentração na região próxima ao final do leito de partículas. Também foi mostrado que a concentração das partículas nesta região é maior para partículas de biomassa com diâmetros maiores. É interessante notar que esta tendência também foi observada por BRANDÃO (2015) no caso da pirólise do bagaço de cana.

Recentemente, ERI *et al.* (2018) apresentaram um estudo computacional da gaseificação com vapor da casca de amêndoa em um reator LFB. Este foi o único trabalho de gaseificação encontrado na literatura que utilizou um modelo de pirólise mais elaborado (*i.e.*, o modelo de pirólise BJR) para descrever a pirólise da biomassa. As simulações bidimensionais utilizaram uma abordagem Euler-Euler e foram realizadas utilizando o FLUENT. O arrasto e a transferência de energia entre as fases gás e sólidas foram descritos utilizando os modelos de Gidaspow e de Gunn, respectivamente. A transferência de energia entre as fases sólidas foi considerada, enquanto que os efeitos de radiação térmica foram desprezados. A metodologia desenvolvida forneceu resultados satisfatórios da composição dos gases formados e da quantidade de alcatrão e de *char* na saída do gaseificador.

Após a análise dos trabalhos da literatura é possível notar que a abordagem Euler-Euler tem sido capaz de produzir resultados satisfatórios sobre a composição do gás produzido em processos de pirólise e gaseificação de biomassa em leitos fluidizados. Também é possível notar que a utilização de muitos modelos de fechamento necessários na abordagem Euler-Euler tem sido feita de forma arbitrária, tais como os modelos de arrasto e de transferência de energia entre as fases gás e sólidas. Outra observação importante é que a modelagem da turbulência e da radiação térmica não parece estar influenciando de maneira significativa na predição dos processos termoquímicos em reatores LFB. Esta tendência é justificada com base na natureza de um escoamento gás-partícula denso. No caso da modelagem da turbulência, alguns autores defendem que quanto mais denso o leito de partículas, menor a contribuição

das flutuações de velocidade, uma vez que tais flutuações são dissipadas pelo movimento das partículas sólidas (XIE *et al.*, 2008; GERBER *et al.*, 2010). Desta forma, a necessidade de modelar a turbulência é maior no caso de *risers* de LFC's. Já em relação à radiação térmica, é mostrado na literatura que o fluxo de calor radiativo só é significativo em LFB's para temperaturas de operação superiores a 773 K em leitos formados por partículas relativamente grandes (KUNNI e LEVENSPIEL, 1991; CHEN, 2003; DI NATALE *et al.*, 2013). Também é possível notar que poucos trabalhos têm tido como foco a pirólise e a gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar, ajudando a ressaltar a relevância do estudo aqui realizado. Por fim, é importante observar que apenas um trabalho de simulação da gaseificação de biomassa reportado na literatura (*i.e.*, ERI *et al.*, 2018) utilizou um modelo cinético de pirólise mais elaborado, tais como os modelos ANC, BJR e RAN. Porém, a comparação destes modelos no caso da gaseificação de biomassa não foi avaliada.

4 DERIVAÇÃO DA EQUAÇÃO DE TRANSPORTE DE EXERGIA

No presente capítulo é apresentada a dedução da equação de transporte de exergia para escoamentos gás-partícula reativos. É importante observar que as equações apresentadas aqui são escritas para uma fase k usando notação indicial, de modo que o subscrito k denota a fase (g para gás e m para as fases sólidas) e os subscritos i e j denotam os índices do somatório da notação indicial. O operador derivada material, D/Dt , também é utilizado em algumas das equações apresentadas ao longo deste capítulo, de modo que a derivada material para uma grandeza φ_k qualquer de uma fase k é definida como:

$$\frac{D\varphi_k}{Dt} = \left(\frac{\partial\varphi_k}{\partial t} + u_{kj} \frac{\partial\varphi_k}{\partial x_j} \right) \quad (4.1)$$

onde k é igual a g para a fase gás e m para a fase sólida m .

Na Seq. 4.1 é apresentada uma breve revisão de literatura abordando as equações de transporte de entropia e de exergia obtidas por outros autores. Na Seq. 4.2, inicialmente, as equações de conservação do escoamento são reescritas de maneira mais conveniente para a realização das deduções realizadas. Em seguida, a derivação das equações de transporte de entropia e de exergia para a fase k é realizada utilizando a hipótese de equilíbrio termodinâmico local. Já nas Seqs. 4.3 e 4.4 são apresentadas as equações finais de transporte de entropia e exergia, respectivamente, incluindo uma discussão sobre os impactos das simplificações da modelagem apresentada no Cap. 3.

4.1 Transporte de Entropia e de Exergia em Escoamentos Multifásicos

ARNOLD *et al.* (1990) usaram os princípios da Segunda Lei da Termodinâmica para avaliar a validade das modelagens Euler-Euler disponíveis até então para escoamentos entre fluidos. Os autores derivaram uma equação de restrição para testar a validade dos modelos de fechamento considerados nas equações da fase líquida contínua em um escoamento bifásico. Foi avaliado que a incapacidade de uma relação

constitutiva em satisfazer a inequação da entropia resulta em uma subestimativa da dissipação de energia. Também foi observado que quando uma força de interação entre as fases é acrescentada na equação de conservação de quantidade de movimento para melhorar a capacidade preditiva do modelo, outros termos devem ser incluídos na equação de energia para evitar a violação da Segunda Lei. Por fim, ARNOLD *et al.* (1990) também sugeriram que para um escoamento bifásico com uma fase contínua e outra dispersa, a geração de entropia no escoamento não depende da taxa volumétrica de geração de energia, de modo que a equação de transporte de entropia para a fase contínua pode ser escrita como:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_k s_k) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho_k s_k u_{kj}) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{q_{k,i}}{T_k} \right) - \frac{q_k'''}{T_k} = \dot{S}_k^{ger} \geq 0 \quad (4.2a)$$

sendo que q_k''' é a taxa de geração volumétrica de energia e \dot{S}_k^{ger} é a taxa de geração de entropia, a qual é dada por:

$$\dot{S}_k^{ger} = -\frac{q_{k,i}}{T_k^2} \frac{\partial T_k}{\partial x_i} + \frac{T_{k,ij}}{T_k} \frac{\partial u_{kj}}{\partial x_j} \geq 0 \quad (4.2b)$$

GIDASPOW (1994) derivou uma equação de transporte para entropia da fase k em escoamentos multifásicos, a qual pode ser escrita como:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_k \rho_k s_k) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\varepsilon_k \rho_k s_k u_{kj}) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\varepsilon_k \frac{q_{k,i}}{T_k} \right) - s_k \Gamma_k = \dot{S}_k^{ger} \geq 0 \quad (4.3a)$$

A Eq. (4.3a) é semelhante a Eq. (4.2a), porém, no lugar da taxa volumétrica da Eq. (4.2a), GIDASPOW (1994) incluiu um termo fonte de entropia relacionado à troca de massa entre as fases do escoamento, *i.e.*, o último termo do lado esquerdo da Eq. (4.3a). A taxa volumétrica de geração de entropia, segundo GIDASPOW (1994), é uma função da condução de calor e da dissipação viscosa, de tal forma que é possível escrever a taxa volumétrica de geração de entropia de forma análoga à Eq. (4.2b), porém incluindo a fração volumétrica das fases. Logo, sendo ϕ_k a taxa de dissipação viscosa de energia, a taxa de geração de entropia é calculada por:

$$\dot{S}_k^{ger} = -\frac{\varepsilon_k q_{k,i}}{T_k^2} \frac{\partial T_k}{\partial x_i} + \frac{\phi_k}{T_k} \quad (4.3b)$$

DREW e PASSMAN (1999) estudaram as equações governantes e constitutivas de fluidos multicomponentes em escoamentos multifásicos e obtiveram a seguinte equação de transporte de entropia da fase k :

$$\varepsilon_k \rho_k \left(\frac{\partial s_k}{\partial t} + u_{k,j} \frac{\partial s_k}{\partial x_j} \right) \geq - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\varepsilon_k \frac{q_{k,i}}{T_k} \right) + \varepsilon_k \rho_k \frac{Q_k^R}{T_k} + \frac{W_{km}}{T_k} + (s_{k,int} - s_k) \Gamma_k \quad (4.4)$$

de modo que o primeiro termo do lado direito está relacionado à difusão de entropia, enquanto que o segundo e o terceiro termos são termos fonte de entropia causados, respectivamente, pela radiação térmica e pela troca de energia interfacial. Por fim, o último termo do lado direito da Eq. (4.4) corresponde a um termo fonte de entropia decorrente da transferência de massa entre as fases, de modo que $s_{k,int}$ é a entropia na interface entre as fases. Deve ser comentado que DREW e PASSMAN (1999) consideraram a existência de duas escalas de efeitos, a microescala (escala molecular) e a meso-escala (escala derivada das flutuações do escoamento), de modo que foram apresentadas equações de entropia para as duas escalas. No entanto, a soma das duas equações derivadas em DREW e PASSMAN (1999) pode ser escrita como na Eq. (4.4), com a intenção de se comparar a abordagem de DREW e PASSMAN (1999) com as equações apresentadas por outros autores.

ISHII e HIBIKI (2011) realizaram a derivação das equações para o escoamento bifásico entre dois fluidos para escoamentos separados. A contribuição de grandezas relacionadas às flutuações turbulentas sobre o transporte de entropia foi considerada. A equação de transporte de entropia para as fases fluidas derivada pelos autores é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_k \rho_k s_k) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\varepsilon_k \rho_k s_k u_{k,j}) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\varepsilon_k \frac{q_{k,i}}{T_k} + \varepsilon_k \rho_k \overline{s'_k u'_{k,j}} \right) - \\ \left(s_{k,int} \Gamma_k + \frac{A_{int} q'''_{k,i}}{T_{int}} \right) = \dot{S}_k^{ger} \geq 0 \end{aligned} \quad (4.5)$$

onde s'_k , $u'_{k,j}$ e $q'''_{k,i}$ são as contribuições geradas pelas flutuações turbulentas sobre a entropia, a velocidade e a taxa de geração/consumo interfacial de energia, respectivamente. $s_{k,int}$ e T_{int} são, respectivamente, a entropia da fase k e a temperatura na interface, enquanto que A_{int} é a área interfacial. Finalmente, \dot{S}_k^{ger} é a taxa de geração de entropia. Nota-se ainda que a Eq. (4.5) não inclui os efeitos de transferência de fase

e de taxa de geração/consumo volumétrico de energia como fatores que ocasionam geração de entropia.

Em relação à equação de transporte de exergia, GAGGIOLI (1961) derivou uma equação de transporte válida para escoamentos monofásicos multicomponentes não-reativos. Em 1992, Dunbar e colaboradores generalizaram a equação obtida por GAGGIOLI (1961) para escoamentos reativos, a qual pode ser escrita como (DUNBAR *et al.*, 1992):

$$\begin{aligned}
 \rho \frac{Dex}{Dt} = & \overbrace{-\frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(1 - \frac{T_o}{T}\right) J_{e_i} \right]}^i - \overbrace{\frac{\partial}{\partial x_j} \left[\sum_{n=1}^N (h_n - T_o s_n - \vartheta_n^o) J_{n,i} \right]}^{ii} \\
 & \overbrace{-\frac{\partial}{\partial x_j} [(P\delta_{ij} - \tau_{ij}) u_i]}^{iii} - \overbrace{\sum_{n=1}^N \frac{\partial}{\partial x_j} (e_n^p J_{n,i})}^{iv} + \overbrace{\sum_{n=1}^N (\dot{n}_n f_{n,i})}^v \\
 & \overbrace{-\frac{T_o}{T} \left[-P \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \tau_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \sum_{n=1}^N J_{n,j} \frac{\partial e_n^p}{\partial x_i} + \sum_{n=1}^N J_{n,j} f_{n,i} - \sum_{n=1}^N J_{n,j} \frac{\partial \vartheta_n}{\partial x_i} - \left(\frac{J_{e_i}}{T} + \sum_{n=1}^N s_n J_{n,i} \right) \frac{\partial T}{\partial x_i} + \sum_{r=1}^{N_r} A_r \bar{T}_r^{Hom} \right]}^{vi} \\
 & \overbrace{+\rho \left[\frac{1}{\rho} \frac{DP_o}{Dt} - s \frac{DT_o}{Dt} - \sum_{n=1}^N Y_n \frac{D\vartheta_n^o}{Dt} \right]}^{vii} + \overbrace{\sum_{n=1}^N e_n^p R_n^{Hom}}^{viii} - \overbrace{\sum_{n=1}^N \vartheta_n^o R_n^{Hom}}^{ix}
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

Na Eq. (4.6), a grandeza e_n^p representa a energia potencial da espécie n , por unidade de massa, devido a forças de campo conservativas, f_n é o vetor força de corpo por unidade de massa atuando sobre a espécie n , J_{e_i} é o vetor fluxo de energia térmica, $J_{n,i}$ o vetor fluxo de difusão de massa da espécie n e A_r é a afinidade química da reação r , definida como $A_r = \sum n'_{nr} \vartheta_n$, sendo n'_{nr} o coeficiente estequiométrico da espécie n na reação r . As grandezas P_o e T_o são, respectivamente, a pressão e a temperatura no ambiente de referência, enquanto que ϑ_n^o é o potencial químico da espécie n avaliado no ambiente de referência.

DUNBAR *et al.* (1992) interpretaram os termos do lado direito da Eq. (4.6) como sendo variações de exergia ocasionadas por: (i) transporte de exergia por condução e radiação térmica; (ii) transporte de exergia por difusão de espécies; (iii) transporte mecânico de exergia proveniente dos elementos fluidos vizinhos por tensões normal e cisalhante; (iv) transferência de exergia potencial por difusão; (v) transferência mecânica de exergia de materiais remotos por forças de corpo não-conservativas; (vi) destruição de exergia associada à (a) conversão de energia cinética em energia térmica, (b)

conversão de energia de deformação do fluido em energia térmica, (c) conversão de energia potencial em energia térmica, (d) conversão de energia mecânica, transmitida através de forças de corpo não-conservativas, em energia térmica, (e) conversão de energia química em energia térmica por difusão, (f) degradação de energia térmica pelo fluxo de calor, e (g) conversão de energia química em energia térmica por reações químicas homogêneas; (vii) variações nas propriedades intensivas do ambiente de referência; (viii) variações na exergia potencial devido às reações químicas; e (ix) variações da exergia química do sistema de referência devido à taxa de geração/consumo das espécies químicas.

A Eq. (4.6) foi derivada considerando as contribuições da energia potencial e da energia cinética. Além disso, também se observa na Eq. (4.6) que a variação das propriedades do ambiente de referência, ou seja, P_o , T_o e ϑ_n^o podem variar com o tempo. É importante notar que se a hipótese de que o ambiente de referência tem inércia suficiente para que o sistema estudado não afete o seu equilíbrio termomecânico e químico, então P_o , T_o e ϑ_n^o não irão variar com o tempo, e o termo (vii) será nulo (SZARGUT, 1980; WEPFER e GAGGIOLI, 1980; GALLO e MILANEZ, 1990). Já em relação ao termo (ix) da Eq. (4.6), DUNBAR *et al.* (1992) afirmam que tal termo é tipicamente igual a zero, uma vez que os termos do somatório se cancelam, desde que o número de componentes de referência selecionados seja igual ao número dos elementos envolvidos independentemente nas reações.

ASSARI *et al.* (2013) é o único trabalho acessado durante a revisão de literatura que apresentou uma equação de transporte de exergia para um escoamento gás-partícula descrito pela abordagem Euler-Euler. Os autores estudaram o processo de secagem de biomassa em um leito fluidizado, e utilizaram uma equação de transporte para exergia com o intuito de avaliar a eficiência exérgica do processo ao longo do tempo. As equações de transporte de exergia utilizadas por ASSARI e colaboradores para as fases gás e sólida são dadas, respectivamente, por:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_g \rho_g ex_g) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\varepsilon_g \rho_g ex_g u_{g,i}) = -T_o \dot{S}_g^{ger} + \\ \left(1 - \frac{T_o}{T_g}\right) \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\varepsilon_g K_g \frac{\partial T_g}{\partial x_i} \right) + W_{gs} + \Gamma_g H_g \right] \end{aligned} \quad (4.7a)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_m \rho_m ex_m) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\varepsilon_m \rho_m ex_m u_{m,i}) = -T_o \dot{S}_m^{ger} + \\ \left(1 - \frac{T_o}{T_m}\right) \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\varepsilon_m K_m \frac{\partial T_m}{\partial x_i} \right) - W_{gm} + \Gamma_m H_m \right] \end{aligned} \quad (4.7b)$$

Observa-se nas Eqs. (4.7a) e (4.7b) a existência de termos fonte devido à condução de calor, transferência de energia entre as fases e transferência de energia associada à transferência de massa. É importante notar que não é informada em ASSARI *et al.* (2013) a modelagem para se explicitar os termos de geração de entropia, \dot{S}_g^{ger} e \dot{S}_m^{ger} .

Com exceção da Eq. (4.6), as demais equações de transporte de entropia e de exergia mostradas anteriormente não levam em conta os efeitos de difusão de espécies químicas e nem de geração de entropia devido às reações homogêneas. As Eqs. (4.3a), (4.4) e (4.5) para transporte de entropia consideram apenas o efeito da transferência de entropia entre as fases ocasionada pela mudança de fase, o que pode incluir reações heterogêneas. As Eqs. (4.7a) e (4.7b) para transporte de exergia são desenvolvidas especificamente para descrever o processo de secagem em um escoamento gás-partícula. Já a Eq. (4.6) foi derivada para um escoamento monofásico e não inclui efeitos das reações heterogêneas e da interação entre as diferentes fases de um escoamento multifásico. Logo, é possível afirmar que não foi encontrada na literatura nenhuma equação de transporte de entropia ou de exergia para escoamentos gás-partículas reativos em leitos fluidizados, como proposto na presente tese.

4.2 Dedução das Equações de Transporte de Entropia e de Exergia

As equações de transporte de entropia e exergia são aqui derivadas utilizando as equações governantes de um escoamento gás-partícula reativo, obtidas a partir de uma abordagem Euler-Euler. É preciso observar que as equações derivadas aqui não são encontradas na literatura.

4.2.1 Equações de conservação

Aqui, as equações governantes são apresentadas de uma maneira mais apropriada para a realização das deduções, em relação às equações mostradas na Seç. 3.1. As equações são apresentadas em notação indicial e, inicialmente, sem incluir nenhuma simplificação considerada na modelagem apresentada no Cap. 3. Tais simplificações são aplicadas posteriormente diretamente na equação de transporte de entropia e exergia (Seç. 4.4). Esta metodologia é adotada porque as simplificações nas equações de transporte de escoamentos multifásicos podem violar a Segunda Lei da Termodinâmica se não forem realizadas de maneira cautelosa

(ARNOLD *et al.*, 1990). Desta forma, este procedimento visa uma maior compreensão dos impactos das simplificações utilizadas sobre a Segunda Lei da Termodinâmica.

As equações de conservação de massa das fases gás e sólida m , respectivamente, Eqs. (3.3) e (3.4), podem ser reescritas como:

$$\varepsilon_g \frac{D\rho_g}{Dt} = \sum_{n=1}^{N_g} \Gamma_{gn} - \rho_g \left[\frac{\partial \varepsilon_g}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\varepsilon_g u_{g,j}) \right] \quad (4.8a)$$

$$\varepsilon_m \frac{D\rho_m}{Dt} = \sum_{n=1}^{N_m} \Gamma_{mn} - \rho_m \left[\frac{\partial \varepsilon_m}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\varepsilon_m u_{m,j}) \right] \quad (4.8b)$$

Utilizando as Eqs. (3.12) e (3.17) na equação de conservação de quantidade de movimento linear da fase gás, Eq. (3.5), e considerando a Eq. (3.2), é possível reescrever a Eq. (3.5) como:

$$\varepsilon_g \rho_g \frac{Du_{g,i}}{Dt} = -\varepsilon_g \frac{\partial P_g}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\varepsilon_g \tau_{g,ij}) + \varepsilon_g \rho_g g_i - \sum_{m=1}^M \left[f_{gm,i}^d + (\Psi_{gm} u_{g,i} - \Psi_{mg} u_{m,i}) \right] \quad (4.9a)$$

sendo que $f_{gm,i}^d = -F_{gm}(u_{m,i} - u_{g,i})$ engloba a contribuição apenas da força de arrasto entre as fases gás e sólida m .

Utilizando as Eqs. (3.17) e (3.25) na equação de conservação de quantidade de movimento linear da fase sólida m , Eq. (3.6), e considerando a Eq. (3.2), é possível reescrever a Eq. (3.6) como:

$$\begin{aligned} \varepsilon_m \rho_m \frac{Du_{m,i}}{Dt} = & -\varepsilon_m \frac{\partial P_g}{\partial x_i} - \frac{\partial P_m}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\varepsilon_m \tau_{m,ij}) + \varepsilon_m \rho_m g_i - f_{gm,i}^d \\ & + \sum_{m=1}^M (\Psi_{mg} u_{m,i} - \Psi_{gm} u_{g,i}) - \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq 1}}^M f_{ml,i} \end{aligned} \quad (4.9b)$$

A equação de conservação de energia da fase gás pode ser escrita em termos da energia total, e_g^T , como:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_g \rho_g \frac{De_g^T}{Dt} = & -\frac{\partial J_{e_{g,i}}}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} (\varepsilon_g P_g u_{g,i}) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\varepsilon_g T_{g,ij} u_{g,i}) - P_g \frac{\partial \varepsilon_g}{\partial t} + \varepsilon_g \rho_g g_i u_{g,i} \\
& - u_{g,i} \sum_{m=1}^M [f_{gm,i}^d + (\psi_{gm} u_{g,i} - \psi_{mg} u_{m,i})] + \sum_{m=1}^M W_{gm} - \Delta H_g
\end{aligned} \tag{4.10a}$$

Na Eq. (4.10a), o termo do lado esquerdo representa o operador derivada material da energia total por unidade de volume da fase gás. O primeiro termo do lado direito da Eq. (4.10a) é o fluxo de energia, enquanto que o segundo e o terceiro termos contabilizam a taxa volumétrica de trabalho total realizado pela fase gás. O quarto termo representa o trabalho realizado pela fase gás devido a variações da fração de vazio (GIDASPOW, 1994; SYAMLAL e PANNALA, 2011), enquanto que o quinto e o sexto termos são o trabalho realizado pelas forças gravitacional e de interação entre as fases, respectivamente. O sétimo termo representa os efeitos de transferência de energia entre as fases sólidas e o gás, e, por fim, o último termo é uma fonte/consumo de energia decorrente de reações homogêneas.

Analogamente à fase gás, a equação de conservação de energia da fase sólida m pode ser escrita em termos da energia total, e_m^T , como:

$$\begin{aligned}
\varepsilon_m \rho_m \frac{De_m^T}{Dt} = & -\frac{\partial J_{e_{m,i}}}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} (\varepsilon_m P_m u_{m,i}) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\varepsilon_m T_{m,ij} u_{m,i}) - P_m \frac{\partial \varepsilon_m}{\partial t} \\
& + u_{m,i} \left[\varepsilon_m \rho_m g_i - \varepsilon_m \frac{\partial P_g}{\partial x_i} - f_{gm,i}^d + \sum_{m=1}^M (\psi_{mg} u_{m,i} - \psi_{gm} u_{g,i}) - \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq 1}}^M f_{ml,i} \right] \\
& + \sum_{\substack{l=0 \\ l \neq 1}}^M W_{ml} - \Delta H_m
\end{aligned} \tag{4.10b}$$

Com exceção do oitavo termo do lado direito da Eq. (4.10b), todos os demais termos são análogos aos descritos anteriormente para a Eq. (4.10a). O oitavo termo do lado direito da Eq. (4.10b) representa o trabalho realizado pela força de arrasto entre as diferentes fases sólidas. Deve ser observado que o sexto termo da Eq. (4.10b) corresponde ao gradiente de pressão da fase gás multiplicado pela fração volumétrica da fase sólida m . Este termo é incluído na Eq. (4.9b) como uma força de empuxo realizada pela pressão do gás sobre as partículas, de modo que para a fase sólida m o trabalho realizado por esta força de empuxo deve ser computado na equação de conservação de energia total. Também é preciso notar que o nono termo do lado direito

da Eq. (4.10b) representa a troca de energia entre a fase sólida m e as outras fases sólidas ($l = 1, \dots, M$) e a fase gás ($l = 0$) e o termo W_{mg} é igual a $-W_{gm}$.

Por fim, as equações de conservação de espécies químicas da fase gás, Eq. (3.9), e da fase sólida m , (3.10), são reescritas, respectivamente, como:

$$\varepsilon_g \rho_g \frac{DY_{gn}}{Dt} = -\frac{\partial J_{gn,i}}{\partial x_i} + R_{gn}^{Hom} \quad (4.11a)$$

$$\varepsilon_m \rho_m \frac{DY_{mn}}{Dt} = R_{mn}^{Hom} \quad (4.11b)$$

Nas Eqs. (4.11a) e (4.11b), o termo R_{kn}^{Hom} denota a taxa volumétrica de geração/consumo da espécie n da fase k devido às reações homogêneas, de modo que $k = g, m$. Outra observação a ser feita é que, como discutido na Subseção 3.2.9, a difusão de espécies da fase sólida é nula. Assim, na Eq. (4.11b) não existe o termo de difusão de espécies.

Desprezando a energia potencial, a energia total e_k^T , nas Eqs. (4.10a) e (4.10b), pode ser definida como a soma entre as energias interna, e_k^I , e cinética, e_k^K , de forma que é possível escrever que:

$$e_k^T \triangleq e_k^I + e_k^K \quad (4.12)$$

onde a energia cinética da fase k é definida como $e_k^K \triangleq V_{k,i} V_{k,i} / 2$.

Para obter a equação de transporte de energia cinética da fase gás, e_g^K , multiplica-se a equação de conservação de quantidade de movimento, Eq. (4.9a), por $u_{g,i}$. Utilizando a equação resultante com a definição de energia total da Eq. (4.12), é possível obter a equação de conservação de energia interna da fase gás como:

$$\begin{aligned} \varepsilon_g \rho_g \frac{De_g^I}{Dt} = & -P_g \frac{\partial \varepsilon_g}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x_i} (\varepsilon_g P_g u_{g,i}) + \varepsilon_g u_{g,i} \frac{\partial P_g}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\varepsilon_g T_{g,ij} u_{g,i}) \\ & - u_{g,i} \frac{\partial}{\partial x_j} (\varepsilon_g T_{g,ij}) - \frac{\partial J_{e_g,i}}{\partial x_i} + \sum_{m=1}^M W_{gm} - \Delta H_g \end{aligned}$$

Definindo o termo de dissipação viscosa como sendo,

$$\phi_k \triangleq \varepsilon_k T_{k,ij} \frac{\partial u_{k,i}}{\partial x_j} \quad (4.13)$$

é possível escrever a equação de conservação de energia interna da fase gás como:

$$\varepsilon_g \rho_g \frac{De_g^I}{Dt} = -\frac{\partial J_{e_g,i}}{\partial x_i} + \sum_{m=1}^M W_{gm} - P_g \left[\frac{\partial \varepsilon_g}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\varepsilon_g u_{g,j}) \right] + \phi_g - \Delta H_g \quad (4.14a)$$

Na Eq. (4.14a), o termo do lado esquerdo é a derivada material da energia interna. O primeiro termo do lado direito é o fluxo de energia e o segundo termo representa a taxa volumétrica de troca de energia via calor entre as fases gás e sólidas. O terceiro e o quarto termos podem ser interpretados, respectivamente, como a taxa de realização de trabalho devido à expansão volumétrica do gás e a dissipação de energia interna do gás devido às forças viscosas, enquanto que o último termo contabiliza a geração/consumo de energia devido à ocorrência de reações homogêneas.

Para obter a equação de conservação de energia interna da fase sólida m é necessário realizar o mesmo procedimento descrito para obter a equação de conservação de energia interna da fase gás, resultando em:

$$\begin{aligned} \varepsilon_m \rho_m \frac{De_m^I}{Dt} = & -\frac{\partial J_{e_m,i}}{\partial x_i} + \sum_{\substack{l=0 \\ l \neq 1}}^M W_{ml} \\ & -P_m \left[\frac{\partial \varepsilon_m}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\varepsilon_m u_{m,j}) \right] + \phi_m - H_m^{hom} + \Omega_m \end{aligned} \quad (4.14b')$$

O termo do lado esquerdo e o primeiro, o segundo, o terceiro, o quarto e o quinto termos do lado direito da Eq. (4.14b') são similares aos encontrados na Eq. (4.14a). Todavia, não é observado nenhum termo na Eq. (4.14a) que seja similar ao último termo da Eq. (4.14b'), o qual é dado por:

$$\Omega_m = (1 - \varepsilon_m) u_{m,i} \frac{\partial P_m}{\partial x_i} \quad (4.15)$$

É possível observar na Eq. (4.15) que o termo Ω_m pode ser interpretado como a taxa de trabalho realizada pela força provocada pelo gradiente de pressão da fase sólida m . O aparecimento deste termo na equação de conservação de energia interna da fase sólida m ocorre devido ao modo como a equação de conservação de quantidade de movimento do modelo A de Gidaspow, Eq. (4.9b), descrito em GIDASPOW (1994), trata o tensor tensão normal da equação de quantidade de movimento das fases sólidas. Como descrito no Cap. 3, a inclusão do tensor tensão normal

da fase sólida m é realizada para garantir a estabilidade da solução numérica do problema. Desta forma, tal termo é desprezado na Eq. (4.14b') para a dedução das equações de transporte de energia interna, de modo que a Eq. (4.14b') se transforma em:

$$\begin{aligned} \varepsilon_m \rho_m \frac{De_m^I}{Dt} &= -\frac{\partial J_{e_{m,i}}}{\partial x_i} + \sum_{\substack{l=0 \\ l \neq 1}}^M W_{ml} \\ -P_m \left[\frac{\partial \varepsilon_m}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\varepsilon_m u_{m,i}) \right] &+ \phi_m - \Delta H_m \end{aligned} \quad (4.14b)$$

4.2.2 Dedução da equação de transporte de entropia

Após a derivação das equações de conservação para as fases gás e sólida m , é possível obter a equação de transporte de entropia para ambas as fases. Fazendo a hipótese de equilíbrio termodinâmico local, a relação de Gibbs para uma fase k pode ser escrita como (BEJAN, 1988; DEMIREL, 2014):

$$T_k ds_k = de_k^I - \frac{P_k}{\rho_k^2} d\rho_k - \sum_{n=1}^{N_k} \vartheta_{kn} dY_{kn} \quad (4.16)$$

sendo s_k a entropia específica da fase k e ϑ_{kn} o potencial químico da espécie n da fase k . Substituindo os operadores diferenciais da Eq. (4.16) por operadores de derivada material, é possível escrever que (MAURI, 2013):

$$T_k \frac{Ds_k}{Dt} = \frac{De_k^I}{Dt} - \frac{P_k D\rho_k}{\rho_k^2 Dt} - \sum_{n=1}^{N_k} \vartheta_{kn} \frac{DY_{kn}}{Dt}$$

Multiplicando a equação resultante por $\varepsilon_k \rho_k$, obtém-se finalmente a equação de transporte de entropia da fase k :

$$\varepsilon_k \rho_k \frac{Ds_k}{Dt} = \frac{1}{T_k} \varepsilon_k \rho_k \frac{De_k^I}{Dt} - \frac{\varepsilon_k P_k D\rho_k}{T_k \rho_k Dt} - \frac{1}{T_k} \sum_{n=1}^{N_k} \vartheta_{kn} \varepsilon_k \rho_k \frac{DY_{kn}}{Dt} \quad (4.17)$$

Considerando a fase gás ($k=g$) e substituindo as Eqs. (4.8a), (4.11a) e (4.14a), na Eq. (4.18), é possível escrever a equação de transporte para a entropia da fase gás como:

$$\varepsilon_g \rho_g \frac{DS_g}{Dt} = -\frac{1}{T_g} \left[\frac{\partial J_{e_{g,i}}}{\partial x_i} - \sum_{n=1}^{N_g} \vartheta_{gn} \frac{\partial J_{gn,i}}{\partial x_i} - \phi_g + \sum_{n=1}^{N_g} \vartheta_{gn} R_{gn}^{Hom} - \dot{F}_{g_s} \right] \quad (4.18)$$

onde \dot{F}_{g_s}/T_g é um termo fonte de entropia que engloba taxas de geração/consumo de energia devido à: troca de energia com as fases sólidas, reações homogêneas e transferência de massa associada às reações heterogêneas e homogêneas. A grandeza \dot{F}_{g_s} é definida aqui apenas para facilitar o restante da dedução e é dada por:

$$\dot{F}_{g_s} = \sum_{m=1}^M W_{gm} - \Delta H_g - \frac{P_g}{\rho_g} \sum_{n=1}^{N_g} \Gamma_{gn} \quad (4.19)$$

Denotando por $\tilde{r}_{r,g}$ a taxa da reação homogênea r da fase gasosa, $N_{r,g}$ o número de reações homogêneas da fase gasosa envolvidas e utilizando a definição de afinidade de reação, $A_{r,g}$, é possível mostrar que (KONDEPUDI e PRIGOGINE, 1998),

$$-\sum_{n=1}^{N_g} \vartheta_{gn} R_{gn}^{Hom} = \sum_{r_g=1}^{N_{r,g}} A_{r,g} \tilde{r}_{r,g} \quad (4.20)$$

Assim, a Eq. (4.18) pode ser então reescrita em função da afinidade de reação, como

$$\varepsilon_g \rho_g \frac{DS_g}{Dt} = -\frac{1}{T_g} \left[\frac{\partial J_{e_{g,i}}}{\partial x_i} - \sum_{n=1}^{N_g} \vartheta_{gn} \frac{\partial J_{gn,i}}{\partial x_i} - \phi_g - \sum_{r_g=1}^{N_{r,g}} A_{r,g} \tilde{r}_{r,g} - \dot{F}_{g_s} \right] \quad (4.21)$$

Utilizando as seguintes relações matemáticas:

$$\frac{1}{T_k} \frac{\partial J_{e_{k,i}}}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{J_{e_{k,i}}}{T_k} \right) + \frac{J_{e_{k,i}}}{T_k^2} \frac{\partial T_k}{\partial x_i}$$

$$\frac{\vartheta_{kn}}{T_k} \frac{\partial J_{kn,i}}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\vartheta_{kn} J_{kn,i}}{T_k} \right) + \frac{\vartheta_{kn} J_{kn,i}}{T_k^2} \frac{\partial T_k}{\partial x_i} - \frac{J_{kn,i}}{T_k} \frac{\partial \vartheta_{kn}}{\partial x_i}$$

e retornando à Eq. (4.21), obtém-se:

$$\begin{aligned} \varepsilon_g \rho_g \frac{Ds_g}{Dt} = & -\frac{\partial}{\partial x_i} \left\{ \frac{1}{T_g} \left[J_{e_g,i} - \left(\sum_{n=1}^{N_g} \vartheta_{gn} J_{gn,i} \right) \right] \right\} - \frac{1}{T_g^2} \left(J_{e_g,i} - \sum_{n=1}^{N_g} \vartheta_{gn} J_{gn,i} \right) \frac{\partial T_g}{\partial x_i} \\ & - \sum_{n=1}^{N_g} \left(\frac{J_{gn,i}}{T_g} \frac{\partial \vartheta_{gn}}{\partial x_i} \right) + \frac{1}{T_g} \left(\phi_g + \sum_{r_g=1}^{N_{r,g}} A_{r,g} \tilde{r}_{r,g} + \dot{F}_{g_s} \right) \end{aligned} \quad (4.22)$$

Denotando por h_{gn} e s_{gn} , respectivamente, a entalpia e a entropia parcial da espécie n da fase gás, o potencial químico da espécie n da fase gás é dado por (BEJAN, 1988; SAFARI *et al.*, 2010):

$$\vartheta_{gn} = h_{gn} - T_g s_{gn} \quad (4.23)$$

Logo, a Eq. (4.22) pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} \varepsilon_g \rho_g \frac{Ds_g}{Dt} = & \overbrace{-\frac{\partial}{\partial x_i} \left[\frac{1}{T_g} \left(J_{e_g,i} - \sum_{n=1}^{N_g} h_{gn} J_{gn,i} \right) + \sum_{n=1}^{N_g} s_{gn} J_{gn,i} \right]}^{\text{I}} \\ & \underbrace{-\frac{1}{T_g^2} \left(J_{e_g,i} - \sum_{n=1}^{N_g} h_{gn} J_{gn,i} \right) \frac{\partial T_g}{\partial x_i}}_{\text{II}} - \underbrace{\frac{1}{T_g} \sum_{n=1}^{N_g} J_{gn,i} \left(\frac{\partial \vartheta_{gn}}{\partial x_i} + s_{gn} \frac{\partial T_g}{\partial x_i} \right)}_{\text{III}} + \underbrace{\frac{\phi_g}{T_g}}_{\text{IV}} \\ & \underbrace{+ \sum_{r_g=1}^{N_{r,g}} \frac{A_{r,g}}{T_g} \tilde{r}_{r,g}}_{\text{V}} + \underbrace{\frac{\dot{F}_{g_s}}{T_g}}_{\text{VI}} \end{aligned} \quad (4.24)$$

O termo I na Eq. (4.24) pode ser interpretado como sendo a difusão de entropia da fase gás (TENG *et al.*, 1998; SAFARI *et al.*, 2010). Logo, pela Eq. (4.24), é observado que a difusão de entropia da fase gás está relacionada com a difusão de energia, $J_{e_g,i}$, e a transferência de entalpia e entropia acarretada pela difusão de espécies químicas, $J_{gn,i}$. Já o termo II na Eq. (4.24) pode ser visto como a taxa de geração de entropia relacionada à difusão de energia, $J_{e_g,i}$, e à transferência de entalpia devido à difusão de espécies químicas, $J_{gn,i}$, associados ao gradiente de temperatura do gás. O termo III na

Eq. (4.24) pode ser visto como a taxa de geração de entropia devido à difusão de espécies químicas, o termo IV é a taxa de geração de entropia devido à dissipação viscosa de energia, o termo V é a taxa de geração de entropia devido às reações químicas homogêneas da fase gás, enquanto que o termo VI engloba termos fontes reversíveis de entropia (BILICKI *et al.*, 2002) relacionados às taxas de geração/consumo de energia associadas à transferência de energia entre a fase gás e as fases sólidas e às reações químicas homogêneas e heterogêneas.

Para as fases sólidas, é possível chegar a uma equação equivalente à Eq. (4.24), porém a difusão de espécies na fase sólida é nula e a massa específica da fase sólida é considerada constante. Consequentemente, a equação de transporte de entropia para a fase sólida m pode ser escrita como:

$$\epsilon_m \rho_m \frac{Ds_m}{Dt} = -\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{J_{e,m,i}}{T_m} \right) - \frac{J_{e,m,i}}{T_m^2} \left(\frac{\partial T_m}{\partial x_i} \right) + \frac{\phi_m}{T_m} + \sum_{r,m=1}^{N_{r,m}} \frac{A_{r,m}}{T_m} \tilde{r}_{r,m} + \frac{\dot{F}_{m_s}}{T_m} \quad (4.25)$$

onde o primeiro termo do lado direito corresponde à difusão de entropia, a qual para as fases sólidas depende apenas da difusão de energia térmica. O segundo, o terceiro e o quarto termos do lado direito da Eq. (4.25) são a taxa de geração de entropia devido à difusão de energia, à dissipação de energia pelos efeitos viscosos e às reações homogêneas da fase sólida m , respectivamente, enquanto que o quinto termo engloba termos fontes reversíveis de entropia (BILICKI *et al.*, 2002) relacionados à troca de energia entre a fase sólida m e as demais fases do escoamento e a geração de energia devido às reações químicas homogêneas na fase sólida m . O termo \dot{F}_{m_s} é dado por:

$$\dot{F}_{m_s} = \sum_{\substack{l=0 \\ l \neq 1}}^M W_{ml} - \Delta H_m \quad (4.26)$$

4.2.3 Dedução da equação de transporte de exergia

Desprezando as contribuições da energia cinética e da energia potencial, a exergia total de um material pode ser escrita como (GAGGIOLI, 1980; BEJAN, 1988; OLIVEIRA JR, 2013):

$$ex_k = h_k - T_o s_k - \sum_{n=1}^{N_k} \vartheta_{kn}^o Y_{kn} \quad (4.27)$$

de modo que os dois primeiros termos do lado direito da Eq. (4.27) constituem a chamada exergia física, enquanto que o último termo é denominado de exergia química.

Utilizando a definição de entalpia, $h_k = e'_k + P_k/\rho_k$, na Eq. (4.27) e derivando a equação resultante, obtém-se que:

$$dex_k = de'_k + \frac{1}{\rho_k} \overset{0(M_a \gg 1)}{\widehat{dP_k}} - \frac{P_k}{\rho_k^2} d\rho_k - d(T_o s_k) - \sum_{n=1}^{N_k} d(\vartheta_{kn}^o Y_{kn})$$

O segundo termo da equação acima só é relevante em situações na qual o número de Mach (M_a) está próximo de um (SAFARI *et al.*, 2010). Logo, como nas situações aqui consideradas o número de Mach do escoamento é muito menor do que um, este termo é desprezado, de modo que é possível escrever que:

$$dex_k = de'_k - \frac{P_k}{\rho_k^2} d\rho_k - d(T_o s_k) - \sum_{n=1}^{N_k} d(\vartheta_{kn}^o Y_{kn}) \quad (4.28)$$

A exergia é calculada em relação a um ambiente de referência, de modo que o máximo trabalho teórico que pode ser obtido por um sistema é avaliado com base no ambiente de referência selecionado. Desta forma, selecionando um ambiente de referência atuando como um meio infinito com pressão, P_o , e temperatura, T_o , os potenciais químicos das espécies do ambiente de referência, ϑ_{kn}^o , não se alteram ao longo do tempo (WEPFER e GAGGIOLI, 1980; DINCER e ROSEN, 2007). Consequentemente, a Eq. (4.28) pode ser escrita como:

$$dex_k = de'_k - \frac{P_k}{\rho_k^2} d\rho_k - T_o ds_k - \sum_{n=1}^{N_k} \vartheta_{kn}^o dY_{kn} \quad (4.29)$$

Aplicando a derivada material e multiplicando a Eq. (4.29) por $\varepsilon_k \rho_k$, obtém-se que:

$$\varepsilon_k \rho_k \frac{Dex_k}{Dt} = \varepsilon_k \rho_k \frac{De'_k}{Dt} - \frac{P_k}{\rho_k} \varepsilon_k \frac{D\rho_k}{Dt} - T_o \varepsilon_k \rho_k \frac{Ds_k}{Dt} - \sum_{n=1}^{N_k} \vartheta_{kn}^o \varepsilon_k \rho_k \frac{DY_{kn}}{Dt} \quad (4.30)$$

A equação de transporte de exergia é obtida inicialmente para a fase gás, de modo que $k = g$ na Eq. (4.30). Substituindo as equações de transporte para a entropia da fase gás, Eq. (4.24), de conservação de massa da fase gás, Eq. (4.8a), de conservação de espécies químicas da fase gás, Eq. (4.11a), e a equação de conservação de energia interna da fase gás, Eq. (4.14a), na Eq. (4.30), é possível escrever a equação de transporte de exergia para a fase gás como:

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_g \rho_g \frac{Dex_g}{Dt} = & \overbrace{-\frac{\partial}{\partial x_i} \left[\sum_{n=1}^{N_g} (h_{gn} - T_o s_{gn} - \vartheta_{gn}^o) J_{gn,i} \right]}^{I_{\text{exg}}} \\
 & - \overbrace{\frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(1 - \frac{T_o}{T_g}\right) \left(J_{e_{g,i}} - \sum_{n=1}^{N_g} h_{gn} J_{gn,i} \right) \right]}^{II_{\text{exg}}} + \overbrace{\left(\overline{\phi}_g - \sum_{n=1}^{N_g} \vartheta_{gn}^o R_{gn}^{\text{Hom}} \right)}^{IV_{\text{exg}}} \\
 & + \overbrace{\frac{T_o}{T_g} \left[\frac{1}{T_g} \left(J_{e_{g,i}} - \sum_{n=1}^{N_g} h_{gn} J_{gn,i} + T_g \sum_{n=1}^{N_g} s_{gn} J_{gn,i} \right) \frac{\partial T_g}{\partial x_i} + \sum_{n=1}^{N_g} J_{gn,i} \left(\frac{\partial \vartheta_{gn}}{\partial x_i} \right) \right]}^{V_{\text{exg}}} \\
 & - \overbrace{\frac{T_o}{T_g} \left(\phi_g + \sum_{r_g=1}^{N_{r,g}} A_{r,g} \tilde{r}_{r,g} \right)}^{VI_{\text{exg}}} + \overbrace{\left(1 - \frac{T_o}{T_g}\right) \dot{F}_{g_s}}^{VII_{\text{exg}}}
 \end{aligned} \tag{4.31}$$

Na Eq. (4.31) nota-se que o termo I_{exg} corresponde ao transporte de exergia por difusão de espécies químicas, enquanto que o termo II_{exg} pode ser interpretado como o transporte de exergia devido ao fluxo de energia. O termo III_{exg} pode ser visto como a transferência de exergia devido ao tensor viscoso, enquanto que o termo IV_{exg} envolve variações da exergia química do sistema de referência devido à taxa de geração/consumo das espécies químicas. Deve ser observado que, considerando que o ambiente de referência está em equilíbrio termodinâmico, o termo IV_{exg} é igual a zero (BEJAN, 1988). O termo V_{exg} é descrito por DUNBAR *et al.* (1992) como sendo a taxa de destruição de exergia devido aos efeitos de: (a) degradação de energia térmica relacionada ao fluxo de calor, (b) conversão de energia química em energia térmica através da difusão de espécies químicas. Já o termo VI_{exg} é a taxa de destruição de exergia associada aos efeitos de: (a) dissipação viscosa e (b) conversão de energia química em energia térmica através de reações químicas homogêneas. Por fim, no termo VII_{exg} da Eq. (4.31), estão inclusas as contribuições de taxa de consumo/produção de exergia associadas com: (a) transferência de energia entre a fase gás e as fases

sólidas; (b) geração/consumo de energia devido às reações químicas homogêneas e (c) transferência de energia devido às reações heterogêneas.

Já para a fase sólida m , a equação de transporte de exergia é escrita como:

$$\begin{aligned} \varepsilon_m \rho_m \frac{Dex_m}{Dt} = & - \overbrace{\frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(1 - \frac{T_o}{T_m}\right) J_{e_{m,i}} \right]}^{I_{\text{exm}}} + \overbrace{\phi_m}^{II_{\text{exm}}} - \overbrace{\sum_{n=1}^{N_m} \mathcal{G}_{mn}^o R_{mn}^{\text{Hom}}}^{III_{\text{exm}}} \\ & - \underbrace{\frac{T_o}{T_m} \left(- \frac{J_{e_{m,i}}}{T_m} \frac{\partial T_m}{\partial x_i} + \phi_m + \sum_{r=1}^{N_{r,m}} A_{r,m} \tilde{r}_{r,m} \right)}_{IV_{\text{exm}}} + \underbrace{\left(1 - \frac{T_o}{T_m}\right) \dot{F}_{m_s}}_{V_{\text{exm}}} \end{aligned} \quad (4.32)$$

sendo que I_{exm} é o transporte de exergia por difusão de energia, II_{exm} é o transporte mecânico de energia pelo tensor cisalhante da fase sólida m e III_{exm} envolve variações da exergia química do sistema de referência devido à taxa de geração/consumo das espécies químicas por reações homogêneas. Analogamente ao termo IV_{exg} , o termo III_{exm} é igual a zero se o ambiente de referência escolhido estiver em equilíbrio termodinâmico. O termo IV_{exm} é a taxa de destruição de exergia da fase sólida m associada à: (a) degradação de energia térmica relacionada ao fluxo de calor; (b) dissipação viscosa; e (c) conversão de energia química em energia térmica através de reações químicas homogêneas. Finalmente, o termo V_{exm} é o transporte de exergia associado à: (a) transferência de energia entre a fase sólida m e as diferentes fases do escoamento; e (b) geração/consumo de energia devido às reações químicas homogêneas.

4.3 Transporte de Entropia e de Exergia em Escoamentos Multifásicos com Equações Constitutivas

Aqui as equações derivadas na Seç. 4.2 são consideradas utilizando as equações constitutivas descrevendo os fluxos de difusão de espécies e de energia das fases gás e sólida m . Para um escoamento multicomponente, o fluxo de energia de uma fase k , pode ser escrito como (TENG *et al.*, 1998; SAFARI *et al.*, 2010):

$$J_{e_{k,i}} = q_{k,i} + \sum_{n=1}^{N_k} h_{kn} J_{kn,i} + q_{k,i}^R \quad (4.33)$$

sendo que o primeiro termo do lado direito é o fluxo de calor por condução, definido na subseção 3.2.8, o segundo termo é o transporte de entalpia associado à difusão da espécie n da fase k e o terceiro termo é o fluxo de calor por radiação na fase k . A difusão das espécies químicas das fases é apresentada na Subseção 3.2.9.

4.3.1 Equação de transporte de entropia

Primeiramente, a equação da fase gás é tratada. Considerando que a difusividade das espécies da fase gás, D_{gn} , são iguais à difusividade da fase gás, D_g , e utilizando as equações constitutivas descritas pelas Eqs. (4.33), (3.52a) e (3.57a), os termos I, II e III da Eq. (4.24) podem ser reescritos sem os termos relacionados à radiação de calor, respectivamente, como:

$$I = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\varepsilon_g}{T_g} K_g \frac{\partial T_g}{\partial x_i} + \sum_{n=1}^{N_g} s_{gn} \varepsilon_g \rho_g D_g \frac{\partial Y_{gn}}{\partial x_i} \right)$$

$$II = \frac{\varepsilon_g K_g}{T_g^2} \left(\frac{\partial T_g}{\partial x_i} \right)^2$$

$$III = \frac{\varepsilon_g \rho_g D_g}{T_g} \sum_{n=1}^{N_g} \frac{\partial Y_{gn}}{\partial x_i} \left(\frac{\partial s_{gn}}{\partial x_i} + s_{gn} \frac{\partial T_g}{\partial x_i} \right)$$

Considerando a pressão do escoamento próxima da pressão atmosférica, e sendo s_{gn}^0 a entropia absoluta da espécie química n da fase gasosa uma função apenas da temperatura, \mathcal{R}_{gn} a constante da espécie n da fase gás e considerando que a pressão do ambiente de referência é igual a pressão atmosférica, então, é possível escrever que (SAFARI *et al.*, 2010) :

$$s_{gn}(T_g, P_g) = s_{gn}^0(T_g, P_{ref}) - \mathcal{R}_{gn} \ln |Y_{gn} MW_g / MW_{gn}| \quad (4.34)$$

Desta forma, é possível mostrar que:

$$D_g \sum_{n=1}^{N_g} s_{gn} \frac{\partial Y_{gn}}{\partial x_i} = D_g \frac{\partial s_g}{\partial x_i} - D_g \frac{c_{pg}}{T_g} \frac{\partial T_g}{\partial x_i} + D_g \sum_{n=1}^{N_g} \mathcal{R}_{gn} \left[\frac{\partial Y_{gn}}{\partial x_i} + \frac{Y_{gn}}{MW_g} \frac{\partial}{\partial x_i} (MW_g) \right] \quad (4.35a)$$

$$\frac{\partial s_{gn}}{\partial x_i} = \frac{c_{pgn}}{T_g} \frac{\partial T_g}{\partial x_i} - \frac{R_{gn}}{Y_{gn}} \frac{\partial Y_{gn}}{\partial x_i} - \frac{R_{gn}}{MW_g} \frac{\partial}{\partial x_i} (MW_g) \quad (4.35b)$$

Assim, utilizando as Eqs. (4.35a) e (4.35b), é possível escrever que:

$$I = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\frac{\varepsilon_g}{T_g} (K_g - \rho_g D_g c_{pg}) \frac{\partial T_g}{\partial x_i} \right] + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\varepsilon_g \rho_g D_g \frac{\partial s_g}{\partial x_i} \right) \\ + \frac{\partial}{\partial x_i} \left\{ \varepsilon_g \rho_g D_g \sum_{n=1}^{N_g} R_{gn} \left[\frac{\partial Y_{gn}}{\partial x_i} + \frac{Y_{gn}}{MW_g} \frac{\partial}{\partial x_i} (MW_g) \right] \right\}$$

Definindo o número de Lewis como,

$$Le_g \triangleq \frac{K_g}{\rho_g D_g c_{pg}} \quad (4.36)$$

o termo I passa a ser escrito como:

$$I = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\frac{\varepsilon_g \rho_g D_g c_{pg}}{T_g} (Le_g - 1) \frac{\partial T_g}{\partial x_i} \right] + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\varepsilon_g \rho_g D_g \frac{\partial s_g}{\partial x_i} \right) \\ + \frac{\partial}{\partial x_i} \left\{ \varepsilon_g \rho_g D_g \sum_{n=1}^{N_g} R_{gn} \left[\frac{\partial Y_{gn}}{\partial x_i} + \frac{Y_{gn}}{MW_g} \frac{\partial}{\partial x_i} (MW_g) \right] \right\} \quad (4.37)$$

É interessante notar que o termo I, identificado na literatura como a difusão de entropia (e.g., TENG *et al.*, 1998; SAFARI *et al.*, 2010), possui uma contribuição relacionada diretamente à difusão de entropia da fase gás, com um coeficiente de difusividade igual ao coeficiente de difusão de espécies químicas, uma parcela relacionada à difusão de temperatura, outra parcela referente à difusão de espécies químicas e uma contribuição referente à variação da massa específica da fase gás. A Eq. (4.37) também revela que a difusão de entropia associada à difusão de temperatura depende de uma difusividade que pode ser relacionada diretamente com o número de Lewis da fase gás.

O termo II da Eq. (4.24) pode ser escrito diretamente como:

$$II = \frac{\varepsilon_g K_g}{T_g^2} \left(\frac{\partial T_g}{\partial x_i} \right)^2 \geq 0 \quad (4.38)$$

onde é fácil notar que tal termo corresponde à taxa volumétrica de geração de entropia devido à difusão de calor.

Considerando a definição de potencial químico, Eq. (4.23), que a fase gasosa se comporta como gás ideal, tal que $dh_{gn} \approx c_{pgn}dT_g$, lembrando da definição de massa molecular de misturas gasosas e usando a Eq. (4.35b), é possível reescrever o termo III da Eq. (4.24) como

$$\text{III} = \varepsilon_g \rho_g D_g \left\{ \sum_{n=1}^{N_g} \left[\frac{\mathcal{R}_{gn}}{Y_{gn}} \left(\frac{\partial Y_{gn}}{\partial x_i} \right)^2 \right] - \frac{\tilde{R}}{MW_g} \left[\frac{1}{MW_g} \frac{\partial}{\partial x_i} (MW_g) \right]^2 \right\} \quad (4.39)$$

Finalmente, utilizando as Eqs. (4.37), (4.38) e (4.39), é possível reescrever a equação de transporte de entropia, Eq. (4.24), como:

$$\begin{aligned} \varepsilon_g \rho_g \frac{Ds_g}{Dt} &= \overbrace{\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\varepsilon_g \rho_g D_g \frac{\partial s_g}{\partial x_i} \right)}^{(i)} + \overbrace{\frac{\partial}{\partial x_i} \left[\frac{\varepsilon_g \rho_g D_g c_{pg}}{T_g} (Le_g - 1) \frac{\partial T_g}{\partial x_i} \right]}^{(ii)} \\ &+ \overbrace{\frac{\partial}{\partial x_i} \left\{ \varepsilon_g \rho_g D_g \sum_{n=1}^{N_g} \mathcal{R}_{gn} \left[\frac{\partial Y_{gn}}{\partial x_i} + \frac{Y_{gn}}{MW_g} \frac{\partial}{\partial x_i} (MW_g) \right] \right\}}^{(iii)} \\ &- \underbrace{\varepsilon_g \rho_g D_g \frac{\tilde{R}}{MW_g} \left[\frac{1}{MW_g} \frac{\partial}{\partial x_i} (MW_g) \right]^2}_{(iv)} + \underbrace{\frac{\dot{F}_{g_s}}{T_g}}_{(v)} - \underbrace{\frac{\dot{Q}_g^R}{T_g}}_{(vi)} + \underbrace{\dot{S}_g^{ger}}_{(vii)} \end{aligned} \quad (4.40)$$

O termo do lado esquerdo da Eq. (4.40) é a derivada material de entropia. No lado direito da Eq. (4.40), o termo (i) é a difusão de entropia da fase gás, enquanto que os demais são termos fonte de entropia relacionados a processos reversíveis e irreversíveis, de modo que: (ii) é o transporte de entropia por condução de calor; (iii) é o transporte de entropia por difusão das espécies químicas; (iv) fazendo uma analogia com a equação de transporte de entropia para um escoamento reativo gasoso obtida por SAFARI *et al.* (2010), pode ser interpretado como a taxa de transferência de massa devido à variação no número total de moles; (v) é definido na Eq. (4.19) e engloba o efeito da taxa de transferência de energia entre as fases, das taxas de geração de energia e de massa devido às reações homogêneas e heterogêneas, respectivamente, (vi) é a taxa de transferência de entropia por radiação, e (vii) é a taxa de geração de entropia, \dot{S}_g^{ger} , a qual é dada por:

$$\dot{S}_g^{ger} = \overbrace{\frac{\varepsilon_g K_g}{T_g^2} \left(\frac{\partial T_g}{\partial x_i} \right)^2}^{vii(a)} + \overbrace{\varepsilon_g \rho_g D_g \sum_{n=1}^{N_g} \frac{\mathcal{R}_{gn}}{Y_{gn}} \left(\frac{\partial Y_{gn}}{\partial x_i} \right)^2}^{vii(b)} + \overbrace{\frac{\phi_g}{T_g}}^{vi(c)} + \overbrace{\sum_{r_g=1}^{N_{r,g}} \frac{A_{r,g}}{T_g} \tilde{r}_{r,g}}^{vii(d)} \geq 0 \quad (4.41)$$

Na Eq. (4.41), os termos do lado direito são a taxa de geração de entropia da fase gás associadas, respectivamente, com: (a) condução de calor, (b) difusão de massa, (c) dissipação de energia mecânica, e (d) reações químicas homogêneas. É fácil verificar que os dois primeiros termos do lado direito da Eq. (4.41) são positivos. Para situações nas quais existem várias reações ocorrendo acopladas por um ou mais reagentes, embora o produto $A_r \tilde{r}_r$ de algumas reações possa ser negativa, o somatório de todas as reações é sempre positivo, pois, a redução de entropia em algumas reações é compensada pela geração de entropia em outras reações (KONDEPUDI e PRIGOGINE, 1998). Para mostrar que o último termo da Eq. (4.41) também é positivo, é preciso voltar à definição do termo de taxa de dissipação viscosa, Eq. (4.13), e à definição do tensor tensão cisalhante da fase gás, Eq. (3.13), de modo que seja possível escrever que:

$$\frac{\phi_g}{T_g} = \frac{\varepsilon_g}{T_g} \left[2\mu_g D_{g,ij} D_{g,ij} + \lambda_g \left(\frac{\partial V_{g,i}}{\partial x_i} \right)^2 \right] \geq 0$$

Para as fases sólidas, procedendo de maneira análoga, é possível chegar a uma equação equivalente a Eq. (4.40) a qual é escrita como:

$$\varepsilon_m \rho_m \frac{DS_m}{Dt} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\varepsilon_m K_m}{T_m} \frac{\partial T_m}{\partial x_i} \right) + \frac{\dot{F}_{m_s}}{T_m} - \frac{\dot{Q}_m^R}{T_m} + \dot{S}_m^{ger} \quad (4.42)$$

onde o primeiro termo do lado direito é o transporte de entropia via condução de calor, o segundo termo é o transporte de entropia associado à transferência de calor entre a fase sólida m e as demais fases do escoamento, o terceiro termo é a taxa de transferência de entropia por radiação, e o último termo é a taxa de geração de entropia da fase sólida m , a qual é dada por:

$$\dot{S}_m^{ger} = \frac{\varepsilon_m K_m}{T_m^2} \left(\frac{\partial T_m}{\partial x_i} \right)^2 + \frac{\phi_m}{T_m} + \sum_{r_m=1}^{N_{r,m}} \frac{A_{r,m}}{T_m} \tilde{r}_{r,m} \geq 0 \quad (4.43)$$

4.3.2 Equação de transporte de exergia

Novamente, a fase gás é considerada primeiramente. Utilizando as equações constitutivas descritas pelas Eqs. (4.33), (3.52a) e (3.57a), os termos I_{exg} , II_{exg} e V_{exg} da Eq. (4.31) podem ser reescritos sem o termo relacionado ao fluxo radiativo de calor, respectivamente, como:

$$I_{\text{exg}} = -\frac{\partial}{\partial x_i} \left[\varepsilon_g \rho_g \sum_{n=1}^{N_g} (h_{gn} - T_o s_{gn} - \vartheta_{gn}^o) D_{gn} \frac{\partial Y_{gn}}{\partial x_i} \right] \quad (4.44)$$

$$II_{\text{exg}} = -\frac{\partial}{\partial x_i} \left[\varepsilon_g K_g \left(1 - \frac{T_o}{T_g} \right) \frac{\partial T_g}{\partial x_i} \right] \quad (4.45)$$

$$V_{\text{exg}} = -\frac{T_o}{T_g} \left[\frac{\varepsilon_g K_g}{T_g} \left(\frac{\partial T_g}{\partial x_i} \right)^2 + \varepsilon_g \rho_g \sum_{n=1}^{N_g} D_{gn} \frac{\partial Y_{gn}}{\partial x_i} \left(\frac{\partial \vartheta_{gn}}{\partial x_i} + s_{gn} \frac{\partial T_g}{\partial x_i} \right) \right] \quad (4.46)$$

Notando que para um gás ideal é possível escrever que:

$$\sum_{n=1}^{N_g} \left[\frac{\partial}{\partial x_i} (h_{gn} Y_{gn}) - Y_{gn} \frac{\partial h_{gn}}{\partial x_i} \right] = 0 \quad (4.47)$$

o termo I_{exg} pode ser escrito como,

$$I_{\text{exg}} = -\frac{\partial}{\partial x_i} \left[\varepsilon_g \rho_g D_g \left(\frac{\partial h_g}{\partial x_i} - T_o \frac{\partial s_g}{\partial x_i} - \sum_{n=1}^{N_g} \vartheta_{gn}^o \frac{\partial Y_{gn}}{\partial x_i} \right) \right] \\ + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\varepsilon_g \rho_g D_g \sum_{n=1}^{N_g} \left(\frac{\partial h_{gn}}{\partial x_i} - T_o \frac{\partial s_{gn}}{\partial x_i} \right) Y_{gn} \right]$$

Utilizando a definição de exergia, Eq. (4.27), e a relação dada pela Eq. (4.35b), é possível obter que:

$$I_{\text{exg}} = -\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\varepsilon_g \rho_g D_g \frac{\partial \text{ex}_g}{\partial x_i} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left\{ \varepsilon_g \rho_g D_g \left[\left(1 - \frac{T_o}{T_g} \right) c_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial x_i} + T_o \sum_{n=1}^{N_g} \mathcal{R}_{gn} \left[\frac{\partial Y_{gn}}{\partial x_i} + \frac{Y_{gn}}{MW_g} \frac{\partial}{\partial x_i} (MW_g) \right] \right] \right\} \quad (4.48)$$

Deve ser observado que a segunda parcela do termo V_{exg} da Eq. (4.31), representado na Eq. (4.46), corresponde ao termo III da Eq. (4.24). Então, é possível reescrever a Eq. (4.46) como:

$$V_{\text{exg}} = -T_o \frac{\varepsilon_g K_g}{T_g^2} \left(\frac{\partial T_g}{\partial x_i} \right)^2 - T_o \varepsilon_g \rho_g D_g \left\{ \sum_{n=1}^{N_g} \frac{\mathcal{R}_{gn}}{Y_{gn}} \left(\frac{\partial Y_{gn}}{\partial x_i} \right)^2 - \frac{\tilde{R}}{MW_g} \left[\frac{1}{MW_g} \frac{\partial}{\partial x_i} (MW_g) \right]^2 \right\} \quad (4.49)$$

Observando ainda que o termo IV_{exg} da Eq. (4.31) é zero (DUNBAR *et al.*, 1992), a equação de transporte de exergia da fase gás pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \varepsilon_g \rho_g \frac{D \text{ex}_g}{Dt} &= \overbrace{\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\varepsilon_g \rho_g D_g \frac{\partial \text{ex}_g}{\partial x_i} \right)}^{(i)} + \overbrace{\frac{\partial}{\partial x_i} \left[\frac{\varepsilon_g \rho_g D_g c_{pg}}{T_g} (Le_g - 1) \left(1 - \frac{T_o}{T_g} \right) \frac{\partial T_g}{\partial x_i} \right]}^{(ii)} \\ &\quad - \overbrace{T_o \frac{\partial}{\partial x_i} \left\{ \varepsilon_g \rho_g D_g \sum_{n=1}^{N_g} \mathcal{R}_{gn} \left[\frac{\partial Y_{gn}}{\partial x_i} + \frac{Y_{gn}}{MW_g} \frac{\partial}{\partial x_i} (MW_g) \right] \right\}}^{(iii)} + \overbrace{\tilde{\phi}_g}^{(iv)} \\ &\quad + \underbrace{T_o \varepsilon_g \rho_g D_g \frac{\tilde{R}}{MW_g} \left[\frac{1}{MW_g} \frac{\partial}{\partial x_i} (MW_g) \right]^2}_{(v)} + \underbrace{\left(1 - \frac{T_o}{T_g} \right) \dot{F}_{g_s}}_{(vi)} + \underbrace{\left(1 - \frac{T_o}{T_g} \right) \dot{Q}_g^R}_{(vii)} - \underbrace{T_o \dot{S}_g^{\text{ger}}}_{(viii)} \end{aligned} \quad (4.50)$$

Analisando as Eqs. (4.31) e (4.50) é possível verificar o significado dos termos da Eq. (4.50), de modo que (i) é a difusão de exergia, (ii) é o transporte de exergia por condução de calor, (iii) é o transporte de exergia por: (a) difusão de massa e (b) variação do número de moles, (iv) transporte mecânico de exergia pela tensão de cisalhamento, (v) é o transporte de exergia devido às variações no número de moles da fase gasosa, (vi) é o transporte de exergia associado à transferência de calor entre as fases, geração/consumo de energia via reações químicas homogêneas e geração/consumo de massa via reações heterogêneas; (vii) é o transporte de exergia associado à taxa de calor radiativo, e (viii) é a destruição de exergia associada à condução de calor, difusão de massa, dissipação de energia viscosa e geração/consumo de espécies químicas por reações químicas homogêneas.

Utilizando as equações constitutivas descritas pelas (4.33) e (3.52b), a Eq. (4.32) pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} \varepsilon_m \rho_m \frac{Dex_m}{Dt} = & \overbrace{\frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(1 - \frac{T_o}{T_m}\right) \varepsilon_m K_m \frac{\partial T_m}{\partial x_i} \right]}^{(i)} + \overbrace{\widehat{\phi}_m}^{(ii)} + \overbrace{\left(1 - \frac{T_o}{T_m}\right) \dot{F}_{m_s}}^{(iii)} \\ & + \overbrace{\left(1 - \frac{T_o}{T_m}\right) \dot{Q}_m^R}^{(iv)} - \overbrace{T_o \dot{S}_m^{ger}}^{(v)} \end{aligned} \quad (4.51)$$

Na Eq. (4.51), (i) é o transporte de exergia da fase sólida m por condução de calor, (ii) transporte mecânico de exergia pela tensão de cisalhamento, (iii) é o transporte de exergia associado à transferência de energia entre as fases do escoamento e a fase sólida m e à geração/consumo de energia devido a reações homogêneas. Finalmente, (iv) é a taxa de transporte de exergia associada à taxa radiativa de calor na fase sólida m e (v) é a taxa de destruição de exergia associada à condução de calor, dissipação de energia viscosa e geração/consumo de espécies químicas por reações químicas homogêneas.

4.4 Forma Final das Equações de Transporte

A equação de conservação de energia utilizada no presente trabalho, apresentada na Seq. 3.1 e em muitos códigos computacionais consideram algumas simplificações em relação às equações derivadas na Seq. 4.2, Eqs. (4.14a) e (4.14b). Estas simplificações são listadas a seguir.

- i. Dissipação viscosa é desprezível: SYAMLAL e PANNALA (2011) afirmam que a dissipação viscosa da energia interna é desprezível na maioria das situações normalmente investigadas em leitos fluidizados. Por este ser um dos termos de geração de entropia a desconsideração deste termo em uma situação na qual ele é relevante pode ocasionar uma subestimativa da geração de entropia no escoamento. Também é possível mostrar via análise adimensional que para condições observadas em leitos fluidizados, a ordem de grandeza da taxa de dissipação viscosa é muito menor do que a dos demais termos da equação de energia. Assim, é possível considerar que $\phi_k \approx 0$ nas equações apresentadas.

- ii. Transferência de energia entre as fases sólidas é desprezível: esta hipótese também tem sido amplamente utilizada na literatura e é comentada anteriormente na Subseção 3.2.7.
- iii. A radiação térmica pode ser desprezada: a radiação térmica só é relevante em reatores de leito fluidizado para temperaturas maiores do que 773 K no caso em que ocorre pequena concentração de partículas e com partículas de dimensão relativamente grandes (KUNNI e LEVENSPIEL, 1991; PARMAR e HAYHURST, 2002; CHEN, 2003; DI NATALE *et al.*, 2013; ZHONG *et al.*, 2016). Embora as temperaturas nos processos investigados neste trabalho estejam acima dos 773 K, a concentração de partículas em reatores LFB é considerada elevada ($\varepsilon_m > 0,35$). Assim, no presente trabalho, o termo de radiação térmica é desprezado (ver subseção 3.1.3).

Considerando as hipóteses acima verdadeiras, as equações de transporte de entropia e de exergia para as fases gás e particuladas podem ser simplificadas. Os termos de taxa de geração de entropia, \dot{S}_g^{ger} e \dot{S}_m^{ger} , e o termo \dot{F}_{m_s} passam então a serem escritos, respectivamente, como:

$$\dot{S}_g^{ger} = \varepsilon_g \frac{K_g}{T_g^2} \left(\frac{\partial T_g}{\partial x_i} \right)^2 + \varepsilon_g \rho_g D_g \sum_{n=1}^{N_g} \frac{\mathcal{R}_{gn}}{Y_{gn}} \left(\frac{\partial Y_{gn}}{\partial x_i} \right)^2 + \sum_{r_g=1}^{N_{r,g}} \frac{A_{r,g}}{T_g} \tilde{r}_{r,g} \quad (4.52)$$

$$\dot{S}_m^{ger} = \frac{\varepsilon_m K_m}{T_m^2} \left(\frac{\partial T_m}{\partial x_i} \right)^2 + \sum_{r_m=1}^{N_{r,m}} \frac{A_{r,m}}{T_m} \tilde{r}_{r,m} \quad (4.53)$$

$$\dot{F}_{m_s} = -W_{gm} - H_m^{hom} \quad (4.54)$$

As equações de transporte para entropia e exergia da fase gás passam a ser escritas como:

$$\begin{aligned} \varepsilon_g \rho_g \frac{Ds_g}{Dt} &= \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\varepsilon_g \rho_g D_g \frac{\partial s_g}{\partial x_i} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\frac{\varepsilon_g \rho_g D_g c_{pg}}{T_g} (Le_g - 1) \frac{\partial T_g}{\partial x_i} \right] \\ &+ \frac{\partial}{\partial x_i} \left\{ \varepsilon_g \rho_g D_g \sum_{n=1}^{N_g} \mathcal{R}_{gn} \left[\frac{\partial Y_{gn}}{\partial x_i} + \frac{Y_{gn}}{MW_g} \frac{\partial}{\partial x_i} (MW_g) \right] \right\} \\ &- \varepsilon_g \rho_g D_g \frac{\tilde{R}}{MW_g} \left[\frac{1}{MW_g} \frac{\partial}{\partial x_i} (MW_g) \right]^2 + \dot{F}_{g_s} + \dot{S}_g^{ger} \end{aligned} \quad (4.55)$$

$$\begin{aligned}
\varepsilon_g \rho_g \frac{Dex_g}{Dt} &= \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\varepsilon_g \rho_g D_g \frac{\partial ex_g}{\partial x_i} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\varepsilon_g \rho_g D_g c_{pg} (Le_g - 1) \left(1 - \frac{T_o}{T_g} \right) \frac{\partial T_g}{\partial x_i} \right] \\
&\quad - T_o \frac{\partial}{\partial x_i} \left\{ \varepsilon_g \rho_g D_g \sum_{n=1}^{N_g} \mathcal{R}_{gn} \left[\frac{\partial Y_{gn}}{\partial x_i} + \frac{Y_{gn}}{MW_g} \frac{\partial}{\partial x_i} (MW_g) \right] \right\} \\
&\quad + T_o \varepsilon_g \rho_g D_g \frac{\tilde{R}}{MW_g} \left[\frac{1}{MW_g} \frac{\partial}{\partial x_i} (MW_g) \right]^2 + \left(1 - \frac{T_o}{T_g} \right) \dot{F}_{g_s} - T_o \dot{S}_g^{ger}
\end{aligned} \tag{4.56}$$

Já as equações de transporte para entropia e exergia da fase sólida m passam a ser escritas como:

$$\varepsilon_m \rho_m \frac{Ds_m}{Dt} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\varepsilon_m \kappa_m}{T_m} \frac{\partial T_m}{\partial x_i} \right) + \frac{\dot{F}_{m_s}}{T_m} + \dot{S}_m^{ger} \tag{4.57}$$

$$\varepsilon_m \rho_m \frac{Dex_m}{Dt} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(1 - \frac{T_o}{T_m} \right) \varepsilon_m \kappa_m \frac{\partial T_m}{\partial x_i} \right] + \left(1 - \frac{T_o}{T_m} \right) \dot{F}_{m_s} - T_o \dot{S}_m^{ger} \tag{4.58}$$

5 MODELAGEM E VALIDAÇÃO DAS SIMULAÇÕES

5.1 Programa MFIX

O programa MFIX (*Multiphase Flow with Interphase eXchanges*) é um código aberto que começou a ser desenvolvido em 1991 no Laboratório de Tecnologia de Energia (NETL – *National Energy Technology Laboratory*) do Departamento de Energia dos Estados Unidos, com o objetivo de desenvolver uma ferramenta capaz de modelar reatores de leito fluidizado, tais como gaseificadores (SYAMLAL *et al.*, 2008). Neste programa, é possível a utilização das abordagens Euler-Euler e Euler-Lagrange para descrever os fenômenos de transporte e as reações químicas em escoamentos multifásicos densos ou dispersos.

O código é composto por diversas sub-rotinas escritas em Fortran e foi desenvolvido primeiramente para ser executado com um sistema operacional Linux, embora atualmente também seja possível utilizar o código em Windows. A modelagem termofluidodinâmica para a abordagem Euler-Euler utilizada no código é semelhante àquela descrita no Cap. 3. As características numéricas são brevemente comentadas na Seç. 5.2. Deve-se observar que o código permite a utilização de dois sistemas de coordenadas, retangular e cilíndrico, bidimensional e tridimensional, com malhas regulares ou irregulares.

5.2 Características Numéricas do MFIX

As equações governantes, apresentadas no Cap. 3, são discretizadas utilizando o método de volumes finitos. Para a utilização do método de volumes finitos, o domínio de interesse é dividido em pequenos volumes de controle. Posteriormente, as equações de conservação são integradas sobre estes volumes de controle, obtendo-se equações discretizadas para as equações governantes. A principal vantagem do método de volumes finitos reside no fato da solução obtida satisfazer os princípios de conservação de massa, quantidade de movimento e energia para qualquer grupo de volumes de controle sobre todo o domínio (PATANKAR, 1980).

A não-linearidade da equação de conservação de quantidade de movimento é a principal dificuldade na resolução das equações governantes de escoamentos de fluidos. Para contornar tal dificuldade, é preciso realizar uma linearização das equações discretizadas de quantidade de movimento. Uma das formas mais utilizadas para realizar esta linearização é a combinação das equações de continuidade e de quantidade de movimento para a obtenção de uma equação para a pressão do escoamento (RANADE, 2002). Dentre os métodos desenvolvidos utilizando este princípio, chamados de métodos de acoplamento velocidade-pressão, o mais comumente empregado é o método SIMPLE, apresentado em PATANKAR (1980). No método SIMPLE, é utilizado um procedimento iterativo para obter o campo de velocidades a partir de uma estimativa inicial para o campo de pressões. Este procedimento é realizado através de uma correção para os campos de velocidade e de pressão, calculados a cada iteração, até que as equações de conservação de quantidade de movimento e de continuidade sejam satisfeitas.

Devido às grandes diferenças entre o escoamento monofásico, para o qual o método SIMPLE foi desenvolvido, e o escoamento multifásico, são necessárias algumas modificações no método SIMPLE para a resolução de escoamentos multifásicos (RANADE, 2002; VAN DER HOEF *et al.*, 2006; JAKOBSEN, 2008). Dentre estas modificações destacam-se a obtenção de uma equação de correção para a fração volumétrica da fase sólida e o desacoplamento dos termos de interação entre fases das equações de quantidade de movimento e de energia. Para o desacoplamento da interação entre as fases, é recomendada a utilização do Algoritmo de Eliminação Parcial (PEA) (SYAMLAL, 1998).

A utilização do método SIMPLE para a fase sólida de um escoamento multifásico ocasiona dificuldades de convergência do processo iterativo (SYAMLAL, 1998). Uma das alternativas para contornar este problema e acelerar a taxa de convergência para o escoamento multifásico é a utilização de uma equação de correção de fração volumétrica da fase sólida. Para a fase fluida, a equação de correção de pressão é utilizada. Desta forma, a compressibilidade do fluido é calculada diretamente, motivo pelo qual a convergência do algoritmo melhora consideravelmente (VAN DER HOEF *et al.*, 2006).

O algoritmo utilizado para resolver o problema é descrito em SYAMLAL (1998), como mostrado a seguir.

1. Cálculo das propriedades físicas, coeficientes de transferência, e taxas de reações.

2. Cálculo dos campos de velocidade estimados (u_g^* , v_g^* e w_g^*) baseados no campo de pressão atual (P_g^*).
3. Cálculo da correção de pressão da fase fluida (P_g').
4. Atualização do campo de pressão da fase fluida, utilizando um fator de sub-relaxação, ω_{pg} , ou seja, $P_g = P_g^* + \omega_{pg}P_g'$.
5. Cálculo das correções dos campos de velocidade da fase fluida, a partir da correção de pressão calculada no passo 3, e atualização dos campos de velocidade, $u_g = u_g^* + \omega_{ug}U_g'$.
6. Cálculo dos gradientes de pressão ($\partial P_m / \partial \epsilon_m$) para uso na equação de correção da fração volumétrica da fase sólida.
7. Cálculo da correção de fração volumétrica da fase sólida, ϵ_m' .
8. Atualização das frações volumétricas da fase sólida, $\epsilon_m = \epsilon_m^* + \omega_{ps}\epsilon_m'$.
9. Cálculo das correções de velocidade das fases sólidas e atualização dos campos de velocidade das fases sólidas, $u_m = u_m^* + \omega_{us}U_m'$.
10. Cálculo da fração de vazio: $\epsilon_g = 1 - \sum_{m \neq 0} \epsilon_m$.
11. Cálculo da pressão da fase sólida a partir da equação de estado, $P_m = P_m(\epsilon_m)$.
12. Cálculo dos campos de temperatura e de fração mássica das espécies químicas.
13. Análise da convergência do procedimento, através da avaliação dos resíduos calculados nos passos 2, 3, 5 e 9. Se o critério de convergência estabelecido não for satisfeito, as iterações continuam a partir do passo 2. Por outro lado, se este critério for obedecido, o próximo passo de tempo é calculado repetindo o procedimento a partir do passo 1.

A utilização de coeficientes de sub-relaxação durante a atualização dos valores das grandezas é necessária para tentar evitar divergências durante o procedimento iterativo (PATANKAR, 1980). Contudo, o fator de sub-relaxação de atualização da fração volumétrica da fase sólida (passo 8), é utilizado apenas em regiões nas quais existe um elevado grau de empacotamento dos sólidos, ou seja (SYAMLAL, 1998):

$$\omega_{ps} = \begin{cases} 1, & \text{se } \epsilon_g < \epsilon_{ct} \\ 0 < \omega_{ps} < 1, & \text{se } \epsilon_g > \epsilon_{ct} \end{cases} \quad (5.1)$$

onde ϵ_{ct} é a fração de vazio de empacotamento. Para as demais grandezas do escoamento também existe a necessidade de utilização de fatores de sub-relaxação.

Deve ser observado que quanto menor o fator de sub-relaxação mais estável é a convergência do problema, porém o tempo necessário para a convergência aumenta. Desta forma, existe um conflito entre estabilidade e tempo de computação que deve ser considerado. Não existem maneiras de se estimar um valor ideal para os coeficientes de sub-relaxação para todas as situações. Por conseguinte, este valor deve ser encontrado para cada problema. Os valores padrão do MFIX para os fatores de sub-relaxação são 0,8 para as equações de continuidade da fase gás e de conservação de energia das fases gás e sólidas e 0,5 para as demais equações.

Detalhes adicionais sobre a discretização das equações governantes de escoamentos multifásicos são encontrados nos trabalhos de SYAMLAL (1998), DARTEVELLE (2005) e JAKOBSEN (2008).

A existência de reações químicas dificulta a convergência do problema, de tal maneira que em determinadas situações os fatores de sub-relaxação devem ser muito pequenos, aumentando significativamente o custo computacional das simulações (SYAMLAL *et al.*, 2015). Assim, para assegurar a estabilidade das simulações é utilizada uma metodologia, disponível no MFIX, chamada aqui de método do Passo de Tempo Fracionado. Esta metodologia consiste na divisão do passo de tempo em duas etapas (XIE, 2007; XUE *et al.*, 2011; SYAMLAL *et al.*, 2015).

- i. Primeira etapa: as equações de conservação apresentadas no Cap. 3 são resolvidas desconsiderando os termos fonte relativos às reações químicas, gerando uma solução intermediária.
- ii. Segunda etapa: apenas os termos relacionados às reações químicas são considerados, de forma que as equações governantes se reduzem a equações diferenciais ordinárias (EDO's) e a solução intermediária da primeira etapa é usada como condição inicial.

O fato das reações químicas serem isoladas dos termos de transporte permite que estas reações sejam tratadas com métodos mais eficientes, como a biblioteca ISAT (*In Situ Adaptive Tabulation*) (XIE, 2007), utilizada pelo MFIX. Desta forma, é possível utilizar os fatores de sub-relaxação padrão do MFIX e garantir a convergência do código.

5.2.1 Descrição dos parâmetros e modelos numéricos utilizados

Em se tratando de modelos numéricos, a descrição física correta do problema não garante resultados coerentes. A escolha de modelos e parâmetros numéricos pode acarretar variações significativas nos resultados de simulações, ou até mesmo

ocasionar erros na execução do código. Dentre os parâmetros que podem influenciar os resultados do problema encontram-se o tamanho dos elementos da malha, o tamanho dos passos de tempo, os métodos de discretização dos termos convectivos das equações governantes e os resíduos mínimos para determinar a convergência do processo iterativo.

A influência da malha sobre os resultados é analisada a partir de um teste de convergência de malha, o qual é comentado para cada simulação realizada aqui. Para reduzir o tempo computacional optou-se pela utilização de um passo de tempo variável durante as simulações. O menor e o maior passo de tempo possíveis definidos são, respectivamente, 10^{-9} e 10^{-2} s, embora na maioria das simulações o menor passo de tempo necessário tenha sido da ordem de 10^{-5} s.

O método TVD de segunda ordem com limitador SMART é usado para calcular os termos convectivos das equações governantes, utilizando a correção atrasada (*deferred correction*) para limitar o método (DARTEVELLE, 2005; DARTEVELLE, 2007). Os valores padrão do MFIX dos resíduos e dos fatores de sub-relaxação das equações são utilizados no presente trabalho e são apresentados na Tab. 5.1.

Tabela 5.1 – Valores de alguns parâmetros numéricos utilizados nas simulações.

Parâmetro	Descrição	Valor
R_{CM}	Continuidade + Conservação de Quantidade de Movimento	10^{-3}
R_{esp}	Conservação de Espécies	10^{-4}
R_T	Conservação de Temperatura	10^{-4}
ω_1	Fator de sub-relaxação da continuidade da fase gás	0,8
ω_2	Fator de sub-relaxação da fração volumétrica da fase sólida	0,5
ω_3	Fator de sub-relaxação das equações de conservação de momentum na direção x das fases gás e sólidos	0,5
ω_4	Fator de sub-relaxação das equações de conservação de momentum na direção y das fases gás e sólidos	0,5
ω_6	Fator de sub-relaxação da equação de conservação de temperatura das fases gás e sólidos	0,8
ω_7	Fator de sub-relaxação das equações de conservação de espécies	1,0

5.3 Validação da Metodologia

A validação da metodologia empregada é realizada para um processo de gaseificação de madeira em um reator LFB, baseado no trabalho de referência de GERBER *et al.* (2010). Este trabalho é aqui utilizado para realizar a validação da modelagem proposta devido ao fato da modelagem da gaseificação de madeira ser mais estudada, existindo um entendimento maior sobre este processo. Além disso, também em GERBER *et al.* (2010), são encontradas informações sobre a temperatura em diferentes posições axiais do reator, e não apenas das informações na saída do reator, como é normalmente reportado em trabalhos sobre gaseificação na literatura (*e.g.*, CHEN *et al.*, 2016; YAN *et al.*, 2016; MONTEIRO *et al.*, 2018). O detalhamento das situações investigadas é realizado na subseção 5.3.1. Na subseção 5.3.2 é apresentado um estudo sobre a convergência de malha na simulação de escoamentos em reatores LFB utilizando o caso de validação, enquanto que na subseção 5.3.3 são apresentados resultados para as simulações realizadas. É preciso comentar que se optou por verificar o efeito de alguns modelos de fechamento sobre o caso de validação, com a finalidade de melhor embasar a escolha do modelo a ser usado no caso da gaseificação de bagaço de cana.

5.3.1 Descrição das simulações do caso de validação

O gaseificador estudado em GERBER *et al.* (2010) é um reator de escala laboratorial cuja região do leito possui uma altura de 600,0 mm e um diâmetro interno de 95,0 mm, enquanto que a região do *freeboard* possui 450,0 mm de altura e um diâmetro interno igual a 134,0 mm. Uma região cônica de 50,0 mm conecta a região do leito com a do *freeboard*. O reator é envolvido por resistências elétricas com potência de até 3,6 kW, capazes de aquecer o gaseificador. Após a entrada de ar existe uma placa distribuidora, que ajuda a distribuir a vazão de ar igualmente ao longo de toda a seção transversal de entrada do gaseificador.

Assim como as simulações do trabalho de referência, as simulações de validação realizadas utilizam o sistema de coordenadas retangulares bidimensional para representar o gaseificador. No domínio simulado o agente gaseificador, ar, entra pela região inferior do gaseificador, enquanto que a madeira é inserida por uma entrada lateral de 50,0 mm de diâmetro. Os gases produzidos deixam o reator pelo topo do gaseificador, como ilustrado na Fig. 5.1.

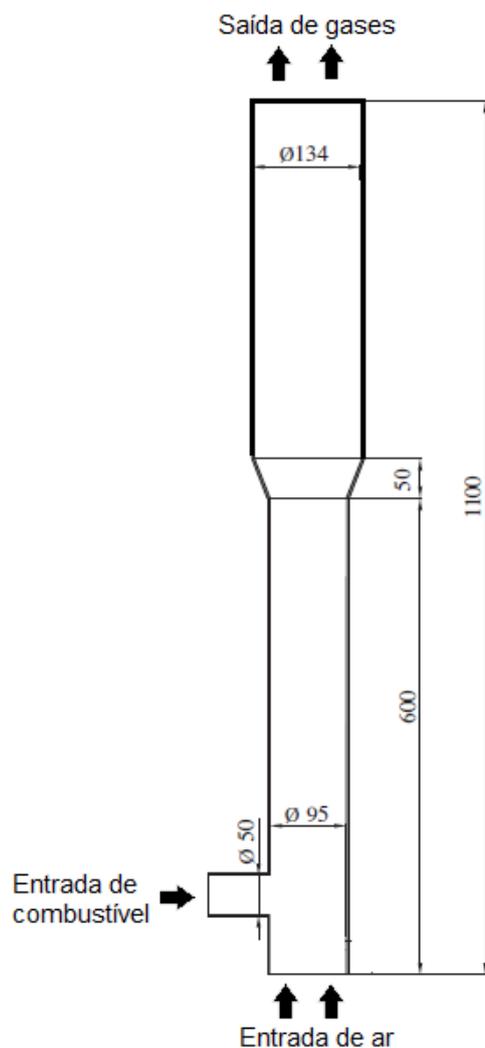


Figura 5.1 – Representação do domínio simulado por GERBER *et al.* (2010).

Uma diferença em relação ao trabalho de GERBER e colaboradores com outros trabalhos da literatura é o fato do leito de partículas ser formado apenas por partículas de *char*, sem a presença de nenhum material inerte ou catalisador. Para contabilizar o efeito da redução do tamanho das partículas de *char*, são consideradas três fases sólidas, a madeira e dois tipos de *char*, com diâmetros diferentes. É preciso ressaltar que esta modelagem acarreta em um esforço computacional maior, uma vez que todas as fases sólidas envolvidas sofrem reações químicas (GERBER *et al.*, 2010).

A modelagem matemática do problema é basicamente a mesma apresentada no Cap. 3, enquanto que a discretização das equações governantes segue as considerações apresentadas na Seç. 5.2. Na Tab. 5.2, são apresentados os modelos utilizados para descrever o comportamento das fases sólidas no trabalho de referência (GERBER *et al.*, 2010) e nas simulações de validação do presente trabalho. Na análise dos resultados da validação (subseção 5.3.3), sempre que modelos diferentes aos

descritos no caso base (Tab. 5.2) tiverem sido utilizados, comentários chamando a atenção para qual modelo está sendo alterado estão presentes. A primeira diferença observada entre a modelagem do trabalho de referência e a do presente trabalho é na relação constitutiva para descrever o tensor tensão das fases sólidas. No trabalho de referência o modelo de Princeton foi utilizado, enquanto que no presente trabalho o modelo de transição suave é considerado. A segunda diferença está na forma de calcular a energia granular da fase sólida. Enquanto GERBER e colaboradores usaram uma EDP, aqui a equação algébrica é considerada. A justificativa destas distinções entre o caso base e o trabalho de referência são baseadas nos comentários realizados na subseção 3.2.4.

Tabela 5.2 – Modelos utilizados para descrever o comportamento das fases sólidas.

Grandeza	Modelo Selecionado	
	GERBER <i>et al.</i> , 2010	Presente trabalho (Caso base)
Relação Constitutiva	Modelo de Princeton modificado	Modelo de Transição Suave
Empacotamento crítico (ε_s^*)	0,35	0,35
Modelo de tensões de atrito	$\varepsilon_s > \varepsilon_s^* \rightarrow$ Modelo de Schaeffer $\varepsilon_s \leq \varepsilon_s^* \rightarrow$ Modelo de Princeton	$\varepsilon_s > \varepsilon_s^* \rightarrow$ Modelo de Schaeffer $\varepsilon_s \leq \varepsilon_s^* \rightarrow$ Modelo viscoso de AGRAWAL <i>et al.</i> (2001)
Energia Granular	EDP	Eq. Algébrica
F_{ml}	Modelo de Syamlal	Modelo de Syamlal
F_{gm}	Modelo de Syamlal- O'Brien	Modelo de Gidaspow
W_{gm}	Modelo de Gunn	Modelo de Gunn
K_m	Constante e igual à da partícula da fase m	Constante e igual à da partícula da fase m
K_g	Equação de Bird	Equação de Bird
μ_g	Equação de Sutherland	Equação de Sutherland

Na Tab. 5.3, são apresentados os modelos testados nas simulações de validação para descrever o arrasto gás-partícula, a troca de energia gás-partícula, as condutividades térmicas das fases gás e sólidas e a viscosidade dinâmica da fase gás. O objetivo de testar os parâmetros de fechamento mostrados na Tab. 5.3 é analisar o impacto destes sobre a capacidade da metodologia utilizada em prever o

comportamento das grandezas do escoamento no interior do reator e a composição do gás produzido na saída do reator. Assim, ao final da subseção 5.3.3 a seleção dos modelos usados na simulação do processo de gaseificação de bagaço de cana é realizada com base nos resultados comparativos entre os modelos citados na Tab. 5.3.

Tabela 5.3 – Modelos testados nas simulações da gaseificação de madeira.

Grandezas Investigadas	Modelos Testados
F_{gm}	BVK, Gidaspow e Syamlal-O'Brien
W_{gm}	Gunn, Ranz-Marshall e Li-Mason
K_m	Variável (Eq. de Kuipers) e constante
K_g	Função apenas da temperatura (Eq. de Bird) e função da temperatura e da composição
μ_g	Função apenas da temperatura (Eq. de Sutherland) e função da temperatura e da composição

Em relação à modelagem cinética do processo de gaseificação, a etapa de secagem do caso base é modelada como instantânea, seguindo GERBER *et al.* (2010). Esta hipótese também é avaliada aqui, através de uma análise de seu impacto sobre a capacidade preditiva da modelagem proposta e de uma comparação com a descrição cinética da secagem da biomassa, como explicado na subseção 3.5.1. O modelo de pirólise utilizado por GERBER *et al.* (2010) está descrito na subseção 3.5.2 e representado na Fig. 3.10. As taxas de formação dos produtos da pirólise são mostradas na Tab. 5.4. Os subscritos das taxas de reação desta tabela correspondem aos subscritos das reações da Fig. 3.10.

O modelo cinético de pirólise utilizado é capaz de gerar diferentes quantidades de gases permanentes, alcatrão e *char* em função da temperatura. Contudo, a composição dos gases formados na pirólise deve ser estimada a partir de dados experimentais. As frações mássicas de $gás_2$ e $alcatrão_i$ produzidas na pirólise secundária são retiradas do trabalho de BOROSON *et al.* (1989) e correspondem, respectivamente, a 0,78 e 0,22. As composições do $gás_1$, formado na pirólise primária da madeira, e do $gás_2$, formado no craqueamento do alcatrão, estimadas por GERBER e colaboradores são mostradas, em fração molar, na Tab. 5.5. Foi considerada ainda uma massa molecular de 128 g/mol para a madeira e para os dois tipos de alcatrão modelados ($alcatrão_a$ e $alcatrão_i$). Também deve ser mencionado que as frações mássicas de outros hidrocarbonetos leves foram somadas à fração mássica de CH₄,

reduzindo assim o número de espécies químicas investigadas. Dessa forma, as nove espécies químicas investigadas são O₂, N₂, H₂, CH₄, CO, CO₂, H₂O, *alcatrão_a* e *alcatrão_i*.

Tabela 5.4 – Parâmetros cinéticos para o processo de pirólise da madeira.

Taxa de reação [mol/m ³ s]	A _i [s ⁻¹]	E _{ai} [kJ/mol]
$\tilde{r}_{g1} = k_{g1}[\text{BM}]$	1,43×10 ⁴	88,6
$\tilde{r}_{c2} = k_{c1}[\text{BM}]$	7,43×10 ⁵	106,5
$\tilde{r}_{f1} = k_{f1}[\text{BM}]$	4,13×10 ⁶	112,7
$\tilde{r}_{g2} = k_{g2}[\text{tar}_a]$	2,3×10 ⁴	80,0
$\tilde{r}_{f2} = k_{f2}[\text{tar}_a]$	2,3×10 ⁴	80,0

Tabela 5.5 – Composição dos gases produzidos nas duas etapas do processo de pirólise da madeira.

Espécie	Gás ₁ (fração molar %)	Gás ₂ (fração molar %)
H ₂	30,5	23,5
CO	18,5	54,6
CH ₄	6,7	15,0
H ₂ O	27,4	0,0
CO ₂	16,9	6,9

As reações homogêneas modeladas por GERBER *et al.* (2010) são a reação de deslocamento de água (R.6) e as reações de oxidação de monóxido de carbono (R.8), de hidrogênio (R.9) e de metano (R.10). As taxas de reação destas reações são aquelas apresentadas na subseção 3.5.4. Deve ser observado ainda que em GERBER *et al.* (2010) não foi modelada a reação de reforma de metano, uma vez que os autores afirmam que sua contribuição é desprezível na situação investigada.

Finalmente, as reações heterogêneas consideradas são as reações de oxidação de carbono (R.2), Boudouard (R.3), de gaseificação com vapor (R.4) e de metanação (R.5). Todavia, deve ser observado que GERBER e colaboradores consideraram a oxidação completa do carbono, enquanto aqui a oxidação incompleta de carbono (R.2) é considerada, de acordo com as ponderações realizadas na subseção 3.5.3.

As reações (R.2) e (R.3) são modeladas utilizando as constantes de cinética química reportadas por GOETZ *et al.* (1982), enquanto que a modelagem das reações (R.4) e (R.5) segue as recomendações de HOBBS *et al.* (1992). As constantes cinéticas das reações (R.2)-(R.4) são apresentadas nas Tabs. 3.8 e 3.9,

enquanto que as constantes cinéticas da reação (R.5) é apresentada no fim da subseção 3.5.4.

As condições de contorno e iniciais, retiradas do trabalho de GERBER *et al.* (2010), são mostradas nas Tabs. 5.6 e 5.7. A condição de contorno utilizada para a equação de conservação de energia é de temperatura prescrita em todas as paredes. A temperatura de 970 K é considerada nas paredes da região do leito e da região cônica, enquanto que uma temperatura de 570 K é considerada para as paredes da região do *freeboard*. Estes valores de temperatura são sugeridos em GERBER e colaboradores, após uma série de testes utilizando diferentes valores para a temperatura da parede do reator. Como a secagem do caso base é considerada instantânea, é estabelecido que 10% do valor da vazão de entrada de madeira é formada por uma corrente de água.

Tabela 5.6 – Resumo das condições de contorno do problema de validação.

Entrada de Combustível		Entrada de Ar		Paredes	
$V_{madeira}$	0,035 cm/s	V_{ar}	25,0 cm/s	T_{leito}	970,0 K
$T_{madeira}$	423,15 K	T_{ar}	670,0 K	T_{freeb}	570,0 K
V_{H2O}	8,406 cm/s	P_g	1 atm	V_g	Condição de não deslizamento
T_{H2O}	423,15 K			V_s	Condição de não deslizamento
Y_{H2O}	1				
P_g	1 atm				

Tabela 5.7 – Condições iniciais das simulações de validação realizadas.

Condições Iniciais					
T_g	1020,0 K	T_{char1}	1020,0 K	T_{char2}	1020, 0 K
P_g	1 atm	V_{char1}	0,0 cm/s	V_{char2}	0,0 cm/s
V_g	0,0 cm/s	ϵ_{char1}	0,325	ϵ_{char2}	0,325
Y_{N2}	1	$\epsilon_{madeira}$	0,0		
ϵ_g	0,35	h_{leito}	35,0 cm		

Como condição inicial é considerado que o reator se encontra em repouso e repleto de N_2 , à pressão atmosférica e com uma altura do leito igual a 35,0 cm, como mostrado na Tab. 5.7. As propriedades das partículas sólidas são apresentadas na Tab. 5.8, enquanto que os parâmetros adimensionais referentes ao comportamento das fases sólidas são apresentados na Tab. 5.9.

Tabela 5.8 – Propriedades das partículas sólidas do caso de validação.

Propriedades das partículas sólidas			
$\rho_{madeira}$	585,0 kg/m ³	ρ_{char}	450 kg/m ³
$d_{p,madeira}$	4,0 mm	$d_{p,char1}$	2,0 mm
		$d_{p,char2}$	1,5 mm
$C_{p,madeira}$	2380 J/kg K	$C_{p,char}$	1600 J/kg K
$K_{madeira}$	0,158 W/m K	K_{char}	0,107 W/m K

Tabela 5.9 – Parâmetros físicos das fases sólidas do caso de validação.

Coeficiente de restituição entre partículas (e_{mm})	0,8
Ângulo interno de atrito entre partículas (Φ)	30,0
Coeficiente de fricção entre partículas (C_f)	0,1

5.3.2 Estudo de independência de malha

Diferentes malhas são testadas aqui com o intuito de analisar como a discretização do gaseificador afeta os resultados obtidos. Como o domínio simulado aqui é bidimensional, existe espaçamento dos elementos de malha nas direções radial e axial. GERBER *et al.* (2010) utilizaram uma malha de células com espaçamento de 0,7 cm na direção radial, x , e 0,71 cm na direção axial, y . Contudo, naquele trabalho os autores não informaram sobre a realização de um teste de independência de malha.

O estudo de convergência de malha nos trabalhos disponíveis na literatura normalmente envolve o aumento do número de elementos de malha, ou seja, redução dos espaçamentos da malha, em todas as direções. Porém, é de se esperar que o refinamento em uma das direções seja mais importante, dependendo da direção do escoamento. Testes preliminares com malhas possuindo refinamento apenas na direção radial x e apenas na direção axial y corroboraram a tendência esperada. Na situação investigada, foi verificado que o refinamento radial possui uma grande influência sobre os parâmetros locais na região do leito e uma influência pequena na região do *freeboard*. Contudo, apesar de grandes diferenças nos valores locais das grandezas investigadas na região do leito, a influência do refinamento de malha na direção radial sobre os resultados na saída do reator foi muito pequena. Em contrapartida, o refinamento da malha na direção axial produziu pouco efeito sobre as grandezas na região do leito e uma grande influência na região do *freeboard*, influenciando inclusive a predição da composição dos gases produzidos.

Com base nestes testes preliminares, é sugerida aqui uma malha com células que tenham espaçamento na direção y maiores na região do leito e menores na região do *freeboard* e um espaçamento na direção x próximo do valor de 0,3498 cm. Esta sugestão tem como objetivo garantir resultados acurados com um esforço computacional menor do que o necessário se fosse preciso usar uma malha com espaçamento uniforme na direção y .

Após alguns testes iniciais, uma malha com espaçamento radial de $\Delta_x = 0,3828$ cm e espaçamento axial na região do leito de $\Delta_y = 0,73$ cm e na região do *freeboard* de $\Delta_y = 0,43$ cm foi obtida. Para evitar problemas de convergência, é necessário considerar uma zona de transição entre as regiões do leito e do *freeboard*, com espaçamento axial de $\Delta_y = 0,645$ cm, resultando em uma malha com 35x196 células. Esta malha é comparada com as malhas de 60x160, 20x240, 60x240 e 80x320 células, com o objetivo de avaliar se a malha sugerida está de fato convergida. Os espaçamentos das malhas analisadas para o caso de validação são apresentados na Tab. 5.10.

Tabela 5.10 – Espaçamento de malha para análise da malha proposta para o caso de validação.

Malhas	Região	Δ_x [cm]	Região	Δ_y [cm]
60x160	De 0 a 13,4 cm	0,2332	De 0 a 110,0 cm	0,6875
20x240	De 0 a 13,4 cm	0,6995	De 0 a 110,0 cm	0,4583
60x240	De 0 a 13,4 cm	0,2332	De 0 a 110,0 cm	0,4583
80x320	De 0 a 13,4 cm	0,1675	De 0 a 110,0 cm	0,3437
35x196	De 0 a 1,95 cm	0,325	De 0 a 58,0 cm	0,73
	De 1,95 a 11,45 cm	0,413	De 58,0 a 63,56 cm	0,645
	De 11,45 a 13,4 cm	0,325	De 63,56 a 110,0 cm	0,43

As primeiras observações realizadas se baseiam na análise dos perfis axiais das frações volumétricas das fases do escoamento. Na Fig. 5.2, são mostrados os perfis axiais da fração volumétrica do gás. A observação desta figura revela que em regiões abaixo da altura de aproximadamente 49,0 cm, apenas a malha com 20x240 células apresenta um valor de fração de vazio superior ao predito pela malha mais refinada, com 80x320 células. Como o refinamento na direção radial interfere mais significativamente nas grandezas do escoamento na região do leito, o fato da malha com maior espaçamento radial (*i.e.*, malha de 20x240 células) apresentar um perfil axial diferente das demais malhas é justificado. Em relação

a fração de vazio predita com a malha proposta, de 35x196 células, nota-se que existem pequenas diferenças em relação à malha mais refinada. O perfil de fração de vazio obtido com a malha de 35x196 células atinge o valor unitário pouco antes da malha de 80x320 células. Porém, de maneira geral, os resultados estão bastante similares, de modo que todas as malhas predizem perfis com o mesmo comportamento.

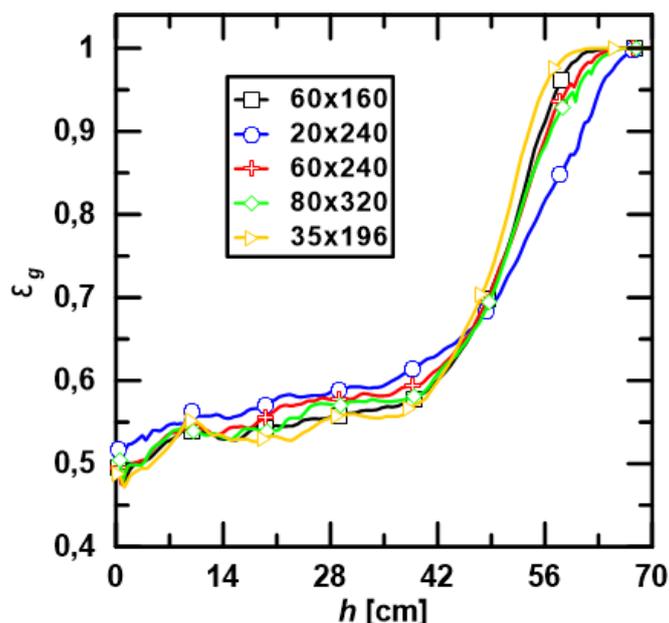


Figura 5.2 – Perfis axiais da fração de vazio para diferentes malhas.

Nas Figs. 5.3 e 5.4 são apresentados os perfis axiais da fração volumétrica das fases sólidas madeira e *char*, respectivamente. A Fig. 5.3 revela que todas as malhas utilizadas predizem perfis axiais de fração volumétrica quase idênticos, com as curvas praticamente se sobrepondo. Já na Fig. 5.4, é possível ver que a malha de 20x240 células resulta em um perfil axial um pouco diferente dos resultados preditos pelas demais malhas, como também ocorre na Fig. 5.2.

Na Fig. 5.5, são mostrados os perfis radiais da fração volumétrica da madeira em diferentes posições radiais. Identifica-se na Fig.5.5(a) que na posição mais próxima da entrada de biomassa, o perfil predito pela malha proposta é semelhante aquele obtido com a malha de 60x160. Porém, nas demais posições axiais, os perfis radiais de fração volumétrica da madeira são semelhantes para todas as malhas.

Nas Figs. 5.6 e 5.7 são apresentados os perfis radiais da fração volumétrica das fases *char* 1 e *char* 2, respectivamente. Novamente, todas as curvas apresentadas

nas Figs. 5.6 e 5.7 são bastante semelhantes, porém as curvas preditas com a malha de 20x240 células apresentam algumas diferenças mais proeminentes, principalmente nas posições axiais de 16,2 cm e 58,8 cm. Já em relação a malha proposta, observa-se nas Figs. 5.6(d) e 5.7(d) que a uma altura de 58,8 cm a fração de *char* 1 e 2 é ligeiramente menor do que a prevista utilizando a malha de 80x320 células. Todavia, nas demais posições axiais os perfis radiais da malha proposta estão de acordo com aqueles obtidos utilizando a malha de 80x320 células.

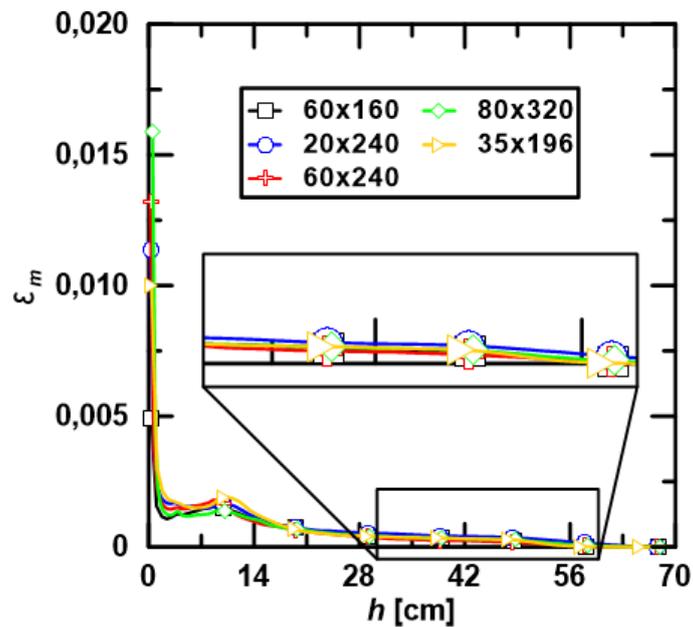


Figura 5.3 – Perfis axiais da fração volumétrica de madeira para diferentes malhas.

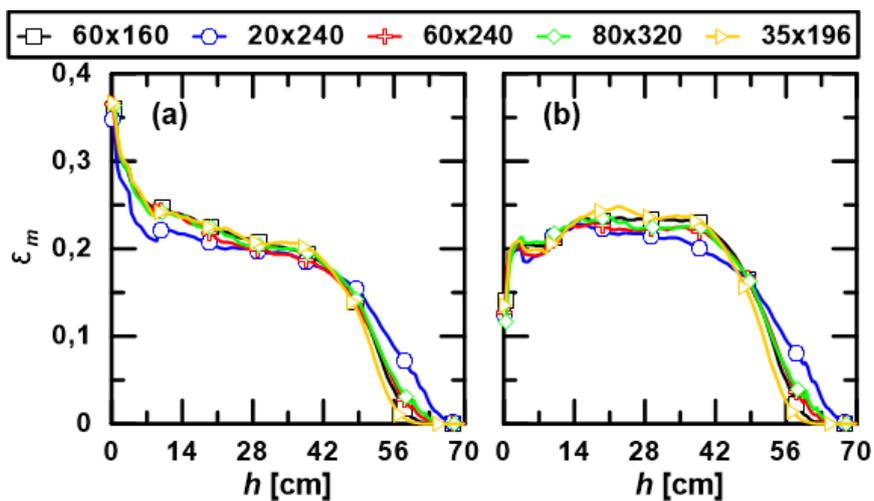


Figura 5.4 – Perfis axiais da fração volumétrica de *char* 1 (a) e *char* 2 (b) para diferentes malhas.

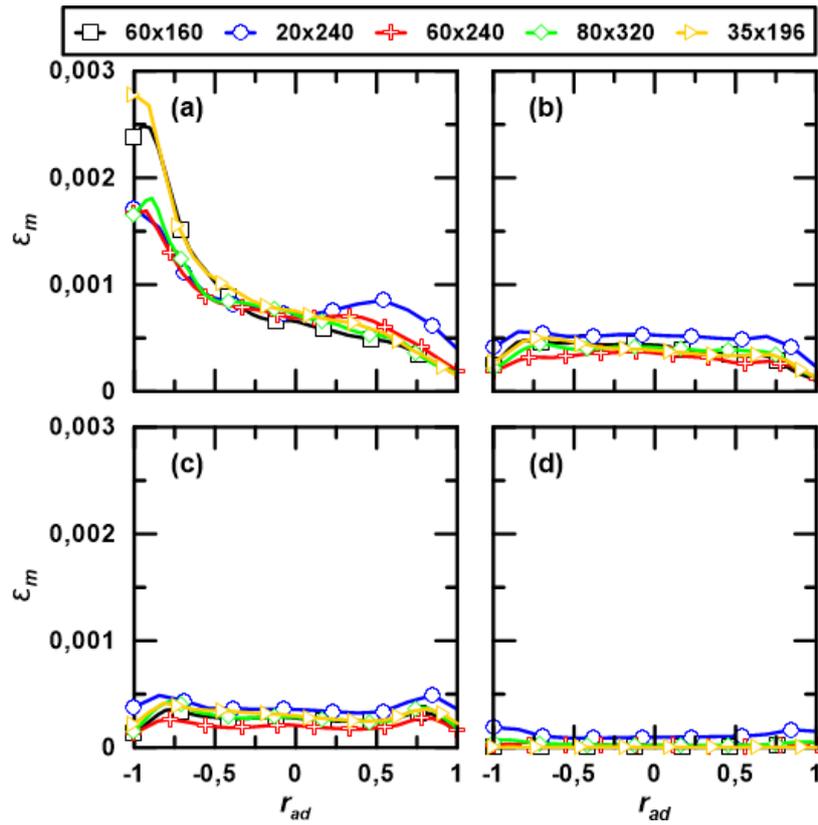


Figura 5.5 – Perfis radiais da fração volumétrica de madeira com diferentes malhas nas posições axiais: (a) 16,2 cm, (b) 33,3 cm, (c) 45,0 cm e (d) 58,8 cm.

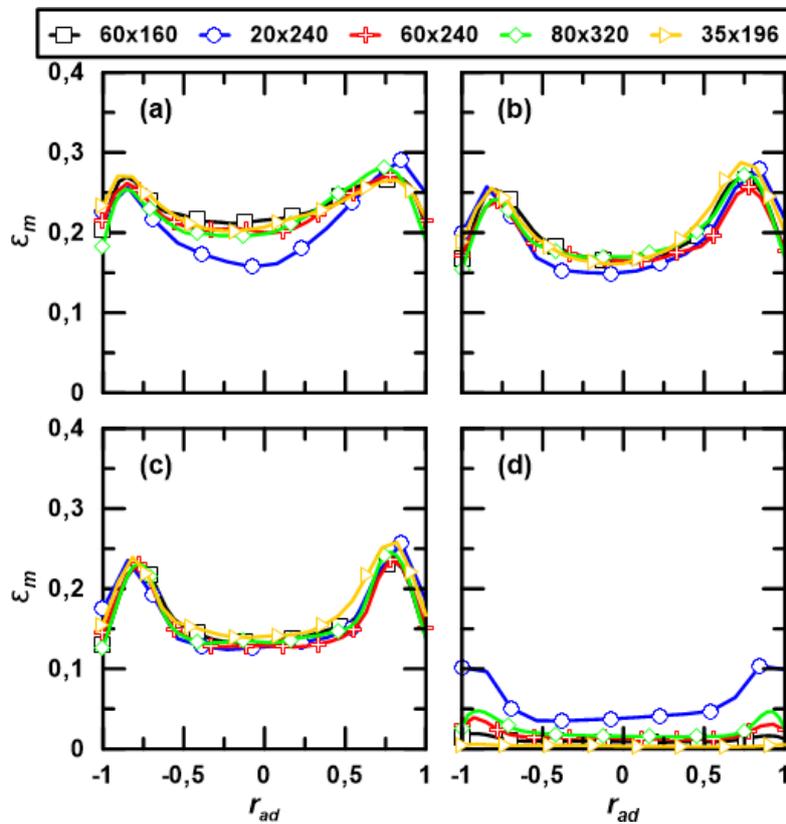


Figura 5.6 – Perfis radiais da fração volumétrica de *char* 1 com diferentes malhas: (a) 16,2 cm, (b) 33,3 cm, (c) 45,0 cm e (d) 58,8 cm.

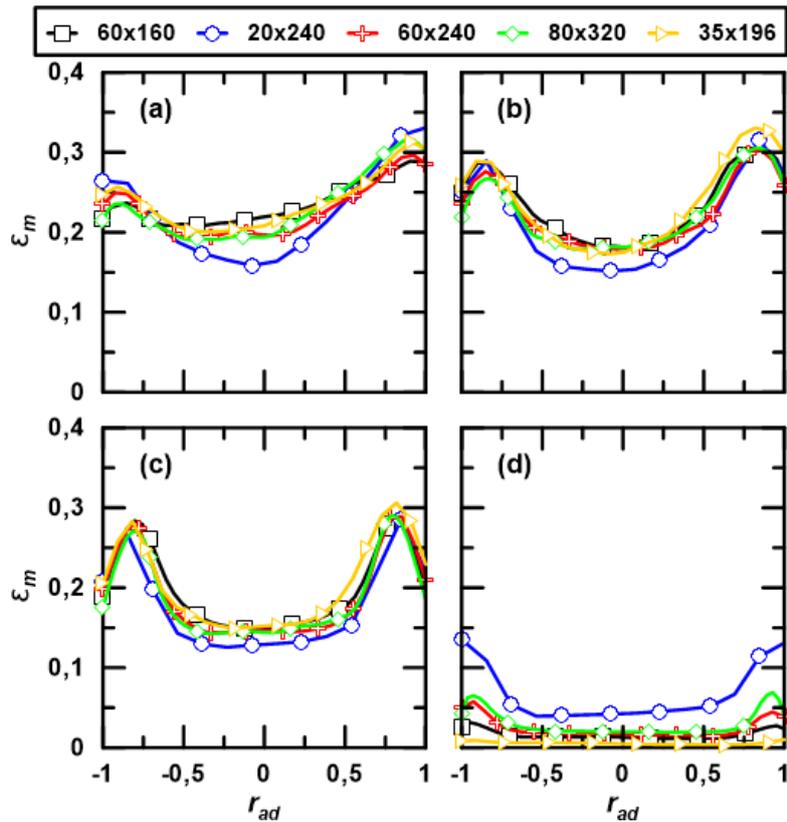


Figura 5.7 – Perfis radiais da fração volumétrica de *char 2* com diferentes malhas: (a) 16,2 cm, (b) 33,3 cm, (c) 45,0 cm e (d) 58,8 cm.

Em relação à distribuição de temperatura da fase gás ao longo do reator, a Fig. 5.8 revela que a malha de 20x240 células acarreta em um perfil axial da temperatura do gás muito diferente daqueles obtidos com as demais malhas. A explicação para esta tendência reside no fato do espaçamento da malha na direção radial ser semelhante para todas as malhas, menos para a malha com 20x240 células. Os perfis preditos pelas malhas com 35x196 e 80x320 células apresentam um comportamento similar ao longo do reator. Embora o valor da temperatura predita com a malha mais refinada (80x320) seja ligeiramente maior do que aquele predito com a malha proposta (35x196) em todo o reator, a diferença entre os valores preditos por estas duas malhas é muito pequena.

Na Tab. 5.11 é apresentada a composição e temperatura dos gases na saída do reator preditas com diferentes malhas. A raiz do valor quadrático médio (RMS) e a diferença relativa (Dif_R) obtidas com as diferentes malhas também são mostradas na Tab. 5.11. Estas grandezas são calculadas como:

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N_g} \sum_{n=1}^{N_g} (X_n^{\text{num}} - X_n^{\text{exp}})^2} \quad (5.1)$$

$$\text{Dif}_R = \frac{\sqrt{(T_{\text{saída}}^{\text{num}} - T_{\text{saída}}^{\text{exp}})^2}}{T_{\text{saída}}^{\text{exp}}} \quad (5.2)$$

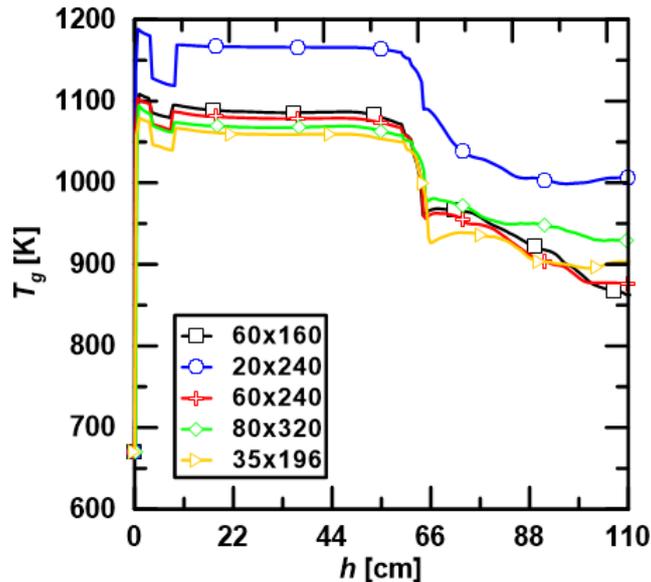


Figura 5.8 – Perfis axiais da temperatura do gás para diferentes malhas.

Nas Eqs. (5.1) e (5.2), X_n e $T_{\text{saída}}$ são, respectivamente, a fração molar da espécie gasosa n e a temperatura dos gases na saída do reator, enquanto que os sobrescritos *num* e *exp* denotam grandezas obtidas numericamente e dados experimentais, respectivamente. É importante ressaltar que na Tab. 5.11, os valores de RMS e de Dif_R são obtidos usando os resultados encontrados com a malha mais refinada de 80x320 células ao invés de dados experimentais. Conseqüentemente, na Tab. 5.11 a grandeza RMS é usada para avaliar se a fração molar dos componentes do gás estão convergidos e a grandeza Dif_R serve para avaliar a convergência das malhas em relação à temperatura de saída dos gases.

A análise da Tab. 5.11 revela que os resultados obtidos com a malha de 35x196 células apresentam o menor valor de RMS (0,3%), podendo ser considerados a predição de gases mais próxima da malha de 80x320 células. Já em relação à temperatura de saída dos gases, a observação da Tab. 5.11 revela que a menor diferença relativa é encontrada utilizando a malha de 35x196 células ($\text{Dif}_R = 2,7\%$). Logo, é possível afirmar com base nos resultados apresentados nas Figs. (5.2)-(5.7) e na Tab. 5.11 que a

malha proposta, com 35x196 células, é capaz de prever satisfatoriamente a composição dos gases produzidos e a temperatura de saída do reator durante o processo de gaseificação de madeira, quando comparada a uma malha muito refinada de 80x320 células. Conseqüentemente, os resultados obtidos com a malha de 35x196 células podem ser considerados independentes de refinamento de malha e tal malha pode ser usada daqui em diante para avaliar a influência dos parâmetros de fechamento das equações governantes sobre os resultados das simulações.

Tabela 5.11 – Frações molares das espécies gasosas e temperatura do gás na saída do reator para diferentes malhas.

Malhas	X _{H2} [%]	X _{CO} [%]	X _{CH4} [%]	X _{H2O} [%]	X _{CO2} [%]	RMS [%] ^a	T _{saída} [K]	Dif _R [%] ^b
60x160	7,0	9,6	3,1	6,1	17,7	0,5	862,6	7,1
20x240	7,0	12,2	3,4	7,4	16,3	1,1	1006,4	8,3
60x240	6,6	9,2	2,9	6,1	17,8	0,5	876,7	5,6
80x320	6,6	10,1	3,1	6,7	17,2	--	929,0	--
35x196	7,2	10,1	3,2	6,6	17,4	0,3	903,5	2,7

^aé a raiz do valor quadrático médio das diferenças da fração molar dos gases obtida com a malha de 80x320 células e das demais malhas.

^bé a diferença relativa em relação a temperatura de saída predita com a malha de 80x320 células.

5.3.3 Resultados da validação com diferentes modelos de fechamento

A capacidade preditiva das simulações realizadas é comparada a partir da utilização do valor RMS, para avaliar a predição da composição dos gases, e da diferença relativa (Dif_R), para comparar a predição da temperatura de saída dos gases. Nas tabelas apresentadas na presente subseção tanto o RMS quanto a Dif_R são calculados em função do centro da faixa de valores experimentais disponíveis em GERBER *et al.* (2010). A faixa de valores experimentais apresentadas no trabalho de referência e o valor médio utilizado para realizar os cálculos de RMS e Dif_R são mostrados na Tab. 5.12.

A primeira análise dos modelos de fechamento refere-se à modelagem da secagem da biomassa. Como visto na subseção 3.5.1, as duas abordagens mais utilizadas na literatura para descrever o processo de secagem em simulações do processo de gaseificação consistem na utilização de um modelo cinético e na utilização da hipótese de secagem instantânea. Estas duas abordagens são comparadas aqui.

Tabela 5.12 – Faixa de valores experimentais relatados em GERBER *et al.* (2010) com o valor médio da faixa experimental.

	Valor mínimo	Valor máximo	Valor médio
X _{CO} [%]	13,0	21,0	17,0
X _{CO2} [%]	13,0	17,0	15,0
X _{H2} [%]	7,0	11,0	9,0
X _{CH4} [%]	2,0	6,0	4,0
X _{N2} [%]	48,0	52,0	50,0
T _{saída} [°C]	759,0	921,0	840,0

Na Tab. 5.13, são apresentadas a composição, em termos da fração molar, e a temperatura do gás na saída do reator obtida nas simulações utilizando os modelos cinético e instantâneo para descrever a secagem da biomassa. Observa-se na Tab. 5.13 que ambas as abordagens predizem uma composição do gás na saída do reator bastante próxima. A simulação com secagem instantânea acarreta em um valor RMS de 0,9% enquanto que a modelagem cinética da secagem gera um valor RMS de 1,1%. Esta pequena diferença é justificada pelo fato da mesma vazão de água ser inserida através da entrada de biomassa em ambos os modelos. Porém, com a modelagem cinética da secagem a água entra no reator como umidade presente na madeira, enquanto que na modelagem de secagem instantânea a água entra como vapor d'água. Ainda em relação aos gases formados, nota-se na Tab. 5.13 que os teores de H₂ e CH₄ praticamente não se alteram com a mudança da descrição da secagem. Contrariamente, os teores de CO, H₂O e CO₂ no gás produzido predito com a utilização do modelo cinético de secagem são ligeiramente superiores àqueles encontrados com a utilização do modelo de secagem instantânea. Já em relação à temperatura de saída do gás produzido, pode ser observado na Tab. 5.13 que essa temperatura predita com a utilização do modelo cinético de secagem é menor do que aquela predita usando o modelo de secagem instantânea.

É possível utilizar os perfis axiais de algumas grandezas do escoamento para entender o efeito da modelagem do processo de secagem, assim como as pequenas diferenças observadas na Tab. 5.13. Com este intuito, na Fig. 5.9 são mostrados os perfis axiais de temperatura do gás para os modelos cinético e instantâneo de secagem, enquanto que na Fig. 5.10 são apresentados os perfis axiais de fração molar de H₂O. Em ambas as Figs. 5.9 e 5.10 a região de entrada de biomassa é identificada.

Tabela 5.13 – Frações molares das espécies gasosas, temperatura do gás na saída do reator e RMS com secagem instantânea e cinética.

Reação	X _{N2} [%]	X _{H2} [%]	X _{CO} [%]	X _{CH4} [%]	X _{H2O} [%]	X _{CO2} [%]	RMS [%] ^a	T _{saída} [K]	Dif _R [%] ^b
Secagem Instantânea	50,4	9,2	17,9	3,0	3,8	13,5	0,9	906,4	7,9
Secagem Cinética	50,3	9,3	14,7	3,1	4,7	15,4	1,1	879,2	4,7

^aé a raiz do valor quadrático médio das diferenças da fração molar dos gases obtidas nas simulações e o valor médio experimental.

^bé a diferença relativa entre a temperatura de saída obtida numericamente e o valor médio experimental.

Nota-se na Fig. 5.9 que na região anterior à entrada de biomassa, ambos os modelos predizem uma temperatura dos gases praticamente igual. Contudo, imediatamente após a entrada de biomassa, a temperatura predita com a utilização do modelo cinético de secagem acarreta numa temperatura menor, em comparação com o modelo de secagem instantânea. Esta tendência ocorre pelo fato da energia consumida para ocorrência da secagem ser computada apenas com a utilização do modelo cinético. Assim, embora a secagem ocorra apenas na região próxima à entrada de biomassa, a energia perdida neste processo acarreta em uma predição de temperatura dos gases maior com a consideração de secagem instantânea. Também deve ser observado que, independente do modelo de secagem utilizado, o comportamento do perfil de temperatura predito está de acordo com o experimental.

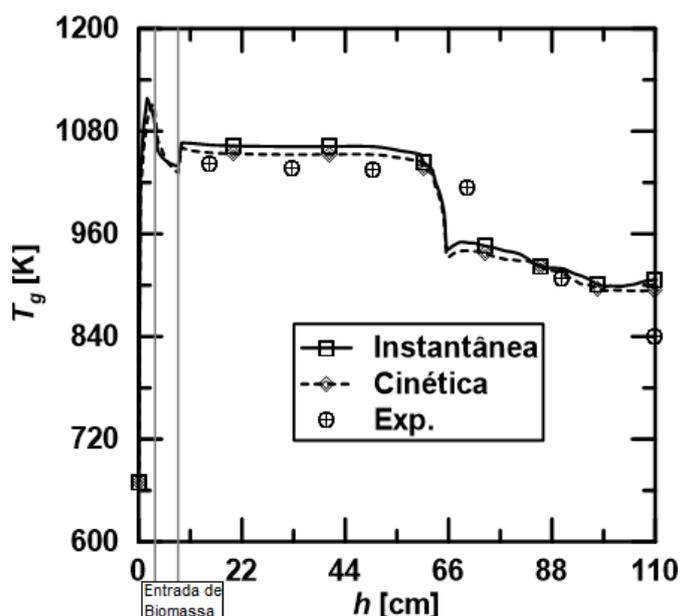


Figura 5.9 – Perfis axiais da temperatura do gás utilizando diferentes modelos de secagem de biomassa.

Na Fig. 5.10 é possível identificar que, com a consideração de secagem instantânea, o teor de H₂O no reator atinge um valor máximo na região de entrada de biomassa. Já com a utilização de um modelo cinético para a secagem, o máximo teor de H₂O ocorre ligeiramente após a entrada de biomassa. Como a secagem ocorre muito rapidamente, a distância entre os picos de máxima fração molar de H₂O obtidos com as duas modelagens é pequena. Ainda na Fig. 5.10, chama a atenção o fato de, após o ponto de máximo teor de H₂O, a fração molar de H₂O predita com o modelo cinético de secagem ser maior do que aquela predita com o modelo de secagem instantânea. Este comportamento pode ser explicado pela menor temperatura dos gases no caso de utilização do modelo cinético, mostrado na Fig. 5.10. Como a temperatura dos gases é menor com a secagem instantânea, a taxa da reação de deslocamento gás-água, (R.6), é menos intensa, de modo que menos água é consumida por esta reação.

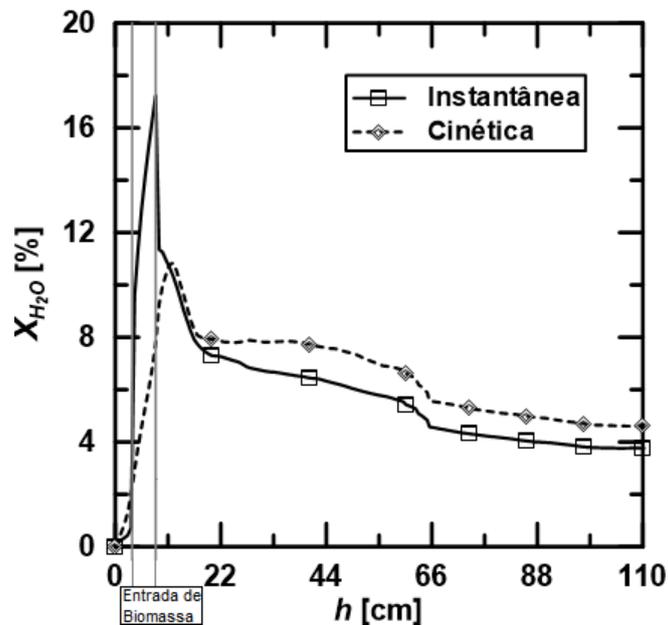


Figura 5.10 – Perfis axiais da fração molar de vapor d'água no reator utilizando diferentes modelos de secagem de biomassa.

Na Tab.5.14 são apresentados os resultados na saída do reator para as simulações utilizando os modelos de arrasto gás-partícula Gidaspow, Syamlal-O'Brien e BVK. É possível ver na Tab. 5.14 que a acurácia da predição na composição do gás formado nas simulações utilizando os modelos Gidaspow e BVK é bastante semelhante, com valores de RMS de 0,9% e 0,8%, respectivamente. Já o modelo de Syamlal-O'Brien resulta em um valor de RMS ligeiramente superior, igual a 2,6%. Em relação à temperatura de saída dos gases, a menor diferença relativa é encontrada quando o modelo de arrasto de Syamlal-O'Brien é utilizado ($Dif_R = 3,8\%$). Já a temperatura de

saída predita na simulação usando o modelo de arrasto de Gidaspow apresenta o resultado mais afastado do observado experimentalmente, com $Dif_R = 7,9\%$.

Tabela 5.14 – Frações molares das espécies gasosas, temperatura do gás na saída do reator e RMS para diferentes modelos de arrasto gás-partícula.

Modelos	X_{N2} [%]	X_{H2} [%]	X_{CO} [%]	X_{CH4} [%]	X_{H2O} [%]	X_{CO2} [%]	RMS [%] ^a	T_{saída} [K]	Dif_R [%] ^b
Gidaspow	50,4	9,2	17,9	3,0	3,8	13,5	0,9	906,4	7,9
Syamlal-O'Brien	49,2	10,0	21,5	2,8	2,6	11,6	2,6	871,7	3,8
BVK	50,9	9,1	17,2	2,9	3,8	13,9	0,8	887,5	5,7

^aé a raiz do valor quadrático médio das diferenças da fração molar dos gases obtidas nas simulações e o valor médio experimental.

^bé a diferença relativa entre a temperatura de saída obtida numericamente e o valor médio experimental.

Para avaliar a distribuição de temperatura do gás ao longo do reator, são apresentados na Fig. 5.11 os perfis axiais da temperatura do gás obtidos com os três modelos de arrasto aqui avaliados e os dados experimentais reportados em GERBER et al. (2010). É observado na Fig. 5.11 que os dados experimentais descrevem uma temperatura dos gases praticamente constante no leito de partículas e uma queda acentuada de temperatura com o fim do leito. Este comportamento é corretamente predito pelos três modelos de arrasto gás-partícula aqui avaliados, embora a queda de temperatura nas simulações ocorra a uma posição axial menor do que a observada experimentalmente. Em relação ao valor da temperatura do gás ao longo do reator, a Fig. 5.11 revela que o modelo de Syamlal-O'Brien apresenta um perfil axial ligeiramente mais próximo dos dados experimentais do que aqueles preditos com os modelos de Gidaspow e BVK. Também pode ser visto na Fig. 5.11 que com o modelo de arrasto de Syamlal-O'Brien, o aumento de temperatura na região próxima à entrada de ar, devido à reação de combustão de *char*, é menor do que aquele predito com os modelos de Gidaspow e BVK. Ainda na Fig. 5.11, nota-se que todos os modelos de arrasto utilizados identificam a existência de um aumento de temperatura do gás no começo do reator seguido de uma queda de temperatura. O aumento de temperatura no começo do reator está associado à energia liberada nas reações de combustão que ocorrem assim que o oxigênio entra no reator. Já a queda após este pico de temperatura é provocada pela entrada da madeira a uma temperatura inferior, reduzindo a temperatura no gás na região de alimentação de biomassa.

Para avaliar a distribuição de sólidos ao longo do reator, são apresentados os perfis de fração volumétrica das fases obtidos com os três modelos de arrasto testados.

Na Fig. 5.12, são mostrados os perfis axiais da fração de vazio. Esta figura revela que o modelo de arrasto de Syamlal-O'Brien prediz uma concentração maior de partículas nas regiões abaixo de 42,0 cm do que aquelas previstas pelos modelos BVK e Gidaspow. Conseqüentemente, na simulação com o modelo de Syamlal-O'Brien a fração de vazio atinge o valor unitário antes do que ocorre com os demais modelos.

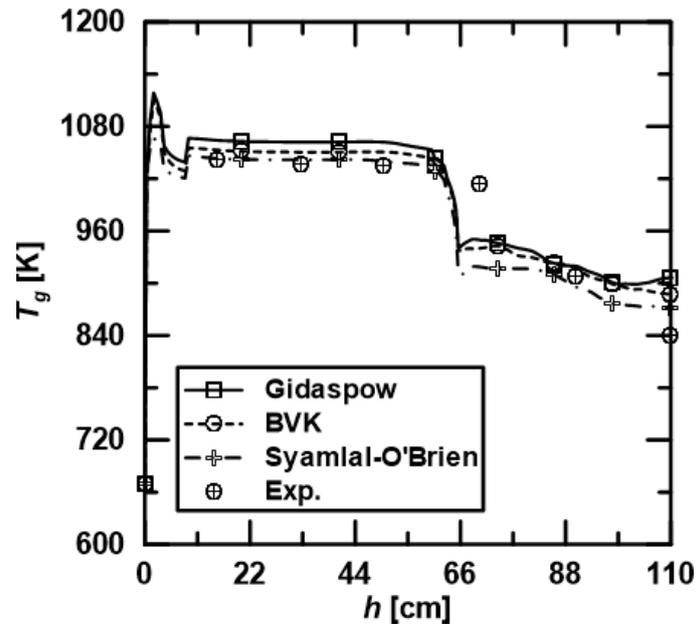


Figura 5.11 – Perfis axiais da temperatura do gás utilizando diferentes modelos de arrasto gás-partícula.

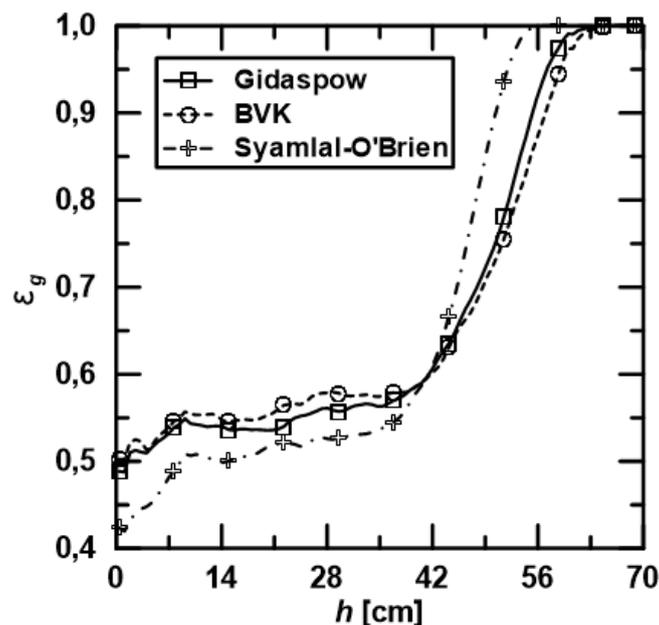


Figura 5.12 – Perfis axiais da fração de vazio utilizando diferentes modelos de arrasto gás-partícula.

Na Fig. 5.13 são apresentados os perfis axiais da fração volumétrica do *char* 1, Fig. 5.13(a), e *char* 2, Fig. 5.13(b). A análise da Fig. 5.13 revela a maior concentração de *char* predita com o modelo Syamlal-O'Brien na região do leito até a altura de 42,0 cm. As Figs. 5.12 e 5.13 indicam que os três modelos de arrasto considerados predizem um comportamento semelhante das frações volumétricas ao longo do leito. Contudo, estes resultados também sugerem que a principal diferença entre a simulação realizada com o modelo Syamlal-O'Brien e aquelas realizadas com os modelos de Gidaspow e BVK no caso da gaseificação de madeira é a altura do leito de partículas.

Por fim, na Fig. 5.14 são mostrados os perfis axiais da fração volumétrica da madeira ao longo do reator. Na Fig. 5.14 é possível notar que não há praticamente nenhuma diferença entre os perfis axiais da fração volumétrica de madeira obtidos com os três modelos de arrasto testados. O pequeno impacto do modelo de arrasto sobre os perfis axiais de fração volumétrica das fases sólidas nas simulações aqui realizadas contrasta com as observações de XIONG e KONG (2014) e BRANDÃO (2015), os quais estudaram o efeito do modelo de arrasto no processo de pirólise de biomassa. Esta discrepância entre os resultados destes autores e os obtidos aqui podem indicar que no caso de gaseificação de biomassa, a influência do modelo de arrasto gás-partícula sobre as grandezas do escoamento é menor do que no caso de pirólise de biomassa. Esta observação pode estar relacionada à maior influência das reações químicas sobre o escoamento e às temperaturas mais elevadas no caso da gaseificação estudado aqui.

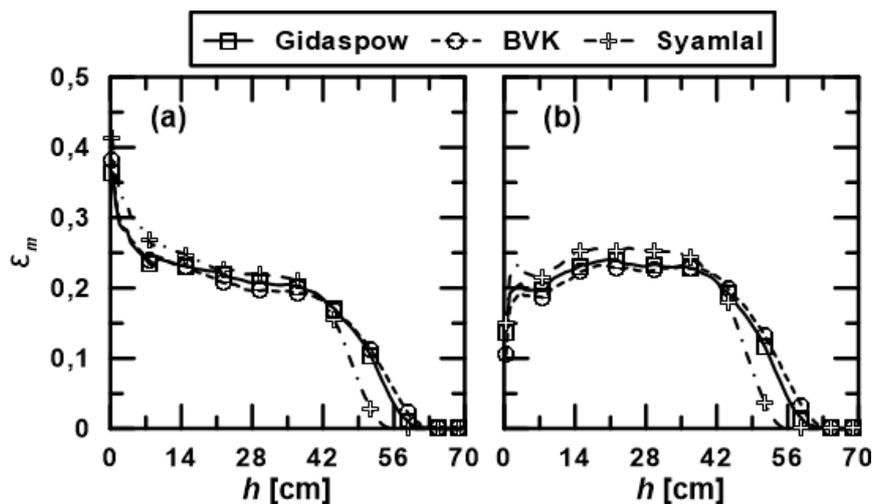


Figura 5.13 – Perfis axiais da fração volumétrica de *char* 1 (a) e *char* 2 (b) utilizando diferentes modelos de arrasto gás-partícula.

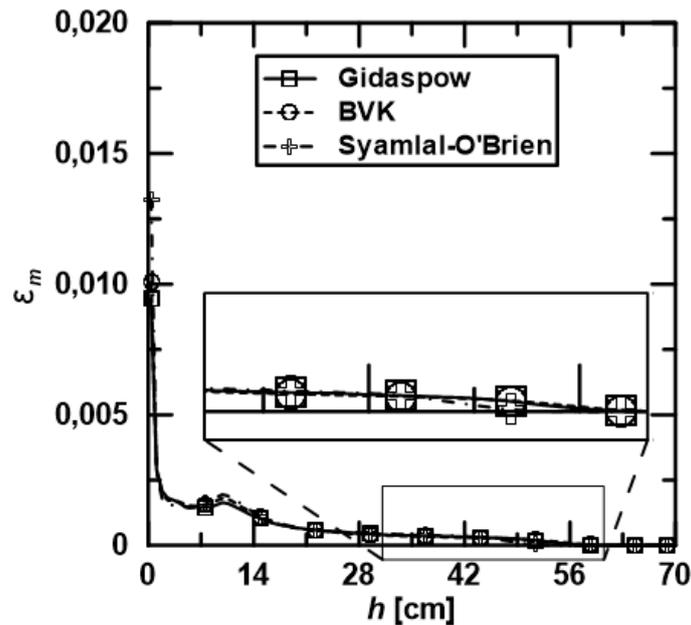


Figura 5.14 – Perfis axiais da fração volumétrica de madeira utilizando diferentes modelos de arrasto gás-partícula.

Na Tab. 5.15 são apresentados os resultados das simulações utilizando diferentes modelos de troca de energia entre a fase gás e as fases sólidas. Pode ser observado na Tab. 5.15 que o RMS das simulações realizadas com os três modelos de troca de energia é muito parecido (0,9% modelo de Gunn, 0,8% modelo de Ranz-Marshall e 0,7% modelo de Li-Mason). Esta tendência indica que para a situação aqui investigada o modelo de troca de energia não possui grande influência sobre a capacidade preditiva da metodologia empregada para prever a composição do gás produzido. Já em relação à predição da temperatura do gás deixando o reator, pode ser visto na Tab. 5.15 que o modelo de Ranz-Marshall é aquele que prediz a temperatura mais próxima da experimental, com diferença relativa de 1,7%. Os modelos de Gunn e de Li-Mason apresentam acurácia semelhante em relação a temperatura de saída predita, com diferenças relativas de 7,9% e 7,3%, respectivamente.

Tabela 5.15 – Frações molares das espécies gasosas, temperatura do gás na saída do reator RMS para diferentes modelos de troca de energia gás-partícula.

Modelos	X _{N2} [%]	X _{H2} [%]	X _{CO} [%]	X _{CH4} [%]	X _{H2O} [%]	X _{CO2} [%]	RMS [%] ^a	T _{saída} [K]	Dif _R [%] ^b
Gunn	50,4	9,2	17,9	3,0	3,8	13,5	0,9	906,4	7,9
Ranz-Marshall	51,0	9,4	16,9	2,8	3,5	14,1	0,8	854,0	1,7
Li-Mason	50,7	9,1	16,6	3,0	4,1	14,2	0,7	901,6	7,3

^aé a raiz do valor quadrático médio das diferenças da fração molar dos gases obtidas nas simulações e o valor médio experimental.

^bé a diferença relativa entre a temperatura de saída obtida numericamente e o valor médio experimental.

Na Fig. 5.15, os perfis de temperatura do gás ao longo do reator obtidos com os três diferentes modelos de troca de energia são comparados com os dados experimentais. As curvas obtidas com os três modelos testados predizem satisfatoriamente o comportamento da temperatura do gás ao longo do leito observado experimentalmente. No entanto, é preciso afirmar que o perfil de temperatura predito com o modelo Ranz-Marshall é o que mais se aproxima dos dados experimentais na região do leito. Deve ainda ser observado que as diferenças entre os perfis de temperatura observados na Fig. 5.15 são aproximadamente da mesma ordem de grandeza daquelas reportadas em XIONG e KONG (2014) e BRANDÃO (2015) para a pirólise de biomassa.

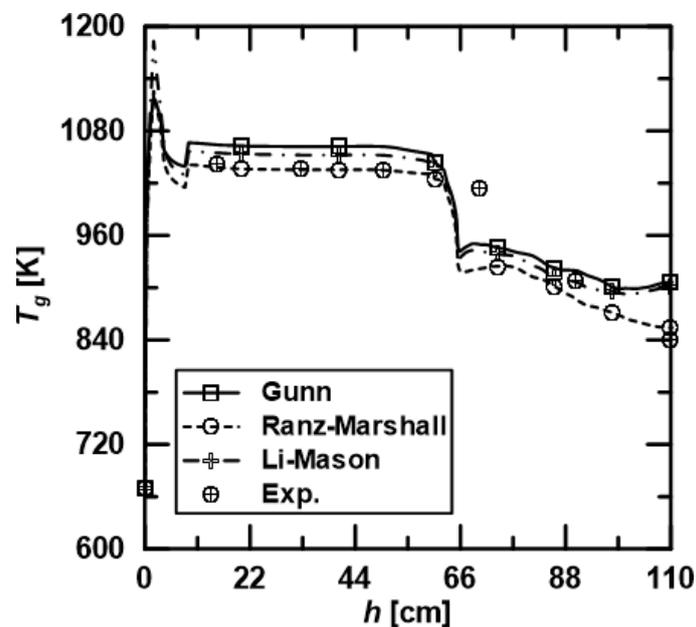


Figura 5.15 – Perfis axiais da temperatura do gás utilizando diferentes modelos de troca de energia gás-partícula.

Em relação aos perfis axiais das frações volumétricas preditos com os diferentes modelos de troca de energia, apenas o perfil de fração volumétrica da madeira apresenta algumas diferenças, como pode ser visto na Fig. 5.16. Nesta figura, pode ser notado que a fração volumétrica de madeira predita usando o modelo Gunn é menor do que aquela predita usando os modelos Ranz-Marshall e Li-Mason. Este comportamento ocorre pelo fato das simulações com o modelo Gunn acarretarem em uma taxa de troca de energia entre as fases gás e madeira mais intensa do que aquelas obtidas com os modelos Ranz-Marshall e Li-Mason. Conseqüentemente, a temperatura da fase madeira predita pela simulação utilizando o modelo Gunn é maior do que nas simulações que utilizam os demais modelos, como pode ser visto na Fig. 5.17.

Como a temperatura da fase madeira predita com o modelo Gunn é maior as taxas das reações de pirólise da madeira são mais intensas nesta simulação. A Fig. 5.18 indica que os perfis de temperatura do *char* preditos com o modelo Gunn também apresentam temperaturas maiores do que aquelas obtidas com os demais modelos.

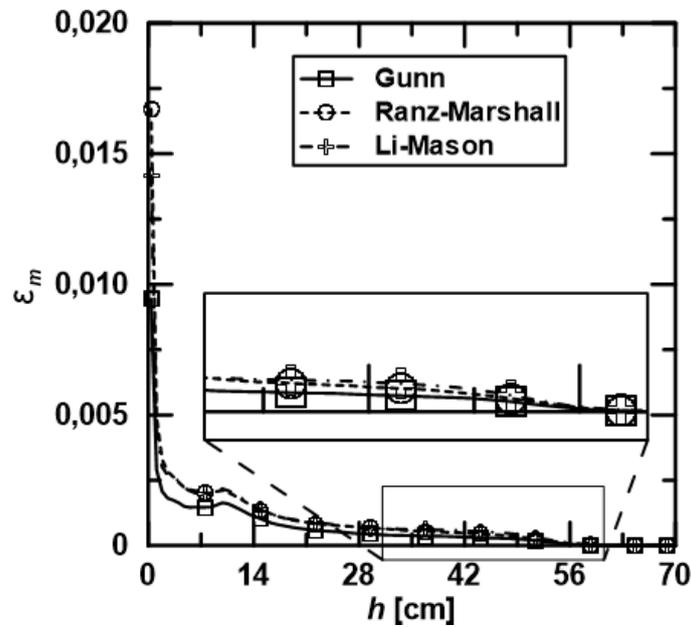


Figura 5.16 – Perfis axiais da fração volumétrica de madeira utilizando diferentes modelos de troca de energia gás-partícula.

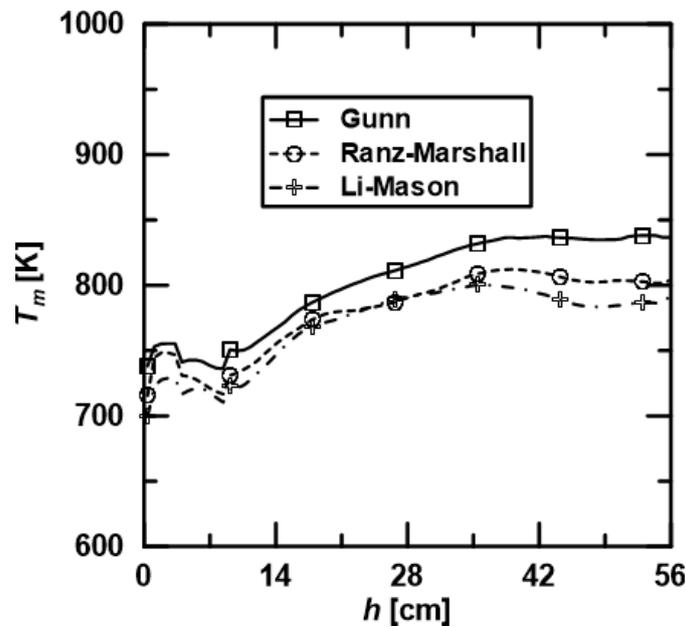


Figura 5.17 – Perfis axiais da temperatura da madeira utilizando diferentes modelos de troca de energia gás-partícula.

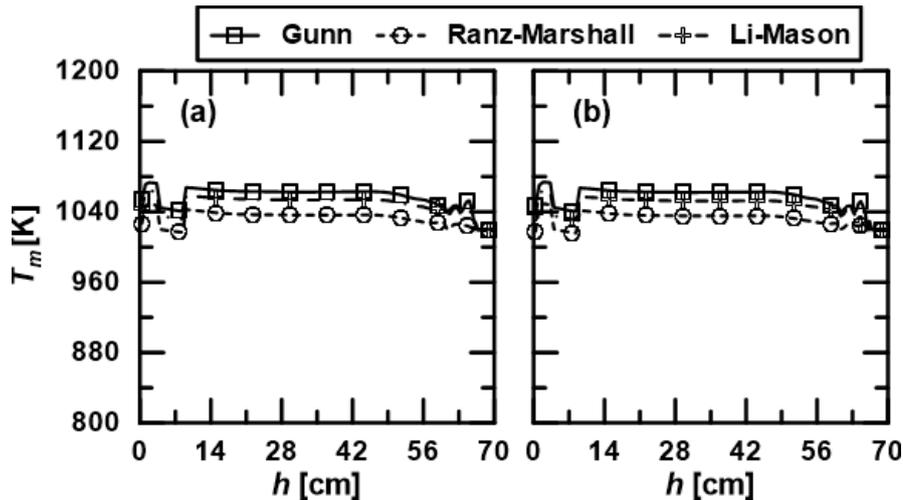


Figura 5.18 – Perfis axiais da temperatura de *char* 1 (a) e *char* 2 (b) utilizando diferentes modelos de troca de energia gás-partícula.

Após a avaliação dos termos das equações governantes envolvendo a interação entre as fases, agora são analisadas algumas grandezas referentes às características das fases que também precisam ser modeladas. As primeiras grandezas analisadas são a condutividade térmica das fases gás e sólidas. É apresentada na subseção 3.2.8 duas maneiras de calcular a condutividade térmica da fase gás. Uma em função da composição do gás considerando uma mistura de gás ideal, Eq. (3.53a), e outra em função apenas da temperatura usando a equação de Bird, Eq. (3.54). Estas duas abordagens são denominadas nos resultados subsequentes, respectivamente, por $k_g\text{Comp}$ e $k_g\text{Bird}$. Os coeficientes dos polinômios usados para calcular a condutividade térmica das espécies gasosas foram retirados de COKER (2007) e são mostrados no Anexo 1. Já para o cálculo da condutividade térmica das fases sólidas, na subseção 3.2.8 são sugeridas duas possibilidades. Uma consiste em considerar a condutividade das partículas constante e igual à condutividade da fase sólida Euleriana, enquanto que a outra utiliza a expressão proposta por KUIPERS *et al.* (1992) para calcular a condutividade da fase em função das condutividades da partícula, da fase gás e da fração de vazio, Eq. (3.55). Estas duas abordagens são denominadas nos resultados apresentados nesta seção, respectivamente, como $k_m\text{Cte}$ e $k_m\text{Var}$.

Na Tab. 5.16 é mostrada a composição dos gases predita usando diferentes expressões para calcular a condutividade térmica das fases gás e sólidas. Os resultados apresentados na Tab. 5.16 sugerem que a influência da condutividade térmica das fases sobre a predição da composição do gás formado é pequena. Esta conclusão é corroborada observando que o maior RMS (1,7%) é obtido usando a condutividade térmica das fases sólidas variável ($k_m\text{Var}$). Contrariamente, com $k_m\text{Var}$ é obtida a melhor predição da temperatura de saída dos gases, com diferença relativa igual a 1,7%.

Tabela 5.16 – Frações molares das espécies gasosas, temperatura do gás na saída do reator RMS para diferentes abordagens para a condutividade térmica das fases.

Condutividade Térmica	X _{N2} [%]	X _{H2} [%]	X _{CO} [%]	X _{CH4} [%]	X _{H2O} [%]	X _{CO2} [%]	RMS [%] ^a	T _{saída} [K]	Dif _R [%] ^b
$k_g\text{Bird}/k_m\text{Cte}$	50,4	9,2	17,9	3,0	3,8	13,5	0,9	906,4	7,9
$k_g\text{Comp}/k_m\text{Cte}$	50,5	9,4	18,5	2,9	3,3	13,2	1,2	877,4	4,5
$k_g\text{Bird}/k_m\text{Var}$	51,9	9,2	18,7	2,5	2,8	12,7	1,7	853,9	1,7

^aé a raiz do valor quadrático médio das diferenças da fração molar dos gases obtidas nas simulações e o valor médio experimental.

^bé a diferença relativa entre a temperatura de saída obtida numericamente e o valor médio experimental.

Na Fig. 5.19, é possível notar que a modificação na expressão utilizada para calcular a condutividade térmica das fases sólidas afeta os perfis de temperatura da fase gás. Esta ocorrência está relacionada com o fato da modificação na condutividade térmica das fases sólidas afetar a condução de calor nas fases *char* e madeira, alterando assim a transferência de energia entre as fases gás e sólidas. É interessante notar na Fig. 5.19 que a modificação da condutividade térmica da fase gás apresenta um efeito menos intenso do que a modificação da condutividade térmica das fases sólidas.

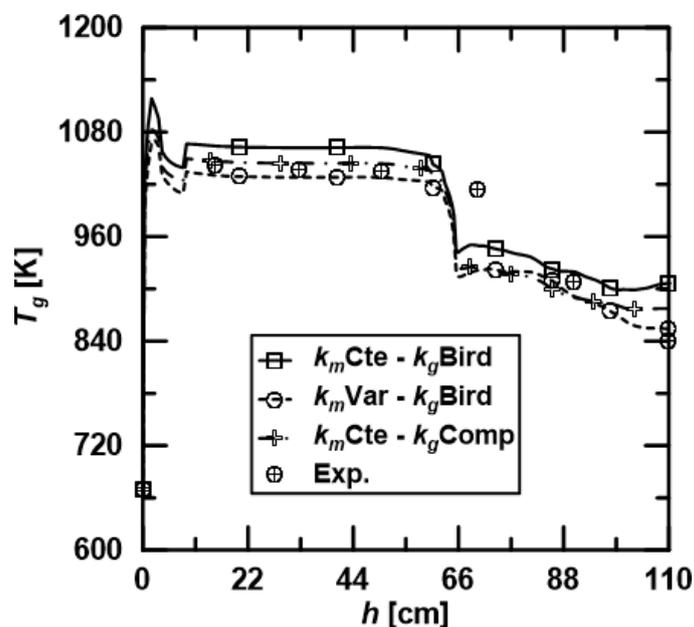


Figura 5.19 – Perfis axiais da temperatura do gás utilizando diferentes expressões para a condutividade térmica das fases.

Na comparação das curvas obtidas numericamente com os dados experimentais, é observado na Fig. 5.19 que o comportamento da temperatura do gás ao longo do leito é satisfatoriamente previsto em todas as simulações. Entretanto, o perfil axial obtido considerando as condutividades térmicas das fases sólidas constantes é o que mais se afasta dos dados experimentais na região do leito ($h < 65,0$ cm).

A Fig. 5.20 revela que a distribuição de temperatura da fase *char* ao longo do leito apresenta um comportamento similar àquele da fase gás, mostrado na Fig. 5.19. Já a Fig. 5.21 mostra como a alteração da condutividade térmica da fase gás influencia o perfil de temperatura da fase madeira. Tal influência está associada à alteração da condução de calor na fase gás e também ao fato da transferência de energia entre as fases ser uma função da condutividade térmica da fase gás. Logo, é possível afirmar que quando a composição do gás é levada em conta no cálculo da condutividade térmica da fase gás, a troca de energia entre o gás e a fase madeira aumenta.

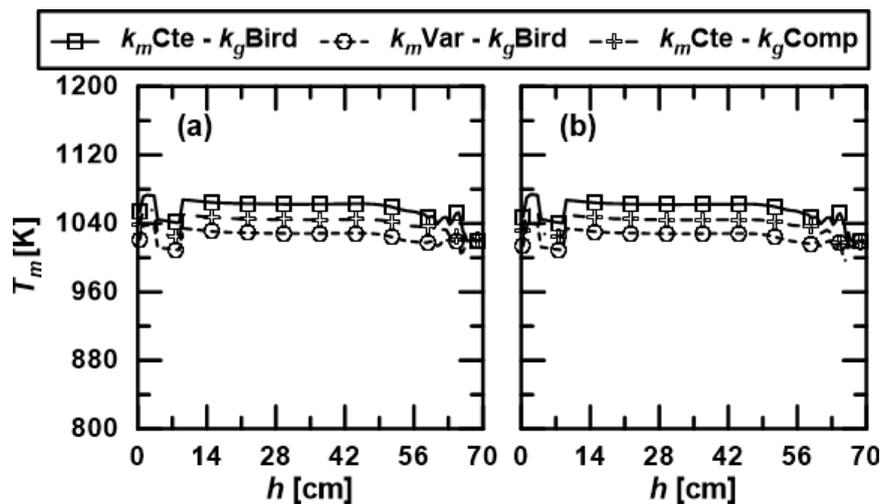


Figura 5.20 – Perfis axiais da temperatura de *char* 1 (a) e *char* 2 (b) utilizando diferentes expressões para a condutividade térmica das fases.

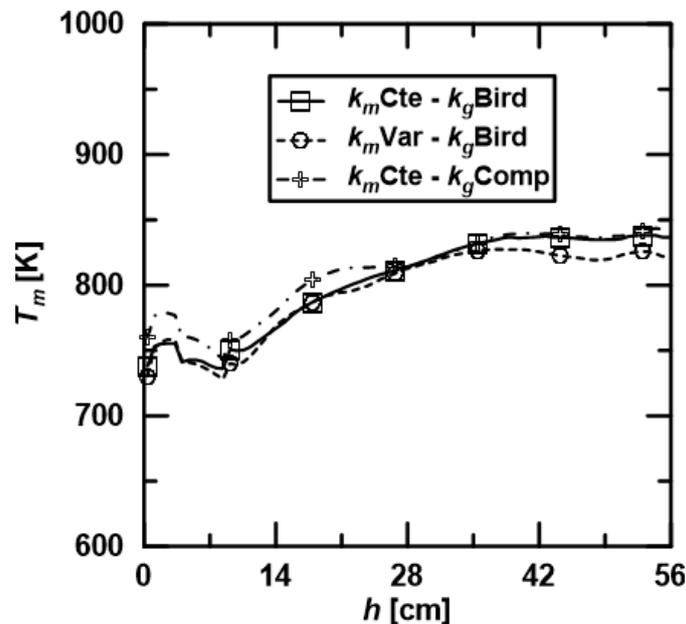


Figura 5.21 – Perfis axiais da temperatura da madeira utilizando diferentes expressões para a condutividade térmica das fases.

Por fim, é analisado o impacto da modelagem da viscosidade dinâmica da fase gás sobre a metodologia utilizada. Os resultados das simulações utilizando as duas expressões mostradas na subseção 3.2.2, *i.e.*, Eqs. (3.15) e (3.16a), para o cálculo da viscosidade dinâmica do gás são apresentados e comparados com os dados experimentais. Os coeficientes do polinômio de cálculo das viscosidades das espécies são retirados de COKER (2007) e estão mostrados no Anexo 1. É preciso ainda comentar que a contribuição da espécie alcatrão é desprezada nas simulações usando a equação de mistura de gases, Eq. (3.16a).

Na Tab. 5.17, é possível ver que a equação usada para calcular a viscosidade dinâmica não produz efeito significativo sobre a predição da composição do gás formado. Já a temperatura de saída dos gases sofre uma influência maior, com a simulação na qual a equação de Sutherland é usada, resultando em uma temperatura de saída maior do que àquela predita na simulação usando a equação de mistura de gases ideais.

Tabela 5.17 – Frações molares das espécies gasosas, temperatura do gás na saída do reator RMS para diferentes abordagens para a viscosidade dinâmica da fase gás.

μ_g	X_{N_2} [%]	X_{H_2} [%]	X_{CO} [%]	X_{CH_4} [%]	X_{H_2O} [%]	X_{CO_2} [%]	RMS [%] ^a	$T_{saída}$ [K]	Dif _R [%] ^b
Eq. de Sutherland	50,4	9,2	17,9	3,0	3,8	13,5	0,9	906,4	7,9
Eq. de mistura de gases	50,7	9,3	17,6	2,8	3,6	13,6	0,9	882,2	5,0

^aé a raiz do valor quadrático médio das diferenças da fração molar dos gases obtidas nas simulações e o valor médio experimental.

^bé a diferença relativa entre a temperatura de saída obtida numericamente e o valor médio experimental.

Os perfis axiais de fração volumétrica das fases sólidas são mostrados nas Figs. 5.22 e 5.23. Nestas figuras é possível verificar que a modificação da equação de cálculo da viscosidade do gás não alterou significativamente estas grandezas. Em contrapartida, as Figs. 5.24 e 5.25 revelam que há uma pequena influência na distribuição da temperatura das fases gás e *char* ao longo do leito. Este impacto pode estar relacionado com o fato das correlações de transferência de energia entre as fases serem funções dos números de Reynolds e de Prandtl, os quais dependem da viscosidade do gás. Em relação à distribuição de temperatura da madeira ao longo do leito, a Fig. 5.26 revela que a mudança da

forma de cálculo da viscosidade dinâmica do gás não afeta significativamente esta grandeza.

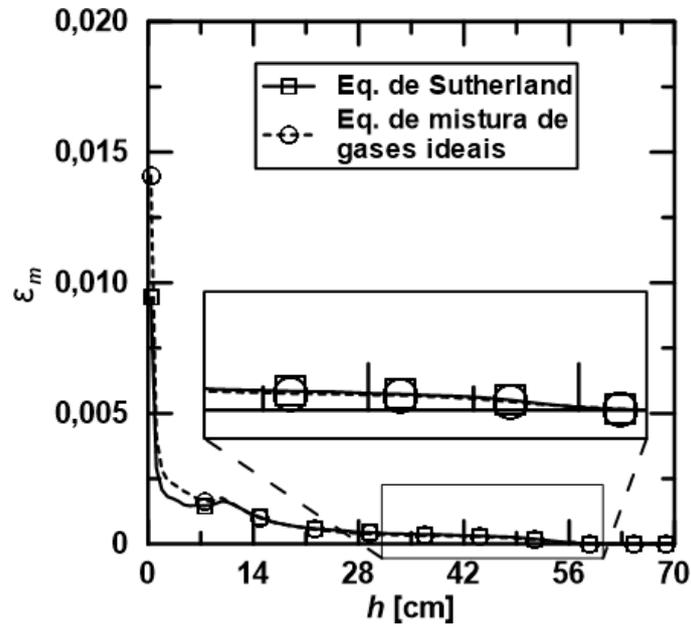


Figura 5.22 – Perfis axiais da fração volumétrica da madeira utilizando diferentes expressões para a viscosidade dinâmica do gás.

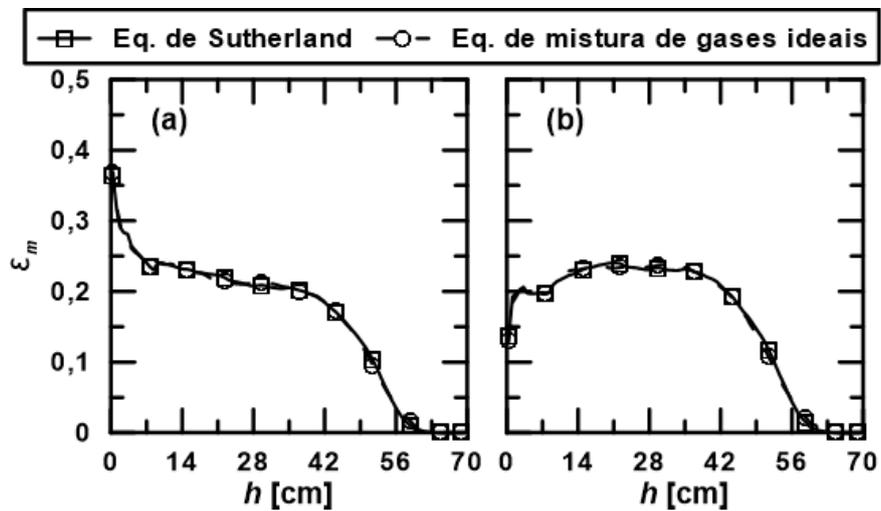


Figura 5.23 – Perfis axiais da fração volumétrica de *char* 1 (a) e *char* 2 (b) utilizando diferentes expressões para a viscosidade dinâmica do gás.

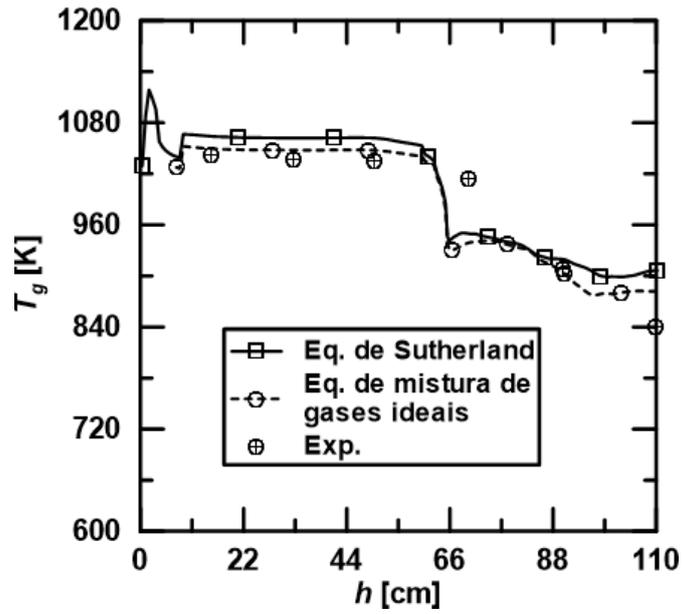


Figura 5.24 – Perfis axiais da temperatura do gás utilizando diferentes expressões para a viscosidade dinâmica do gás.

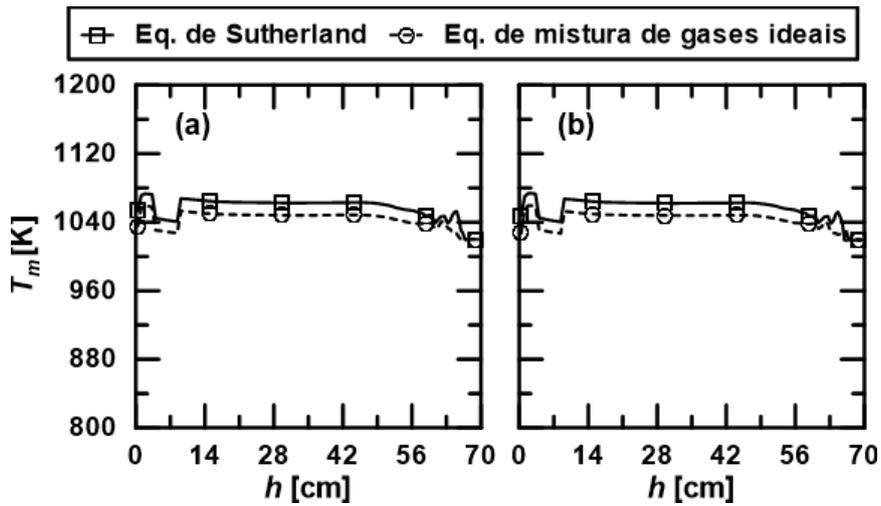


Figura 5.25 – Perfis axiais da temperatura de *char* 1 (a) e *char* 2 (b) utilizando diferentes expressões para a viscosidade dinâmica do gás.

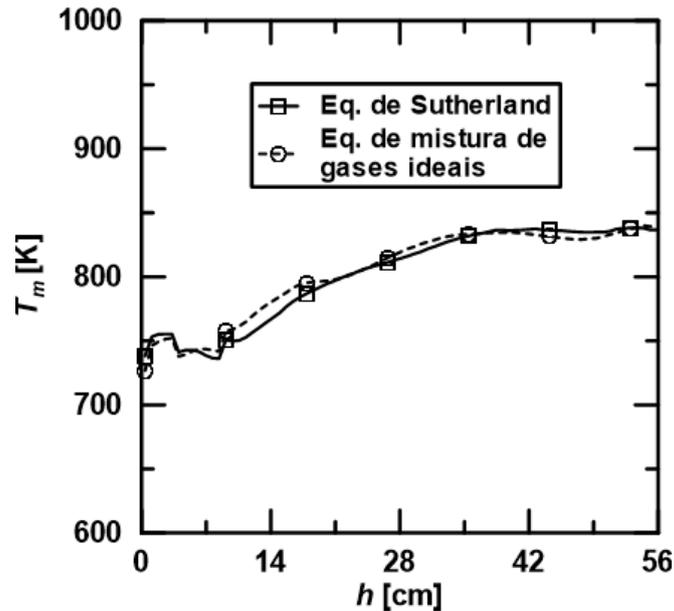


Figura 5.26 – Perfis axiais da temperatura da madeira utilizando diferentes expressões para a viscosidade dinâmica do gás.

5.4 Modelagem do Processo de Pirólise de Bagaço de Cana

Dada a importância do processo de pirólise para a predição dos produtos da gaseificação de biomassa, alguns modelos de pirólise são testados em simulações para o bagaço de cana-de-açúcar. As simulações da pirólise de bagaço de cana realizadas aqui são baseadas no trabalho experimental de HUGO (2010) e no trabalho computacional desenvolvido por BRANDÃO (2015), o qual também utilizou o trabalho experimental de HUGO (2010) como referência para simular o processo de pirólise de bagaço de cana em um reator LFB. O objetivo destas simulações é comparar diferentes modelos cinéticos de pirólise disponíveis na literatura e avaliar qual é mais apropriado para descrever a decomposição térmica do bagaço de cana em um reator LFB. Os modelos mais promissores são considerados em novos testes envolvendo o processo de gaseificação de bagaço de cana em um reator LFB.

Deve ser observado que BRANDÃO (2015) comparou os modelos cinéticos de pirólise PAR, SHA, MB, RAN e BJR, considerando calores específicos independentes da temperatura para as espécies gasosas nos modelos RAN e BJR, e desprezando o teor de umidade presente no bagaço de cana estudado por HUGO (2010). Diferentemente de BRANDÃO (2015), no presente trabalho o processo de pirólise do bagaço de cana é estudado levando-se em conta a variação do calor específico das espécies gasosas em função da temperatura e a umidade presente no bagaço de cana, utilizando o modelo de secagem instantânea. Outra diferença em relação à

BRANDÃO (2015) é que, embora o autor tenha realizado um estudo paramétrico dos coeficientes x 's do modelo de pirólise ANC, ele não realizou simulações comparando este modelo com os demais. Assim, aqui o modelo ANC também é comparado com os modelos PAR, SHA, MB, RAN e BJR. As constantes cinéticas destes modelos são apresentadas na subseção 3.5.2.

A geometria do reator utilizado por HUGO (2010) possui altura total de 64,0 cm e diâmetro variando ao longo de sua altura. O bagaço de cana foi inserido no reator misturado a uma corrente de nitrogênio (N_2), através de uma entrada lateral com diâmetro de 5,2 cm. O agente fluidizante utilizado por HUGO (2010) foi o N_2 , o qual foi injetado no reator pela região inferior através de uma entrada de 5,6 cm de diâmetro.

Assim como em BRANDÃO (2015), o reator tridimensional é modelado aqui por meio de um domínio bidimensional, ilustrado na Fig. 5.27, de forma a tornar aceitável o tempo computacional necessário para a realização das simulações. Em simulações bidimensionais de problemas tridimensionais é necessário manter a velocidade superficial do agente fluidizante e a razão entre as vazões de biomassa e de agente fluidizante iguais aos respectivos valores da situação original (PINHO, 2012), tal que:

$$\frac{\dot{m}_{f,3D}}{\dot{m}_{bio,3D}} = \frac{\dot{m}_{f,2D}}{\dot{m}_{bio,2D}} \quad (5.3)$$

onde, respectivamente, $\dot{m}_{f,3D}$ e $\dot{m}_{bio,3D}$ são as vazões mássicas de agente fluidizante e de biomassa no experimento tridimensional, enquanto que $\dot{m}_{f,2D}$ e $\dot{m}_{bio,2D}$ são as vazões mássicas de agente fluidizante e de biomassa utilizadas nas simulações bidimensionais.

Todo o reator foi envolvido por um forno tipo *on-off* responsável por aquecer o meio. A temperatura dentro e fora do reator foi medida usando termopares. Durante os testes, o bagaço de cana só começava a ser inserido no reator quando a diferença de temperatura do N_2 na entrada e na saída do reator fosse menor do que 10 K (HUGO, 2010). O experimento foi então conduzido de forma a manter a temperatura dentro do reator em um estado pseudo-estacionário próximo do valor desejado. Foi mostrado em HUGO (2010) que a temperatura ao redor do reator também esteve aproximadamente constante. Desta forma, supõe-se razoável utilizar uma condição de contorno de temperatura prescrita na parede para descrever o aquecimento do reator nas simulações realizadas. As condições de não-escorregamento e de impenetrabilidade são consideradas para as equações de conservação de quantidade de movimento para todas as fases. A condição de impenetrabilidade também é considerada para as equações de espécies químicas.

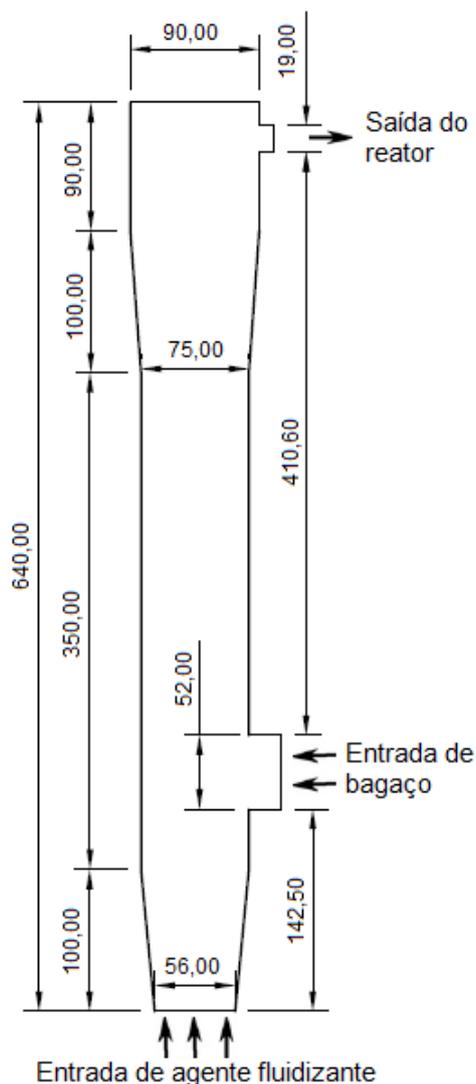


Figura 5.27 – Representação bidimensional do reator utilizado nos experimentos de HUGO (2010). (Modificado de BRANDÃO, 2015)

O leito do trabalho experimental de HUGO (2010) era formado por partículas de areia, bagaço de cana-de-açúcar e *char*. Porém, inicialmente, apenas a areia estava presente no reator. Deve ser observado que HUGO (2010) não informou a altura do leito de areia. Contudo, BRANDÃO (2015) afirma que a altura do leito influencia na proporção entre os produtos da pirólise, sugerindo uma altura do leito de areia avaliada em 22 cm. O reator é considerado, inicialmente, repleto de N_2 . As demais condições iniciais são apresentadas na Tab. 5.18. Já as propriedades das espécies da fase gás e das demais fases envolvidas no processo simulado são apresentadas na Tab. 5.19.

Os modelos de fechamento utilizados nas equações de conservação de quantidade de movimento e de energia interna das fases sólidas são apresentados na Tab. 5.20. Os parâmetros físicos das fases sólidas empregadas nas simulações são mostrados na Tab. 5.21, enquanto que as características do bagaço de cana utilizado em HUGO (2010) são apresentadas na Tab. 5.22.

Tabela 5.18 – Condições iniciais das simulações realizadas.

	Leito				Freeboard			
	Gás	Bagaço	Areia	Char	Gás	Bagaço	Areia	Char
ϵ_m	0,4119	0,0001	0,58	0	0,999	0,001	0,00	0,00
$ u_m $ [cm/s]	0	0	0	0	0	0	0	0
T_m [K]	$T_{setpoint}$							
Y_{N_2}	1				1			

Tabela 5.19 – Propriedades físicas das espécies gasosas e das fases sólidas.

Espécie	Massa Específica [g/cm ³]	Diâmetro [cm]	Calor Específico [J/kg K]	Viscosidade Dinâmica [kg/m s]	Condutividade Térmica [W/m K]
Alcatrão	-	-	-*	$3,0 \times 10^{-5}$	$2,58 \times 10^{-2}$
Gás	-	-	-*	$3,0 \times 10^{-5}$	$2,58 \times 10^{-2}$
Nitrogênio	-	-	-*	$3,58 \times 10^{-5}$	$5,63 \times 10^{-2}$
Bagaço	0,2	0,2	1760	-	0,10
Char	0,2	0,0012	1100	-	0,10
Areia	2,65	0,05	800	-	0,27

*Calor específico das espécies da fase gás são uma função da temperatura.

Tabela 5.20 – Submodelos das fases sólidas.

Grandeza	Modelo Selecionado
Relação Constitutiva	Modelo de Transição Suave
Empacotamento crítico (ϵ_m^*)	0,42
Modelo de tensões de atrito	$\epsilon_s > \epsilon_s^* \rightarrow$ Modelo de Schaeffer $\epsilon_s \leq \epsilon_s^* \rightarrow$ Modelo viscoso (AGRAWAL <i>et al.</i> , 2001)
Energia Granular	Eq. Algébrica
F_{ml}	Modelo de Syamlal
F_{gm}	Modelo de Gidaspow
W_{gm}	Modelo de Ranz-Marshall
K_m	Constante e igual à da partícula da fase m
K_g	Constante (Tab. 5.19)
μ_g	Constante (Tab. 5.19)

Tabela 5.21 – Parâmetros físicos das fases sólidas.

Coeficiente de restituição entre partículas (e_{mm})	0,97
Ângulo interno de atrito entre partículas (Φ)	55°
Coeficiente de fricção entre partículas (C_{fm})	0,10

Tabela 5.22 – Características do bagaço de cana-de-açúcar utilizado por HUGO (2010).

Análise elementar [% base seca e livre de cinzas]		Análise imediata [% base seca]	
C	50,30	Carbono fixo	11,90
H	6,30	Voláteis	82,50
O	43,10	Cinzas	5,60
N	0,30		
S	0,07		

Como comentado na subseção 3.5.2, é preciso conhecer a composição lignocelulósica da biomassa para utilizar os modelos de pirólise MB, RAN, BJR e ANC. Como esta informação não é fornecida no trabalho de referência de HUGO (2010), é necessário estimar a composição lignocelulósica do bagaço aqui considerado. Deve ser ressaltado que os modelos de pirólise MB, RAN, BJR e ANC consideram que a biomassa é composta, essencialmente, apenas por carbono, hidrogênio e oxigênio. Esta hipótese se baseia no fato destes três elementos estarem presentes em quantidades muito maiores do que os demais na maioria das biomassas, como pode ser constatado na literatura (e.g., JENKINS *et al.*, 1998; DEMIRBAS, 2004). No caso do bagaço de cana-de-açúcar utilizado por HUGO (2010), é possível ver na Tab. 5.22 que a soma da fração mássica de nitrogênio com a de enxofre é menor do que 0,4%, de modo que é de se esperar que a desconsideração destes dois elementos não acarrete em um impacto significativo sobre a capacidade preditiva do modelo. Logo, desprezando o teor de nitrogênio e de enxofre no bagaço de cana, a análise elementar deve ser renormalizada, obtendo-se os valores mostrados na Tab. 5.23. Por conseguinte, os dados da análise elementar da Tab. 5.23 são então utilizados na metodologia proposta por RANZI *et al.* (2008), comentada na subseção 3.5.2, para se calcular a composição lignocelulósica apresentada na Tab. 5.24 e utilizada

nas simulações dos modelos RAN, BJR e ANC. Por fim, dado que o modelo MB não divide a lignina em três tipos, e considera uma lignina genérica apenas, BRANDÃO (2015) sugeriu somar as frações mássicas de LIG-C, LIG-H e LIG-O mostradas na Tab. 5.24, para obter a fração mássica da fase lignina, a qual corresponde a 31,78%.

Tabela 5.23 – Análise elementar renormalizada do bagaço de cana reportada por BRANDÃO (2015) desprezando o teor de N e de S e livre de água e cinzas.

C	50,48
H	6,27
O	43,25

Tabela 5.24 – Frações calculadas dos componentes lignocelulósicos do bagaço de cana-de-açúcar reportada por BRANDÃO (2015) (em base seca).

Celulose [%]	40,58
Hemicelulose [%]	22,04
LIG-C [%]	4,10
LIG-H [%]	27,11
LIG-O [%]	0,57
Cinzas [%]	5,60

Todos os experimentos realizados por HUGO (2010) possuem as mesmas vazões e temperaturas de entrada do agente fluidizante e do bagaço de cana. A grandeza que difere entre os experimentos é a temperatura operacional do reator. Contudo, é preciso comentar que em HUGO (2010) existem informações sobre o teor de umidade do bagaço de cana utilizado em cada caso. Assim, para cada temperatura de operação foi observada uma pequena variação do teor de umidade do bagaço de cana. As condições experimentais de entrada do agente fluidizante e da biomassa são mostradas na Tab. 5.25. Como o domínio utilizado nas simulações é bidimensional, as informações da Tab. 5.25 devem ser inseridas na Eq. (5.3), de modo a se obter uma velocidade de injeção de agente fluidizante de 37,19 cm/s e uma vazão de bagaço de cana de 0,0568 g/s para as simulações. Também, é considerado aqui que a razão entre a vazão de N₂ inserido junto com o bagaço de cana e a vazão deste é igual nos casos bidimensional e tridimensional. Assim, a corrente de N₂ entrando junto com o bagaço corresponde a 0,0265 g/s nas simulações realizadas.

Tabela 5.25 – Condições experimentais de entrada da biomassa e do agente fluidizante.

Entrada de Agente Fluidizante		Entrada de Bagaço de cana com N ₂			
		Bagaço de cana		N ₂	
T_{fluid} [K]	773	T_{biom} [K]	323	T_{N2} [K]	323
$\dot{Q}_{f,3D}$ [m ³ /h]	3,3	$\dot{m}_{biom,3D}$ [kg/h]	0,9	$Q_{N2,3D}$ [m ³ /h]	0,4

As temperaturas testadas nas três situações investigadas experimentalmente por HUGO (2010) e simuladas aqui são mostradas na Tab. 5.26, assim como as temperaturas de parede adotadas em cada caso para simular o aquecimento do reator. Na Tab. 5.26 também são apresentadas as frações mássicas da umidade presente no bagaço de cana utilizado nos Casos A, B e C. Como nas simulações é considerado o modelo de secagem instantânea, é considerada uma corrente de vapor d'água sendo inserida juntamente com o bagaço de cana, com vazão mássica de acordo com os teores de umidade apresentados na Tab. 5.26. Seguindo BRANDÃO (2015), para se calcular os valores das temperaturas de parede, foram executadas simulações preliminares utilizando o modelo MB, uma vez que é identificado em BRANDÃO (2015) que este modelo de pirólise prediz com maior exatidão a temperatura de saída dos produtos da pirólise. Assim, nas simulações preliminares usando o modelo MB procurou-se, primeiro, alcançar temperaturas de saída próximas àquelas preditas experimentalmente para todos os três casos descritos. Assim, as respectivas temperaturas de parede foram então obtidas através dos dados de saída das simulações.

Tabela 5.26 – Temperaturas de parede e umidade nas três situações investigadas.

Caso	$T_{saída, exp}$ [K]	T_{parede} [K]	$Y_{umidade}$ [%]
A	701 ± 5	717	8,1
B	768 ± 2	785	6,7
C	799 ± 3	818	7,6

Também deve ser comentado que os valores dos parâmetros x 's do modelo ANC, comentados na subseção 3.5.2, utilizados aqui são baseados em experimentos numéricos realizados em BRANDÃO (2015). Desta forma, para os Casos A e B, $x_{C1} = x_{L1} = x_{L2} = 0,0$ e $x_{H1} = x_{H2} = 0,2$, e para o Caso C, $x_{C1} = x_{L1} = x_{L2} = 0,0$ e $x_{H1} = x_{H2} = 0,6$. A diferença dos valores dos parâmetros x 's para o Caso C em relação

àqueles para os Casos A e B pode estar relacionada com um efeito não-linear das temperaturas do leito sobre o tempo de residência do gás no interior das partículas, assim como da pressão parcial e da temperatura dos gases, os quais afetam os parâmetros x (ANCA-COUCÉ *et al.*, 2014).

5.5 Modelagem do Processo de Gaseificação de Bagaço de Cana

Na presente seção são discutidos os detalhes das simulações do processo de gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar realizadas, para as quais foi usado como referência o trabalho experimental de SÁNCHEZ (1994). O trabalho de SÁNCHEZ (1994) foi escolhido por tratar da gaseificação de partículas de bagaço de cana e por terem sido realizados vários testes laboratoriais para cada condição de gaseificação estudada, de forma a se obter uma faixa de valores experimentais correspondente.

As informações da geometria do reator e das situações experimentais simuladas são fornecidas na subseção 5.5.1. Em seguida, é discutida a modelagem física do leito fluidizado, na subseção 5.5.2. Alguns comentários pertinentes sobre a modelagem da pirólise do bagaço de cana são apresentados na subseção 5.5.3. As condições iniciais e de contorno empregadas, assim como propriedades das partículas usadas nas simulações são apresentadas na subseção 5.5.4.

5.5.1 Geometria e situações simuladas

O reator utilizado por SÁNCHEZ (1994) é de escala laboratorial e foi construído na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). O gaseificador consiste em um cilindro de aço com 200,0 mm de diâmetro interno e 2000,0 mm de altura total. Após a entrada de ar no gaseificador, existe uma placa distribuidora que ajuda a dividir a vazão de ar igualmente ao longo da seção transversal do gaseificador. Acima da placa distribuidora, o reator é envolvido por uma dupla camada de material isolante térmico de lã mineral de 600,0 mm de altura e por uma camada simples de lã mineral também de 600 mm de altura localizada imediatamente acima da camada de duplo isolamento. Na região final do reator não existe nenhum isolamento térmico. Partículas inertes de alumina são utilizadas para ajudar na fluidização do leito. As simulações realizadas utilizam o sistema de coordenadas retangulares bidimensional para representar o gaseificador, como ilustrado na Fig. 5.28(a). Para a utilização do sistema de coordenadas cartesianas bidimensional, é necessário que se mantenham

valores iguais de velocidade superficial do agente fluidizante e da razão entre as vazões de biomassa e do agente fluidizante no caso bidimensional e na situação original tridimensional, como comentado na subseção 5.4. Na Fig. 5.28(b) é possível notar a existência de uma região isolada termicamente e de uma região não-isolada.

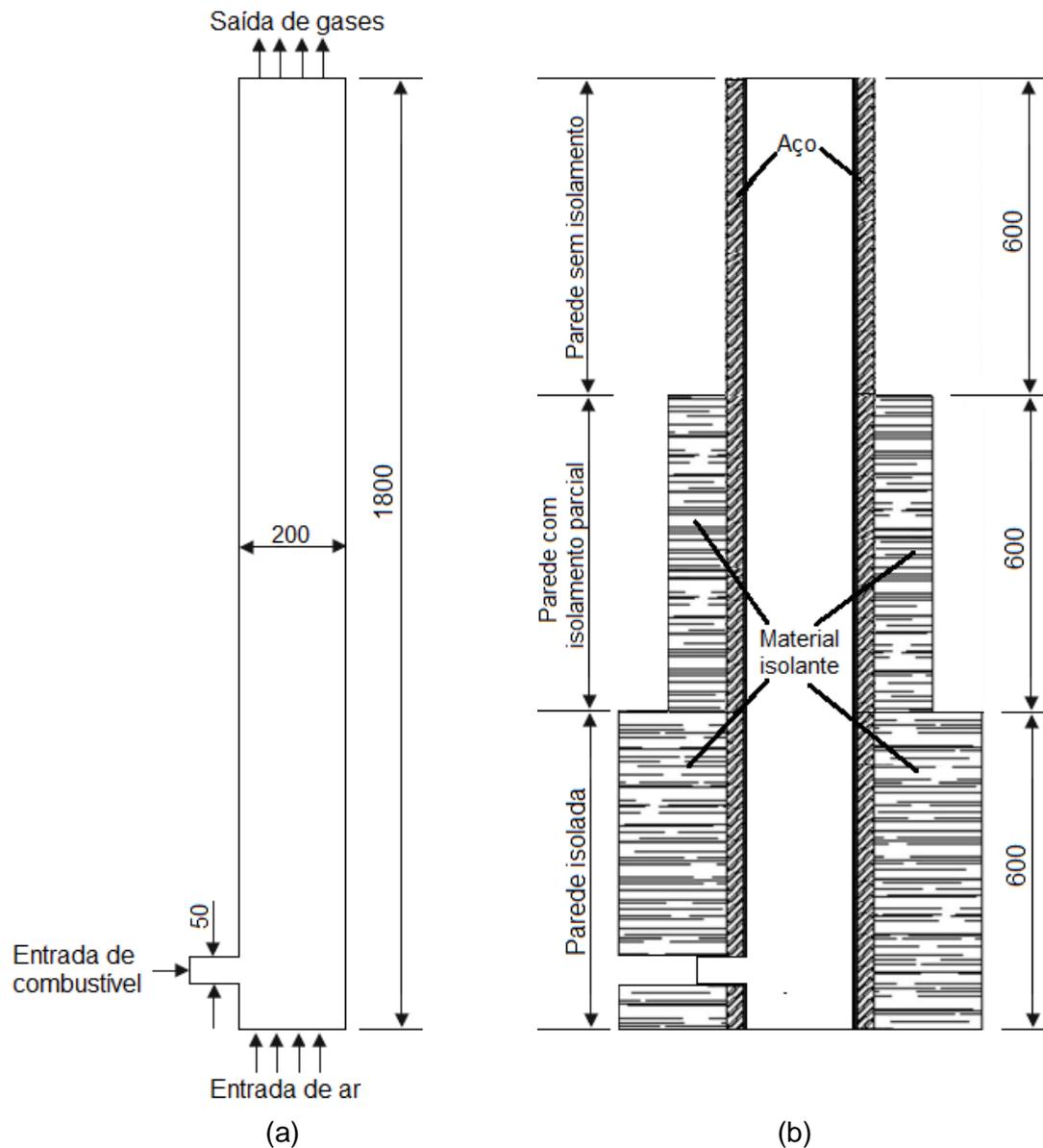


Figura 5.28 – Representação do domínio 2D simulado: (a) informações geométricas, e (b) detalhes do isolamento térmico.

No domínio simulado o agente gaseificador (ar) entra pela região inferior do gaseificador, enquanto que as partículas de bagaço são inseridas por uma entrada lateral localizada 50,0 mm acima. Os gases produzidos deixam o reator pelo seu topo. Nota-se na Fig. 5.28 que a altura útil do gaseificador nas simulações corresponde a

1800,0 mm, pois apenas a região do gaseificador que fica acima da placa distribuidora de ar é modelada.

Os casos aqui investigados correspondem aos experimentos reportados em SÁNCHEZ (1994) com fatores de ar, FA, correspondentes a 0,17, 0,30 e 0,44. As vazões volumétricas de ar, \dot{Q}_{ar} , e as vazões mássicas de bagaço, $\dot{m}_{bagaço}$, inseridas no gaseificador para os três valores de FA, são mostradas na Tab. 5.27. Nota-se na Tab. 5.27 que a vazão de ar inserida no reator é aproximadamente a mesma nos três casos avaliados, de modo que para alterar o parâmetro FA a vazão de bagaço de cana é reduzida de 39,50 kg/h, resultando em FA = 0,17, para 15,00 kg/h, no caso de FA = 0,44.

Tabela 5.27 – Resumo das situações investigadas.

Caso	FA	$\dot{Q}_{ar,N}$ [Nm ³ /h]	$\dot{m}_{bagaço,real}$ [kg/h]
1	0,17	25,20	39,50
2	0,30	24,60	22,00
3	0,44	25,20	15,00

É importante observar ainda que o valor da vazão volumétrica de ar é dado em termos da condição padrão de 1 atm e 273,15 K. Como a massa específica do ar varia com a temperatura e o ar inserido no reator durante os experimentos de SÁNCHEZ (1994) foi aquecido previamente, é necessário corrigir a vazão volumétrica de entrada de ar em função da sua temperatura, de modo a se obter a vazão volumétrica real de ar, $\dot{Q}_{ar,real}$, como (GÓMEZ *et al.*, 1995):

$$\dot{Q}_{ar,real} = \dot{Q}_{ar,N} \frac{(T_{ar} + 273,15)}{273,15} \quad (5.4)$$

onde $\dot{Q}_{ar,N}$ é a vazão volumétrica de ar na temperatura de referência de 25 °C e T_{ar} é a temperatura de entrada do ar. Para uma temperatura de entrada de 663 K, a vazão volumétrica real e a velocidade superficial do ar entrando no gaseificador são apresentadas na Tab. 5.28.

Tabela 5.28 – Velocidade superficial do ar nas situações investigadas.

Caso	$\dot{Q}_{ar,real}$ [m ³ /h]	$V_{sup,ar}$ [cm/s]
1	86,40	76,40
2	84,34	74,58
3	86,40	76,40

Como já mencionado anteriormente, para a utilização do sistema de coordenadas retangulares bidimensional, a velocidade superficial do ar, $V_{sup,ar}$, e a razão entre as vazões de biomassa e de agente gaseificador devem ser mantidas iguais às do experimento tridimensional. A velocidade superficial de entrada do ar é mostrada na Tab. 5.28 e a vazão mássica de combustível é dada na Tab. 5.27. Para garantir que as razões entre as vazões de biomassa e de ar das simulações sejam iguais às respectivas razões dos experimentos, primeiramente, é preciso obter a vazão mássica de ar, $\dot{m}_{ar,real}$, injetada no reator, a qual pode ser calculada por:

$$\dot{m}_{ar,real} = \rho_{ar} A_{ent,real} V_{sup,ar} \quad (5.5)$$

em que $A_{ent,real}$ é a área de entrada do ar no reator. Dado que nas condições consideradas o ar se comporta como gás ideal e que a constante do ar, R_{ar} , é igual a 287.058 J/(kg·K), então a massa específica do ar pode ser calculada por

$$\rho_{ar} = \frac{101.325}{R_{ar} T} \quad (5.6)$$

É possível agora reescrever a Eq. (5.5) para se obter a vazão mássica usada nas simulações bidimensionais, tal que

$$\dot{m}_{ar,2D} = \rho_{ar} A_{ent,2D} V_{sup,ar} \quad (5.7)$$

Por fim, conhecendo-se a vazão mássica de entrada do ar no domínio bidimensional e a razão entre as vazões de agente gaseificador e de bagaço de cana no experimento, pode-se assegurar a mesma razão para o domínio bidimensional, usando a Eq. (5.3).

5.5.2 Modelagem física

O escoamento multifásico no gaseificador é modelado a partir da abordagem Euler-Euler, resultando em quatro fases, a fase gás e as fases sólidas correspondentes às partículas de bagaço de cana, de alumina e de *char*. Os modelos de fechamento utilizados são baseados na discussão apresentada no Cap. 3 e nos resultados da Seç. 5.3. Os modelos de fechamento selecionados para realização das simulações são apresentados na Tab. 5.29.

Em relação à modelagem de cinética química do processo de gaseificação, o modelo Base escolhido é o mesmo usado no caso de validação comentado na Seç. 5.3. Para avaliar como a modelagem das reações heterogêneas afeta o processo de gaseificação de bagaço de cana, alguns modelos diferentes do caso Base são avaliados aqui. Tais modelos são mostrados na Tab. 5.30.

Tabela 5.29 – Resumo das situações investigadas.

Grandeza	Modelo Selecionado
Relação Constitutiva	Modelo de Transição Suave
Empacotamento crítico (ε_m^*)	0,42
Modelo de tensões de atrito	$\varepsilon_s > \varepsilon_s^* \rightarrow$ Modelo de Schaeffer $\varepsilon_s \leq \varepsilon_s^* \rightarrow$ Modelo viscoso (AGRAWAL <i>et al.</i> , 2001)
Energia Granular	Eq. Algébrica
F_{ml}	Modelo de Syamlal
F_{gm}	Modelo de Gidaspow
W_{gm}	Modelo de Ranz-Marshall
K_m	Equação de Kuipers
K_g	Equação de Bird
μ_g	Equação de Sutherland

Nota-se na Tab. 5.30 que a secagem, (R.1), a pirólise, as reações homogêneas, (R.6)-(R.10), e a reação de metanação, (R.5), são iguais para todos os casos investigados. No modelo QTN, a reação de oxidação de *char* é descrita utilizando a modelagem proposta na subseção 3.5.3, na qual a energia de ativação para a combustão do *char* proveniente do bagaço de cana, obtida por LUO e STANMORE (1992), é utilizada com a expressão derivada por QIN e THUNMAN (2015), para estimar o fator pré-exponencial de reações de combustão de biomassa, Eq. (3.81). Já no modelo DBI, a reação de oxidação de

char é descrita com os parâmetros cinéticos derivados em DI BLASI *et al.* (1999). Por fim, o modelo MAI consiste na utilização das correlações cinéticas propostas por MATSUI e colaboradores para descrever as reações de Boudouard, (R.3), e de gaseificação com vapor, (R.4).

Ainda na Tab.5.30, é possível notar que o modelo de pirólise utilizado no modelo Base é aquele proposto por GERBER *et al.* (2010), o qual é usado aqui no caso de validação descrito na (Seç. 5.3). É importante mencionar, que no capítulo referente aos resultados, Cap. 6, os modelos de pirólise mais promissores das simulações de pirólise também são testados para o caso de gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar.

Tabela 5.30 – Resumo das situações investigadas.

Reação	Modelo			
	Base	QTN	DBI	MAI
R.1	Secagem instantânea			
R.2	Goetz <i>et al.</i>	Luo-Stanmore/ Qin-Thunman	Di Blasi <i>et al.</i>	Goetz <i>et al.</i>
R.3	Goetz <i>et al.</i>	Goetz <i>et al.</i>	Goetz <i>et al.</i>	Matsui <i>et al.</i> ^b
R.4	Hobbs <i>et al.</i>	Hobbs <i>et al.</i>	Hobbs <i>et al.</i>	Matsui <i>et al.</i> ^c
R.5	Hobbs <i>et al.</i>			
R.6	Biba <i>et al.</i>			
R.7	Jones e Lindstedt			
R.8	Dryer e Glassman			
R.9	Mitani e Williams			
R.10	Dryer e Glassman			
Pirólise ^a	GMB			

^aIncluindo pirólise primária e secundária.

^bDesenvolvido em MATSUI *et al.* (1987).

^cDesenvolvido em MATSUI *et al.* (1985).

Também deve ser observado que para todos os casos da Tab. 5.30 é necessário estimar a composição dos gases formados na pirólise primária e no craqueamento do alcatrão, uma vez que o modelo de pirólise GMB é considerado nestas situações. A proposta sugerida aqui para estimar a composição do gás produzido na pirólise primária utilizando o Modelo Base e os modelos DBI, QTN e MAI consiste em adotar os dados experimentais da pirólise rápida do bagaço de cana-de-açúcar para temperatura de 973 K, disponíveis em RODRIGUEZ *et al.* (1987).

Já para estimar a composição do gás formado pela reação de craqueamento de alcatrão é adotado o mesmo procedimento sugerido por BOROSON *et al.* (1989) para pirólise de madeira. Este procedimento consiste em considerar a presença de 22% em fração mássica de um alcatrão inerte nos produtos do craqueamento do alcatrão considerado ativo, como descrito anteriormente na subseção 5.3.1. A composição obtida para o gás da pirólise primária de bagaço de cana é mostrada na Tab. 5.31, enquanto que a composição do gás formado no craqueamento de alcatrão é apresentada na Tab. 5.32.

Tabela 5.31 – Composição do gás produzido na pirólise primária do bagaço de cana-de-açúcar ($gás_1$), segundo RODRIGUEZ *et al.* (1987).

	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
X_i [%] para T_{leito} de 973 K	19,3	43,6	21,9	15,2

Tabela 5.32 – Composição do gás produzido no craqueamento do alcatrão ($gás_2$), segundo BOROSON *et al.* (1989).

	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	tar_i
X_i [%] para T_{leito} de 973 K	17,1	38,6	23,2	13,5	7,5

5.5.3 Informações do bagaço de cana utilizado

As análises elementar e imediata do bagaço de cana-de-açúcar reportadas por SÁNCHEZ (1994) são apresentadas na Tab. 5.33. Comparando a composição do bagaço de cana apresentada na Tab. 5.33 com aquela da Tab. 5.22, nota-se que o bagaço de cana utilizado por SÁNCHEZ (1994) e por HUGO (2010) apresentaram teores de C, H, O e N próximos. Transformando a análise imediata da Tab. 5.33 em base seca, também é possível notar que o bagaço utilizado por HUGO (2010), mostrado na Tab. 5.22, possui um maior teor de voláteis e uma quantidade de carbono fixo ligeiramente superior, em relação ao bagaço descrito em SÁNCHEZ (1994).

O trabalho de SÁNCHEZ (1994) não informa a composição lignocelulósica do bagaço de cana utilizado. Desta forma, o método descrito em RANZI *et al.* (2008) para obtenção da composição lignocelulósica de uma biomassa a partir de sua composição elementar é novamente utilizado. Utilizando esta metodologia, a biomassa é descrita em função apenas de C, H e O. Assim, desprezando

o teor de nitrogênio na biomassa, a análise elementar usada como dado de entrada nessa metodologia é mostrada na Tab. 5.34. A estimativa dos componentes lignocelulósicos é mostrada na Tab. 5.35. Por fim, deve ser observado que SÁNCHEZ (1994) reporta um valor de PCI do bagaço de cana utilizado de 15,3 MJ/kg.

Tabela 5.33 – Características do bagaço de cana-de-açúcar utilizado por SÁNCHEZ (1994).

Análise elementar [% base seca e livre de cinzas]		Análise imediata [% base úmida]	
C	49,7	Carbono fixo	8,7
H	5,9	Voláteis	81,2
O	44,0	Cinzas	4,1
N	0,4	Umidade	6,0

Tabela 5.34 – Análise elementar do bagaço de cana desprezando o teor de nitrogênio e de enxofre (livre de água e cinzas).

C	49,94
H	5,91
O	44,15

Tabela 5.35 – Estimativa dos componentes lignocelulósicos do bagaço de cana-de-açúcar considerado (em base seca e livre de cinzas).

Celulose [%]	49,65
Hemicelulose [%]	33,10
LIG-C [%]	3,45
LIG-H [%]	2,95
LIG-O [%]	10,85

5.5.4 Propriedades das partículas e condições de contorno e iniciais

As condições de contorno e iniciais utilizadas nas simulações são mostradas nas Tabs. 5.36 e 5.37, respectivamente. Para a equação de conservação de energia nas paredes com isolamento térmico a condição de paredes adiabáticas é utilizada. Já nas paredes sem isolamento, foram estimados coeficientes de transferência de calor convectivo baseados na teoria de resistência térmica (INCROPERA *et al.*, 2006) de 17,31 W/m² K, na parede com isolamento parcial, e de 148,80 W/m² K, na parede sem isolamento. A temperatura no ambiente ao redor do gaseificador foi considerado como sendo de 300 K. Adicionalmente, como a secagem é considerada instantânea, é estabelecido que 6,0% do valor da vazão de entrada de bagaço de cana é formado por uma corrente de vapor de água. Este percentual de vapor inserido corresponde ao teor de umidade do bagaço de cana, mostrado na Tab. 5.33. Desta forma, o fato da vazão de vapor inserida diminuir do caso de FA correspondente à 0,17 até FA de 0,44 está relacionado com a redução da vazão de bagaço de cana inserida no gaseificador. Por fim, deve ser mencionado que as vazões de bagaço de cana apresentadas na Tab. 5.36 são os valores usados para as simulações bidimensionais, os quais foram calculadas com base na Eq. (5.3).

Tabela 5.36 – Condições de contorno do problema simulado.

Condições de Contorno							
Entrada de Combustível				Entrada de Ar			
FA	0,17	0,30	0,44	FA	0,17	0,30	0,44
$\dot{m}_{\text{bagaço}}$ [g/s]	0,657	0,366	0,249	V_{ar} [cm/s]	76,4	74,6	76,4
$T_{\text{bagaço}}$ [K]	323,0						
$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}$ [g/s]	0,039	0,022	0,015	T_{ar} [K]	663,0		
$T_{\text{H}_2\text{O}}$ [K]	323,0						
$Y_{\text{H}_2\text{O}}$	1			P_g [atm]	1		
P_g [atm]	1						
Paredes							
Isolada	Paredes adiabáticas			V_g e V_m	Não-deslizamento		
Não Isolada	$h_{\text{conv}} = 148,80 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ $T_{\text{ext}} = 300 \text{ K}$						
Isolada parcialmente	$h_{\text{conv}} = 17,31 \text{ W}/(\text{m}^2 \text{ K})$ $T_{\text{ext}} = 300 \text{ K}$						

Como condição inicial é considerado que o reator se encontra em repouso e repleto de N_2 , à pressão atmosférica e com uma altura do leito igual a 30,0 cm, como mostrado na Tab. 5.37. Deve ser comentado ainda que a escolha da temperatura inicial no interior do reator visou a obtenção mais rápida do regime estacionário do processo de gaseificação. Já o fato do reator estar repleto de N_2 no início da simulação tem como objetivo iniciar as simulações com um material inerte, de modo a facilitar a convergência inicial da solução do problema. As propriedades das partículas sólidas são apresentadas na Tab. 5.38. O diâmetro das partículas de alumina foi estimado com base na granulometria fornecida por SÁNCHEZ (1994), mas como a massa específica da alumina não foi dada em SÁNCHEZ (1994) ela teve que ser retirada da literatura (*i.e.*, MAWIRE *et al.*, 2009). Já a massa específica e o diâmetro das partículas de bagaço de cana foram retirados do trabalho de SÁNCHEZ (1994). A condutividade térmica e o calor específico da alumina foram estimadas com base nas correlações fornecidas por MUNRO (1997) e a condutividade térmica e o calor específico do *char* foi retirado de GERBER *et al.* (2010).

Tabela 5.37 – Condições iniciais das simulações realizadas.

Condições Iniciais					
T_g	945,0 K	T_{char}	945,0 K	$T_{alumina}$	945,0 K
P_g	1 atm	V_{char}	0,0 cm/s	$V_{alumina}$	0,0 cm/s
V_g	76,4 cm/s	ϵ_{char}	0,003	$\epsilon_{alumina}$	0,577
Y_{N_2}	1	$\epsilon_{bagaço}$	0,0		
ϵ_g	0,42	h_{leito}		30,0 cm	

Tabela 5.38 – Propriedades das partículas sólidas.

Propriedades das partículas sólidas					
$\rho_{alumina}$	3900,0 kg/m ^{3,a}	$\rho_{bagaço}$	80,0 kg/m ^{3,b}	ρ_{char}	250 kg/m ³
$d_{p,alumina}$	0,38 mm	$d_{p,bagaço}$	0,25 mm ^b	$d_{p,char}$	0,2 mm
$c_{p,alumina}$	1188 J/kg K	$c_{p,bagaço}$	1760 J/kg K ^c	$c_{p,char}$	1600 J/kg K
$K_{alumina}$	0,328 W/m K	$K_{bagaço}$	0,100 W/m K ^d	K_{char}	0,107 W/m K

^aValor retirado do trabalho de MAWIRE *et al.* (2009).

^bValores retirados do trabalho de SÁNCHEZ (1994).

^cValor retirado do trabalho de ENSINAS e NEBRA (2009).

^dValor retirado do trabalho de AYUGI *et al.* (2011).

Finalmente, os parâmetros adimensionais referentes ao comportamento das fases sólidas são apresentados na Tab. 5.39. Os valores apresentados na Tab. 5.39 foram retirados do trabalho de GERBER *et al.* (2010) e estão de acordo com os valores discutidos para o coeficiente de restituição, ângulo interno de atrito e coeficiente de fricção entre partículas discutidos na subseção 3.2.4.

Tabela 5.39 – Parâmetros físicos das fases sólidas.

Coeficiente de restituição entre partículas (e_{mm})	0,8
Ângulo interno de atrito entre partículas (Φ)	30,0
Coeficiente de fricção entre partículas (C_f)	0,1

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados das simulações realizadas. Na Seç. 6.1 são apresentados os resultados referentes à simulação do processo de pirólise de bagaço de cana, enquanto que na Seç. 6.2 os resultados das simulações do processo de gaseificação de bagaço de cana, incluindo uma investigação envolvendo diferentes modelos de pirólise e correlações para as reações heterogêneas. Na Seç. 6.3 são discutidos os resultados da análise de Segunda Lei do processo de gaseificação, baseado nas equações derivadas no Cap. 4. Também é preciso observar que os valores apresentados aqui são uma média do regime de operação estacionário do experimento e das simulações. No caso das simulações, todos os resultados apresentados são uma média de 20 s de operação em regime estacionário.

6.1 Pirólise de Bagaço de Cana

Os resultados pertinentes às simulações do processo de pirólise são aqui apresentados. Para facilitar o entendimento, na subseção 6.1.1 são apresentados os resultados referentes à predição dos produtos formados na pirólise do bagaço de cana. Em seguida, na subseção 6.1.2 é feita uma investigação sobre a capacidade preditiva de alguns dos modelos de pirólise considerados em relação à composição elementar do bio-óleo formado. Deve ser observado ainda que BRANDÃO (2015) realizou um teste de convergência de malha para simulações do processo de pirólise do bagaço de cana e identificou que uma malha bidimensional de 38 x 128 volumes finitos pode ser considerada satisfatória. Assim, esta malha também é utilizada nas situações aqui investigadas.

6.1.1 Produtos da pirólise e taxas de formação

Na Tab. 6.1 são apresentados os resultados para o Caso A, correspondente à menor temperatura operacional considerada para a pirólise de bagaço de cana ($T_{\text{parede}} = 717 \text{ K}$). Os resultados mostrados na Tab. 6.1 revelam que, baseado nos desvios RMS, o modelo ANC fornece a melhor predição em relação aos valores experimentais (RMS = 5,8%), seguido pelos modelos RAN e BJR (RMS = 7,8% e RMS = 7,9%, respectivamente). Também é visto nesta tabela que todos os modelos utilizados sobrestimam o teor de voláteis e subestimam o teor de gases permanentes

produzidos no Caso A. Em relação ao teor de *char*, apenas o modelo SHA prediz um valor dentro da faixa experimental. Já com respeito à temperatura de saída dos gases, uma análise dos termos na equação global de balanço de energia aplicada ao reator indica que suas magnitudes variam significativamente entre os modelos de pirólise, uma vez que a composição dos produtos predita é bastante diferente. Esta composição influencia os calores de reação e, conseqüentemente, o fluxo de calor na parede do reator para manter a temperatura constante. Os resultados da Tab. 6.1 indicam que os modelos que melhor predizem a temperatura de saída dos gases são os modelos MB e SHA.

À medida que a temperatura operacional aumenta, Caso B ($T_{\text{parede}} = 785 \text{ K}$), os resultados da Tab. 6.2 indicam que as predições numéricas de todos os modelos investigados melhoram, com reduções significativas nos valores RMS, com exceção do modelo SHA. Assim como no Caso A, no Caso B o modelo RAN resulta na melhor predição dos produtos da pirólise (RMS = 0,6%), seguido pelo modelo ANC (RMS = 1,6%). Ambos os modelos são os únicos a predizer as frações de gases permanentes, voláteis e *char* dentro das respectivas faixas experimentais, embora subestimem o teor de bio-óleo. Também é possível notar que os modelos BJR e PAR fornecem resultados similares para o Caso B, enquanto que o modelo SHA não é capaz de predizer as frações mássicas dos produtos da pirólise dentro das respectivas faixas experimentais.

Os resultados para o Caso C, correspondente a maior temperatura operacional ($T_{\text{parede}} = 818 \text{ K}$), são mostrados na Tab. 6.3. Como nos casos anteriores, os modelos RAN (RMS = 1,8%) e ANC (RMS = 2,0%) apresentam a melhor capacidade de predição da distribuição dos produtos da pirólise no Caso C, fornecendo teores de gases permanentes e voláteis dentro das faixas experimentais. Ainda na Tab. 6.3, é possível observar que os modelos MB e PAR também predizem satisfatoriamente a distribuição dos produtos para o Caso C. Comparando os valores RMS do modelo MB nas Tabs. 6.1-6.3, nota-se que sua capacidade preditiva melhora consideravelmente à medida que a temperatura operacional aumenta. Tal tendência também está reportada na literatura (BLONDEAU e JEANMART, 2012). Na Tab. 6.3, observa-se também que os valores RMS do modelo SHA permanecem maiores do que os obtidos com os demais modelos, enquanto que a temperatura de saída dos gases é satisfatoriamente predita.

Os resultados das Tabs. 6.2 e 6.3 sugerem que o modelo PAR pode ser empregado de maneira equivalente aos modelos RAN e ANC para simular a pirólise de bagaço de cana para elevadas temperaturas operacionais ($\geq 768 \text{ K}$). Uma outra observação importante é que, na faixa de temperaturas relativamente moderadas investigadas, o uso do modelo BJR não acarreta em uma melhora nas predições com respeito ao modelo RAN.

Tabela 6.1 – Produtos da pirólise do bagaço de cana e temperatura de saída dos gases para o Caso A.

	Exp.	MB	RAN	BJR	ANC	PAR	SHA
Gases [%]	25–33	13,9	21,2	22,0	23,4	11,6	11,6
Alcatrão [%]^a (Bio-óleo)	56–62 (48-54)	66,3 (NA) ^b	69,8 (54,6)	70,4 (57,6)	67,3 (50,8)	71,7 (NA) ^b	75,7 (NA) ^b
Char [%]	10-12	19,8	9,0	7,6	9,3	14,6	10,4
RMS [%]	-	10,9	7,8	7,9	5,8	11,7	14,9
T_{saída} [K]	696–706	703,3	672,5	662,3	678,7	685,8	697,3

^aincluindo Bio-óleo

^bnão disponível para este modelo

Tabela 6.2 – Produtos da pirólise do bagaço de cana e temperatura de saída dos gases para o Caso B.

	Exp.	MB	RAN	BJR	ANC	PAR	SHA
Gases [%]	21 – 29	20,9	26,9	24,3	26,0	22,7	13,5
Alcatrão [%]^a (Bio-óleo)	62 – 68 (54 -60)	63,1 (NA) ^b	65,2 (53,7)	68,4 (58,5)	63,3 (48,4)	69,5 (NA) ^b	79,6 (NA) ^b
Char [%]	8 – 10	16,0	8,8	7,3	9,8	7,8	7,2
RMS [%]	-	4,8	0,6	2,2	1,6	3,0	10,8
T_{saída} [K]	766 - 770	768,5	730,3	729,1	739,2	747,8	764,5

^aincluindo Bio-óleo

^bnão disponível para este modelo

Tabela 6.3 – Produtos da pirólise do bagaço de cana e temperatura de saída dos gases para o Caso C.

	Exp.	MB	RAN	BJR	ANC	PAR	SHA
Gases [%]	25 – 33	27,7	30,2	27,5	27,0	28,6	13,8
Alcatrão [%]^a (Bio-óleo)	56 – 62 (48 - 54)	57,5 (NA) ^b	60,9 (49,1)	65,3 (54,8)	59,3 (38,6)	64,0 (NA) ^b	79,6 (NA) ^b
Char [%]	10 - 12	14,8	8,8	7,2	13,7	7,4	5,8
RMS [%]	-	2,4	1,8	4,3	2,0	3,5	15,1
T_{saída} [K]	796 - 802	799,5	762,7	763,0	774,1	778,0	796,7

^aincluindo Bio-óleo

^bnão disponível para este modelo

Os resultados experimentais nas Tabs. 6.1-6.3 sugerem que um comportamento não monótono da distribuição de produtos da pirólise pode ser esperado conforme a temperatura operacional aumenta. Os resultados experimentais revelam que os voláteis formados atingem um valor máximo para a situação intermediária, Caso B, enquanto que a formação de *char* e de gases permanentes alcançam um mínimo para este mesmo caso. O aumento incomum da fração de *char* do Caso B para o Caso C é explicado em HUGO (2010) como sendo uma consequência de um maior teor de umidade nas partículas de bagaço de cana no Caso C. Assim, o maior teor de umidade teria acarretado uma redução da temperatura no interior das partículas, aumentando a formação de *char*. As Tabs. 6.1-6.3 revelam que apesar do teor de umidade da biomassa ser considerado nas simulações, nenhum dos modelos estudados corrobora este comportamento não monótono da pirólise do bagaço de cana para as condições aqui estudadas. Esta diferença entre os resultados numéricos e experimentais é provavelmente causada pelo fato da abordagem Euler-Euler empregada aqui não considerar os fenômenos de transporte no interior das partículas, os quais estão relacionados com a formação do *char*.

Os resultados numéricos obtidos também são usados para avaliar o comportamento das taxas de formação dos produtos de pirólise e da fração volumétrica de bagaço de cana ao longo do reator. Nas Figs. 6.1-6.6, são apresentados os perfis axiais das taxas de formação de gases permanentes, voláteis e *char*, enquanto que os perfis axiais da fração volumétrica de bagaço de cana são mostrados na Fig. 6.7. Nas Figs. 6.1-6.7 são apresentados resultados obtidos com os modelos MB, RAN, BJR, PAR, SHA e ANC para as temperaturas operacionais associadas com os Casos A, B e C.

Nas Figs. 6.1-6.6 é possível observar que existem picos das taxas de formação na região próxima ao fim do leito de partículas, a uma altura de aproximadamente 28 cm. Estes picos estão associados com os picos de fração volumétrica de bagaço de cana mostrados na Fig. 6.7. Este comportamento indica a existência de um leito segregado de partículas. Em todas as situações consideradas é possível observar que o leito segregado é composto de uma região formada por bagaço de cana, próxima à região do *freeboard*, e uma região abaixo formada pelo material inerte. Deve ser notado que nenhum comentário foi realizado no trabalho de referência (HUGO, 2010) sobre esta estrutura segregada do leito de partículas. Todavia, QIAOQUN *et al.* (2005) obteve resultados semelhantes experimentalmente e numericamente para misturas entre casca de arroz e areia. Já CARDOSO *et al.* (2018) mostraram que partículas de biomassa, em geral, tendem a se concentrar na região próxima ao final do leito de partículas, como comentado anteriormente na Sec. 3.6.

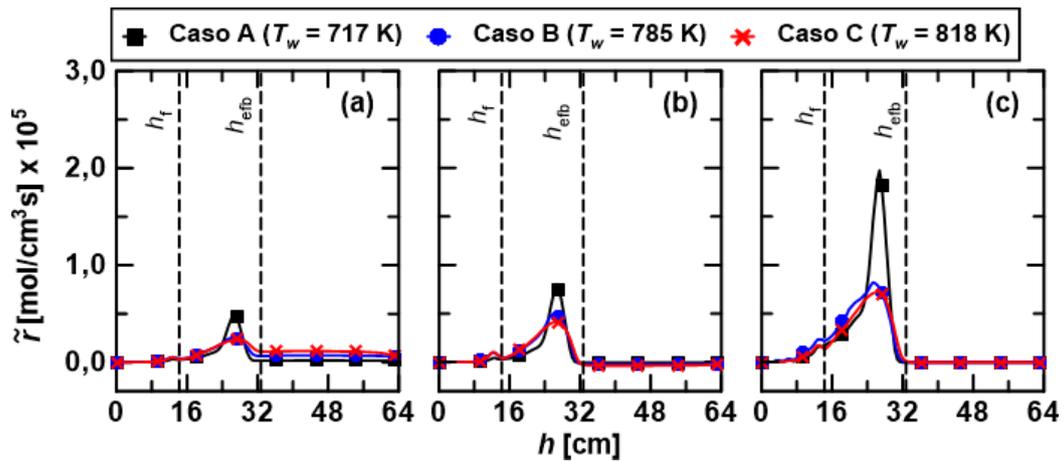


Figura 6.1 – Taxas de formação do modelo MB para gases permanentes (a), voláteis (b) e *char* (c).

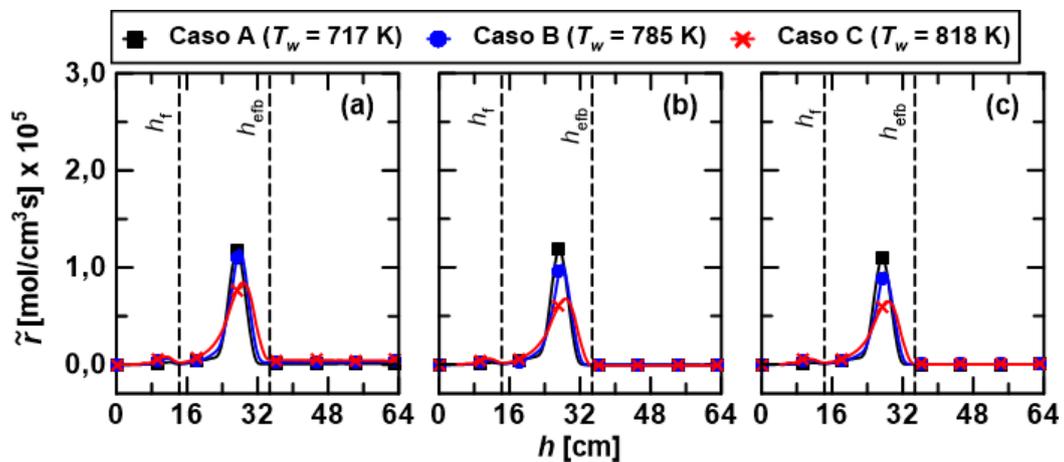


Figura 6.2 – Taxas de formação do modelo RAN para gases permanentes (a), voláteis (b) e *char* (c).

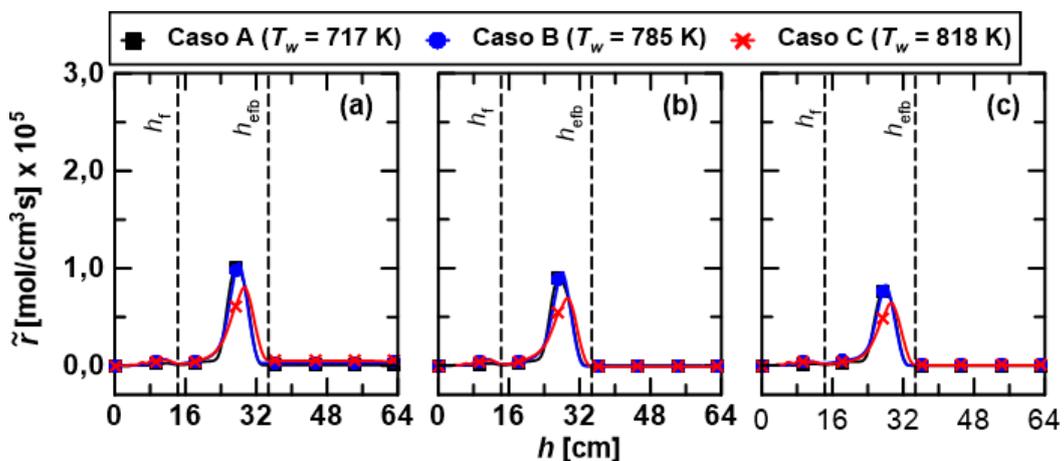


Figura 6.3 – Taxas de formação do modelo BJR para gases permanentes (a), voláteis (b) e *char* (c).

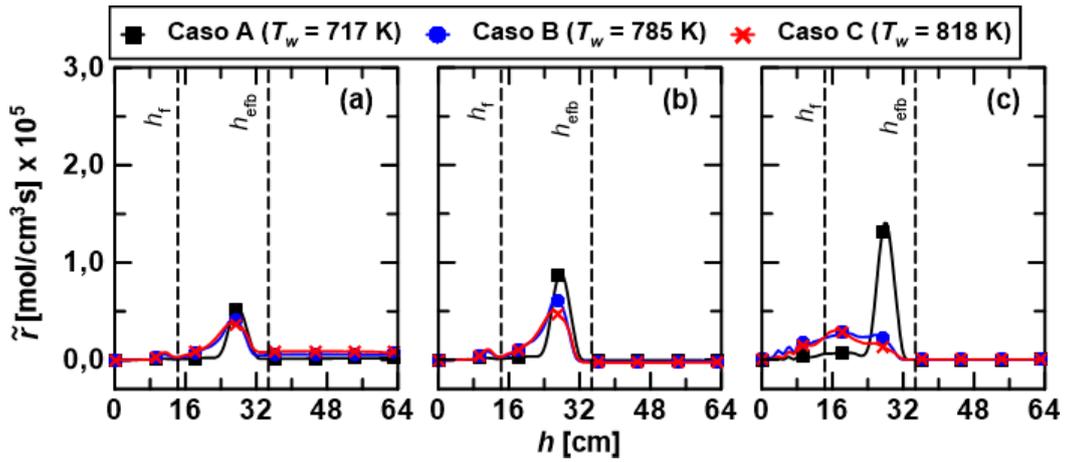


Figura 6.4 – Taxas de formação do modelo PAR para gases permanentes (a), voláteis (b) e *char* (c).

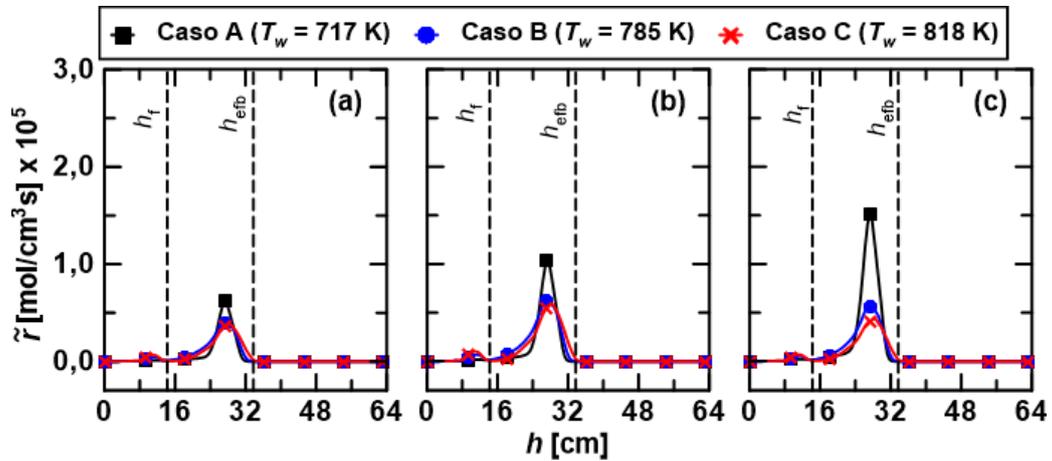


Figura 6.5 – Taxas de formação do modelo SHA para gases permanentes (a), voláteis (b) e *char* (c).

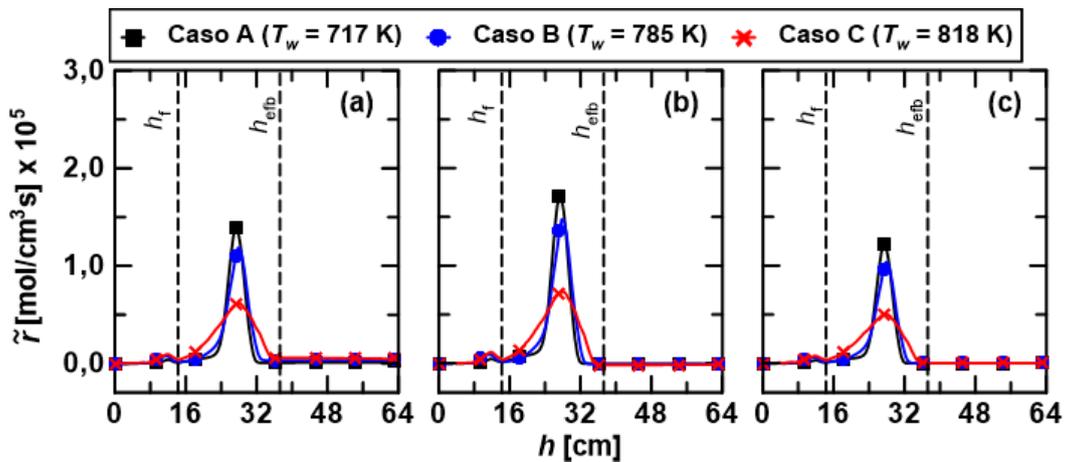


Figura 6.6 – Taxas de formação do modelo ANC para gases permanentes (a), voláteis (b) e *char* (c).

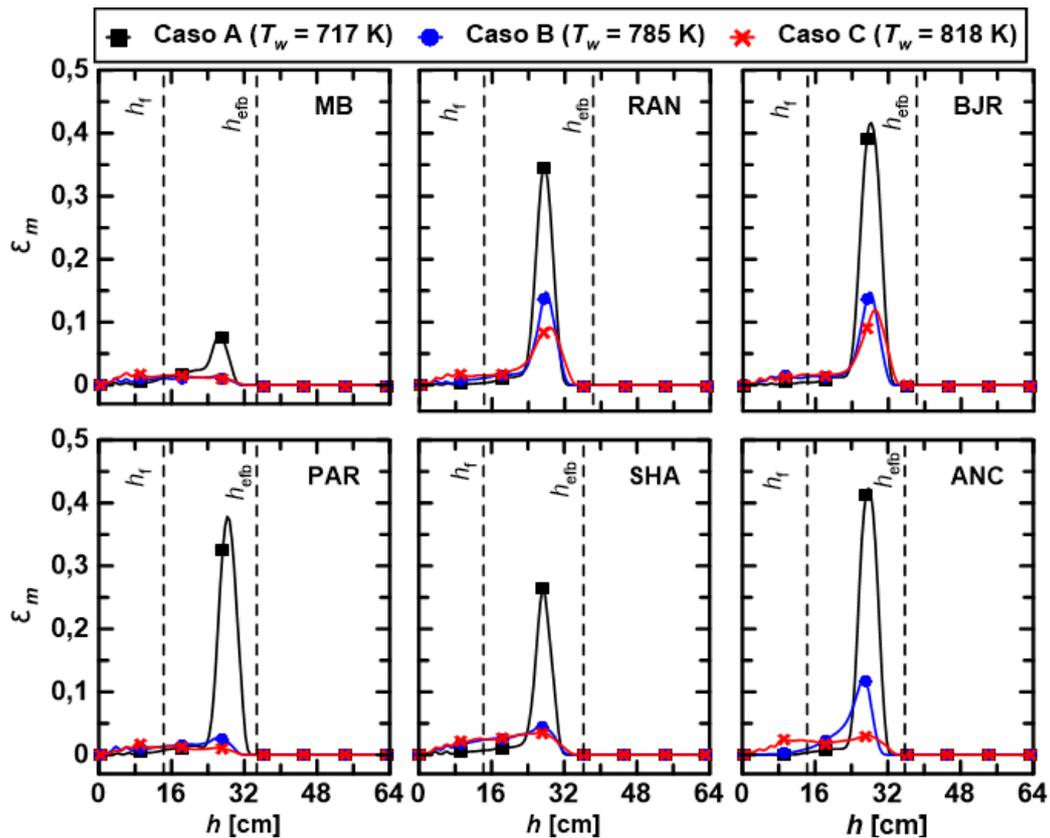


Figura 6.7 – Fração volumétrica de bagaço ao longo do reator para todos os três casos e seis modelos de pirólise.

Para o caso de menor temperatura operacional (Caso A), as taxas de formação nas Figs. 6.1 (modelo MB), 6.4 (modelo PAR) e 6.5 (modelo SHA) apresentam perfis similares ao longo do reator, sugerindo uma formação preferencial de *char* e voláteis sobre os gases permanentes para as condições consideradas. Este comportamento é corroborado pelos resultados na Tab. 6.1, onde é possível observar que os modelos MB, PAR e SHA subestimam o teor de gases permanentes nos produtos da pirólise. Por outro lado, os resultados na Tab. 6.1 também revelam que o uso do modelo ANC acarreta no menor valor RMS. De fato, um comportamento diferente é observado para o Caso A usando os modelos RAN (Fig. 6.2), BJR (Fig. 6.3) e ANC (Fig. 6.6). Estes modelos resultam em perfis análogos das taxas de formação de gases permanentes, voláteis e *char*, com picos de intensidades similares. Assim, é possível afirmar que os modelos RAN, BJR e ANC, que melhor predizem a composição dos produtos de pirólise formados, acarretam em taxas de formação mais equilibradas.

Para o caso com temperatura média (Caso B), os picos das taxas de formação são reduzidos em comparação com aqueles da situação de menor temperatura (Caso A). Esta tendência ocorre porque a taxa de decomposição térmica do bagaço se torna mais intensa na região entre a injeção de biomassa e o fim do leito de partículas

para todos os modelos considerados. Tal afirmação pode ser confirmada notando que na Fig. 6.7 os valores da fração volumétrica do bagaço de cana no limite superior do leito de partículas são menores no Caso B, em comparação com os resultados para o Caso A. As Figs. 6.2 e 6.6 mostram que os modelos RAN e ANC fornecem perfis de formação de gases permanentes, voláteis e *char* ao longo do leito semelhantes. Já na Fig. 6.4b, nota-se que o modelo PAR prediz uma formação preferencial de voláteis, especialmente na região próxima ao final do leito de partículas. A similaridade da capacidade de predição dos produtos da pirólise dos modelos ANC, RAN e PAR, verificada na Tab. 6.2, pode ser explicada pelas reações de craqueamento térmico dos voláteis formados na região do *freeboard* para o modelo PAR. O fato da taxa de formação de gases permanentes ser diferente de zero na região do *freeboard* para o Caso B, Fig. 6.4a, ajuda a confirmar a afirmação anterior. Adicionalmente, a partir dos resultados da Tab. 6.2 e das Figs. 6.2, 6.4 e 6.6, é possível afirmar que a quantidade de gases permanentes produzidos pela pirólise primária no leito e pelo craqueamento térmico de voláteis no *freeboard* predita pelo modelo PAR é similar à quantidade de gases permanentes produzida na região do leito pelos modelos RAN e ANC. A Fig. 6.7 ajuda a confirmar esta afirmação, uma vez que é possível ver nesta figura que a fração volumétrica de bagaço corresponde a zero no *freeboard* para o modelo PAR, indicando que a geração de gases permanentes está relacionada apenas com o craqueamento dos voláteis nesta região.

Os valores RMS mostrados na Tab. 6.3 indicam que os modelos RAN (RMS = 1,8%), ANC (RMS = 2,0%), MB (RMS = 2,4%) e PAR (RMS = 3,5%) fornecem as predições mais satisfatórias da distribuição dos produtos da pirólise para o Caso C. Ademais, as Figs. 6.1-6.6 revelam que os picos das taxas de formação obtidas com os modelos RAN e ANC atingem valores menores para o Caso C do que para o Caso B. Esta tendência ocorre devido à intensificação das taxas de reação da pirólise primária nas regiões inferiores do leito no Caso C, em decorrência da maior temperatura no interior do reator. A intensificação da pirólise primária aumenta a taxa de consumo das partículas do bagaço de cana próximas à entrada de biomassa, reduzindo a fração volumétrica de bagaço na região do final do leito particulado, como pode ser verificado na Fig. 6.7. Analogamente à discussão apresentada para o Caso B, a intensificação das reações secundárias de craqueamento térmico do modelo PAR parece ocasionar uma redução do teor de voláteis e um aumento do teor de gases permanentes formados, levando a uma predição satisfatória de gases permanentes e voláteis. O mesmo efeito de intensificação do craqueamento térmico dos voláteis também é observado no modelo MB, como indica a Fig. 6.1. É interessante notar ainda que, para o modelo PAR, as taxas

de reação para os voláteis apresentam uma dependência mais fraca com a temperatura no intervalo entre os Casos A e C.

O efeito da variação da temperatura operacional sobre a pirólise secundária pode ser observado nas Figs. 6.1-6.6, nas regiões após o pico das taxas de formação. Assim como a pirólise primária, a influência do aumento da temperatura parece ser mais relevante nos modelos MB e PAR, os quais produzem mais gases permanentes na região do *freeboard*. Similarmente para todas as temperaturas, a pirólise secundária produz *char*, através de reações de repolimerização, nos modelos RAN, BJR, PAR e ANC. Em contrapartida, os resultados da Fig. 6.5 indicam que as temperaturas operacionais consideradas não são suficientemente elevadas para ativar a pirólise secundária do modelo SHA, o que pode explicar os elevados teores de voláteis preditos por este modelo nas Tabs. 6.1-6.3. Finalmente, observando a Fig. 6.7, é possível notar que o modelo MB prediz as menores concentrações volumétricas de bagaço ao longo do reator do que os demais modelos. Retornando às Figs. 6.1-6.6 nota-se que as taxas de formação de *char* para o modelo MB são superiores àquelas preditas com os demais modelos. Além disso, as Tabs. 6.1-6.3 mostram que uma maior formação de *char* é obtida com o modelo MB, justificando assim as menores frações volumétricas de bagaço de cana na Fig. 6.7 preditas por este modelo.

6.1.2 Composição do bio-óleo formado

Além da distribuição dos produtos de pirólise, outra informação relevante em se tratando de processos de pirólise diz respeito à composição elementar do bio-óleo produzido e de seu poder calorífico, dependendo de sua aplicação final. O bio-óleo é composto por alguns dos hidrocarbonetos liberados como voláteis durante a pirólise primária da biomassa. Ele tem sido considerado como uma importante matéria-prima para processos químicos na obtenção de produtos de valor elevado tais como gasolina e diesel (BRIDGWATER, 2012). O teor de carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O) do bio-óleo proveniente da biomassa é reconhecido como um importante parâmetro na determinação de sua utilização (BRIDGWATER, 2012). As comparações das predições numéricas realizadas com os resultados experimentais obtidos através de medições diretas e de cálculos baseados nos dados obtidos experimentalmente em HUGO (2010) são apresentadas na Tab. 6.4. Nesta tabela, são mostradas informações da composição elementar e do poder calorífico inferior (PCI) do bio-óleo produzido na pirólise do bagaço de cana nos Casos A, B e C. Os valores preditos do poder calorífico superior (PCS) do

bio-óleo são obtidos por uma função das frações mássicas de C, H, N, S, O e cinzas usando a expressão dada por CHANNIWALA e PARIKH (2002), tal que:

$$PCS = 349,1Y_C + 1178,3Y_H + 100,3Y_S - 103,4Y_O - 15,1Y_N - 21,1Y_{cinzas} \quad (6.1)$$

onde Y_S , Y_N e Y_{cinzas} são considerados iguais a zero. O PCI é calculado com base no PCS estimado pela Eq. (6.1).

Deve ser ressaltado que apenas os modelos RAN, BJR e ANC permitem o cálculo numérico direto da composição elementar do bio-óleo pela consideração da formação de voláteis para cada componente da biomassa (*i.e.*, celulose, hemicelulose e lignina). Para o modelo MB, a composição elementar do bio-óleo é considerada igual à composição dos voláteis, a qual é estimada através das fórmulas dos componentes da biomassa (BASU, 2010; BLONDEAU e JEANMART, 2012) e da estequiometria das reações de formação de voláteis (Fig. 3.6).

Na Tab. 6.4, é possível ver que para a situação de menor temperatura operacional (Caso A) apenas os modelos RAN e ANC são capazes de prever numericamente os teores de carbono e oxigênio dentro das respectivas faixas experimentais. Em relação às predições das frações mássicas de hidrogênio, ambos os modelos RAN e ANC resultam em uma diferença relativa inferior à 6%. Já para o Caso B, a predição do modelo RAN piora, enquanto que o modelo BJR fornece as melhores predições, com RMS = 1,9% e o teor de oxigênio presente no bio-óleo dentro da faixa experimental. Para o caso com maior temperatura operacional, Caso C, todos os quatro modelos subestimam o teor de carbono do bio-óleo produzido e sobrestimam o teor de oxigênio.

Em relação ao PCI do bio-óleo produzido, nota-se na Tab. 6.4 que os valores calculados para todos os modelos sobrestimam os valores medidos experimentalmente no intervalo de temperatura investigado. Ao contrário do que se poderia esperar, os modelos com menores valores RMS em relação à composição elementar do bio-óleo não resultam necessariamente nas predições mais acuradas do PCI do bio-óleo. Na verdade, os valores de PCI calculados com base nas simulações do modelo MB, com os menores teores de hidrogênio, são os que mais se aproximam dos valores de PCI experimentais. No entanto, os modelos com os menores valores RMS em relação à composição elementar de bio-óleo fornecem a melhor ou a segunda melhor diferença relativa com respeito aos valores calculados do PCI usando a composição elementar experimental obtida por HUGO (2010) na fórmula de CHANNIWALA e PARIKH (2002). Os resultados na Tab. 6.4 reforçam a importância da acurada determinação

experimental e numérica da composição elementar para a definição das propriedades globais do bio-óleo, tal como o PCI mostrado na Tab. 6.4.

Tabela 6.4 – Análise elementar e PCI do bio-óleo produzido.

Caso A					
	Exp.	MB	RAN	BJR	ANC
C [%]	48,2 – 52,2	48,6	48,9	46,9	51,1
H [%]	6,5 – 6,7	6,1	6,9	7,0	7,0
O [%]	41,2 – 45,2	45,3	44,2	46,1	41,9
RMS [%]		1,6	1,0	2,5	0,9
PCI [MJ/kg]	16,00 – 16,12	17,19	18,42	17,60	19,55
Δ_{PCI} [%]	–	7,0	14,7	9,6	21,7
Caso B					
C [%]	43,3 – 47,3	49,1	48,0	47,3	51,0
H [%]	6,3 – 6,5	6,1	7,0	6,9	7,1
O [%]	46,3 – 50,3	44,9	45,0	45,8	41,9
RMS [%]		3,0	2,5	1,9	5,0
PCI [MJ/kg]	16,28 – 16,40	17,37	18,08	17,67	19,54
Δ_{PCI} [%]	–	6,3	10,7	8,1	19,6
Caso C					
C [%]	52,3 – 56,3	49,2	47,5	47,4	50,2
H [%]	6,3 – 6,5	6,1	7,1	6,9	7,2
O [%]	37,3 – 41,3	44,8	45,4	45,7	42,6
RMS [%]		4,3	5,3	5,5	3,1
PCI [MJ/kg]	15,16 – 15,27	17,41	17,98	17,69	19,31
Δ_{PCI} [%]	–	14,4	18,2	16,3	26,9

6.1.3 Comentários adicionais sobre a capacidade preditiva da pirólise do bagaço de cana

Baseado nos resultados numéricos apresentados, é possível identificar dois modelos como mais adequados para predizer o processo de pirólise de bagaço de cana nas condições aqui consideradas. Usando os desvios globais entre os dados experimentais e numéricos, os modelos ANC e RAN são recomendados para a faixa de temperatura investigada. Porém, é preciso avaliar que a dependência do modelo ANC

em relação aos parâmetros x 's considerados neste modelo ainda não é bem compreendida na literatura. Desta forma, no caso de escolha de um modelo para descrever a pirólise do bagaço de cana nas situações aqui empregadas, o modelo RAN deve ser utilizado. É interessante notar que em BRANDÃO (2015) os modelos que forneceram os resultados mais próximos dos experimentais foram os modelos BJR e PAR. Desta forma, fica claro que a consideração da umidade da biomassa e a inclusão de calores específicos variáveis com a temperatura nos modelos ANC, BJR e RAN, possuem uma influência significativa sobre a capacidade preditiva da metodologia empregada.

Quanto à predição da composição e do PCI formado na pirólise do bagaço, apenas os modelos RAN, BJR, ANC e MB são analisados. A comparação entre dados experimentais e numéricos revelam uma capacidade preditiva da composição elementar do bio-óleo com valores RMS relativamente baixos, variando entre 0,9% e 5,5%. Contudo, todos estes quatro modelos citados falham em prever a composição elementar dentro da faixa experimental. Desta forma, é possível afirmar que ainda é preciso melhorar a acurácia na predição da composição elementar do bio-óleo formado na pirólise do bagaço de cana.

Por fim, deve ser observado que informações sobre o custo computacional associado com as simulações realizadas para a pirólise do bagaço de cana são de interesse para pesquisadores atuantes neste tópico. Uma análise dos custos computacionais associados com a simulação numérica dos diferentes modelos da pirólise de bagaço de cana considerados indica que o modelo PAR requer o menor custo computacional. As simulações com o modelo PAR necessitaram de um tempo computacional de, aproximadamente, 30 h para 50 s de simulação em um computador com processadores de 2,4 GHz rodando com 12 *tasks* simultaneamente. Também deve ser comentado que os modelos ANC, RAN e BJR apresentam custos computacionais muito próximos entre si. Uma simulação usando um destes modelos necessita de um tempo de computação, aproximadamente, 1,8 vezes maior do que uma simulação com o modelo PAR. Por fim, para as condições consideradas aqui, uma simulação usando o modelo MB necessita de um tempo computacional em torno de 1,3 vezes maior do que o tempo correspondente a uma simulação com o modelo PAR. Este custo computacional é equivalente ao reportado em BRANDÃO (2015), indicando que as inclusões realizadas aqui não acarretam em um aumento significativo do custo computacional das simulações.

É interessante observar também que os resultados obtidos sugerem que o modelo PAR pode ser empregado de maneira equivalente aos modelos RAN e

ANC para simular a pirólise de bagaço de cana para elevadas temperaturas operacionais (≥ 768 K). Nos modelos RAN, ANC e BJR, são consideradas 21 espécies químicas gasosas e 11 espécies químicas para a fase sólida bagaço de cana. Já no modelo PAR, são consideradas quatro espécies químicas na fase gás (N_2 , gás permanente, voláteis e H_2O) e duas na fase sólida bagaço (bagaço de cana e sólido intermediário). Assim, quando o modelo PAR é usado são resolvidas apenas seis equações de transporte de espécies químicas, enquanto que nos modelos RAN, ANC e BJR são resolvidas 32 equações. Além disso, o maior número de reações químicas considerados nos modelos RAN, ANC e BJR também aumenta o esforço computacional destes modelos. Desta forma, embora exista uma perda de acurácia com a utilização do modelo PAR, o menor custo computacional deste modelo pode justificar sua utilização em determinadas situações, principalmente para temperaturas do leito mais elevadas.

6.2 Gaseificação de Bagaço de Cana

Os resultados pertinentes às simulações do processo de gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar são aqui apresentados. Inicialmente, na subseção 6.2.1, são feitos comentários sobre o teste de convergência de malha para a geometria considerada no caso da gaseificação do bagaço. Nas subseções posteriores são analisados o efeito da variação das correlações cinéticas para as reações heterogêneas e de pirólise. Na subseção 6.2.2, é feita uma análise do impacto de diferentes correlações cinéticas usadas para descrever as reações heterogêneas de oxidação de *char*, Boudouard e gaseificação com vapor, descritas na subseção 3.5.3, sobre a capacidade preditiva da metodologia aqui desenvolvida. Na subseção 6.2.3, alguns modelos cinéticos de pirólise, selecionados de acordo com o estudo apresentado na Seq. 6.1 e com o trabalho de BRANDÃO (2015), são utilizados para o caso da gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar. Na subseção 6.2.4, é realizada uma análise complementar, envolvendo a utilização do modelo de pirólise e da correlação da reação de oxidação de *char* apontados como mais apropriados nas subseções 6.2.2 e 6.2.3. Esta análise complementar é importante uma vez que é possível analisar o efeito cruzado da variação da modelagem das reações que mais influenciam os gases produzidos nas situações aqui analisadas. Finalmente, na subseção 6.2.5 é apresentada uma síntese dos resultados apresentados ao longo da presente seção.

6.2.1 Convergência de malha

Como a geometria do reator do caso da gaseificação de bagaço é diferente das geometrias das simulações de validação (Seç. 5.3) e de pirólise de bagaço de cana (Seç. 6.1), um teste de convergência de malha é necessário. Com base no estudo da convergência de malha da gaseificação de madeira, comentado na subseção 5.3.2, é proposta uma malha, de 35x327 volumes, com refinamento maior na direção *y* na região do *freeboard* do que na região do leito. A malha proposta foi sugerida após o teste de malhas com 20x150, 26x200, 35x300 e 46x400 volumes finitos. Os espaçamentos das malhas testadas são mostrados na Tab. 6.5, de modo que as informações da malha proposta está sombreada na tabela. Com o intuito de realizar uma convergência de malha válida para todos os três casos investigados aqui (Tab. 5.36), o caso mais crítico, com maior velocidade e temperatura do escoamento, deve ser testado. Como menos biomassa é injetada no reator no caso em que FA é igual a 0,44, espera-se que as maiores temperaturas sejam encontradas nesta situação, uma vez que existirá uma razão ar-combustível mais próxima da estequiométrica. O aumento de temperatura reduz a massa específica da fase gás, elevando também a velocidade do escoamento. Assim, para deixar a situação analisada no teste de convergência de malha mais crítica, o reator é considerado aqui completamente adiabático.

Tabela 6.5 – Espaçamento de malha para análise da malha proposta para a gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar.

Malhas		Δ_x [cm]	Região	Δ_y [cm]
20x150	De 0 a 20,0 cm	1,0	De 0 a 180,0 cm	1,2
26x200	De 0 a 20,0 cm	0,7692	De 0 a 180,0 cm	0,9
35x300	De 0 a 20,0 cm	0,5714	De 0 a 180,0 cm	0,6
46x400	De 0 a 20,0 cm	0,4348	De 0 a 180,0 cm	0,45
35x327	De 0 a 2,0 cm	0,4	De 0 a 80,0 cm	0,64
	De 2,0 a 18,0 cm	0,64	De 80,0 a 93,2 cm	0,55
	De 18,0 a 20,0 cm	0,4	De 93,2 a 180,0 cm	0,4876

O teste de convergência de malha realizado objetiva analisar tanto os resultados ao longo do reator quanto os resultados na saída do reator. Os resultados e a análise do teste de convergência de malha são realizados de maneira análoga ao estudo de convergência de malha do caso de validação (ver subseção 5.3.2), e estão apresentados no Anexo 2. A análise dos resultados do teste de convergência de malha

com a geometria do reator de SÁNCHEZ (1994) permite identificar que a malha proposta, com 35x327 volumes, pode ser considerada convergida, podendo ser utilizada para estudar a gaseificação de bagaço de cana nas situações aqui investigadas.

6.2.2 Influência dos modelos de reações heterogêneas

Na Fig. 6.8 e na Tab. 6.6 são apresentados os resultados das simulações realizadas com diferentes correlações cinéticas para as reações heterogêneas, *i.e.*, o modelo Base e os modelos QTN, DBI e MAI, referenciados na Tab. 5.30, juntamente com os resultados experimentais disponíveis em SÁNCHEZ (1994). Na Fig. 6.8 as frações molares experimentais e numéricas de H₂, CO, CH₄ e CO₂ são apresentadas em função do parâmetro fator de ar (FA), definido na Eq. (2.1). Deve ser ressaltado ainda que os valores experimentais apresentados na Fig. 6.8 são valores médios calculados com base no trabalho de SÁNCHEZ (1994).

É importante notar que na Tab. 6.6 são apresentados dois valores RMS, o RMS_M, calculado em função dos valores médios dos dados experimentais disponíveis em SÁNCHEZ (1994), e o RMS_F, o qual é calculado considerando os valores mínimo e máximo da faixa experimental das frações molares dos gases. A opção por representar os dois valores é realizada aqui para analisar não apenas o quão perto as simulações se aproximam do valor médio baseado nos experimentos de SÁNCHEZ (1994) para cada fator de ar investigado, mas também a capacidade de cada simulação em se aproximar da faixa experimental. Como os vários experimentos realizados por SÁNCHEZ (1994) não acarretam em um mesmo valor para todas as grandezas, é plausível comparar os resultados das simulações também com a faixa experimental. Porém, a comparação com o valor médio também é importante, uma vez que este leva em conta a frequência dos resultados. Os dois valores RMS comentados são definidos matematicamente como:

$$\text{RMS}_M = \sqrt{\frac{1}{N_g} \sum_{n=1}^{N_g} (X_n^{\text{num}} - X_n^{\text{exp}})^2} \quad (6.2)$$

$$\text{RMS}_F = \sqrt{\frac{1}{N_g} \sum_{n=1}^{N_g} \Delta_n^2} \quad (6.3)$$

de modo que Δ_n é dado por,

$$\Delta_n = \begin{cases} X_n^{num} - X_n^{exp,inf}, & \text{se } X_n^{num} < X_n^{exp,inf} \\ X_n^{num} - X_n^{exp,inf}, & \text{se } X_n^{num} > X_n^{exp,sup} \\ 0, & \text{se } X_n^{exp,inf} < X_n^{num} < X_n^{exp,sup} \end{cases} \quad (6.4)$$

A análise da Fig. 6.8 torna possível avaliar qualitativamente a capacidade dos modelos utilizados com respeito à predição da composição do gás produzido na gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar. Porém, antes de comentar os resultados numéricos é preciso realizar uma breve análise dos dados experimentais apresentados na Fig. 6.8. Nota-se nas Figs. 6.8(a)-(d) que com o aumento do parâmetro FA os teores de H₂, CO, CO₂ e CH₄ no gás produzido diminuem. Esta tendência dos dados experimentais obtidos por SÁNCHEZ (1994) pode ser explicada lembrando que para aumentar o fator de ar, a vazão volumétrica de ar foi mantida aproximadamente constante e a vazão mássica de entrada de bagaço de cana foi reduzida. Com menor quantidade de biomassa sendo inserida no reator, menos *char* passa a estar disponível para reagir com o O₂, de modo que existe mais O₂ disponível para reagir com os gases formados na pirólise. Todavia, a quantidade de gases formada na pirólise do bagaço de cana também é menor, uma vez que a quantidade de biomassa no reator foi reduzida. Consequentemente, com o aumento de FA tem-se mais O₂ disponível para a combustão das menores quantidades presentes de H₂, CO e CH₄.

As Figs. 6.8(a), (b) e (d) revelam que os modelos Base, QTN e DBI predizem adequadamente a tendência de redução nos teores de H₂, CO e CH₄ observada nos dados experimentais, ainda que sobrestimando os teores destas três espécies. Já o modelo MAI prediz apenas a redução de CH₄, enquanto que os teores de H₂ e CO são descritos de uma forma não monótona em relação ao FA. Contudo, nota-se na Fig. 6.8(a) que apesar do modelo MAI falhar em predizer o comportamento decrescente do teor de H₂ formado com o aumento de FA, este modelo é o que resulta em valores de fração molar de H₂ mais próximos dos valores experimentais médios. A Fig. 6.8(d) indica que o modelo MAI também é o que parece predizer de maneira mais satisfatória a formação de CH₄. Ainda na Fig. 6.8(c), nota-se que nenhum modelo captura a tendência da variação experimental da fração molar de CO₂, com uma redução do teor de CO₂ acompanhando o aumento de FA de 0,17 para 0,44. Ademais, todos os modelos predizem teores de CO₂ semelhantes entre si. Em relação à formação de CO, a Fig. 6.8(b) indica que os valores preditos pelos modelos numéricos para essa fração molar se mostram mais satisfatórios do que

as previsões para o H_2 . Comparando as Figs. 6.8(a)-(d), nota-se que os modelos QTN e DBI apresentam previsões muito próximas entre si e ambos acarretam nas previsões mais afastadas dos valores médios experimentais das frações molares de H_2 , CO e CH_4 . Por fim, também se observa que com exceção do caso em que $FA = 0,17$, os modelos Base e MAI também fornecem previsões próximas entre si.

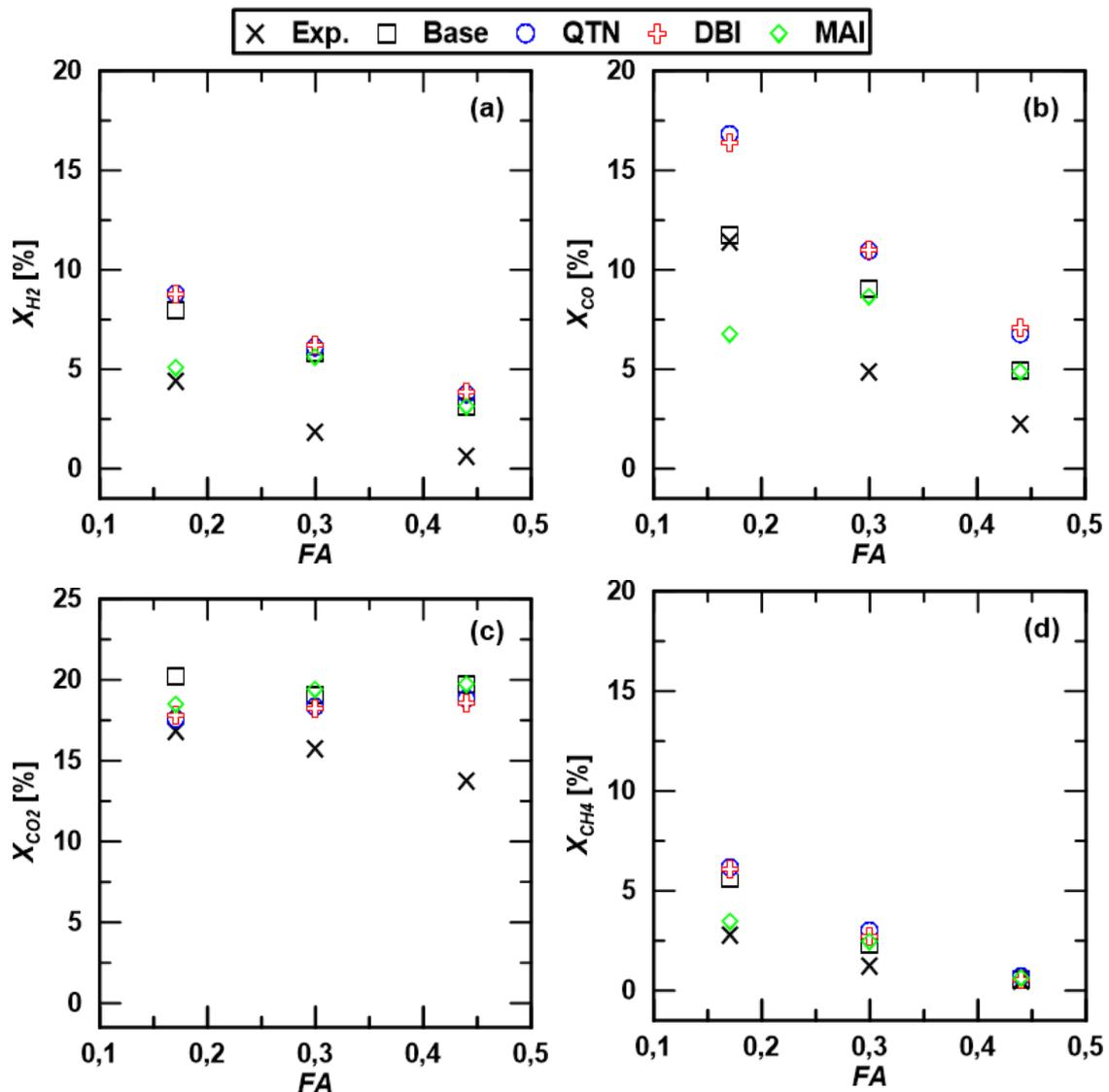


Figura 6.8 – Fração molar experimental e numérica de (a) H_2 , (b) CO , (c) CO_2 e (d) CH_4 em função do parâmetro FA para os modelos Base, QTN, DBI e MAI

Para uma análise mais quantitativa das simulações realizadas com os modelos Base, QTN, DBI e MAI é preciso analisar os resultados apresentados na Tab. 6.6. Nesta tabela é interessante notar que, como esperado pela análise da Fig. 6.8, os modelos QTN e DBI apresentam acurácias semelhantes em relação à predição dos gases

produzidos, com valores RMS_F e RMS_M aproximadamente iguais para os três casos investigados aqui. A Tab. 6.6 revela que para FA igual a 0,17 apenas o modelo MAI prediz a quantidade de H_2 ($X_{H_2} = 5,1\%$) dentro da faixa experimental (3,8-5,3%), enquanto os demais modelos sobrestimam o teor de H_2 formado. Além disso, apenas o modelo Base prediz o teor de CO ($X_{CO} = 11,8\%$) dentro da faixa experimental (9,7-12,9%), enquanto os modelos DBI e QTN sobrestimam e o modelo MAI subestima o teor de CO formado. Ainda com respeito à situação na qual FA = 0,17, é observado que todas as simulações sobrestimam ligeiramente os teores de CO_2 e CH_4 observados experimentalmente. No caso com FA = 0,30, todos os modelos sobrestimam os teores de H_2 e CO formado em relação a suas respectivas faixas experimentais (0,5-3,7% para o H_2 e 1,5-8,4% para o CO). O modelo Base fornece um valor de X_{CH_4} (2,3%) dentro da faixa experimental (0,3-2,4%), enquanto que o modelo DBI é o único capaz de fornecer um valor de X_{CO_2} (18,2%) dentro da faixa experimental (10,4-18,3%). Finalmente, para o caso com FA = 0,44, todos os modelos sobrestimam os teores de H_2 , CO e CO_2 no gás produzido na gaseificação do bagaço de cana. Contrariamente, todos os modelos fornecem um valor de X_{CH_4} dentro da faixa de valores observados experimentalmente (0,2-0,8%).

Tabela 6.6 – Resultados numéricos e experimentais para a composição do gás na saída do reator para cada modelo de reações heterogêneas e fator FA.

FA	Modelo	X_{H_2} [%]	X_{CO} [%]	X_{CH_4} [%]	X_{CO_2} [%]	RMS_F [%]	RMS_M [%]
0,17	Base	8,0	11,8	5,6	20,3	2,3	2,8
	QTN	8,8	16,8	6,1	17,6	3,0	3,8
	DBI	8,8	16,4	6,1	17,8	2,9	3,7
	MAI	5,1	6,8	3,5	18,5	1,5	2,5
	SÁNCHEZ (1994)	3,8–5,3	9,7–12,9	2,4–3,2	16,2–17,5	–	–
0,30	Base	5,9	9,1	2,3	19,1	1,2	3,4
	QTN	6,1	11,0	3,0	18,4	1,8	4,0
	DBI	6,3	11,0	2,7	18,2	1,8	4,0
	MAI	5,6	8,7	2,5	19,4	1,1	3,3
	SÁNCHEZ (1994)	0,5–3,7	1,5–8,4	0,3–2,4	10,4–18,3	–	–
0,44	Base	3,1	5,0	0,6	19,7	2,4	3,5
	QTN	3,8	6,8	0,7	18,8	2,7	3,7
	DBI	3,9	7,1	0,6	18,6	2,8	3,8
	MAI	3,2	4,9	0,6	19,7	2,4	3,5
	SÁNCHEZ (1994)	0,4–1,0	1,2–3,2	0,2–0,8	11,5–15,8	–	–

A Tab. 6.6 também revela que o modelo MAI resulta nos menores valores RMS_M para as três situações investigadas (2,5%, 3,3% e 3,5% para FA correspondente a 0,17, 0,30 e 0,44, respectivamente), seguido pelo modelo Base (2,8%, 3,4% e 3,5% para FA correspondente a 0,17, 0,30 e 0,44, respectivamente). Esta tendência também se observa em relação ao valor RMS_F , de modo que o modelo MAI fornece RMS_F de 1,5%, 1,1% e 2,4% para FA igual a 0,17, 0,30 e 0,44, respectivamente. Os modelos DBI e QTN apresentam pouca variação de RMS_M na faixa de fator de ar investigada (3,7%-4,0%), enquanto que o valor RMS_M referente aos modelos Base e MAI aumentam com a elevação do fator de ar de 0,17 para 0,30 e se mantém praticamente o mesmo com o aumento do fator de ar de 0,30 para 0,44. Em relação ao afastamento da faixa experimental, é observado que para todos os modelos, com o aumento de FA = 0,17 para FA = 0,30, os valores de RMS_F diminuem, enquanto que com o aumento de FA = 0,30 para FA = 0,44 os valores de RMS_F aumentam. Os menores valores de RMS_F para FA = 0,30 podem estar associados ao fato da faixa experimental ser mais abrangente para esta situação específica. Este comportamento pode ser explicado devido ao maior número de experimentos realizados por SÁNCHEZ (1994) com fator de ar aproximadamente igual a 0,30.

De forma geral, a análise conjunta da Tab. 6.6 e da Fig. 6.8 permite avaliar que os modelos Base, QTN, DBI e MAI não são capazes de prever quantidades muito pequenas de H_2 e de CO . Porém, o comportamento das frações molares de H_2 , CO e CH_4 , formados no processo de gaseificação de bagaço de cana é corretamente previsto pelos modelos Base, QTN e DBI com o aumento do parâmetro FA. Os modelos investigados apresentam, em geral, acurácias muito próximas para as frações molares de H_2 , CO , CH_4 e CO_2 resultando em um RMS_M menor do que 4% e RMS_F inferior a 3% para todos os casos simulados. De maneira geral, o modelo MAI fornece uma predição dos gases formados na gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar mais próxima das faixas experimentais e com menores valor RMS_M e RMS_F . Esta tendência sugere que as correlações cinéticas das reações de Boudouard, (R.3), e de gaseificação com vapor, (R.4), utilizadas no modelo MAI podem ser mais apropriadas para descrever o processo da gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar do que aquelas consideradas nos modelos Base, DBI e QTN. Por outro lado, em relação as correlações cinéticas utilizadas para descrever a reação de oxidação parcial de *char*, (R.2), os resultados obtidos com o modelo Base estão relativamente mais próximos dos dados experimentais do que aqueles obtidos com os modelos QTN e DBI, os quais acarretam em predições dos gases semelhantes.

Além da capacidade preditiva para a composição do gás de síntese, também deve ser analisada a influência dos modelos de gaseificação sobre a predição da temperatura do leito e da fluidodinâmica do escoamento. Na Tab. 6.7 são apresentados os valores para a média da temperatura do gás no leito obtidos nas simulações numéricas e as respectivas faixas de valores experimentais, assim como a diferença relativa média, Dif_{RM} , tomada em relação ao centro de cada faixa experimental. Observa-se na Tab. 6.7 que nenhuma simulação foi capaz de prever a temperatura média do gás no leito dentro da faixa experimental e Dif_{RM} varia entre 6,5% (modelo MAI com $FA = 0,17$) e 22,3% (modelo DBI com $FA = 0,44$). Em todas as situações apresentadas na Tab. 6.7 as temperaturas obtidas numericamente estão acima dos valores encontrados nos experimentos. Esta tendência poderia ser justificada, caso as paredes consideradas adiabáticas devido ao isolamento térmico resultem em uma significativa perda energética para o ambiente. Desta forma, nos experimentos a energia gerada pelas reações químicas no interior do gaseificador pode ter sido dissipada para o ambiente externo, reduzindo a temperatura observada dos gases no leito. Já nas simulações realizadas, a condição de isolamento térmico na região do leito foi imposta através da utilização da condição de contorno de paredes adiabáticas (ver subseção 5.5.4). Logo, sem a perda de energia para o ambiente na região do leito nas simulações, seria esperado que os resultados obtidos numericamente apresentem valores de temperatura dos gases maiores do que aqueles encontrados experimentalmente. Outra possível causa é que a energia consumida pela pirólise do bagaço de cana esteja sendo subestimada no modelo cinético de pirólise utilizado. Na subseção 6.2.3 esta segunda possibilidade é mais explorada.

É importante observar que do ponto de vista da segurança operacional do reator, o fato das simulações numéricas sobrestimarem o valor da temperatura do leito pode ser benéfico. Esta última observação é justificada, pois verifica-se experimentalmente que temperaturas operacionais muito elevadas podem causar problemas de derretimento e aglomeração de cinzas, principalmente no caso de biomassas ricas em cinzas. Esses problemas podem acarretar até mesmo em uma defluidização do leito de partículas (GÓMEZ *et al.*, 1995; BASU, 2010; MAHINPEY e GOMEZ, 2016).

Ainda na Tab. 6.7, é possível perceber que a diferença relativa média também aumenta com a elevação de FA. Este comportamento está associado ao fato da temperatura predita pelas simulações aumentar significativamente com o aumento de FA, enquanto que o aumento de temperatura nos experimentos foi muito menor. Por fim, pode ser observado que o modelo que prediz valores de temperatura média

do leito mais próximos dos dados experimentais é o modelo MAI, com diferenças relativas variando entre 6,5% (FA = 0,17) e 17,4% (FA = 0,44). Como a diferença entre os modelos MAI e Base são as correlações cinéticas usadas para descrever as reações de Boudouard, (R.3), e de gaseificação de vapor, (R.4), lembrando que estas reações são endotérmicas, esta tendência sugere que as taxas das reações (R.3) e (R.4) no modelo MAI são ligeiramente mais intensas. Consequentemente, uma quantidade maior de energia é consumida por estas duas reações, reduzindo a temperatura no interior do leito. Também é preciso comentar que no caso em que FA = 0,44, os resultados obtidos com os modelos Base, DBI, QTN e MAI possuem Dif_{RM} entre 17,4 e 22,3%. Estes valores são elevados e mostram que no caso em que FA = 0,44 nenhum dos modelos parece descrever satisfatoriamente a temperatura dos gases no leito do reator.

Tabela 6.7 – Resultados numéricos e experimentais para a temperatura média do gás no leito do reator para cada modelo de reações heterogêneas e fator FA.

Modelo	FA					
	0,17		0,30		0,44	
	T_{it} [K]	Dif_{RM} [%]	T_{it} [K]	Dif_{RM} [%]	T_{it} [K]	Dif_{RM} [%]
Base	1087	7,0	1175	12,9	1236	18,5
QTN	1119	10,2	1179	13,3	1260	20,9
DBI	1122	10,5	1188	14,1	1275	22,3
MAI	1081	6,5	1165	11,9	1224	17,4
Exp. (SÁNCHEZ, 1994)	1005 – 1026	–	983 – 1076	–	1028 – 1054	–

Também é interessante comentar que nos experimentos realizados por SÁNCHEZ (1994) não houve queima de todo o O_2 inserido no gaseificador, sendo detectada a presença de O_2 nos gases saindo do reator em todos os experimentos realizados. Desta forma, na Tab. 6.8 são apresentados os valores da fração de O_2 no gás produzido no processo de gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar obtidos com os modelos Base, QTN, DBI e MAI e aqueles encontrados experimentalmente por SÁNCHEZ (1994). A Tab. 6.8 revela que a medida que FA aumenta, maior é a quantidade de O_2 que sai do reator sem reagir. Esta tendência ocorre devido ao fato da quantidade de combustível (*i.e.*, bagaço de cana-de-açúcar) inserida no gaseificador diminuir à medida que o parâmetro FA aumenta de 0,17 para 0,44. Consequentemente, a pirólise do bagaço de cana

produz uma menor quantidade de *char* e de gases com o aumento do parâmetro FA, reduzindo os reagentes para as reações de combustão.

Tabela 6.8 – Comparação do teor de O₂ na saída do reator nos experimentos e nas simulações.

Modelo	FA		
	0,17	0,30	0,44
	X _{O2} [%]	X _{O2} [%]	X _{O2} [%]
Base	0,0	0,0	0,1
QTN	0,0	0,0	0,0
DBI	0,0	0,0	0,1
MAI	2,5	0,0	0,2
Exp. (SÁNCHEZ, 1994)	0,7 – 1,9	1,4 – 8,4	3,8 – 8,4

É interessante notar na Tab. 6.8 que as simulações realizadas com os modelos Base, DBI, QTN e MAI, em geral, resultam em um consumo praticamente completo do O₂ inserido no gaseificador. A única exceção é o modelo MAI para o caso FA = 0,17, em que é obtida uma fração molar de 2,5% de O₂ na saída do reator. Esta constatação indica que os modelos numéricos tendem a idealizar as reações de combustão que ocorrem durante o processo de gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar. O fato das simulações tenderem a predizer que todo o O₂ inserido é consumido também ajuda a explicar o fato das simulações sobrestimarem a temperatura do leito. Uma vez que nos experimentos uma parte do O₂ inserido não reage, menos energia é liberada pelas reações de combustão. Já nas simulações praticamente todo o O₂ inserido é consumido, de modo que mais energia é liberada pelas reações de combustão, contribuindo para um maior aquecimento do reator. Esta tendência é corroborada observando a Tab. 6.7, onde pode ser verificado que a simulação com menor temperatura do leito é a simulação com o modelo MAI no caso FA = 0,17. O fato da temperatura nesta simulação ser maior que a experimental mesmo com uma fração molar de O₂ predita maior do que os valores experimentais, pode estar relacionada a perdas energéticas do reator experimental para o ambiente ou também ao modelo cinético de pirólise utilizado, como comentado anteriormente

Após a comparação dos modelos Base, QTN, DBI e MAI com os dados experimentais realizada através das Tabs. 6.6-6.8, é preciso investigar o efeito destes diferentes modelos sobre o comportamento termofluidodinâmico

do escoamento no interior do reator durante o processo de gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar e sobre a formação dos componentes gasosos. Primeiramente são comparados os modelos Base, QTN e DBI. A diferença entre estes três modelos consiste na modificação da correlação cinética para a reação de combustão parcial de *char*, (R.2), como mostrado na Tab. 5.30 (subseção 5.5.2).

Nas Figs. 6.9 e 6.10 são mostrados, respectivamente, os percentuais de H₂ e CO formados pelas reações modeladas. Na Fig. 6.9(a) nota-se que em torno de 60% do H₂ formado no caso em que FA = 0,17 provém da pirólise secundária (ou craqueamento de alcatrão), enquanto que aproximadamente 35% é formado pela reação de reforma de metano (R.7). Com o aumento do fator de ar, as Figs. 6.9(b) e 6.9(c) revelam que tal tendência se modifica, com a reforma de metano passando a contribuir com mais de 50% do H₂ produzido no gaseificador. Também é possível notar que a reação de deslocamento gás-água (R.5) não está formando H₂. Este comportamento indica que a reação de deslocamento gás-água está ocorrendo majoritariamente no sentido reverso, consumindo H₂ e CO₂ e produzindo CO e H₂O. As Figs. 6.10(a)-(c) corroboram esta indicação, uma vez que é identificada uma produção de CO devido à reação de deslocamento gás-água.

As Figs. 6.9(a)-(c) também mostram que a influência da reação de oxidação de *char* sobre o H₂ formado é pequena, uma vez que a reação de oxidação de *char* não produz H₂. Porém, é possível observar alguma influência desta reação sobre o H₂ produzido com o aumento do fator de ar. Para FA = 0,17, a Fig. 6.9(a) mostra que o percentual de H₂ formado pelas reações de gaseificação com vapor, reforma de metano, pirólise primária e pirólise secundária estão em torno de 35% para todos os modelos. Já para FA = 0,30 e FA = 0,44, identifica-se nas Figs. 6.9(b) e 6.9(c) que com os modelos DBI e QTN a reação de reforma de metano contribui mais para a formação de H₂ do que no modelo Base. Assim, o fato da Tab. 6.6 mostrar que a fração molar de H₂ predita pelos modelos DBI e QTN está sempre entre 0,7 e 0,8% acima daquela predita pelo modelo Base, parece estar mais relacionado com a maior temperatura do leito predita com os modelos DBI e QTN. Esta afirmação se baseia no fato das taxas de reação aumentarem exponencialmente com a temperatura, fazendo com que embora o percentual de H₂ formado em cada reação seja parecido, a quantidade de H₂ produzido com os modelos DBI e QTN seja maior. É interessante notar nas Figs 6.9(a)-(c) e 6.10(a)-(c) que a maior parte do CO formado também é proveniente da pirólise secundária. Esta tendência é corroborada pelo trabalho

experimental de STUBINGTON e AIMAN (1994), no qual foi estudada a pirólise do bagaço de cana-de-açúcar.

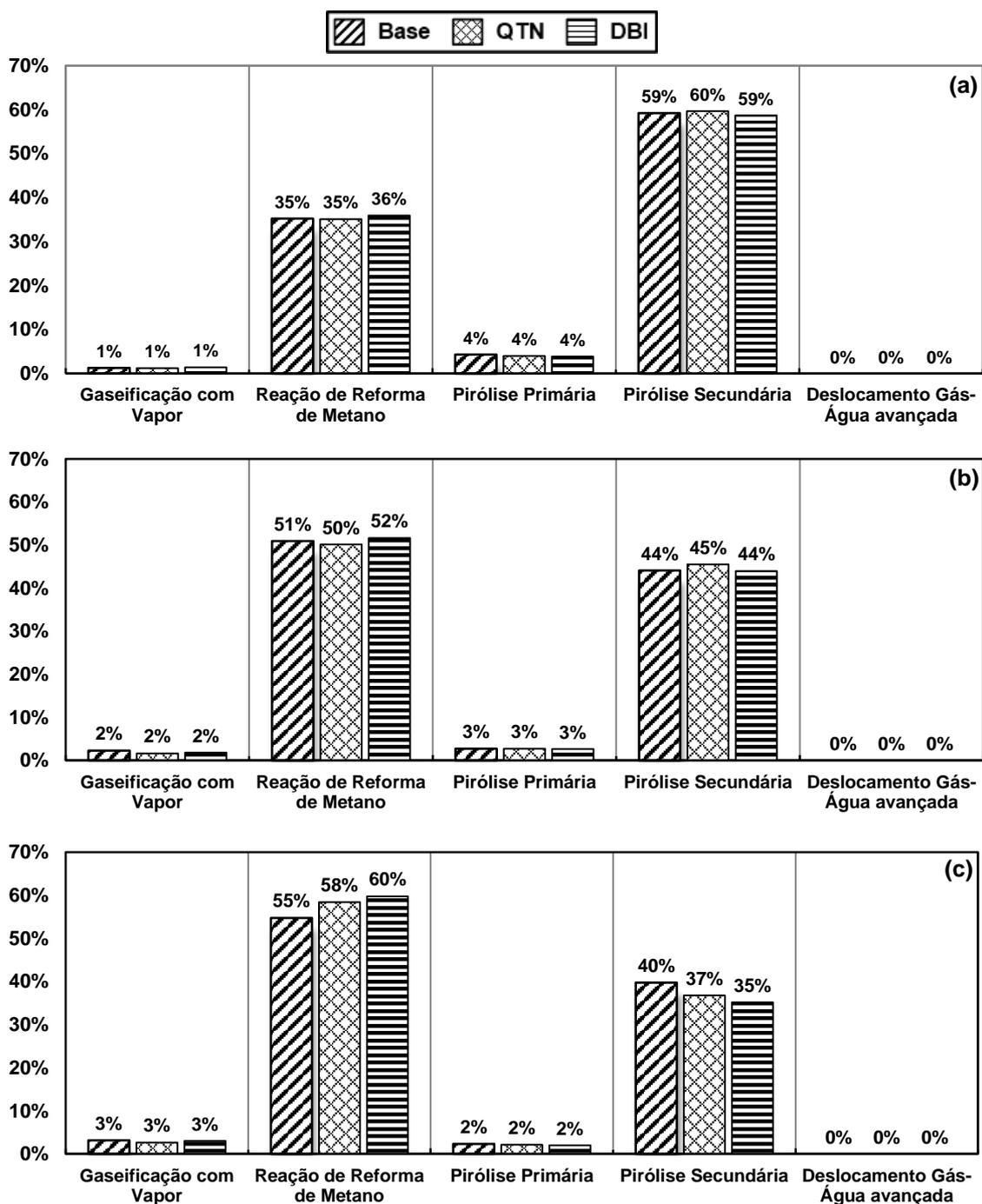


Figura 6.9 – Percentagem de H₂ formado pelas reações químicas com os modelos Base, QTN e DBI para: (a) FA = 0,17, (b) FA = 0,30, e (c) FA = 0,44.

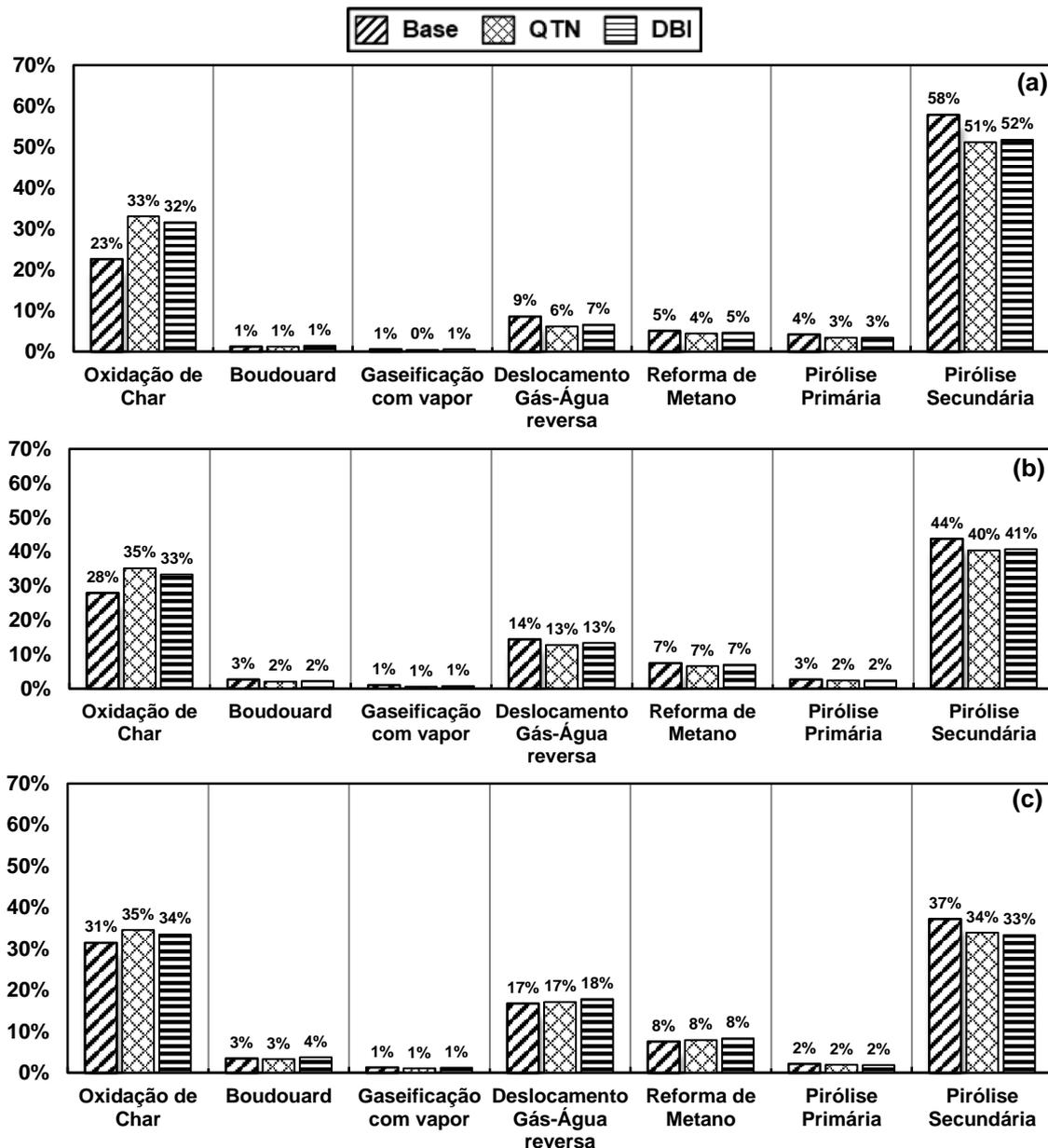


Figura 6.10 – Percentagem de CO formado pelas reações químicas com os modelos Base, QTN e DBI para: (a) FA = 0,17, (b) FA = 0,30, e (c) FA = 0,44.

Nas Figs. 6.10(a)-(c) pode ser identificado que a utilização dos modelos QTN e DBI resultam em um aumento da quantidade percentual de CO formado pela reação de oxidação de *char*, chegando a contribuir com cerca de 10% a mais de CO produzido por esta reação do que na simulação com o modelo Base para FA = 0,17. Este aumento significativo no percentual de CO formado pela reação de oxidação de *char* ajuda a explicar a razão dos teores de CO preditos com os modelos QTN e DBI serem significativamente maiores do que aqueles obtidos com o modelo Base em todos os casos investigados (ver Tab. 6.6). Também é interessante notar nas Figs. 6.10(a)-(c) que em decorrência do aumento do fator de ar, o percentual de CO formado pela oxidação de *char* no modelo Base aumenta de 23% com FA = 0,17 para 31% com FA =

0,44. Com os modelos QTN e DBI o percentual de CO produzido pela reação de oxidação de *char* praticamente não se altera com a variação do fator de ar.

Outros resultados que podem auxiliar no entendimento dos resultados da Tab. 6.6 são os perfis axiais da taxa da reação de oxidação de *char* obtidos com os modelos Base, QTN e DBI para os três fatores de ar investigados, mostrados nas Figs. 6.11(a)-(c). Nas três situações investigadas a taxa da reação obtida com o Modelo Base foi menos intensa do que aquelas obtidas com os modelos QTN e DBI. Conseqüentemente, devido à menor quantidade de O₂ reagindo com o *char*, existe uma disponibilidade maior de O₂ para reagir com os gases CO, H₂ e CH₄. Este comportamento é corroborado pelas Figs. 6.12(a)-(c), na qual são apresentados os perfis axiais da fração volumétrica de *char* ao longo do reator. Nas Figs. 6.12(a)-(c) é possível observar que a fração volumétrica de *char* é maior para os casos simulados utilizando o modelo Base, comprovando que menos *char* é oxidado. Esta tendência explica o fato das quantidades de CO, H₂ e CH₄ previstas pelo Modelo Base, mostradas na Tab. 6.6, serem menores do que aquelas previstas com os modelos QTN e DBI nos três casos investigados. A maior disponibilidade de O₂ para reagir com H₂, CO e CH₄ também é compatível com o fato da temperatura média do leito encontrada com o Modelo Base ser menor do que aquela obtida com os modelos QTN e DBI (ver Tab. 6.6). Uma vez que menos O₂ reage com o *char*, existe uma quantidade maior de O₂ saindo da região do leito de partículas e reagindo com os gases liberados na região do *freeboard*.

Nas Figs. 6.13(a)-(c) são mostrados os perfis axiais de temperatura do gás ao longo do leito. É preciso comentar que nos experimentos de SÁNCHEZ (1994) as medições indicaram uma temperatura maior no leito no *freeboard*. Contudo, verifica-se que uma tendência contrária é obtida com o modelo Base. Este comportamento do modelo Base pode estar relacionado, em parte, com o fato da taxa da combustão de *char* ser maior com os modelos QTN e DBI do que com o modelo Base. Assim, a maior parte do O₂ é consumida no começo da região do leito, fazendo a temperatura prevista aumentar nesta região. Além disso, no caso mais crítico, FA = 0,44, menos bagaço é inserido no reator, de modo que uma quantidade maior de O₂ consegue entrar na região do *freeboard*, onde, nas simulações, ele continua reagindo com o H₂, CO e CH₄. Desta forma, nota-se na Fig. 6.13(c) que com FA = 0,44 a acurácia na predição da temperatura na região do *freeboard* é ainda menor. Possíveis razões para o comportamento observado nos perfis axiais de temperatura dos gases obtidos nas simulações são os mesmos comentados anteriormente para justificar a sobrestimativa da predição da temperatura do leito nas simulações.

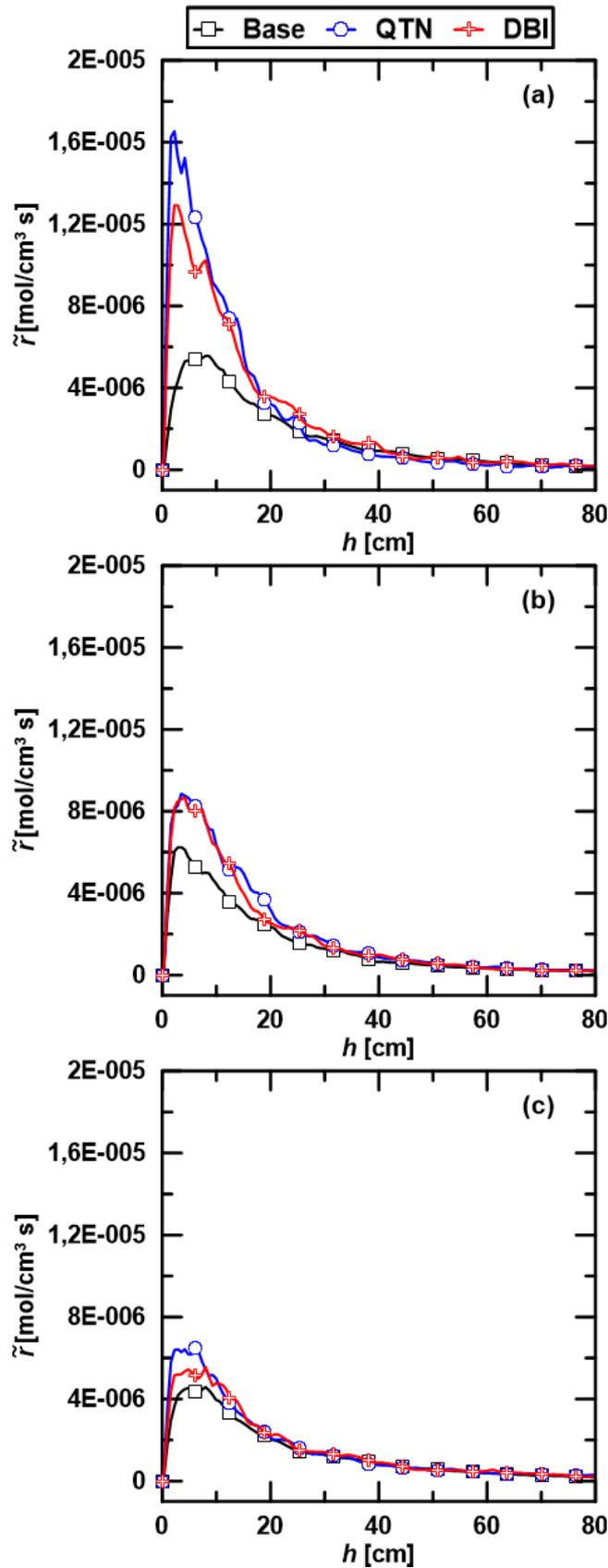


Figura 6.11 – Perfis axiais da taxa da reação de combustão de *char*, (R.2), com os modelos Base, QTN e DBI para (a) FA = 0,17, (b) FA = 0,30, e (c) FA = 0,44.

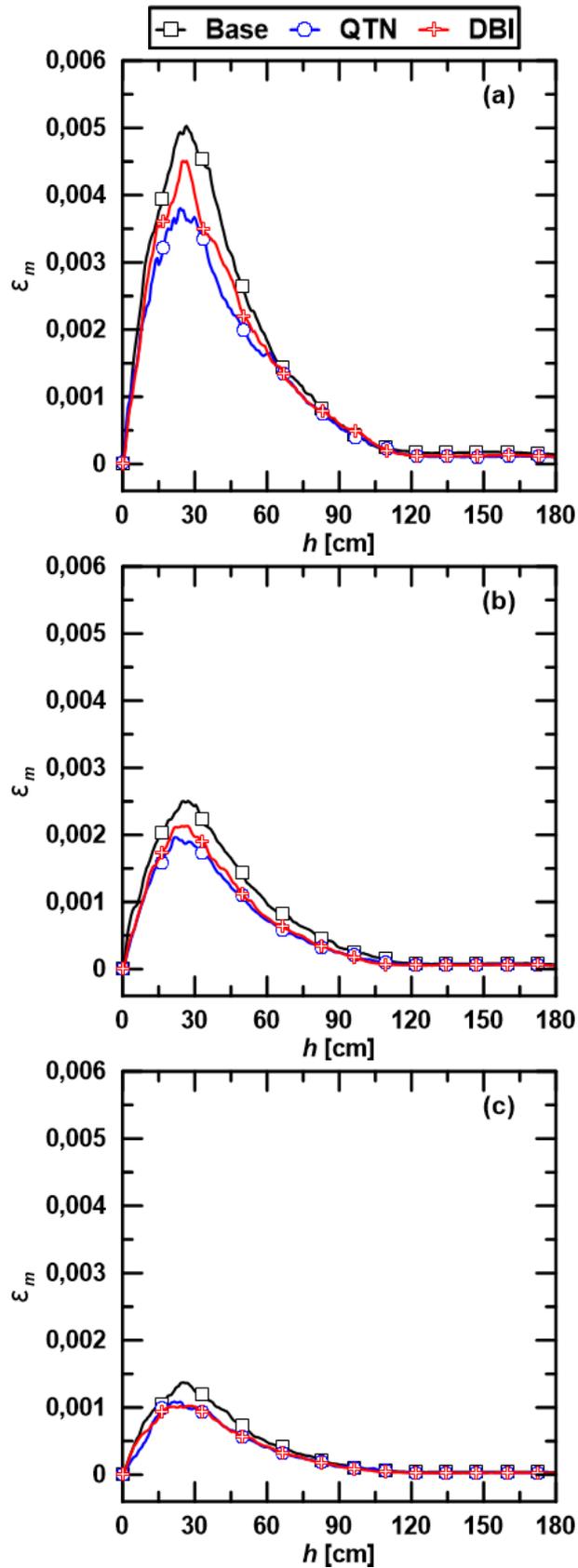


Figura 6.12 – Perfis axiais da fração volumétrica de *char* ao longo do reator obtidos com os modelos Base, QTN e DBI para: (a) FA = 0,17, (b) FA = 0,30, e (c) FA = 0,44.

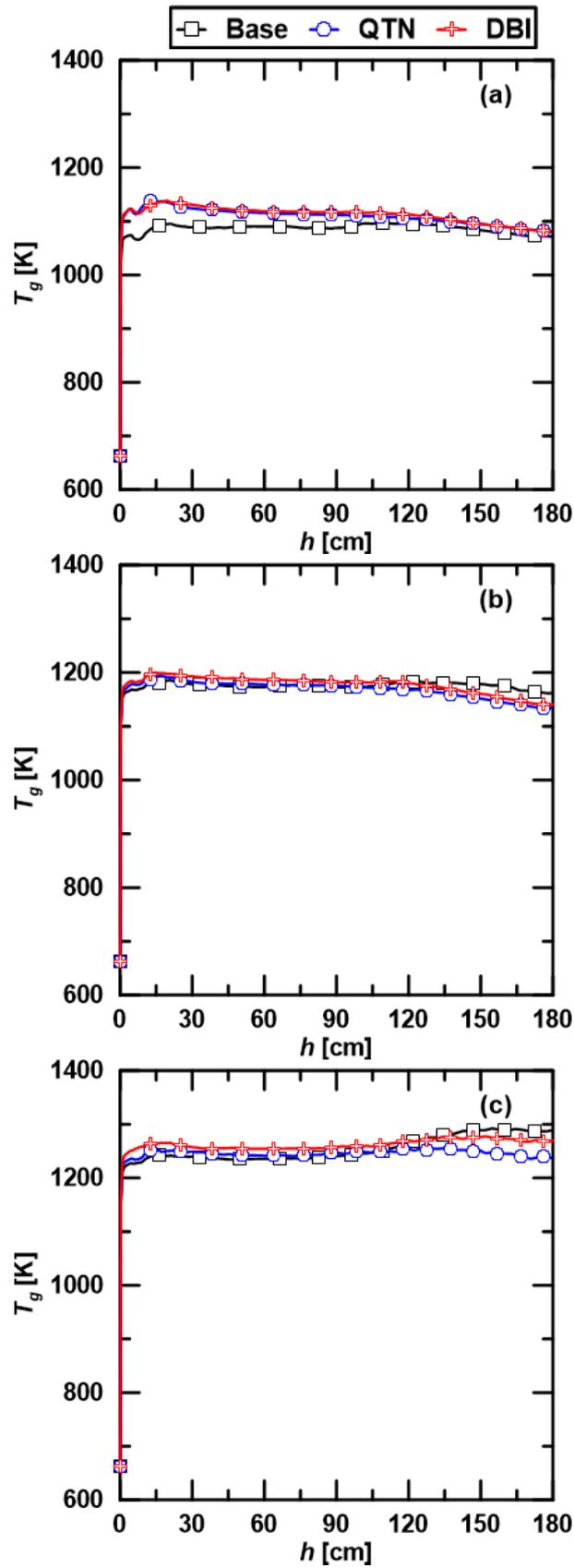


Figura 6.13 – Perfis axiais da temperatura da fase gás com os modelos Base, QTN e DBI para: (a) FA = 0,17, (b) FA = 0,30, e (c) FA = 0,44.

A diferença entre os modelos Base e MAI são as correlações cinéticas para as reações de Boudouard, (R.3), e de gaseificação com vapor, (R.4), como mostrado na Tab. 5.30 (subseção 5.5.2). Na Tab. 6.6 nota-se que o modelo Base e o modelo MAI predizem as frações molares de H_2 , CO , CH_4 e CO_2 de maneira bastante similar para $FA = 0,30$ e $FA = 0,44$. Tanto que nestas duas situações o RMS obtido com os modelos Base e MAI é igual a 3,5% para $FA = 0,44$ e difere por 0,1% para $FA = 0,30$ (3,2% com o modelo Base e 3,1% com o modelo MAI). Já no caso em que $FA = 0,17$, o RMS dos modelos Base e MAI também é próximo, 2,8% e 2,5%, respectivamente, mas o gás predito é claramente diferente, com o modelo Base predizendo maiores teores de H_2 , CO , CH_4 e CO_2 do que o modelo MAI. Já na Tab. 6.7 observa-se que para todas as situações investigadas a temperatura média do leito predita pelo Modelo Base é maior do que aquela predita pelo modelo MAI. Adicionalmente, a Tab. 6.7 também indica que a diferença entre a temperatura do leito predita com o modelo Base e aquela predita com o modelo MAI aumenta com a elevação de FA .

Para ajudar a entender os comportamentos observados nas Tabs. 6.6 e 6.7, os perfis axiais de taxa das reações de Boudouard e de gaseificação com vapor ao longo do leito obtidos com os modelos Base e MAI são mostrados nas Figs. 6.14(a)-(f). Nas Figs. 6.14(a)-(c) nota-se que na região do leito a reação de Boudouard ocorre mais rapidamente com o modelo Base do que com o modelo MAI. Contudo, na região do *freeboard* a taxa da reação de Boudouard predita pelo modelo MAI se intensifica. Este comportamento ocorre porque a correlação cinética da reação de Boudouard utilizada no modelo MAI é mais sensível ao aumento de temperatura e da concentração de CO_2 . Como a concentração de CO_2 e a temperatura aumentam nesta região, mesmo com as pequenas concentrações de *char* no *freeboard*, a taxa da reação de Boudouard aumenta com a utilização do modelo MAI. Na Fig. 6.14(d) verifica-se um comportamento semelhante da taxa da reação de gaseificação com vapor no caso em que $FA = 0,17$. No entanto, nos casos em que $FA = 0,30$ e $FA = 0,44$, as Figs. 6.14(e) e (f) mostram um comportamento distintos, com a taxa da reação de gaseificação com vapor maior no leito do que no *freeboard* com os modelos Base e MAI e com as taxas preditas com o modelo MAI sempre maiores do que aquelas preditas com o modelo Base.

Outra observação interessante advém da comparação das taxas da reação de Boudouard, Figs. 6.14(a)-(c), com as taxas da reação de gaseificação com vapor, Figs. 6.14(d)-(f). Nota-se nestas figuras que as taxas da reação de gaseificação com vapor obtidas com o modelo MAI são da mesma ordem de grandeza das taxas da reação de Boudouard, como já esperado da literatura (ver subseção 3.5.3). Além disso, é possível também verificar nas Figs. 6.14(a)-(f) que o comportamento das taxas das reações de Boudouard e de gaseificação com vapor são semelhantes.

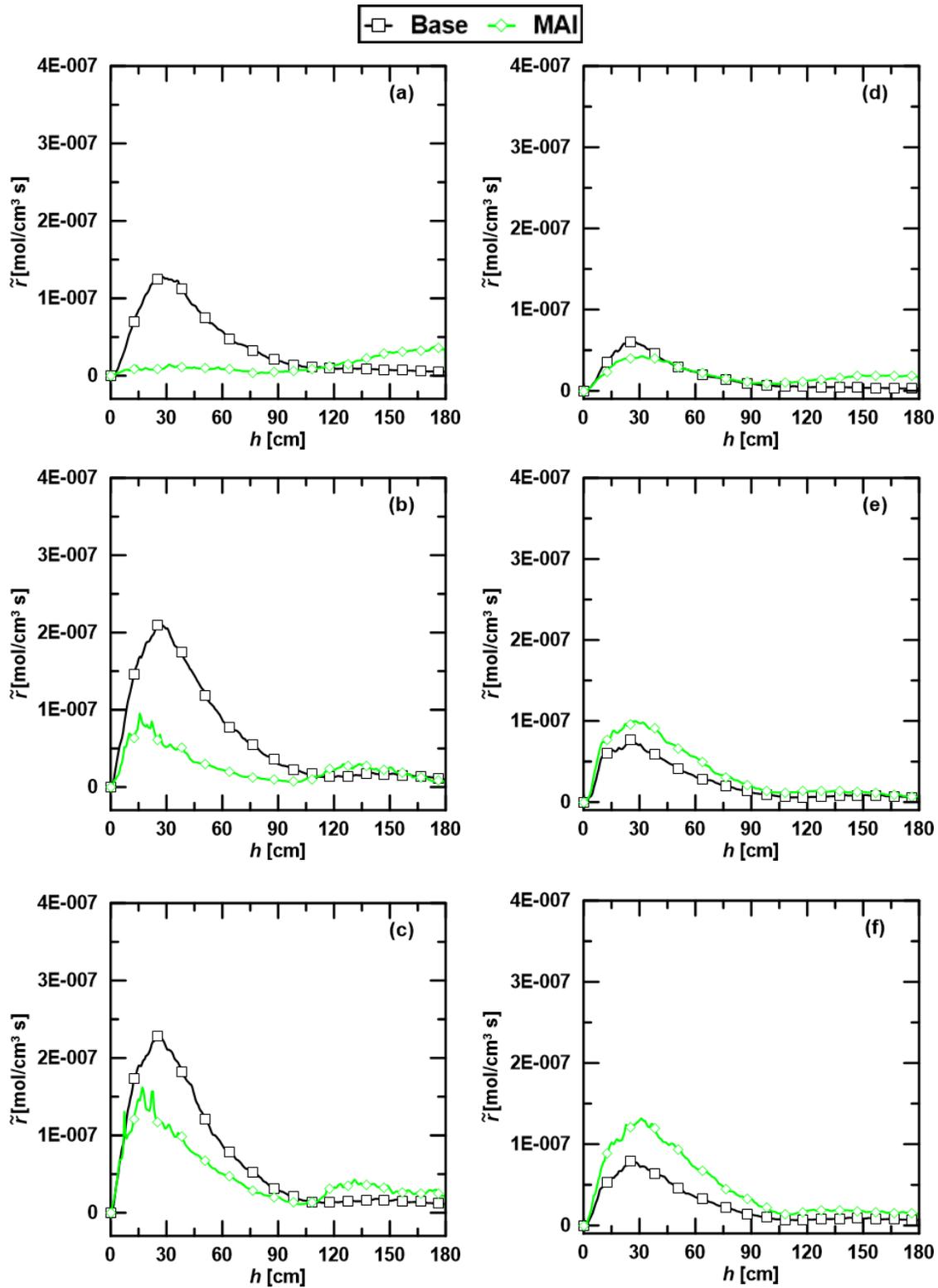


Figura 6.14 – Perfis axiais das taxas das reações de Boudouard, (R.3), (a) FA = 0,17; (b) FA = 0,30; e (c) FA = 0,44, e de gaseificação com vapor, (R.4), (d) FA = 0,17; (e) FA = 0,30; e (f) FA = 0,44, com os modelos Base e MAI.

O fato do modelo MAI prever a taxa da reação de gaseificação com vapor mais intensa do que aquela prevista com o Modelo Base parece não estar acarretando em uma maior fração de H_2 na saída do reator. A Tab. 6.6 revela que apenas no caso no qual $FA = 0,17$ é que a fração molar de H_2 prevista com o modelo MAI é significativamente menor do que aquela obtida com o modelo Base. Observando os perfis axiais ao longo do reator da fração molar de H_2 , Figs. 6.15(a)-(c), é possível confirmar a maior produção de H_2 em decorrência da reação (R.4) com o modelo Base ao longo de todo o gaseificador. Já nas Figs. 6.15(d)-(f) pode ser verificado que a fração molar de CO obtida com o modelo Base é maior do que aquela prevista com o modelo MAI ao longo do reator. Nas Figs. 6.16(a)-(c) e 6.17(a)-(c) são mostrados os valores percentuais de H_2 e CO formado nas diferentes reações químicas modeladas. As Figs. 6.16(a)-(c) evidenciam que uma percentagem maior de H_2 é formada pela reação de gaseificação com vapor (R.4) quando o modelo MAI é utilizado em comparação com o modelo Base. Porém, esta reação é responsável por no máximo 6% do H_2 formado durante o processo de gaseificação de bagaço de cana nas situações aqui investigadas.

Nas Figs. 6.17(a)-(c) nota-se que as duas reações de gaseificação heterogêneas somadas são responsáveis por menos de 6% do CO formado. Assim, pouca diferença é observada na predição do gás deixando o gaseificador com os modelos Base e MAI, como verificado na Tab. 6.6. A única exceção é o caso em que $FA = 0,17$, para o qual existe uma diferença maior entre as predições de H_2 e CO obtidas com estes dois modelos. As Figs. 6.16(a) e 6.17(a) sugerem que a mudança da correlação cinética para descrição das reações de Boudouard e de gaseificação com vapor não afeta significativamente a contribuição relativa de cada reação. Este comportamento distinto dos teores de H_2 e CO previstos parece estar associado com um aumento da taxa da reação de deslocamento gás-água reversa (R.6), cuja os perfis axiais podem ser visualizados nas Fig. 6.18(a)-(c). Nas Figs. 6.18(b) e (c) nota-se que as taxas da reação de deslocamento gás-água obtidas com os modelos Base e MAI são semelhantes nos casos em que $FA = 0,30$ e $FA = 0,44$. Todavia, no caso em que $FA = 0,17$ a taxa da reação de deslocamento gás-água é mais intensa com o modelo Base, o que pode ajudar a explicar a menor predição de CO com o modelo MAI nesta situação.

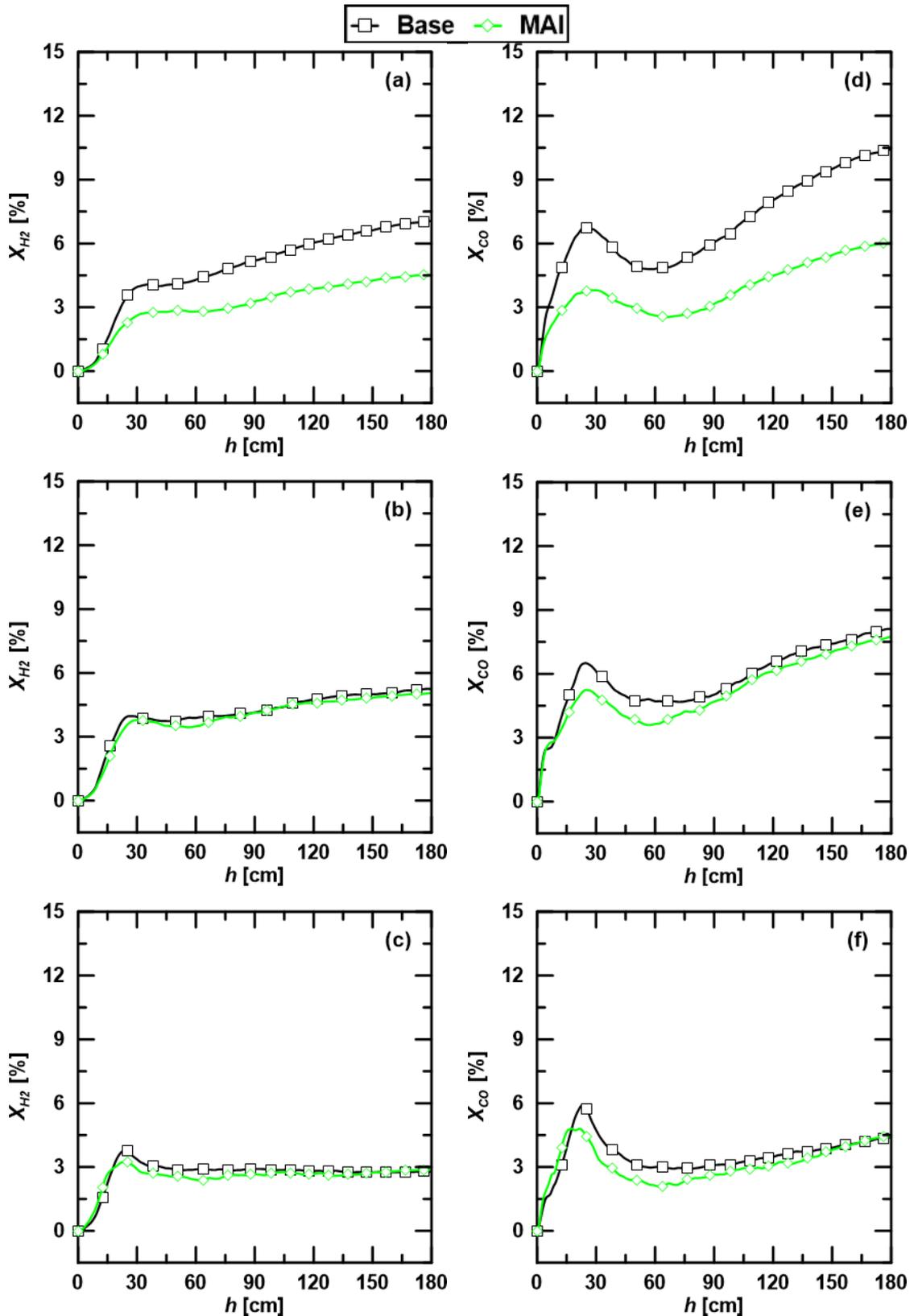


Figura 6.15 – Perfis axiais com os modelos Base e MAI das frações molares de: (a) H_2 com FA = 0,17; (b) H_2 com FA = 0,30; (c) H_2 com FA = 0,44; (d) CO com FA = 0,17; (e) CO com FA = 0,30; e (f) CO com FA = 0,44.

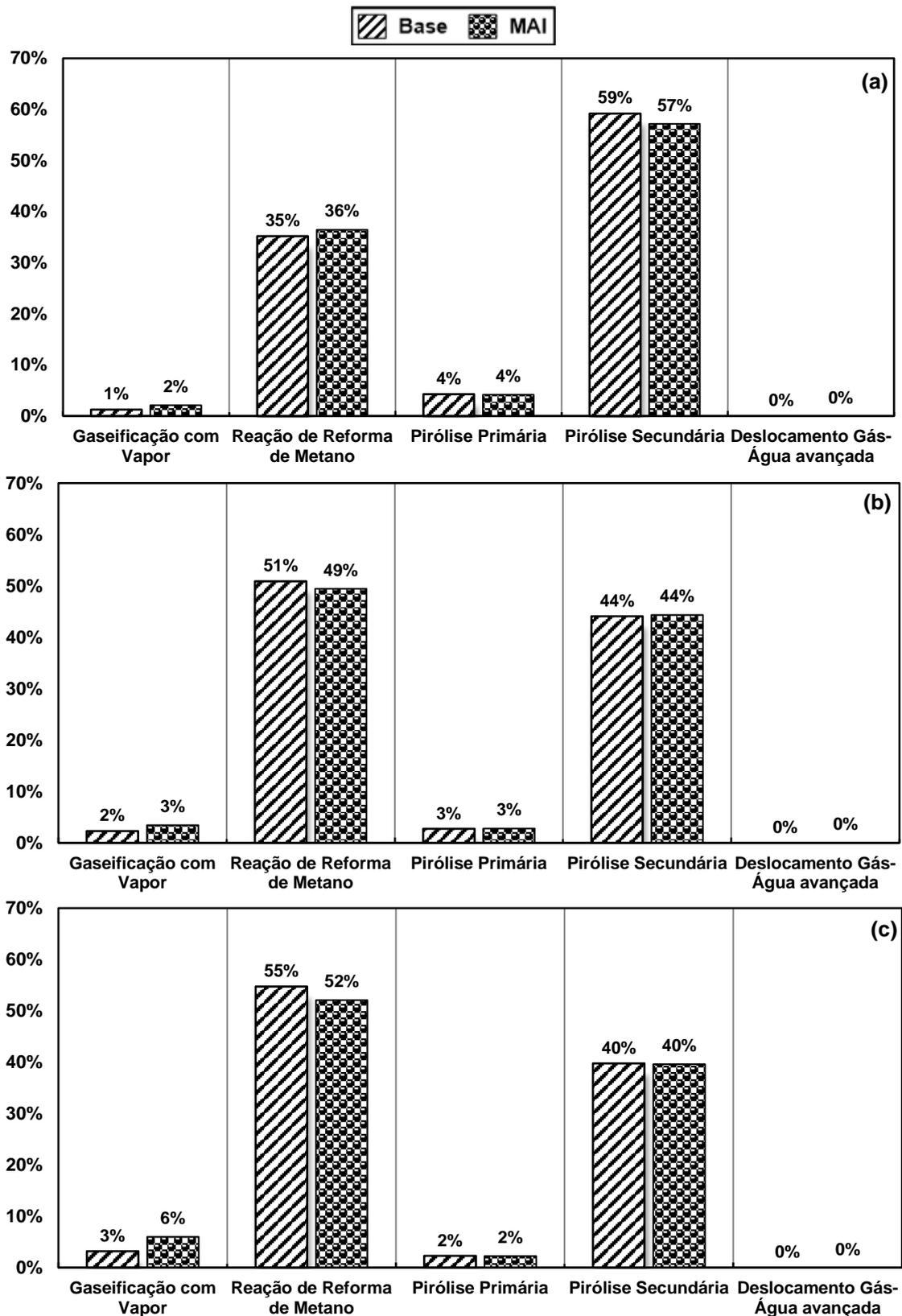


Figura 6.16 – Percentagem de H₂ formado pelas reações químicas com os modelos Base e MAI para: (a) FA = 0,17, (b) FA = 0,30, e (c) FA = 0,44.

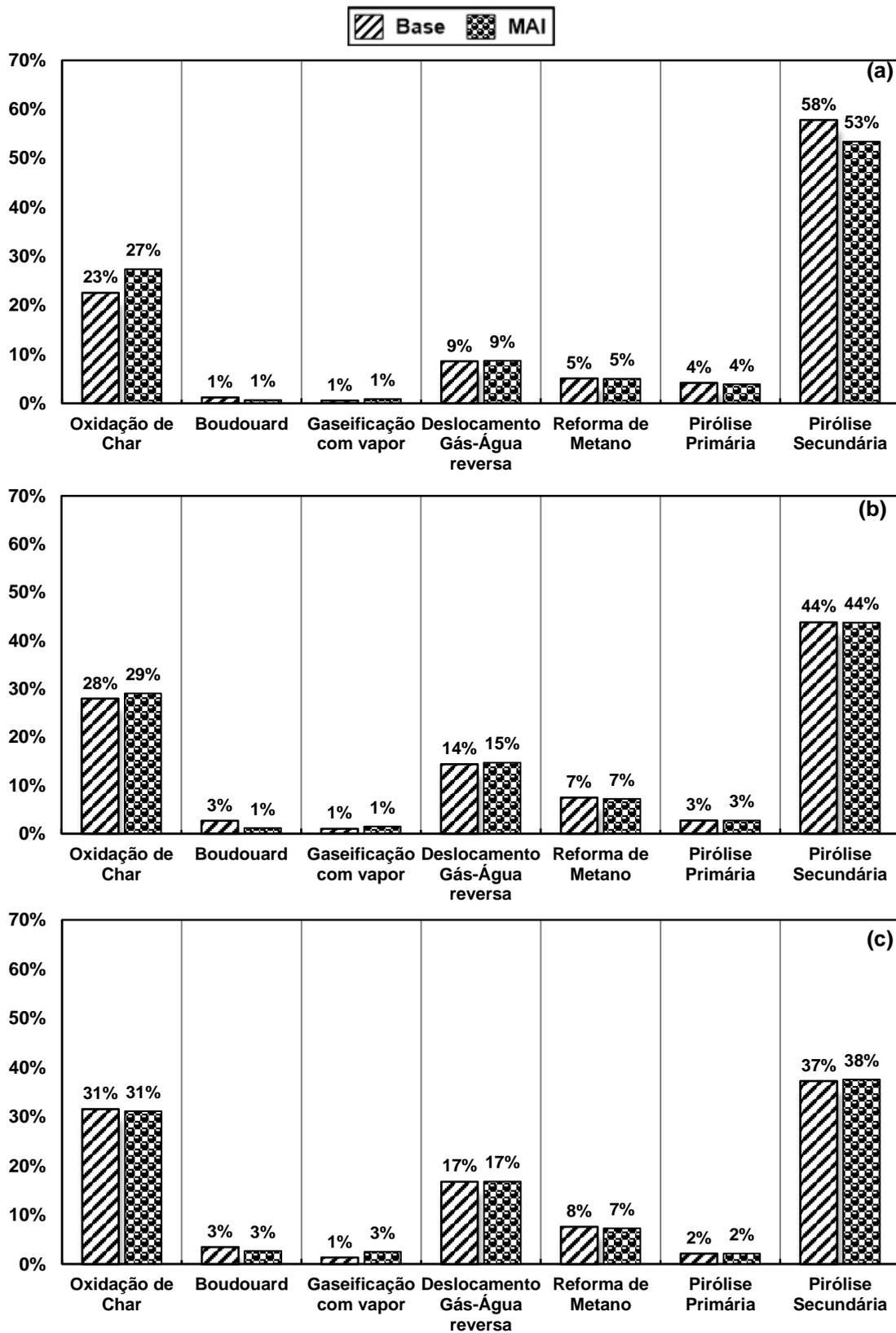


Figura 6.17 – Percentagem de CO formado pelas reações químicas com os modelos Base e MAI para: (a) FA = 0,17, (b) FA = 0,30, e (c) FA = 0,44.

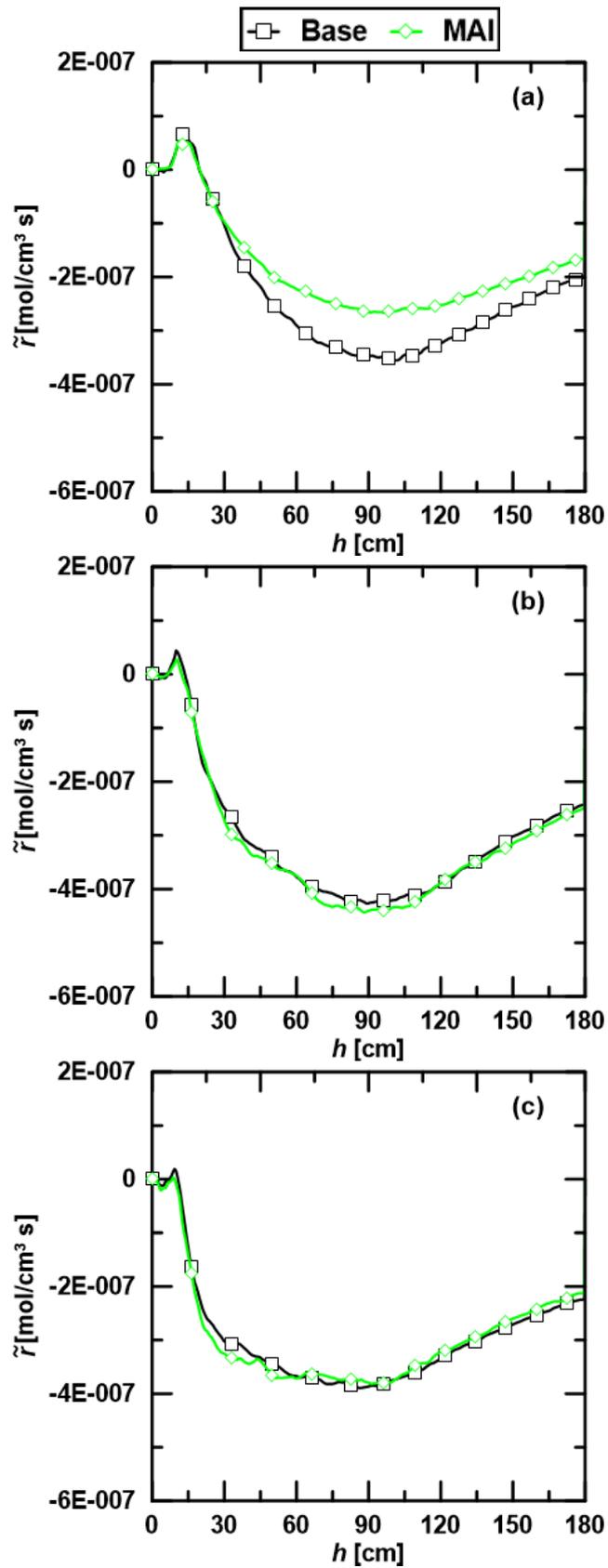


Figura 6.18 – Perfis axiais da taxa da reação de deslocamento gás-água, (R.6), ao longo do reator com os modelos Base e MAI para: (a) FA = 0,17, (b) FA = 0,30, e (c) FA = 0,44.

6.2.3 Influência do modelo de pirólise

Para avaliar a influência do modelo de pirólise na gaseificação do bagaço de cana, diferentes modelos cinéticos são testados aqui. Na Seç. 6.1, é mostrado que os modelos RAN e ANC descrevem mais satisfatoriamente a pirólise de bagaço de cana na faixa entre 717 e 818 K nas situações investigadas. Já nas simulações realizadas em BRANDÃO (2015) os modelos BJR e PAR foram recomendados. Assim, aqui os resultados obtidos nas simulações do processo da gaseificação de bagaço de cana utilizando os modelos cinéticos de pirólise PAR, BJR e RAN são apresentados e comparados com os resultados do modelo Base e com os dados experimentais encontrados em SÁNCHEZ (1994). É preciso mencionar que se optou por não considerar o modelo ANC devido à forte dependência dos seus parâmetros x 's com a temperatura do gás. Como o foco do presente estudo não é a avaliação do comportamento destes parâmetros com a temperatura do leito, o modelo ANC não é analisado no caso da gaseificação de bagaço de cana. Deve ser ressaltado ainda que a utilização de modelos de pirólise mais elaborados como os modelos ANC, RAN e BJR, na simulação da gaseificação de biomassa foi realizada apenas recentemente no trabalho de ERI *et al.* (2018), como comentado na Seç. 3.6. Para evitar confusão com os modelos de pirólise, os modelos de gaseificação usando os modelos cinéticos de pirólise PAR, RAN e BJR, são intitulados aqui, respectivamente, de modelos PAR_G, RAN_G e BJR_G.

Também é importante observar que nos modelos de pirólise RAN e BJR, existe a formação de CH₄ e de C₂H₄. Por outro lado, na estimativa dos gases da pirólise primária usada para os modelos Base e PAR (ver subseção 5.5.2) os teores de hidrocarbonetos leves, *i.e.*, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ e CH₄ são somados e representados por CH₄. Assim, nas simulações com os modelos RAN_G e BJR_G precisa ser adicionada à modelagem desenvolvida a reação de oxidação de C₂H₄, (R.11), mostrada na Tab. 6.9. No intuito de manter a comparação com a metodologia dos modelos Base e PAR_G, a correlação cinética da reação (R.11) é considerada igual àquela da reação e de oxidação de metano, (R.10), apresentada na subseção 3.5.4.

Tabela 6.9 – Reação de oxidação de C₂H₄ nos modelos RAN_G e BJR_G.

Nome da Reação	Reação	
Oxidação de Etileno	$C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$	(R.11)

A avaliação qualitativa do efeito do modelo de pirólise em função da variação do parâmetro FA pode ser feita por meio da Fig. 6.19, onde é observado que os modelos RAN_G e BJR_G predizem adequadamente a tendência de redução de H_2 , CO , CO_2 e CH_4 verificada nos experimentos. Já os modelos Base e PAR_G predizem um comportamento inverso ao observado nos experimentos em relação ao teor de CO_2 , acarretando em um aumento de CO_2 com a elevação de FA, como pode ser verificado na Fig. 6.19(c). Na Fig. 6.19(a) nota-se que o modelo BJR_G é o que prediz o teor de H_2 produzido mais próximo do valor experimental nos três casos investigados.

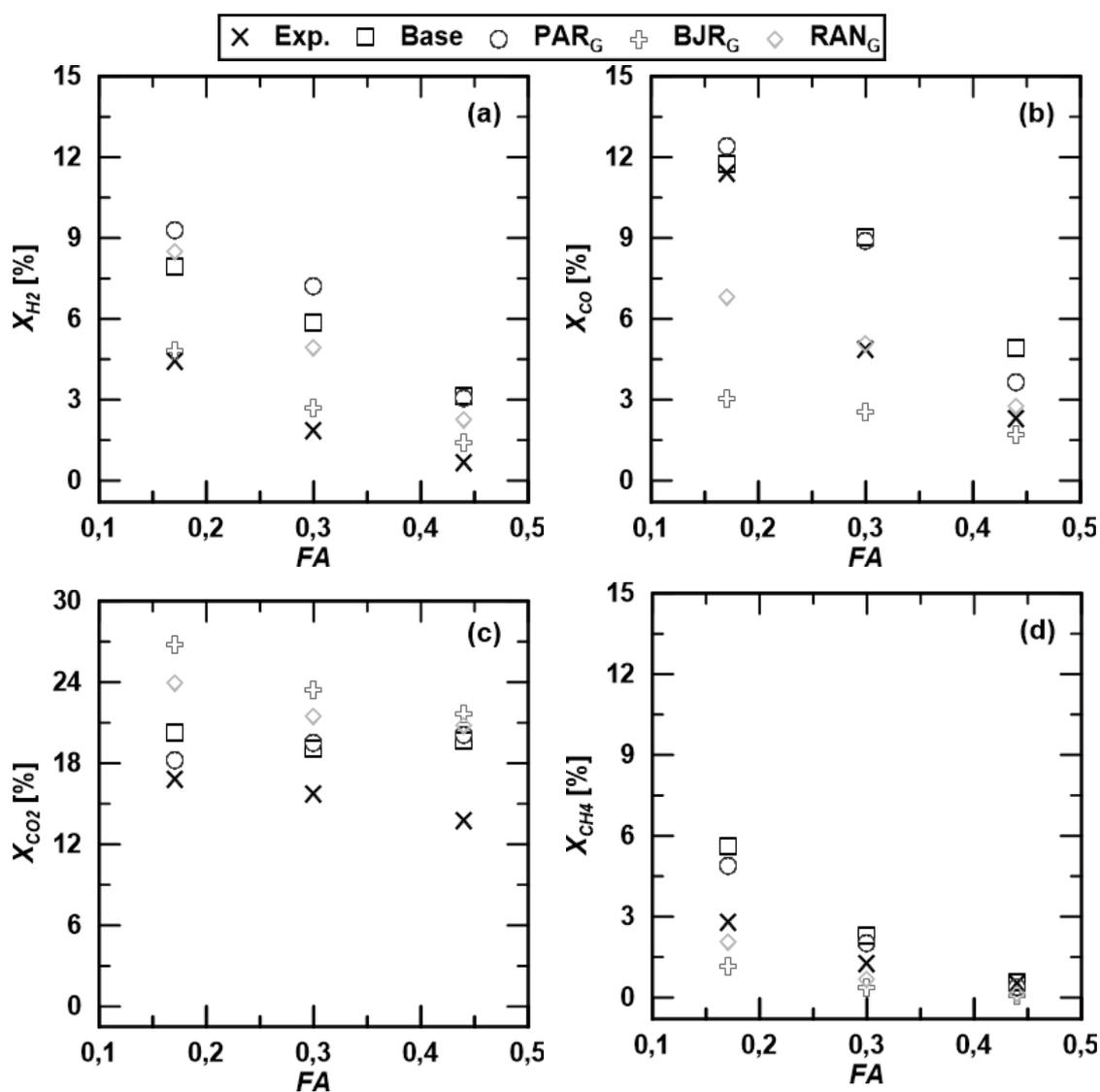


Figura 6.19 – Fração molar experimental e numérica de (a) H_2 , (b) CO , (c) CO_2 e (d) CH_4 em função do parâmetro FA para os modelos Base, PAR_G , BJR_G e RAN_G .

Ainda na Fig. 6.19(a) pode ser constatado que os modelos Base, PAR_G , RAN_G e BJR_G acarretam em uma predição de H_2 mais próxima da experimental no caso em que $FA = 0,44$. Em relação à predição da formação de CO , é visto na Fig. 6.19(b) que as

simulações com o modelo RAN_G produzem resultados mais próximos dos experimentais do que as simulações com os demais modelos para $FA = 0,30$ e $FA = 0,44$. Na Fig. 6.19(c) é possível observar que os modelos RAN_G e BJR_G predizem corretamente a tendência do teor de CO_2 no gás produzido em função de FA , porém os resultados dos modelos Base e PAR_G se aproximam mais dos dados experimentais nas três situações investigadas. Por fim, na Fig. 6.19(d) é mostrado que as predições da fração molar de CH_4 pelos modelos Base e PAR_G indicam teores de CH_4 superiores aos encontrados experimentalmente. Já os modelos BJR_G e RAN_G , subestimam ligeiramente a produção de CH_4 nas três situações analisadas, mas fornecem os valores de X_{CH_4} mais próximos dos encontrados experimentalmente. Esta tendência pode estar relacionada ao fato da espécie CH_4 representar todos os hidrocarbonetos leves nos modelos Base e PAR_G .

Para quantificar as diferenças nas predições dos modelos Base, PAR_G , BJR_G e RAN_G em relação à composição dos gases formados na gaseificação do bagaço de cana, é preciso observar a Tab. 6.10. Nesta tabela, os valores obtidos com estes quatro modelos para as frações molares de H_2 , CO , CH_4 e CO_2 no gás formado e os respectivos valores RMS_F e RMS_M resultantes para cada simulação são apresentados juntamente com as faixas de valores experimentais disponíveis em SÁNCHEZ (1994).

Tabela 6.10 – Resultados numéricos e experimentais para a composição do gás na saída do reator para cada modelo de pirólise.

FA	Modelo	X_{H_2} [%]	X_{CO} [%]	X_{CH_4} [%]	X_{CO_2} [%]	RMS_F [%]	RMS_M [%]
0,17	Base	8,0	11,8	5,6	20,3	2,3	2,8
	PAR_G	9,3	12,4	4,9	18,2	2,2	3,4
	BJR_G	4,8	3,1	1,2	26,9	7,0	7,7
	RAN_G	8,5	6,8	2,1	23,9	4,6	5,3
	Exp. (SÁNCHEZ, 1994)	3,8- 5,3	9,7- 12,9	2,4- 3,2	16,2- 17,5	–	–
0,30	Base	5,9	9,1	2,3	19,1	1,2	3,4
	PAR_G	7,2	8,9	2,0	19,5	1,9	4,0
	BJR_G	2,7	2,6	0,4	23,5	3,3	4,7
	RAN_G	4,9	5,1	0,7	21,5	2,1	3,6
	Exp. (SÁNCHEZ, 1994)	0,5- 3,7	1,5- 8,4	0,3- 2,4	10,4- 18,3	–	–
0,44	Base	3,1	5,0	0,6	19,7	2,4	3,5
	PAR_G	3,0	3,7	0,4	20,1	2,4	3,5
	BJR_G	1,4	1,7	0,1	21,7	3,2	4,3
	RAN_G	2,3	2,8	0,1	20,8	2,7	3,7
	Exp. (SÁNCHEZ, 1994)	0,4- 1,0	1,2- 3,2	0,2- 0,8	11,5- 15,8	–	–

Para $FA = 0,17$, pode ser verificado na Tab. 6.10 que os modelos Base, PAR_G , BJR_G e RAN_G sobrestimam a formação de CO_2 . Os modelos Base e PAR_G predizem valores do teor de CH_4 acima da faixa experimental e os modelos RAN_G e BJR_G abaixo da faixa experimental. Além disso, nota-se que apenas o modelo BJR_G prediz a fração molar de H_2 (4,8%) dentro da faixa experimental (de 3,8 a 5,3%), enquanto que os demais modelos sobrestimam a formação de H_2 . Em relação à predição do teor de CO , é visto que os modelos BJR_G e RAN_G subestimam a produção de CO , enquanto que os modelos Base e PAR_G predizem a fração molar de CO (respectivamente, 11,8 e 12,4%) dentro da faixa experimental (de 9,7 a 12,9%). Por fim, na situação em que $FA = 0,17$ o modelo com menor valor RMS_M é o modelo Base ($RMS_M = 2,8\%$) e aquele com menor RMS_F é o modelo PAR ($RMS_F = 2,2\%$).

Ainda na Tab. 6.10, analisando o caso no qual $FA = 0,30$ nota-se que embora o valor do RMS_M referente ao modelo Base aumente, este ainda resulta no menor valor RMS_M , 3,4%. Neste caso, o menor RMS_F também é obtido com a utilização do modelo Base (1,2%). Os modelos RAN_G e BJR_G apresentam uma melhora em sua capacidade preditiva, com valores RMS_M menores que 4,7%. Observando os valores das faixas experimentais, verifica-se na Tab. 6.10 que o modelo Base sobrestima a formação de H_2 , CO e CO_2 quando $FA = 0,30$. Todos os modelos predizem o teor de CH_4 dentro da faixa experimental. Já o modelo PAR_G sobrestima os valores das frações molares de H_2 e CO , enquanto prediz a fração molar de CO_2 do gás formado dentro do intervalo experimental. O modelo BJR_G prediz os teores de H_2 e CO dentro das respectivas faixas, enquanto que sobrestima a formação de CO_2 . Por fim, ainda em relação ao caso no qual $FA = 0,30$, destaca-se que o modelo RAN_G possui o segundo menor RMS_M (3,6%) e o terceiro menor RMS_F (2,1%). Nesta situação, a simulação com o modelo RAN_G resulta em valores dos teores de H_2 e CO_2 ligeiramente superiores às respectivas faixas experimentais, enquanto que os teores de CO e CH_4 são preditos adequadamente dentro dos respectivos intervalos de valores experimentais.

Para o último valor do fator de ar, $FA = 0,44$, é observado na Tab. 6.10 que os modelos Base e PAR_G resultam nos menores RMS_M (3,5%) e RMS_F (2,4%) e o modelo BJR_G nos piores RMS_M (4,1%) e RMS_F (3,1%). Para $FA = 0,44$, o modelo BJR_G prediz o teor de CO dentro da faixa experimental e um teor de H_2 mais próximo da faixa experimental que os demais modelos. Contudo, a fração molar de CO_2 predita com o modelo BJR_G está significativamente acima da faixa experimental. O modelo RAN_G apresenta uma predição semelhante ao do modelo BJR_G no caso em que $FA = 0,44$, de modo que o modelo RAN_G também fornece um teor de CO dentro da faixa experimental. Todavia, o modelo RAN_G prediz uma fração molar de CO_2 menor, acarretando em um valor RMS_M inferior ao do modelo BJR (3,7%). Por fim, pode ser observado que a

predição dos gases formados com os modelos Base e PAR_G são bem parecidas, com exceção das frações molares de CO e CO₂. Como o modelo Base resulta em um teor de CO mais afastado e um teor de CO₂ mais próximo das respectivas faixas experimentais que o modelo PAR_G, o valor RMS_F acaba sendo semelhante.

Também se verifica na Tab. 6.10 que os modelos Base, PAR_G, BJR_G e RAN_G acarretam em um valor RMS_M mais próximo entre si no caso em que FA = 0,44, RMS_M variando entre 3,5% (modelos Base e PAR_G) e 4,1% (modelo BJR_G). Na situação em que FA = 0,17 a variação do RMS_M é de 2,8% (modelo Base) até 7,7% (modelo BJR_G), enquanto que no caso em que FA = 0,30 o RMS_M varia entre 3,4% (modelo Base) e 4,7% (modelo BJR_G). Assim, é curioso notar que os modelos RAN_G e BJR_G, com modelos mais complexos de pirólise, não resultem nas predições mais próximas dos valores experimentais. Contudo, é preciso lembrar mais uma vez que a composição dos gases permanentes formados durante a pirólise do bagaço de cana nos modelos Base e PAR_G é estimada aqui com base em dados experimentais disponíveis na literatura para a pirólise rápida de bagaço de cana a uma temperatura de 973 K (ver subseção 3.5.2 e 5.5.2). Esta observação também explica o fato dos resultados obtidos com os modelos Base e PAR_G nas Figs. 6.19(a)-(d) serem bastante próximos entre si e capturarem a mesma tendência para as quatro espécies analisadas nestas figuras. Deste modo, o fato dos modelos Base e PAR_G acarretarem na melhor predição do gás produzido indica apenas que a estimativa da composição dos gases formados na pirólise primária e secundária é apropriada. Finalmente, é preciso levar em conta também a principal vantagem dos modelos BJR_G e RAN_G na hora de escolher um modelo de pirólise para a simulação da gaseificação do bagaço de cana, que reside na não obrigatoriedade do uso de dados experimentais para descrever a composição dos gases formados na pirólise de biomassa.

Antes de analisar o impacto dos modelos de pirólise sobre a temperatura do leito e sobre a distribuição de grandezas de interesse ao longo do gaseificador, é preciso analisar mais a fundo como os diferentes modelos de pirólise impactam na formação das diferentes espécies gasosas. Primeiramente é importante avaliar o quanto de *char*, voláteis e gases não condensáveis são formados nos modelos Base, PAR_G, BJR_G e RAN_G. Estas informações são apresentadas nas Figs. 6.20(a)-(c), onde é possível observar que o modelo Base prediz uma quantidade de *char* formado na pirólise primária de 25 a 26% e de apenas 3 a 4% de gases não condensáveis. Estes valores são significativamente diferentes daqueles observados com os modelos PAR_G, BJR_G e RAN_G, nos quais a quantidade de *char* produzido na pirólise primária do bagaço de cana constitui no máximo 7% e os gases não condensáveis no mínimo 18% dos produtos da pirólise primária. No modelo Base, a pirólise é modelada a partir do modelo cinético de

pirólise GMB (Fig. 3.9). Em BRANDÃO *et al.* (2016) é mostrado que o modelo GMB tende a sobrestimar a quantidade de *char* formado na pirólise primária da madeira. Em relação à pirólise rápida do bagaço de cana, os resultados experimentais de RODRIGUEZ *et al.* (1987) revelam uma formação de *char* inferior a 10% para temperaturas maiores do que 973 K. Além disso, os resultados obtidos por STUBINGTON e AIMAN (1994) indicam que os gases voláteis são o produto mais significativo da pirólise primária do bagaço de cana, de modo que a formação de gases permanentes está mais associada à pirólise secundária. Logo, os resultados das Figs. 6.20(a)-(c) indicam um possível comportamento não factível da pirólise primária do bagaço de cana com o modelo Base nas situações aqui analisadas. Contrariamente, os modelos PAR_G, BJR_G e RAN_G resultam em proporções mais realistas dos produtos da pirólise primária.

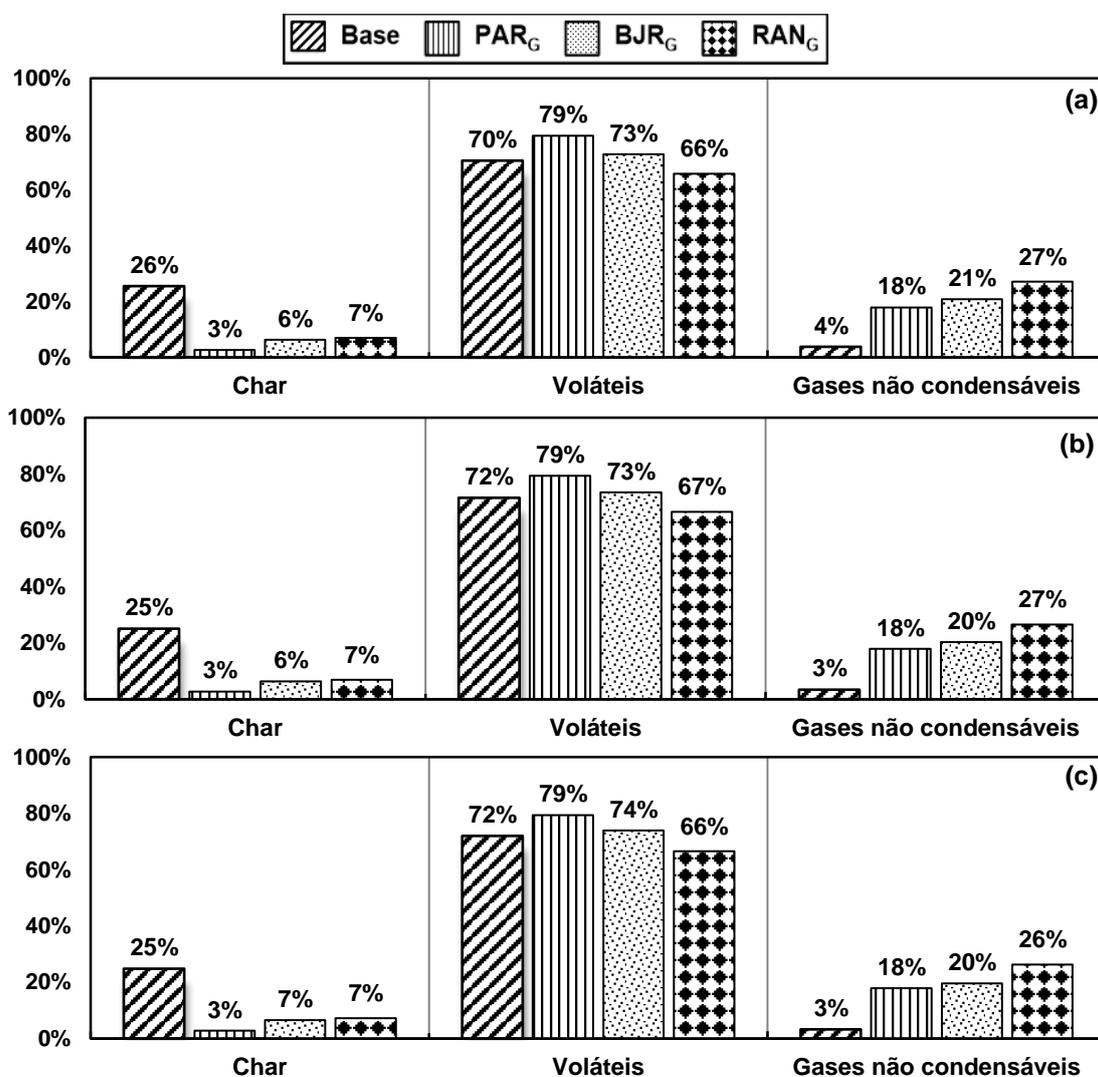


Figura 6.20 – Percentagem de *char*, voláteis e gases não condensáveis (NCG) formados na pirólise primária com os modelos Base, PAR_G, BJR_G e RAN_G para: (a) FA = 0,17, (b) FA = 0,30, e (c) FA = 0,44.

Deve ser comentado também que, mesmo com a pirólise primária do modelo Base produzindo uma quantidade tão pequena de gases permanentes, a vazão de gases deixando o gaseificador obtida com os modelos Base, PAR_G, BJR_G e RAN_G é semelhante para as três situações investigadas. Já a vazão mássica de *char* na saída do gaseificador é consideravelmente maior para o modelo Base (0,135, 0,056 e 0,03 g/s, respectivamente para FA iguais a 0,17, 0,30 e 0,44) do que para os modelos PAR_G (0,013, 0,006 e 0,002 g/s, respectivamente para FA iguais a 0,17, 0,30 e 0,44), BJR_G (0,031, 0,012 e 0,005 g/s, respectivamente para FA iguais a 0,17, 0,30 e 0,44) e RAN_G (0,045, 0,019 e 0,008 g/s, respectivamente para FA iguais a 0,17, 0,30 e 0,44). Este comportamento indica que grande parte dos voláteis formados é craqueado termicamente, formando gases permanentes. É possível confirmar esta observação analisando as Figs. 6.21 e 6.22.

Nas Figs. 6.21(a)-(c) e 6.22(a)-(c) são apresentados, respectivamente, os percentuais de CO e H₂ formados em cada reação química modelada do processo de gaseificação de bagaço de cana. Nestas figuras, é possível constatar que com os modelos PAR_G, BJR_G e RAN_G, maiores quantidades de H₂ e CO são formadas durante a etapa da pirólise primária em comparação com o modelo Base. Estes resultados estão relacionados diretamente à maior conversão do bagaço de cana em gases permanentes evidenciada nas Figs. 6.20(a)-(c). Nota-se ainda nas Figs. 6.21(a)-(c) que, no caso do modelo RAN_G, praticamente a mesma quantidade de CO é formada pelas pirólise primária e secundária, sendo que juntas estas reações geram mais de 50% do CO formado em todos as três situações investigadas. Já no modelo BJR_G, a pirólise secundária praticamente não produz CO. Adicionalmente, nos modelos RAN_G e BJR_G, as reações de oxidação de *char* e de deslocamento gás-água também contribuem significativamente para a formação de CO. Mas, com o modelo BJR_G a contribuição da reação de deslocamento gás-água para a formação de CO é maior do que a observada no modelo RAN_G, atingindo valores superiores a 40% em todos os casos analisados.

Ainda nas Figs. 6.21(a)-(c) verifica-se um maior percentual de CO formado pela reação de oxidação de *char* com a utilização do modelo Base e um menor percentual de CO formado por esta reação quando o modelo PAR_G é usado. Este comportamento está claramente relacionado com a maior formação de *char* na pirólise primária do modelo Base e a menor formação de *char* na pirólise primária do modelo PAR_G, como verificado nas Figs. 6.21(a)-(c).

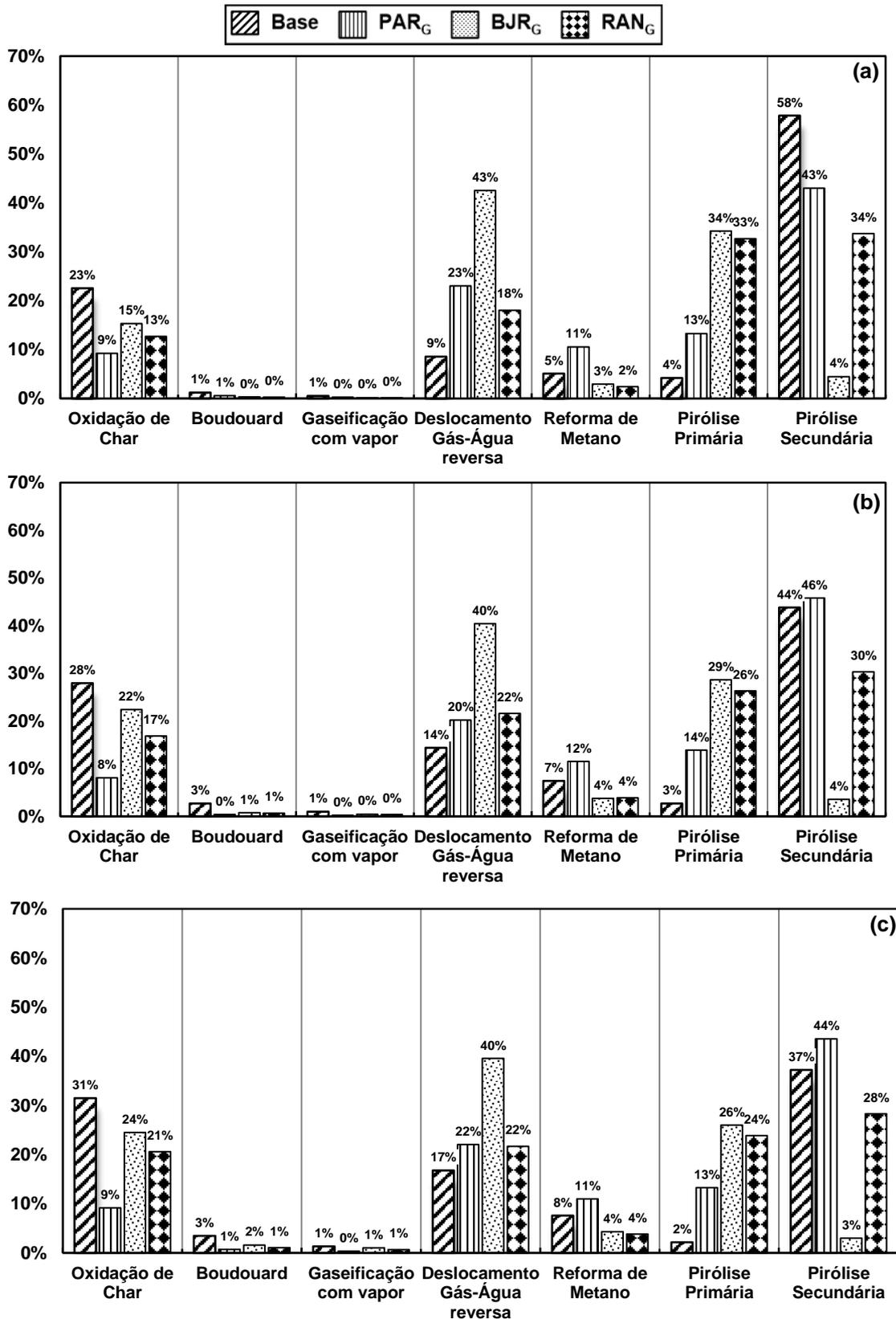


Figura 6.21 – Percentagem de CO formado pelas reações químicas com os modelos Base, PAR_G, BJR_G e RAN_G para: (a) FA = 0,17, (b) FA = 0,30, e (c) FA = 0,44.

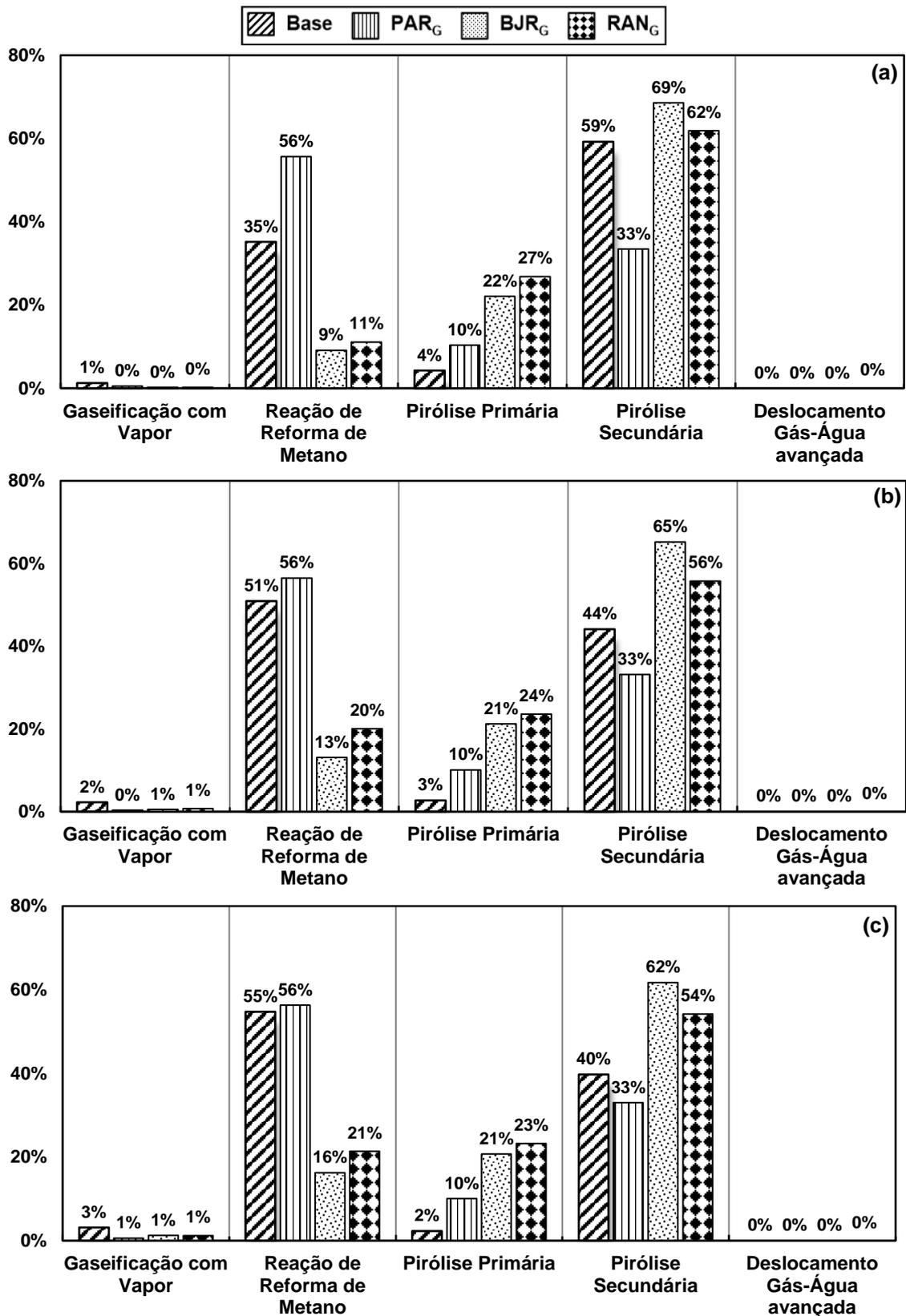


Figura 6.22 – Percentagem de H₂ formado pelas reações químicas com os modelos Base, PAR_G, BJR_G e RAN_G para: (a) FA = 0,17, (b) FA = 0,30, e (c) FA = 0,44.

As Figs. 6.22(a)-(c) evidenciam que mais de 50% do H_2 formado nas simulações dos modelos BJR_G e RAN_G é proveniente da pirólise secundária. Contudo, ao contrário dos modelos Base e PAR_G , com os modelos BJR_G e RAN_G a pirólise primária também contribui significativamente para a formação de H_2 , sendo responsável por mais de 20% do H_2 formado. Outra informação que chama atenção nas Figs. 6.21(a)-(c) e 6.22(a)-(c) é o fato das simulações com o modelo Base apresentarem uma maior percentagem de CO e H_2 formados pelas reações heterogêneas. Claramente, esta tendência está relacionada com a maior formação de *char* predita com o modelo Base (Fig. 6.20).

Com o intuito de avaliar como os diferentes modelos de pirólise impactam na predição das grandezas ao longo do reator, alguns perfis axiais de grandezas de interesse são apresentados e comentados aqui. Primeiramente, é analisada a distribuição da fração volumétrica da fase *char* ao longo do reator com os modelos Base, PAR_G , BJR_G e RAN_G , apresentados nas Figs. 6.23(a)-(c). Nestas figuras verifica-se que a tendência de máxima formação do *char* logo após a entrada de biomassa é descrita pelos quatro modelos investigados. Adicionalmente, é interessante observar nas Figs. 6.23(a)-(c) que o valor da fração volumétrica de *char* predito com o modelo Base é maior do que aquele predito com os demais modelos em todas as situações investigadas aqui, como já esperado pela análise da Fig. 6.20.

Nas Figs. 6.24(a)-(c) são apresentados os perfis axiais da taxa da reação de oxidação de *char* obtidos com os modelos Base, PAR_G , BJR_G e RAN_G . Nota-se nas Figs. 6.24(a)-(c) que em todos os casos estudados as taxas das reações de oxidação de *char* acompanham as frações volumétricas de *char* das Figs. 6.23(a)-(c). Conseqüentemente, a taxa da reação de oxidação de *char* acaba sendo maior com a utilização do modelo Base, como esperado da Fig. 6.21. Além disso, também é possível notar nas Figs. 6.23(a)-(c) que com o aumento do fator de ar, a fração volumétrica de *char* predita numericamente diminui. Esta redução está associada à diminuição da quantidade de bagaço de cana inserida no reator para variar o fator de ar de 0,17 até 0,44. Conseqüentemente, com a redução da disponibilidade de *char* no reator, pode ser verificado nas Figs. 6.24(a)-(c) uma pequena redução das taxas de oxidação de *char* com o aumento do fator de ar com os modelos Base, PAR_G , RAN_G e BJR_G .

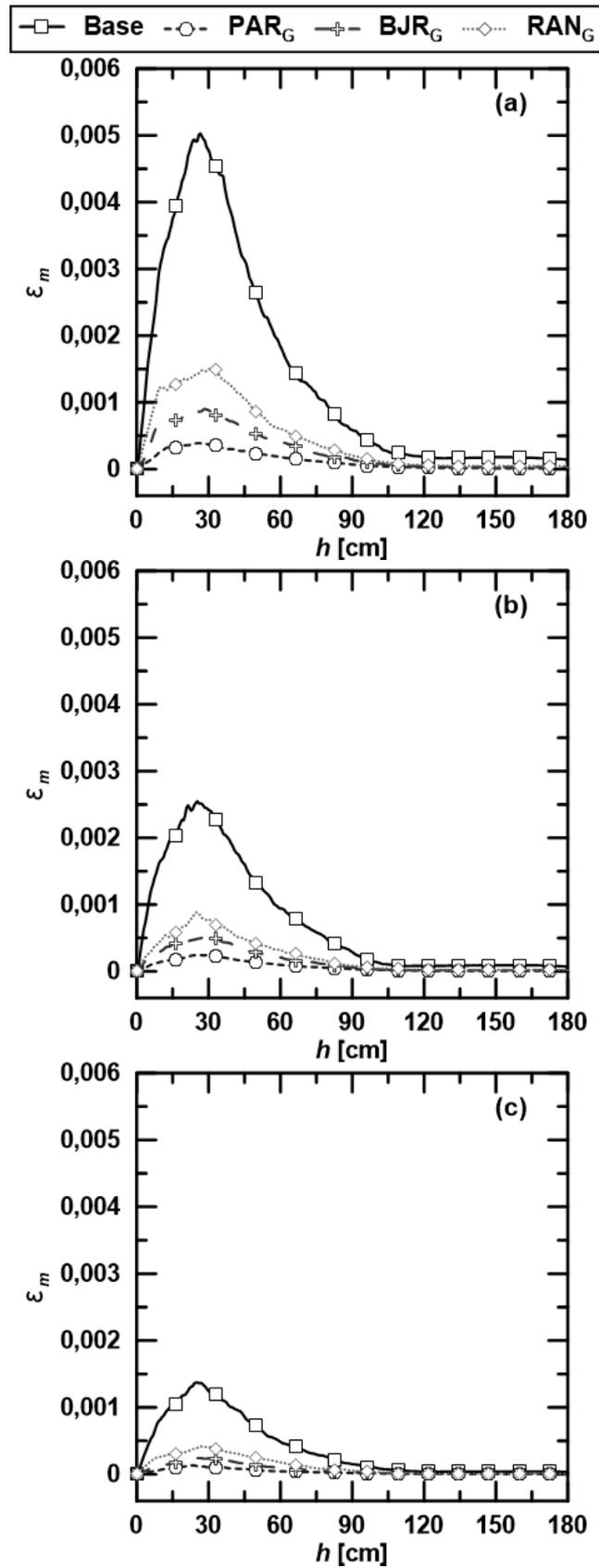


Figura 6.23 – Perfis axiais da fração volumétrica de *char* com os modelos Base, PAR_G, BJR_G e RAN_G para: (a) FA = 0,17, (b) FA = 0,30, e (c) FA = 0,44.

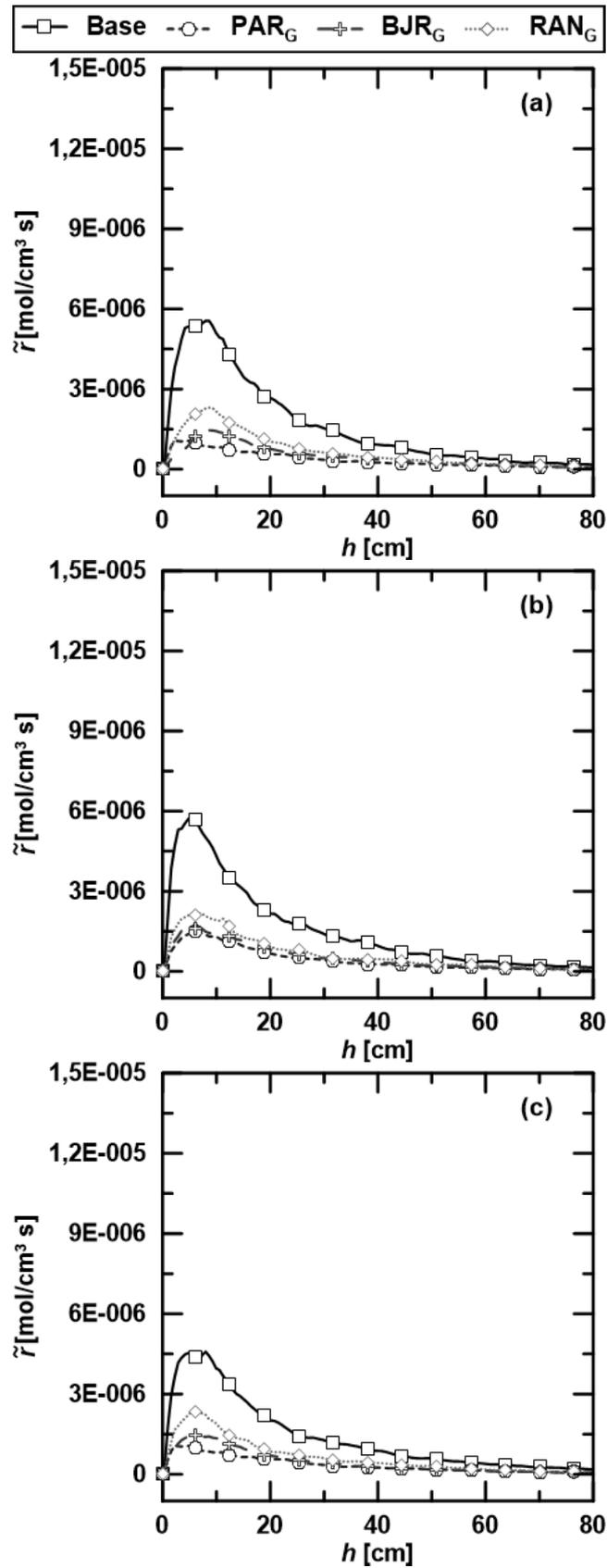


Figura 6.24 – Perfis axiais da taxa de oxidação de *char* (R.2) com os modelos Base, PAR_G, BJR_G e RAN_G para: (a) FA = 0,17, (b) FA = 0,30, e (c) FA = 0,44.

Para avaliar o impacto da modelagem da pirólise sobre as frações molares das espécies químicas de interesse, nas Figs. 6.25(a)-(f) são apresentados os perfis axiais de fração molar de H_2 e CO , enquanto que nas Figs. 6.26(a)-(f) são mostrados os perfis axiais de fração molar de CO_2 e CH_4 . A observação destas figuras deixa clara a grande influência da modelagem da pirólise sobre a formação das espécies gasosas ao longo do reator. Nas Figs. 6.25(a)-(f) é possível observar que as frações molares de H_2 e CO aumentam rapidamente após a região de entrada de bagaço de cana (h entre 5 e 10 cm) até atingir um ponto de máximo em torno de $h = 30$ cm. O aumento destas duas espécies gasosas nesta região é decorrente, principalmente, da pirólise primária do bagaço de cana e do craqueamento do alcatrão (Figs. 6.20 e 6.21). É interessante notar que mesmo com os modelos Base e PAR_G utilizando a mesma composição de gás proveniente da pirólise, os valores das frações molares de H_2 e CO obtidos com estes modelos são distintos entre si devido às diferentes taxas cinéticas de pirólise. Assim, como o modelo Base prediz uma formação maior de *char* que o modelo PAR_G (Fig. 6.20), mais intensa é a reação de oxidação *char* (Fig.6.24) e maior é a formação de CO_2 nesta região com o modelo Base, como pode ser verificado nas Figs. 6.26(a)-(c). Ademais, os modelos Base e PAR_G predizem uma queda das frações molares de H_2 e de CO após o ponto de máximo próximo de $h = 30$ cm seguido por um novo aumento até o final do reator. Embora este mesmo comportamento seja descrito pelos modelos RAN_G e BJR_G para a fração molar de CO , Figs. 6.25(d)-(f), o comportamento das frações molares de H_2 é bastante distinto. Contrariamente aos modelos Base e PAR_G , os modelos RAN_G e BJR_G predizem uma queda de X_{H_2} até a saída do reator, a qual está ligada às maiores taxas da reação de deslocamento gás-água na direção reversa com os modelos RAN_G e BJR_G .

Nas Figs. 6.26(d)-(f) nota-se que, assim como nos casos das frações molares de H_2 e CO , o perfil axial da fração molar de CH_4 também exibe um ponto de máximo decorrente da formação de CH_4 durante a pirólise primária do bagaço de cana, seguido por uma queda provocada pela reação de oxidação de CH_4 . Adicionalmente, no caso em que $FA = 0,17$, Fig. 6.26(d), é verificado que o modelo Base prediz um novo aumento da fração molar de CH_4 na região após $h = 60$ cm. Contudo, nos casos em que $FA = 0,30$ e $FA = 0,44$, todos os modelos predizem uma tendência de queda de X_{CH_4} ao longo do leito após o pico de formação proveniente da pirólise. Finalmente, em relação aos perfis axiais de X_{CO_2} ao longo do leito, é identificado nas Figs. 6.26(a)-(c) um comportamento distinto ao observado para X_{H_2} , X_{CO} e X_{CH_4} . Mesmo após a região de formação de CO_2 devido à pirólise do bagaço de cana, a fração molar de CO_2 continua aumentando, embora numa taxa menor. Este aumento é decorrente da liberação de CO_2 nas reações de oxidação de CO e de CH_4 que ocorrem nesta região do reator.

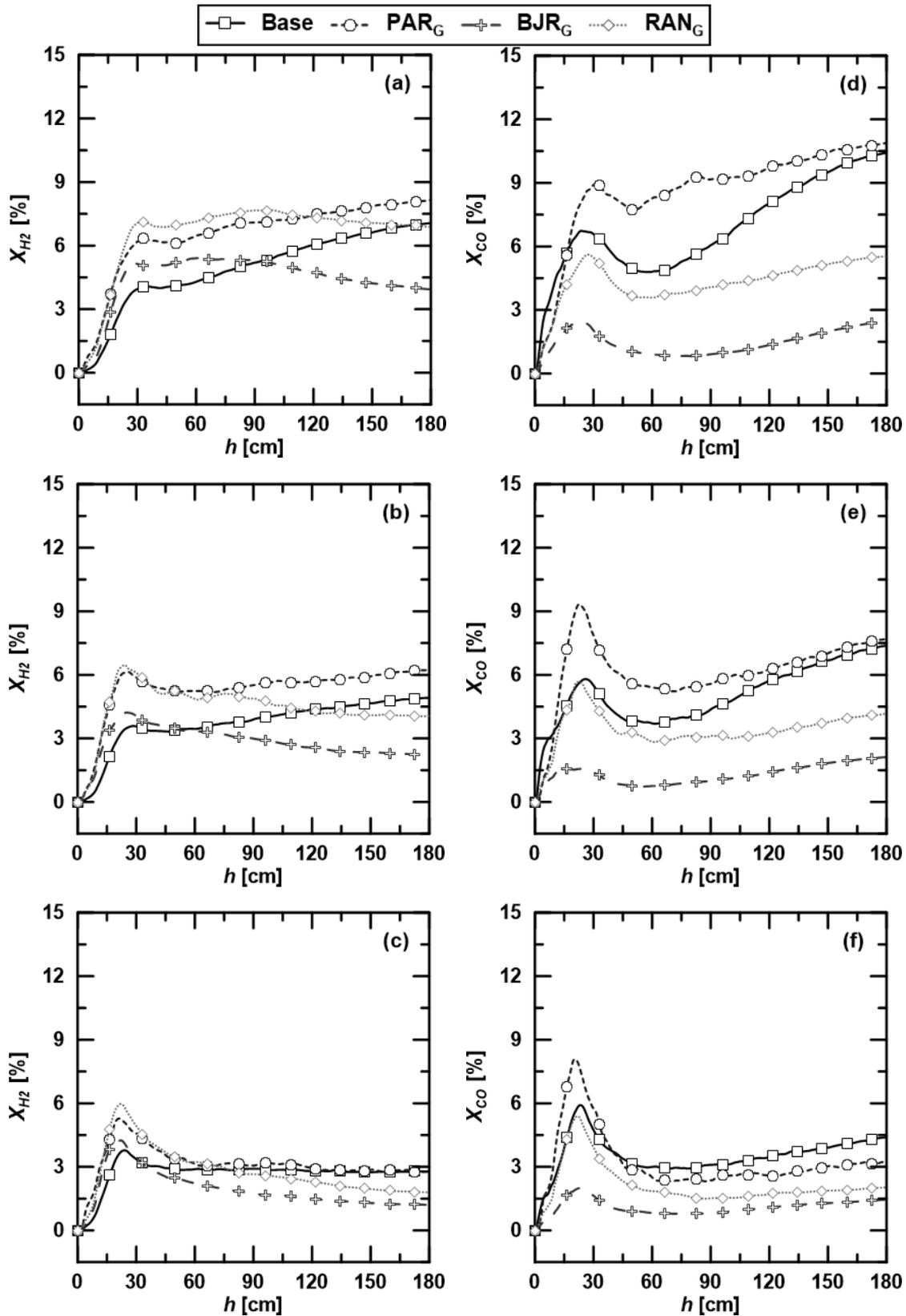


Figura 6.25 – Perfis axiais com os modelos Base, PAR_G, BJR_G e RAN_G das frações molares de: (a) H₂ com FA = 0,17; (b) H₂ com FA = 0,30; (c) H₂ com FA = 0,44; (d) CO com FA = 0,17; (e) CO com FA = 0,30; e (f) CO com FA = 0,44.

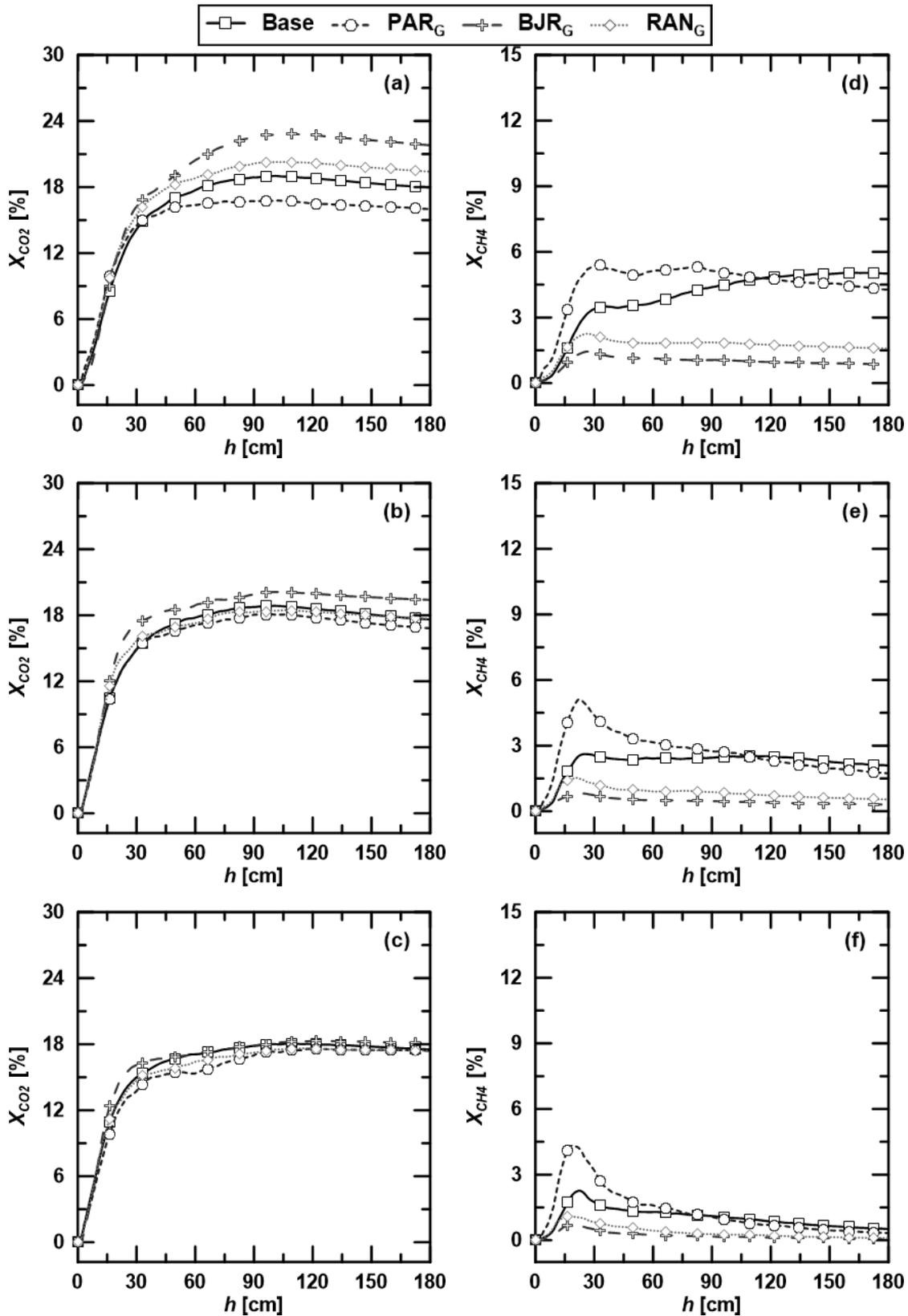


Figura 6.26 – Perfis axiais com os modelos Base, PAR_G, BJR_G e PAR_G das frações molares de: (a) CO₂ com FA = 0,17; (b) CO₂ com FA = 0,30; (c) CO₂ com FA = 0,44; (d) CH₄ com FA = 0,17; (e) CH₄ com FA = 0,30; e (f) CH₄ com FA = 0,44.

Em relação à temperatura do gás no leito predita pelos modelos Base, PAR_G e BJR_G, são apresentados na Tab. 6.11 valores médios da temperatura obtidos nas simulações numéricas e as respectivas faixas de valores experimentais, assim como a diferença relativa média, Dif_{RM}, entre esses conjuntos de valores. Observa-se na Tab. 6.11 que todas as simulações acarretam em uma temperatura média do leito superior à faixa de valores experimentais. A explicação para esta tendência já foi apresentada anteriormente (ver subseção 6.2.2). Contudo, observa-se que as simulações com os modelos RAN_G e BJR_G produzem as temperaturas médias do leito mais próximas dos valores experimentais, resultando assim nas menores diferenças relativas em todas as situações investigadas. É interessante notar que na análise da pirólise de bagaço de cana apresentada na Seç. 6.1, é mostrado que os modelos ANC, BJR e RAN resultam nas menores temperaturas de saída observadas dentre todos os modelos de pirólise testados. Este comportamento indica que a descrição mais detalhada destes modelos de pirólise acarreta em um consumo maior de energia para a ocorrência da pirólise. Conseqüentemente, era de se esperar que os modelos de gaseificação RAN_G e BJR_G resultassem em temperaturas de leito menores do que as simulações utilizando outros modelos de pirólise.

Nas Figs. 6.27(a)-(c) é apresentada a distribuição da temperatura do gás ao longo do reator. Nestas figuras é possível observar que todos os modelos descrevem um aumento de temperatura ao final do leito de partículas. Como comentado na subseção 6.2.2, esta tendência não é verificada nos experimentos do trabalho de referência (SÁNCHEZ, 1994) e pode estar relacionada com a correlação cinética usada para descrever a reação de oxidação de *char* nos modelos Base, PAR_G, BJR_G e RAN_G.

Tabela 6.11 – Resultados numéricos e experimentais para a temperatura média do gás no leito do reator para cada modelo de pirólise.

Modelo	FA					
	0,17		0,30		0,44	
	T _{lt} [K]	Dif _{RM} [%]	T _{lt} [K]	Dif _{RM} [%]	T _{lt} [K]	Dif _{RM} [%]
Base	1087	7,0	1175	12,9	1236	18,5
PAR _G	1135	11,8	1186	14,0	1226	17,6
BJR _G	1029	1,4	1114	7,0	1195	14,6
RAN _G	1031	1,5	1122	7,8	1194	14,5
Exp. (SÁNCHEZ, 1994)	1005 – 1026	–	983 – 1076	–	1028 - 1054	–

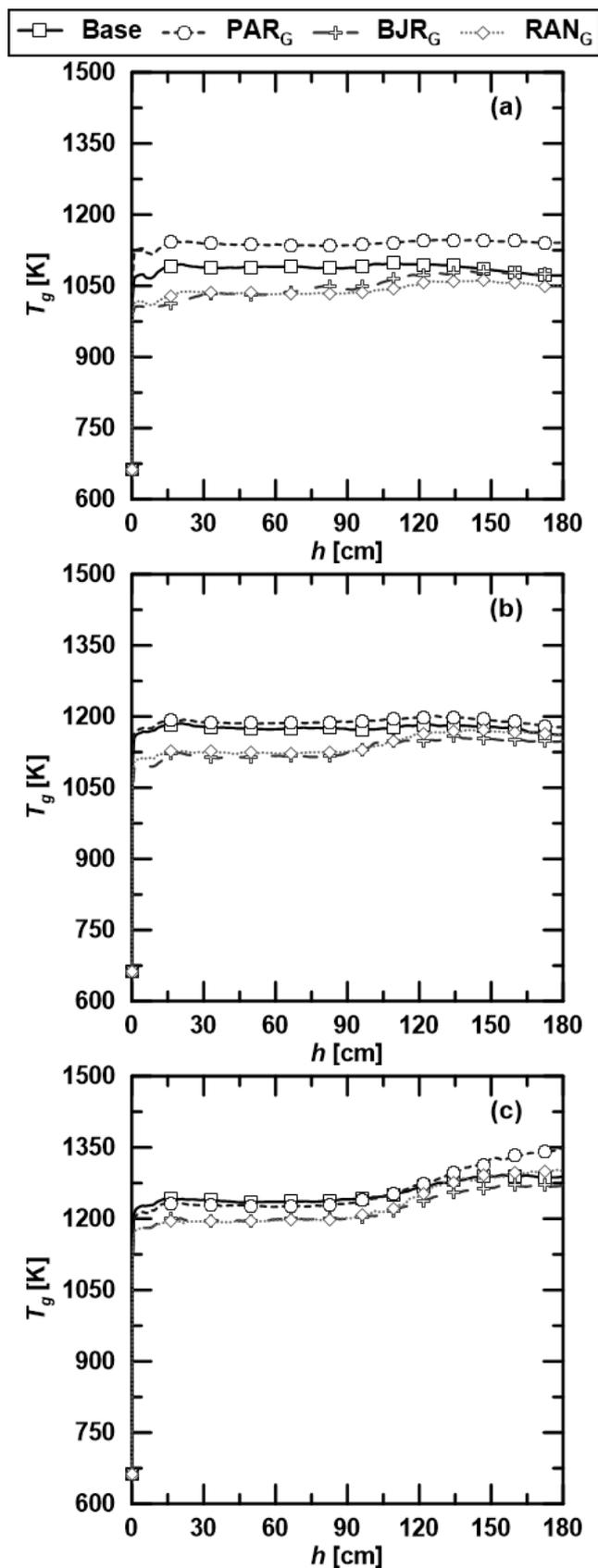


Figura 6.27 – Perfis axiais da temperatura da fase gás com os modelos Base, PAR_G , BJR_G e RAN_G para: (a) $FA = 0,17$, (b) $FA = 0,30$, e (c) $FA = 0,44$.

6.2.4 Análise complementar dos modelos de pirólise na gaseificação do bagaço

A diferença acentuada na formação de *char* entre o modelo Base e os modelos PAR_G, RAN_G e BJR_G, evidenciada na subseção 6.2.3, sugere que é preciso investigar também a variação da correlação cinética utilizada para calcular a taxa das reações heterogêneas com outros modelos de pirólise. Como mostrado anteriormente que para as duas correlações testadas para descrever as reações de Boudouard e de gaseificação com vapor a contribuição percentual destas para formação de H₂ e de CO se mostra pequena, optou-se aqui por investigar apenas a variação da correlação cinética de oxidação de *char*. Além disso, como na subseção 6.2.2 os modelos DBI e QTN demonstram acarretar em taxas de reação de oxidação de *char* muito parecidas, aqui apenas o modelo QTN é considerado. Os resultados obtidos com os modelos PAR_G e RAN_G revelam também que estes modelos fornecem predições mais satisfatórias no processo de gaseificação de bagaço de cana do que o modelo BJR_G, de modo que os modelos PAR_G e RAN_G também são testados. Assim, dois novos modelos de gaseificação são analisados, os modelos PAR_G + QTN e RAN_G + QTN, os quais utilizam os modelos cinéticos de pirólise PAR e RAN, respectivamente, juntamente com a correlação cinética para a oxidação de *char* proposta na subseção 3.5.3 e utilizada no modelo QTN. Os quatro modelos de gaseificação comparados na presente subseção são apresentados na Tab. 6.12.

Tabela 6.12 – Resumo das situações investigadas.

Reação	Modelo			
	PAR _G	PAR _G + QTN	RAN _G	RAN _G + QTN
R.1	Secagem instantânea			
R.2	Goetz <i>et al.</i>	Luo-Stanmore/ Qin-Thunman	Goetz <i>et al.</i>	Luo-Stanmore/ Qin-Thunman
R.3	Goetz <i>et al.</i>	Goetz <i>et al.</i>	Goetz <i>et al.</i>	Goetz <i>et al.</i>
R.4	Hobbs <i>et al.</i>	Hobbs <i>et al.</i>	Hobbs <i>et al.</i>	Hobbs <i>et al.</i>
R.5	Hobbs <i>et al.</i>			
R.6	Biba <i>et al.</i>			
R.7	Jones e Lindstedt			
R.8	Dryer e Glassman			
R.9	Mitani e Williams			
R.10	Dryer e Glassman			
Pirólise ^a	PAR		RAN	

^aIncluindo pirólise primária e secundária.

Nas Fig. 6.28(a)-(d) são apresentadas as frações molares de H_2 , CO , CO_2 e CH_4 no gás produzido obtidas nas simulações com os modelos PAR_G , RAN_G , PAR_G+QTN e RAN_G+QTN , assim como a média dos valores experimentais obtidos por SÁNCHEZ (1994). Nas Figs. 6.28(a) e (b) verifica-se que a utilização do modelo QTN acarreta em predições dos teores de H_2 e CO mais elevadas do que nos modelos PAR_G e RAN_G originais. Na subseção 6.2.2 é mostrado que esta tendência também ocorre na comparação entre o modelo Base e o modelo QTN para a fração molar de CO , porém as frações molares de H_2 são praticamente idênticas naquele caso (Fig. 6.24). No caso da fração molar de H_2 , nota-se na Fig. 6.28(a) que os resultados obtidos com os modelos PAR_G+QTN e RAN_G+QTN se afastam dos resultados experimentais quando comparados com os modelos PAR_G e RAN_G , respectivamente. Em relação a fração molar de CO , observa-se na Fig. 6.28(b) que esta tendência se repete, com exceção da comparação entre os modelos RAN_G e RAN_G+QTN no caso em que $FA = 0,17$. Nesta situação específica, o valor de X_{CO} predito pelo modelo RAN_G+QTN se aproxima mais dos resultados experimentais do que aquele predito com o modelo RAN_G .

Nas Figs. 6.28(c) e (d) verifica-se que a modelagem da reação de oxidação do *char* afeta claramente as predições dos teores de CO_2 e CH_4 formados apenas quando o modelo de pirólise PAR é utilizado. Nota-se nestas figuras que este efeito é mais acentuado na situação em que $FA = 0,17$. Já com a utilização do modelo de pirólise RAN , a comparação entre os resultados obtidos com os modelos RAN_G e RAN_G+QTN nas Figs. 6.28(c) e (d) revela teores praticamente idênticos de CO_2 e CH_4 nos gases formados.

Na Tab. 6.13 verifica-se que para $FA = 0,17$ a alteração da modelagem da reação de oxidação de *char* provoca uma piora da capacidade preditiva do modelo PAR , de modo que o modelo PAR_G+QTN apresenta valores de RMS_F e RMS_M maiores do que os obtidos com o modelo PAR_G . Contrariamente, para $FA = 0,30$ os valores RMS_F e RMS_M são menores com o modelo PAR_G+QTN do que com o modelo PAR_G . Por fim, para $FA = 0,44$ a composição dos gases preditos com os modelos PAR_G e PAR_G+QTN é muito parecida, de modo que os valores de RMS_F e RMS_M são iguais para estes dois modelos. Já em relação aos modelos RAN_G e RAN_G+QTN , nota-se que para $FA = 0,17$ o modelo RAN_G+QTN apresenta valores de RMS_F e RMS_M menores do que o modelo RAN_G . Contudo, nas situações em que $FA = 0,30$ e $FA = 0,44$ os modelos RAN_G e RAN_G+QTN fornecem RMS_F e RMS_M praticamente idênticos. Assim, com base nos valores de RMS_F e RMS_M é possível afirmar que a modificação da correlação cinética usada para descrever a oxidação do *char* não resulta em grandes melhoras na capacidade preditiva da metodologia desenvolvida nos casos aqui

considerados. Todavia, é facilmente observado na Tab. 6.13 que o uso da correlação cinética baseada nos trabalhos de LUO e STANMORE (1992) e QIN e THUNMAN (2015) para descrever a oxidação de *char* (modelos PAR_G+QTN e RAN_G+QTN) acarreta, tipicamente, em uma predição de maiores teores de H_2 e CO nos gases produzidos. Com exceção do caso em que $FA = 0,30$ e o modelo de pirólise PAR é utilizado. Esta mesma tendência também é observada na subseção 6.2.2 (Tab. 6.6) na comparação entre os modelos Base e QTN . Assim, mesmo com a grande diferença na formação de *char* entre os modelos de pirólise GMB (usados no modelo Base), PAR e RAN , a alteração da modelagem da oxidação de *char* acarreta em um efeito semelhante.

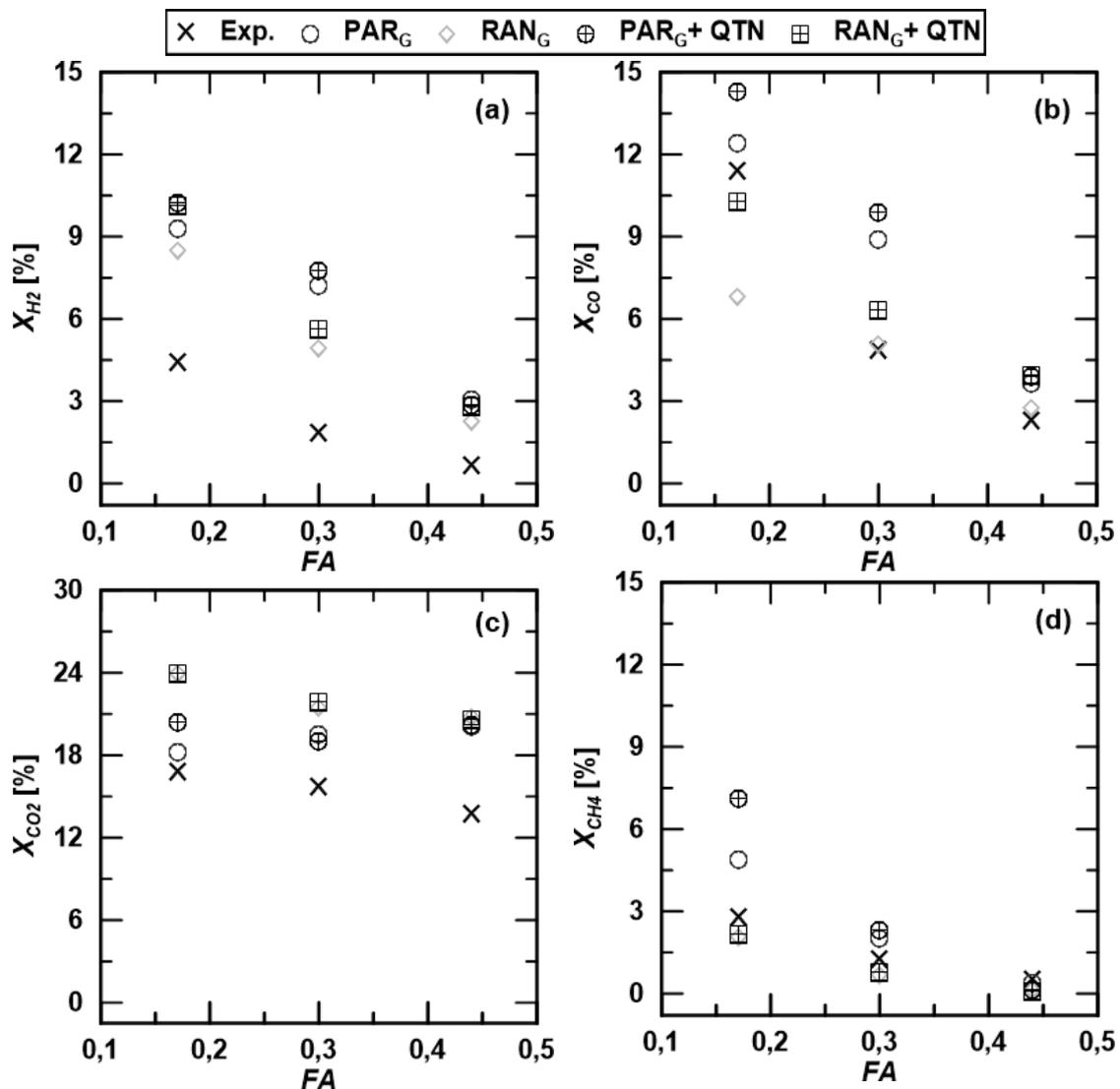


Figura 6.28 – Fração molar experimental e numérica de (a) H_2 , (b) CO , (c) CO_2 e (d) CH_4 em função do parâmetro FA para os modelos Base, PAR_G , BJR_G e RAN_G .

Tabela 6.13 – Resultados numéricos e experimentais para a composição do gás na saída do reator para cada modelo.

FA	Modelo	X _{H2} [%]	X _{CO} [%]	X _{CH4} [%]	X _{CO2} [%]	RMS _F [%]	RMS _M [%]
0,17	PAR _G	9,3	12,4	4,9	18,2	2,2	3,4
	PAR _G + QTN	10,2	14,3	7,1	20,4	3,5	4,3
	RAN _G	8,5	6,8	2,1	23,9	4,6	5,3
	RAN _G + QTN	10,1	10,3	2,1	23,9	4,0	4,6
	Exp. (SÁNCHEZ, 1994)	3,8- 5,3	9,7- 12,9	2,4- 3,2	16,2- 17,5	–	–
0,30	PAR _G	7,2	8,9	2,0	19,5	1,9	4,0
	PAR _G + QTN	6,7	7,5	1,6	20,1	1,8	3,5
	RAN _G	4,9	5,1	0,7	21,5	2,1	3,6
	RAN _G + QTN	5,6	6,3	0,8	21,9	2,1	3,7
	Exp. (SÁNCHEZ, 1994)	0,5- 3,7	1,5- 8,4	0,3- 2,4	10,4- 18,3	–	–
0,44	PAR _G	3,0	3,7	0,4	20,1	2,4	3,5
	PAR _G + QTN	2,9	3,9	0,1	20,2	2,4	3,5
	RAN _G	2,3	2,8	0,1	20,8	2,7	3,7
	RAN _G + QTN	2,9	3,8	0,1	20,5	2,6	3,6
	Exp. (SÁNCHEZ, 1994)	0,4- 1,0	1,2- 3,2	0,2- 0,8	11,5- 15,8	–	–

Nas Figs. 6.29(a)-(c) são apresentadas as distribuições dos produtos da pirólise primária do bagaço de cana nas três situações investigadas obtidas com os modelos PAR_G, PAR_G+QTN, RAN_G e RAN_G+QTN. A comparação entre os modelos PAR_G e PAR_G+QTN mostra que nenhuma alteração sobre a pirólise primária do bagaço de cana surge da modificação da descrição cinética da reação de oxidação de *char*, de modo que os percentuais de *char*, voláteis e gases permanentes formados na pirólise primária dos dois modelos não se modifica. Já comparando os modelos RAN_G e RAN_G+QTN, nota-se nas Figs. 6.29(a)-(c) que a quantidade de *char* formado predita usando o modelo RAN_G+QTN é 2% inferior àquela predita com o modelo RAN_G nos casos em FA = 0,17 e FA = 0,30, e 1% inferior na situação na qual FA = 0,44. Esta pequena diferença parece estar associada ao fato do modelo RAN_G+QTN predizer uma temperatura do leito um ligeiramente maior do que aquela predita com o modelo RAN_G. Dessa maneira, a temperatura ligeiramente superior predita com o modelo RAN_G+QTN parece estar favorecendo a formação de voláteis e de gases permanentes.

Nas Figs. 6.30(a)-(c) é possível observar a contribuição percentual de cada reação para a formação de CO nos modelos PAR_G, PAR_G+QTN, RAN_G e RAN_G+QTN nas três situações investigadas. Primeiramente, deve ser notado que a menor

quantidade de CO formado na reação de oxidação de *char* com os modelos PAR_G e PAR_G+QTN , na comparação com os modelos RAN_G e RAN_G+QTN , está associada à menor quantidade de *char* produzido na pirólise primária com os modelos PAR_G e PAR_G+QTN . Adicionalmente, também se observa nas Figs. 6.30(a)-(c) que com o modelo RAN_G+QTN uma maior quantidade percentual de CO tem origem na reação de oxidação de *char*. Como já visto na subseção 6.2.2, a correlação de oxidação de *char* do modelo RAN_G+QTN gera uma maior taxa da reação de oxidação de *char* do que a correlação utilizada no modelo RAN_G . Consequentemente, mais CO é produzido nesta reação. Este aumento também é observado na comparação entre os modelos PAR_G e PAR_G+QTN nos casos em que $FA = 0,17$ e $FA = 0,30$. Como a quantidade de *char* formado é menor, as maiores taxas de oxidação de *char* com o modelo PAR_G+QTN acarretam em um impacto pequeno sobre a produção de CO, quando comparado ao modelo RAN_G+QTN .

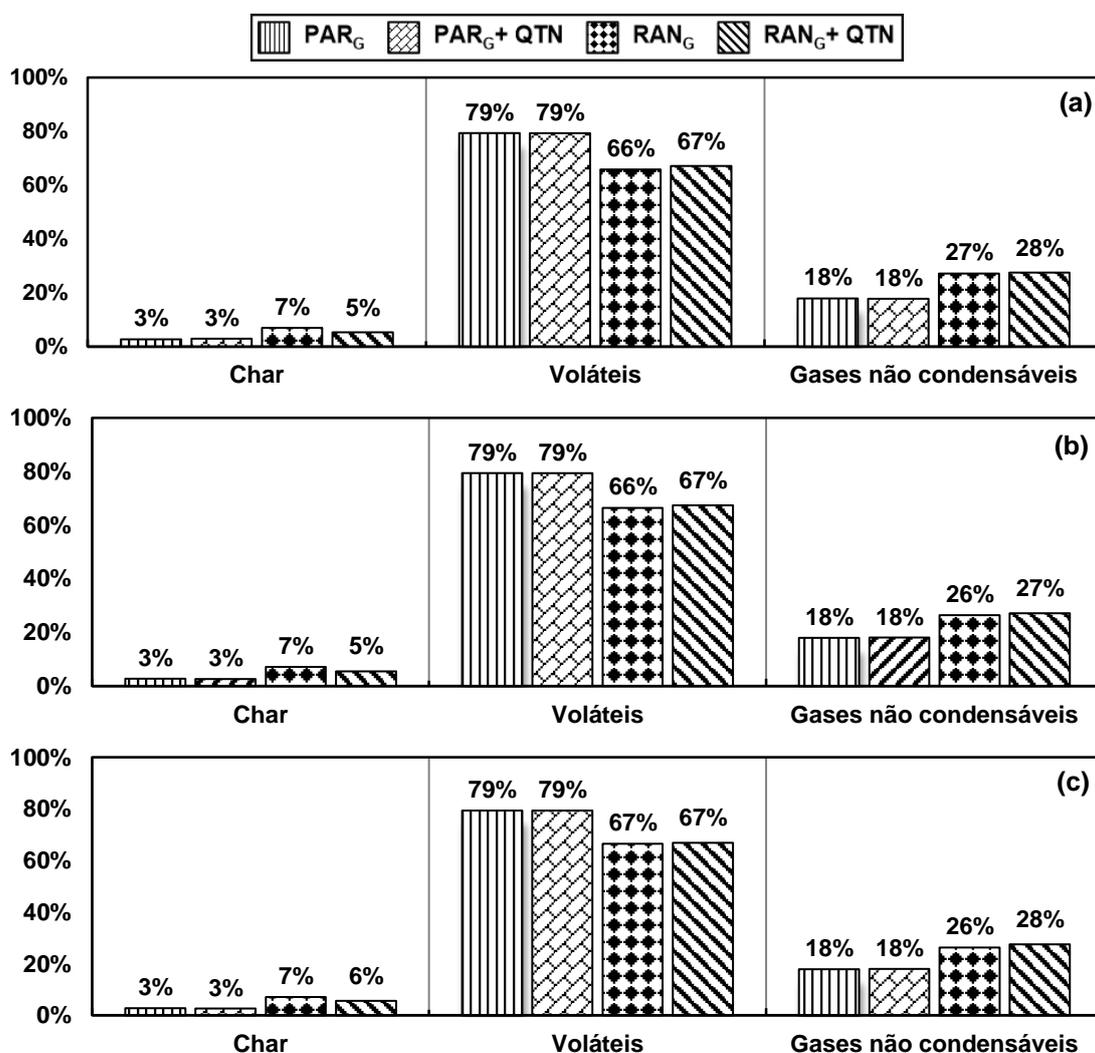


Figura 6.29 – Percentagem de *char*, voláteis e gases não condensáveis (NCG) formados na pirólise primária com os modelos PAR_G , PAR_G+QTN , RAN_G e RAN_G+QTN para: (a) $FA = 0,17$, (b) $FA = 0,30$, e (c) $FA = 0,44$.

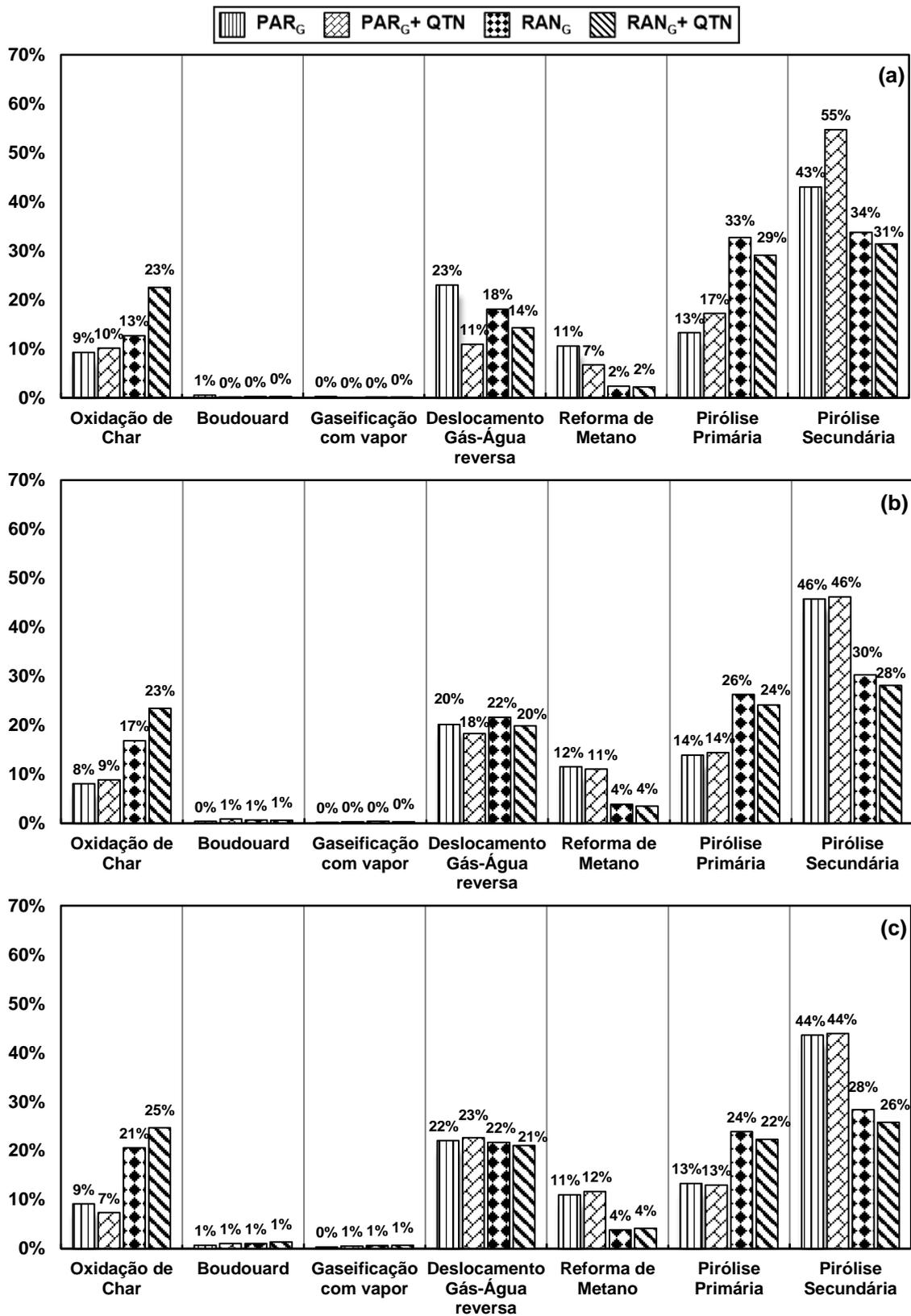


Figura 6.30 – Contribuição percentagem de cada reação para formação de CO com os modelos PAR_G , PAR_G+QTN , RAN_G e RAN_G+QTN para: (a) FA = 0,17, (b) FA = 0,30, e (c) FA = 0,44.

Na Tab. 6.14 são comparadas as temperaturas do leito preditas com os modelos PAR_G , PAR_G+QTN , RAN_G e RAN_G+QTN com as faixas obtidas experimentalmente por SÁNCHEZ (1994). Pode ser identificado nesta tabela que a correlação cinética do modelo QTN tende a aumentar a temperatura predita do leito, principalmente quando o modelo cinético de pirólise RAN é usado. Conseqüentemente, observa-se uma piora da diferença relativa obtida em função do valor médio das temperaturas experimentais, Dif_{RM} . Assim como nas simulações descritas nas subseções 6.2.2 e 6.2.3, os resultados mostrados na Tab. 6.14 revelam que as novas simulações também sobrestimam a temperatura dos gases no leito, e que com o aumento do fator de ar a diferença relativa da temperatura predita aumenta. As razões para estas elevadas temperaturas estão comentadas na subseção 6.2.2.

Tabela 6.14 – Resultados numéricos e experimentais para a temperatura média do gás no leito do reator para cada modelo.

Modelo	FA					
	0,17		0,30		0,44	
	T_{it} [K]	Dif_{RM} [%]	T_{it} [K]	Dif_{RM} [%]	T_{it} [K]	Dif_{RM} [%]
PAR_G	1135	11,8	1186	14,0	1226	17,6
PAR_G+QTN	1091	7,5	1184	13,8	1297	24,4
RAN_G	1031	1,5	1122	7,8	1194	14,5
RAN_G+QTN	1064	4,8	1135	9,1	1240	18,9
Exp. (SÁNCHEZ, 1994)	1005 – 1026	–	983 – 1076	–	1028 – 1054	–

Nas Fig. 6.31(a)-(c) são mostradas a distribuição da temperatura dos gases ao longo do reator obtidas com os modelos PAR_G , PAR_G+QTN , RAN_G e RAN_G+QTN . Na Fig. 6.31(a) é possível observar que os modelos PAR_G+QTN e RAN_G+QTN predizem uma diminuição da temperatura do gás na região do *freeboard* ($h > 110$ cm). Já na Fig. 6.31(b) nota-se que apenas o modelo RAN_G+QTN prediz esta redução de temperatura após o término do leito de partículas. Como comentado na subseção 6.2.2, o comportamento esperado pelas informações reportadas por SÁNCHEZ (1994), é de uma pequena redução da temperatura dos gases ao saírem do leito de partículas. Logo, as Figs. 6.31(a) e (b) revelam que apenas o modelo RAN_G+QTN leva ao comportamento esperado nas situações em que $FA = 0,17$ e $FA = 0,30$. Já a Fig. 6.31(c) indica que nenhum modelo prediz adequadamente a redução de temperatura na região do *freeboard* no caso em que $FA = 0,44$.

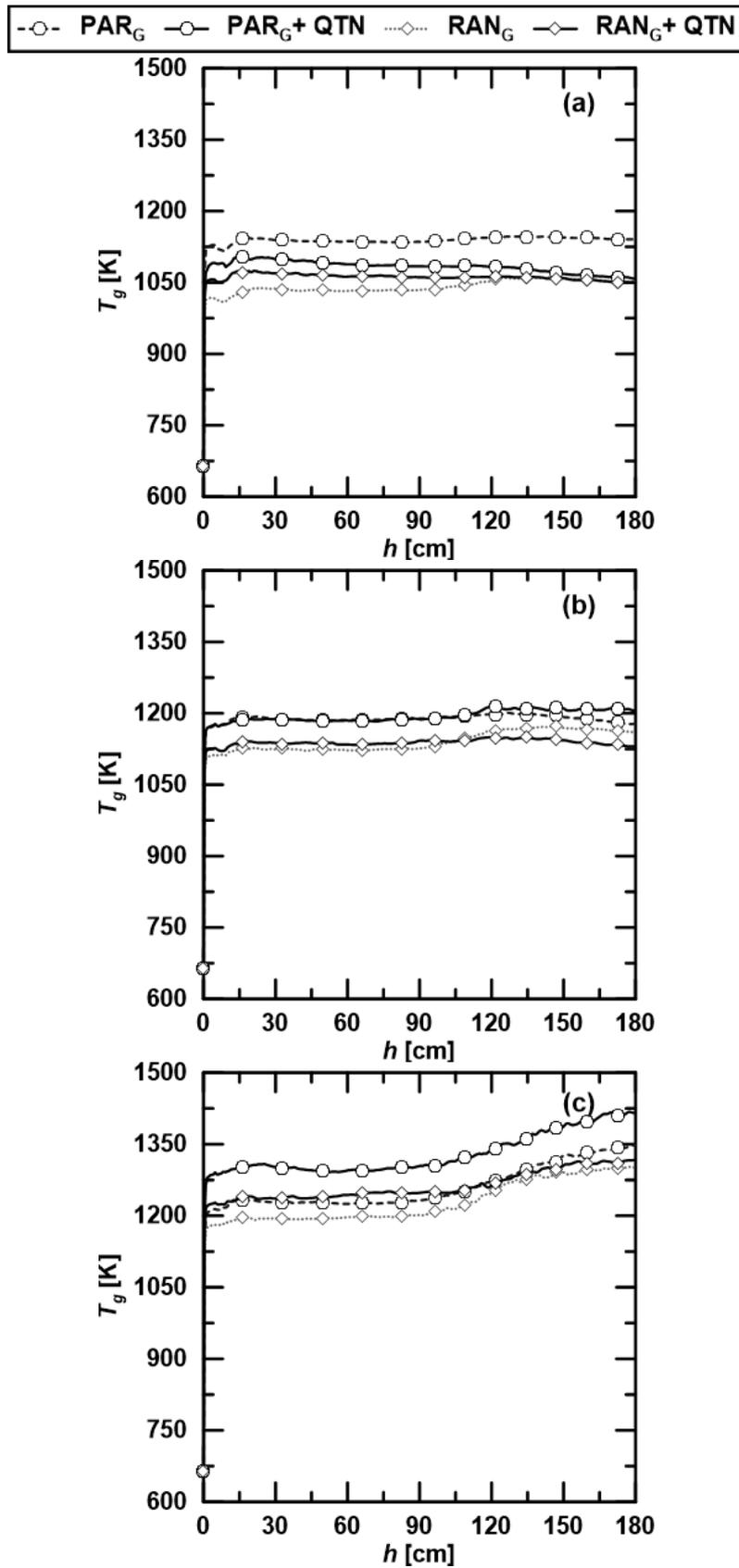


Figura 6.31 – Perfis axiais da temperatura da fase gás com os modelos PAR_G+QTN , PAR_G , RAN_G e RAN_G+QTN para: (a) $FA = 0,17$, (b) $FA = 0,30$, e (c) $FA = 0,44$.

Os resultados aqui apresentados indicam que, mesmo com a grande influência do modelo cinético de pirólise sobre a formação de *char* no gaseificador, as tendências observadas na subseção 6.2.2 em relação aos diferentes modelos de reações heterogêneas continuam válidas. Entretanto, o impacto das reações heterogêneas com a utilização dos modelos cinéticos de pirólise PAR e RAN é menor do que com o modelo GMB, o qual é usado no modelo Base relatado nas subseções 6.2.2 e 6.2.3. Este comportamento é justificado pela menor quantidade de *char* formado com a utilização dos modelos cinéticos de pirólise PAR e RAN em comparação ao modelo GMB (subseção 6.2.3).

6.2.5 Comentários finais sobre a modelagem da gaseificação do bagaço de cana

É discutido na subseção 6.2.3 que a elevada formação de *char* na pirólise primária do bagaço de cana decorrente do uso do modelo de pirólise GMB não parece ter comprovação experimental, de modo que o uso deste modelo não é recomendável. Consequentemente, recomenda-se a utilização dos modelos de pirólise RAN e PAR para simulação do processo de gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar em reatores de leito fluidizado.

Em relação à modelagem das reações heterogêneas, as análises realizadas nas subseções 6.2.2 e 6.2.4 revelam uma pequena influência das reações de Boudouard e de Gaseificação com vapor para a formação dos gases produzidos nas situações aqui analisadas. Contrariamente, a reação de oxidação de *char* parece ter um papel muito significativo para a correta predição dos gases formados na gaseificação do bagaço. No entanto, as duas correlações cinéticas usadas para descrever a oxidação de *char* na subseção 6.2.4 resultaram em uma pequena diferença na capacidade preditiva da composição dos gases formados na maioria dos casos analisados. Já na análise da predição da temperatura dos gases, é observada uma diferença mais perceptível na predição da temperatura dos gases na região do leito. Todavia, o modelo RAN_G+QTN parece prever o comportamento dos perfis axiais de temperatura de forma mais adequada.

Com base nas análises realizadas, fica claro que os modelos PAR_G+QTN e RAN_G+QTN podem ser utilizados satisfatoriamente para simular o processo de gaseificação de bagaço de cana em leitos fluidizados. A correlação cinética sugerida na subseção 3.5.3 para descrever a oxidação de *char*, utilizada nos modelos PAR_G+QTN e RAN_G+QTN , resulta em uma predição de H_2 e CO ligeiramente superior àquela obtida com os modelos PAR_G e RAN_G . Entretanto, esta correlação cinética tende a prever um

perfil de temperatura mais satisfatório, com uma redução de temperatura dos gases na região do *freeboard*, principalmente no modelo RAN_G+QTN . Evidentemente, a utilização do modelo cinético de pirólise RAN no modelo RAN_G+QTN requer apenas o conhecimento da composição do bagaço de cana-de-açúcar. Já a utilização do modelo PAR_G+QTN necessita de uma estimativa da composição dos gases formados na pirólise primária do bagaço e no craqueamento térmico (ou pirólise secundária) do alcatrão formado. Deste ponto de vista, o modelo RAN_G+QTN é mais prático, uma vez que nenhum dado experimental do processo de pirólise é necessário. Contudo, em se tratando de simulações computacionais, é preciso levar em conta a diferença bastante significativa em relação ao esforço computacional das simulações com os modelos PAR_G+QTN e RAN_G+QTN . As simulações de 100 s com o modelo RAN_G+QTN nas situações aqui realizadas demoraram entre quatro e sete semanas para serem concluídas, dependendo do caso investigado. Por outro lado, as simulações com o modelo PAR_G+QTN necessitaram entre duas e três semanas para simularem o mesmo período de tempo. Desta forma, com o intuito de reduzir o esforço computacional das simulações, nas análises realizadas na Seç. 6.3, o modelo PAR_G+QTN é utilizado.

Em resumo, os modelos de fechamento dos fenômenos físicos recomendados com base no estudo realizado na subseção 5.3.3 são apresentados na Tab. 6.15. Já a modelagem recomendada para as reações químicas é apresentada na Tab. 6.16.

Tabela 6.15 – Recomendação da modelagem física.

Grandeza	Modelo Selecionado
Relação Constitutiva	Modelo de Transição Suave
Empacotamento crítico (ϵ_m^*)	0,42
Modelo de tensões de atrito	$\epsilon_s > \epsilon_s^* \rightarrow$ Modelo de Schaeffer $\epsilon_s \leq \epsilon_s^* \rightarrow$ Modelo viscoso (AGRAWAL <i>et al.</i> , 2001)
Energia Granular	Eq. Algébrica
F_{ml}	Modelo de Syamlal
F_{gm}	Modelo de Gidaspow
W_{gm}	Modelo de Ranz-Marshall
K_m	Equação de Kuipers
K_g	Equação de Bird
μ_g	Equação de Sutherland

Tabela 6.16 – Recomendação da modelagem das reações químicas.

Reação	Modelo	
	PAR _G + QTN	RAN _G + QTN
R.1	Secagem instantânea	
R.2	Luo-Stanmore/ Qin-Thunman	
R.3	Goetz <i>et al.</i>	
R.4	Hobbs <i>et al.</i>	
R.5	Hobbs <i>et al.</i>	
R.6	Biba <i>et al.</i>	
R.7	Jones e Lindstedt	
R.8	Dryer e Glassman	
R.9	Mitani e Williams	
R.10	Dryer e Glassman	
Pirólise ^a	PAR	RAN

^aIncluindo pirólise primária e secundária.

6.3 Análise de Segunda Lei

Na Tab. 6.17 são apresentados o PCI do gás formado na gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar, a eficiência a frio, η_F , e a eficiência de conversão, η_{CM} , cuja definições são dadas, respectivamente, pelas Eqs. (2.10) e (2.9), nas simulações realizadas com a metodologia proposta nas Tabs. 6.15 e 6.16. Os dados experimentais do PCI e da eficiência a frio reportados em SÁNCHEZ (1994) também são apresentados. A eficiência de conversão não foi calculada por SÁNCHEZ (1994). Analisando as informações da Tab. 6.17 verifica-se que com FA correspondente a 0,17 a simulação numérica sobrestima o PCI dos gases formados e a eficiência a frio do processo de gaseificação. Contrariamente, para FA = 0,30 e FA = 0,44 o valor do PCI e da eficiência a frio obtidos numericamente se encontram dentro das respectivas faixas experimentais.

Ainda na Tab. 6.17 nota-se que o PCI do gás produzido, a eficiência a frio e a eficiência de conversão de biomassa diminuem com o aumento do fator de ar. Esta tendência é observada tanto nas simulações quanto nos resultados experimentais. A redução do poder calorífico está associada diretamente com a diminuição dos teores de H₂ e CO nos gases produzidos (ver subseções 6.2.2 e 6.2.3) com o aumento de FA. Já a redução da eficiência de conversão com o aumento de FA

ocorre devido à redução da vazão de biomassa inserida no gaseificador. Uma vez que a vazão de gases úteis produzidos também se reduz, ocorre uma diminuição da eficiência de conversão. A eficiência a frio depende tanto do PCI quanto da vazão mássica dos gases produzidos, logo, é natural que, devido à redução do PCI e da quantidade de gases formados, a eficiência a frio do gaseificador sofra uma redução extremamente significativa.

Tabela 6.17 – Resultados numéricos e experimentais do PCI do gás formado e das eficiências a frio e de conversão de massa para diferentes fatores FA.

FA		PCI [MJ/Nm ³]	η_F [%]	η_{CM} [%]
0,17	Simulação	3,88	27,2	44,5
	Exp. SÁNCHEZ (1994)	2,49 - 3,33	12,4 – 18,2	-*
0,30	Simulação	1,94	15,1	33,4
	Exp. SÁNCHEZ (1994)	0,33 – 2,06	2,7 – 18,2	-*
0,44	Simulação	0,50	4,6	28,4
	Exp. SÁNCHEZ (1994)	0,27 – 0,78	3,0 - 8,9	-*

*Não informado no trabalho de referência (SÁNCHEZ, 1994).

Na Tab. 6.18 são apresentadas, para os três valores FA aqui investigados, as eficiências exergéticas do processo de gaseificação de bagaço de cana considerando apenas o gás como produto utilizável da gaseificação, ψ_I , definido na Eq. (2.11a), e considerando o gás e o *char* como produtos utilizáveis, ψ_{II} , definido na Eq. (2.11b). Para calcular a eficiência exergética é preciso conhecer ou estimar a exergia dos reagentes entrando no reator e dos produtos saindo do reator. A exergia química do bagaço de cana foi calculada seguindo ENSINAS e NEBRA (2009), utilizando as Eqs. (2.7) e (2.8). Já a exergia química do *char* foi retirada de WU *et al.* (2014). A exergia dos gases produzidos na gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar foi calculada levando-se em conta os valores das exergias químicas e físicas de cada espécie química, de modo que os valores de referência são retirados da literatura (*i.e.*, MORRIS e SZARGUT, 1986; MORAN e SHAPIRO, 2004; WU *et al.*, 2014).

Pode ser identificado na Tab. 6.18 que ambas as eficiências exergéticas diminuem com o aumento do fator de ar. Contudo, verifica-se que a redução da eficiência exergética com o aumento FA de 0,17 para 0,30 é pequena, enquanto que com a elevação de FA de 0,30 para 0,44 esta diferença aumenta. Este comportamento ocorre porque quanto mais perto do fator de ar estequiométrico (FA = 1,0) mais completa é a combustão, aumentando a temperatura dos gases produzidos e reduzindo sua exergia na saída do reator. Esta mesma explicação também justifica

a redução do PCI e das eficiências a frio e de conversão de massa observadas na Tab. 6.17.

Tabela 6.18 – Eficiências exergeticas para diferentes fatores FA.

FA	Ψ_I [%]	Ψ_{II} [%]
0,17	46,9	49,7
0,30	34,8	36,6
0,44	17,7	18,1

Para explorar a utilização da equação de geração de entropia derivada no Cap. 4, são realizadas simulações do processo de gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar usando diferentes agentes gaseificadores e diferentes geometrias, a partir da metodologia desenvolvida ao longo da tese e sugerida na Seç. 6.2. Primeiramente, os resultados encontrados reproduzindo o trabalho experimental de SÁNCHEZ (1994) são comparados com aqueles obtidos usando uma geometria modificada. Como visto na subseção 5.5.1, o gaseificador experimental de SÁNCHEZ (1994), considerado na Seç. 6.2, consiste em um cilindro de diâmetro interno igual a 200 mm. Tipicamente, gaseificadores LFB possuem uma expansão na região do *freeboard*, com o objetivo de reduzir a elutriação de partículas sólidas e aumentar o tempo de residência das partículas de *char* no leito do gaseificador. Assim, é analisado o impacto desta expansão sobre a gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar com ar para fatores de ar de 0,17, 0,30 e 0,44.

A geometria modificada é mostrada na Fig. 6.32 e possui a mesma altura da geometria original, mostrada na Fig. 5.30. A diferença entre as geometrias original e modificada é que na região do *freeboard* a geometria modificada possui um diâmetro interno maior do que na região do leito. Na região do leito, a geometria modificada possui um diâmetro interno de 200,0 mm, igual ao diâmetro da geometria original, enquanto que a região do *freeboard* possui um diâmetro interno de 280,0 mm. A razão entre o diâmetro do leito e do *freeboard* considerada é igual àquela do caso de validação estudado na Seç. 5.3. Também seguindo a geometria do caso de validação, uma região de transição é considerada entre a região do leito e do *freeboard*.

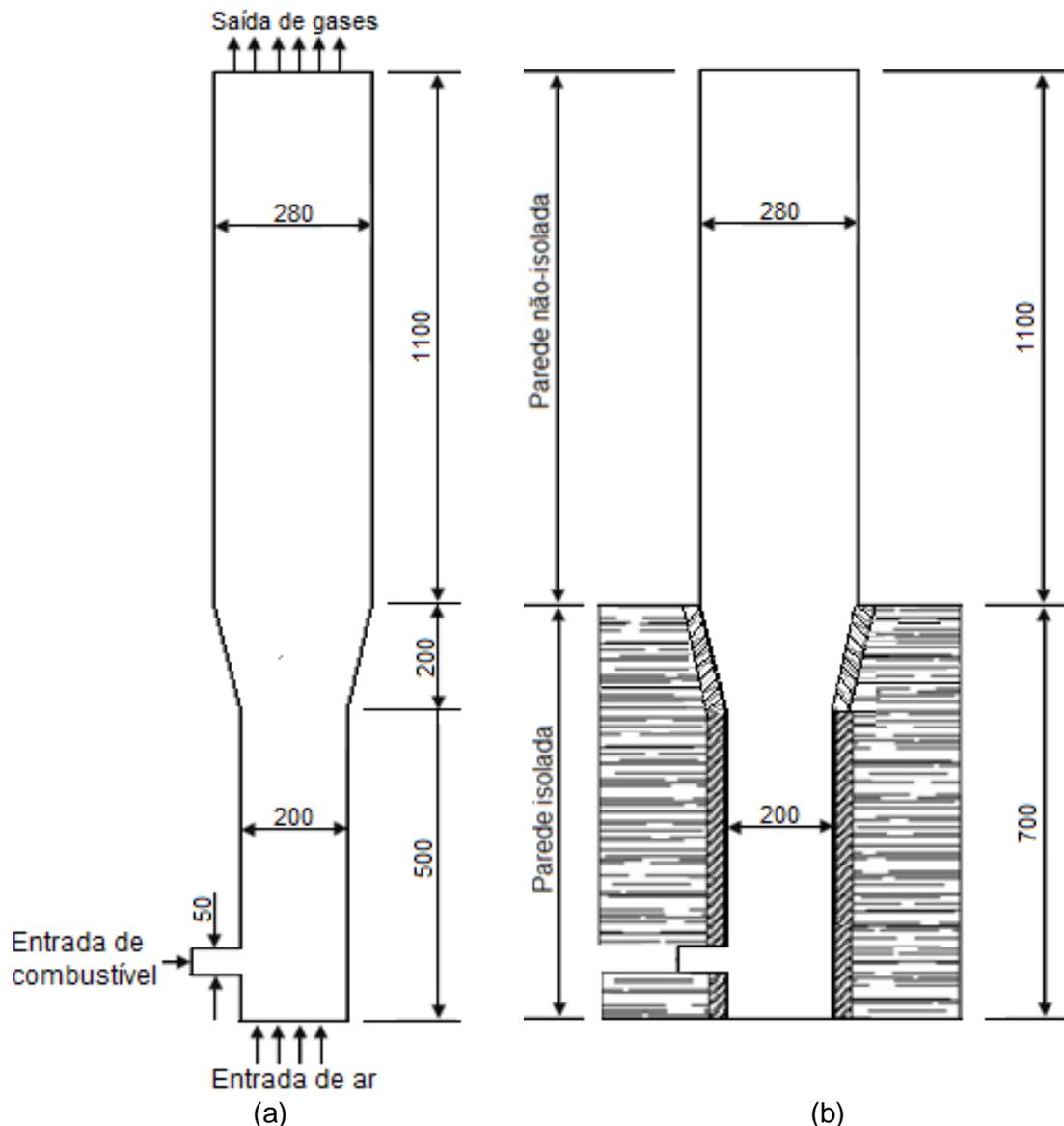


Figura 6.32 – Geometria modificada: (a) geometria bidimensional, e (b) posição da camada de isolamento térmico.

A malha utilizada é baseada na malha convergida da geometria original, tal que uma malha 55x327 volumes é utilizada, de modo que os espaçamentos utilizados na malha da geometria modificada são iguais àqueles usados na geometria original, como mostrado na Tab. 6.19. Todas as condições de contorno e iniciais das simulações com a geometria modificada são idênticas àquelas utilizadas para a geometria original, as quais estão apresentadas nas Tabs. 5.36 e 5.37, e as propriedades das partículas são as mesmas da Tab. 5.38. A modelagem física é a mesma da Tab. 6.15, e a modelagem de cinética química segue a recomendação da subseção 6.2.5, de modo que o modelo PAR_G+QTN da Tab. 6.16 é utilizado.

Tabela 6.19 – Malha da geometria modificada.

Malhas		Δ_x [cm]	Região	Δ_y [cm]
55x327	De 0 a 6,0 cm	0,4	De 0 a 80,0 cm	0,64
	De 6,0 a 18,0 cm	0,64	De 80,0 a 93,2 cm	0,55
	De 18,0 a 28,0 cm	0,4	De 93,2 a 180,0 cm	0,4876

No intuito de avaliar o comportamento do escoamento nas duas geometrias, são mostrados nas Figs. 6.33 e 6.34 os campos de fração volumétrica da fase gás com as geometrias original e modificada, respectivamente, para diferentes instantes de tempo. No caso da geometria modificada, a Fig. 6.34 mostra que as bolhas formadas são menos alongadas que na geometria original, Fig. 6.33, e estouram na região em que ocorre a expansão do gaseificador. Assim, é possível supor que o padrão de formação de bolhas no leito está sendo influenciado pela região de expansão do reator. Adicionalmente, como no caso da geometria original o reator possui um diâmetro constante, a altura do leito expandido tende a ser ligeiramente maior do que no caso da geometria modificada. Consequentemente, a altura do leito de partículas também está sendo visivelmente influenciada pela expansão do reator.

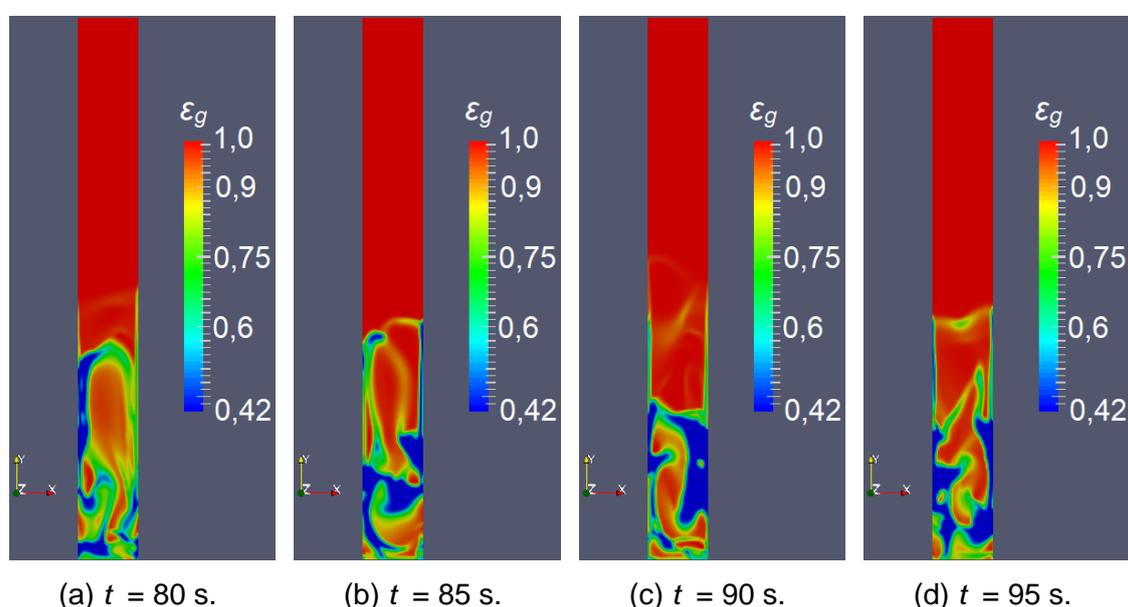


Figura 6.33 – Campos de fração de vazio para diferentes instantes de tempo para $FA = 0,44$ com a geometria original.

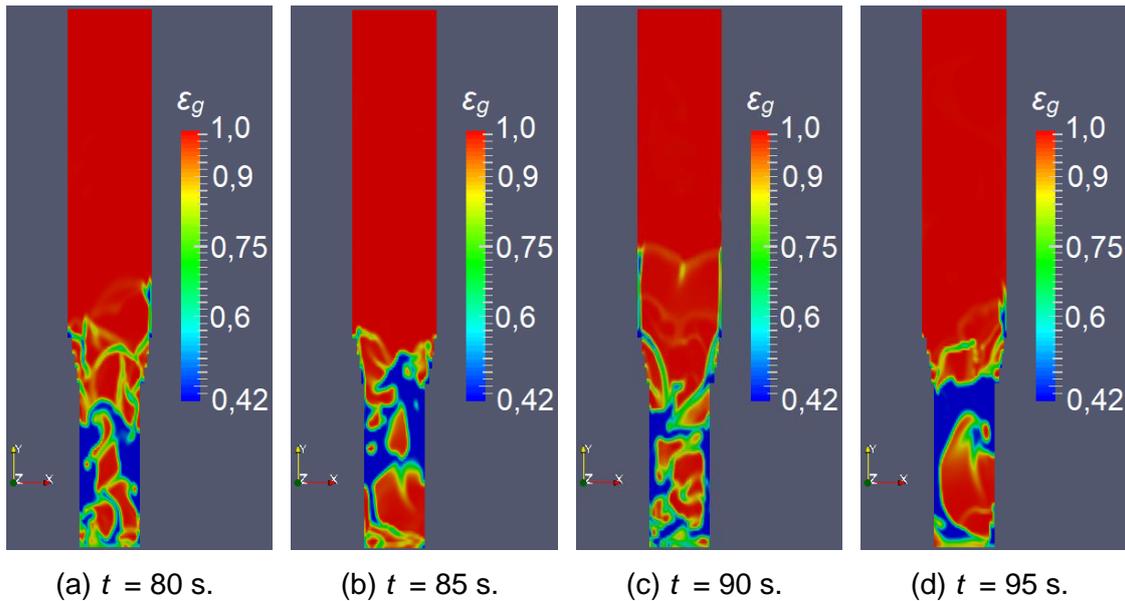


Figura 6.34 – Campos de fração de vazio para diferentes instantes de tempo para $FA = 0,44$ com a geometria modificada.

Nas Figs. 6.35(a)-(d) são apresentadas as frações molares de H_2 , CO , CO_2 e CH_4 em função do fator de ar para as duas geometrias testadas. É possível observar nestas figuras que a tendência de queda dos teores de H_2 , CO e CH_4 com a elevação do fator de ar se mantém com a alteração da geometria. Contudo, os teores de H_2 e CO no gás produzido aumentam pela simples presença da zona de expansão na região do *freeboard*, enquanto que o teor de CO_2 diminui. Já o teor de CH_4 obtido com as duas geometrias se mantém aproximadamente o mesmo nos casos com fator de ar correspondente a 0,17 e 0,44. Já na situação em que o fator de ar é de 0,30 o teor de CH_4 com a geometria modificada é inferior ao obtido com a geometria original.

Na Fig. 6.36, são apresentados os valores de PCI obtidos com a geometria original e com a geometria modificada para diferentes fatores de ar. Nota-se na Fig. 6.36 que nos casos com fator de ar de 0,17 e 0,44, o PCI do gás formado na gaseificação de bagaço de cana na geometria modificada é maior do que aquele do gás formado no processo de gaseificação realizado com a geometria original. Já no caso em que $FA = 0,30$, o PCI dos gases formados com a geometria original é superior. Como as Figs. 6.35(a), (b) e (c) mostram maiores teores de H_2 e de CO e menor teor de CH_4 com a geometria modificada no caso em que $FA = 0,30$, o menor PCI obtido com a geometria modificada nesta situação parece estar relacionado com a menor produção de CH_4 .

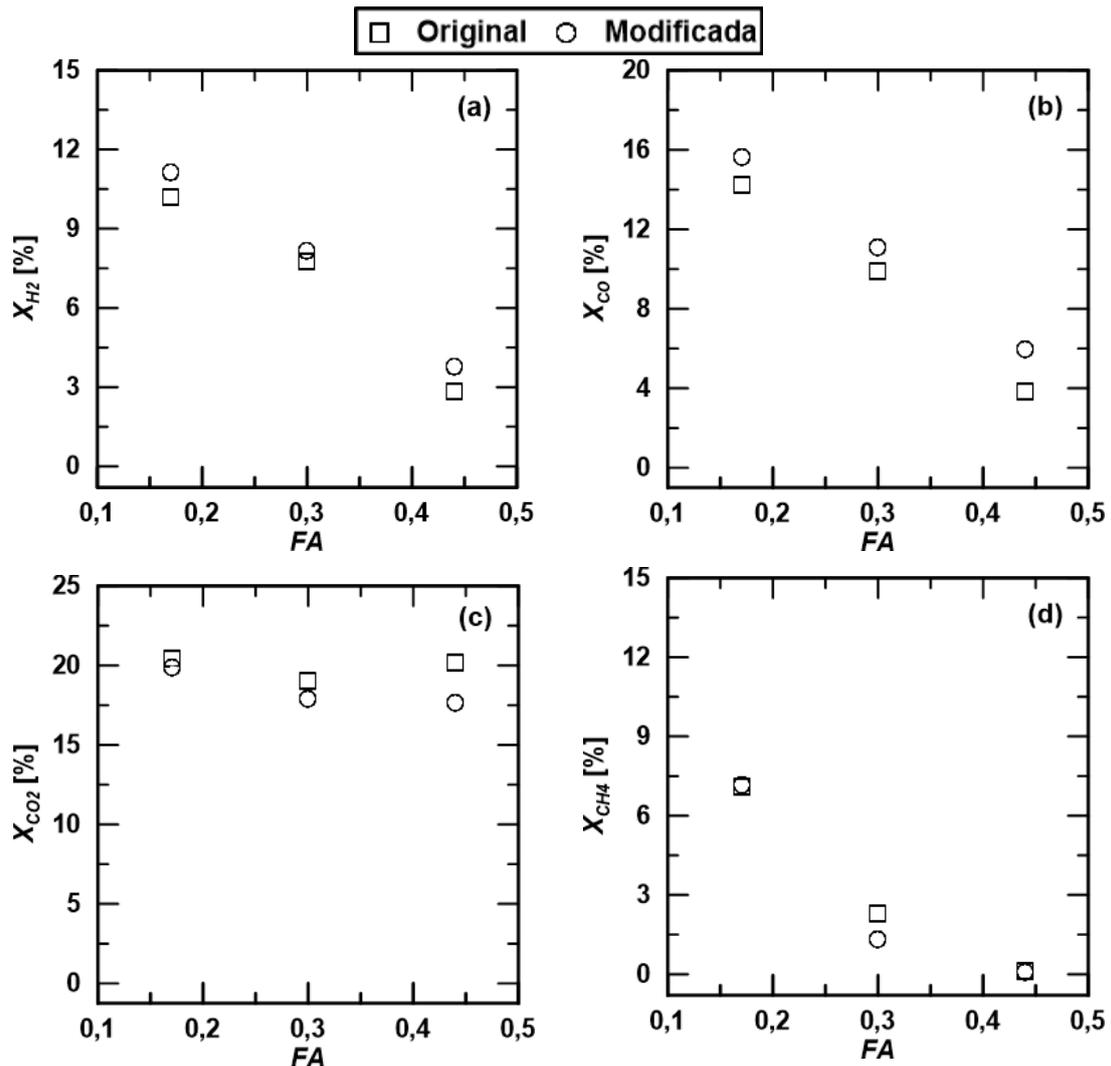


Figura 6.35 – Fração molar de (a) H_2 , (b) CO , (c) CO_2 e (d) CH_4 em função do parâmetro FA para as geometrias original e modificada.

Finalmente, nas Figs. 6.37(a)-(d), são apresentados os valores das eficiências de gaseificação a frio, η_F , e de conversão de massa, η_{CM} , assim como das eficiências exergéticas considerando apenas os gases como produto de interesse, ψ_I , e considerando gases e *char* como produtos de interesse, ψ_{II} . As Figs.6.37(a)-(d) revelam que todas as quatro eficiências avaliadas melhoram com a utilização da geometria modificada. Este comportamento está diretamente ligado com o maior tempo de residência das partículas de *char* no leito devido à expansão da área do gaseificador na região do *freeboard*. Com a melhora da taxa de conversão de partículas sólidas em gases, uma maior quantidade de gases é formada e com um PCI mais elevado, melhorando assim as eficiências a frio e exergéticas. O fato das eficiências exergéticas ψ_I e ψ_{II} diminuírem com a elevação do fator de ar, como indicado nas Figs. 6.37(c) e (d) parece estar relacionado com a redução da vazão de gases úteis deixando o reator, devido à redução da vazão de bagaço de cana com a elevação do fator de ar.

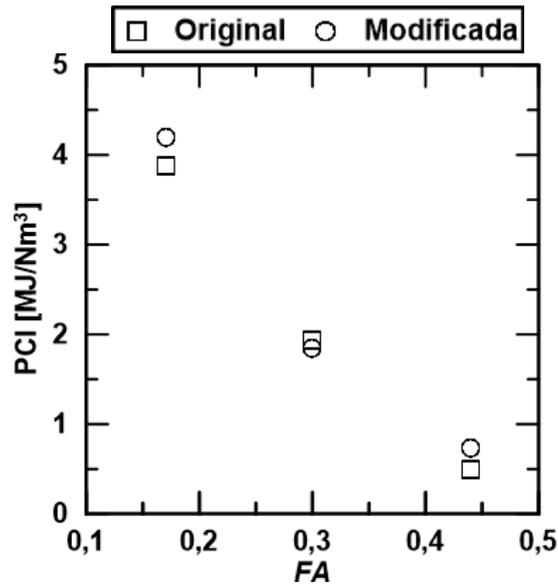


Figura 6.36 – PCI para diferentes FA obtidos com as geometrias original e modificada.

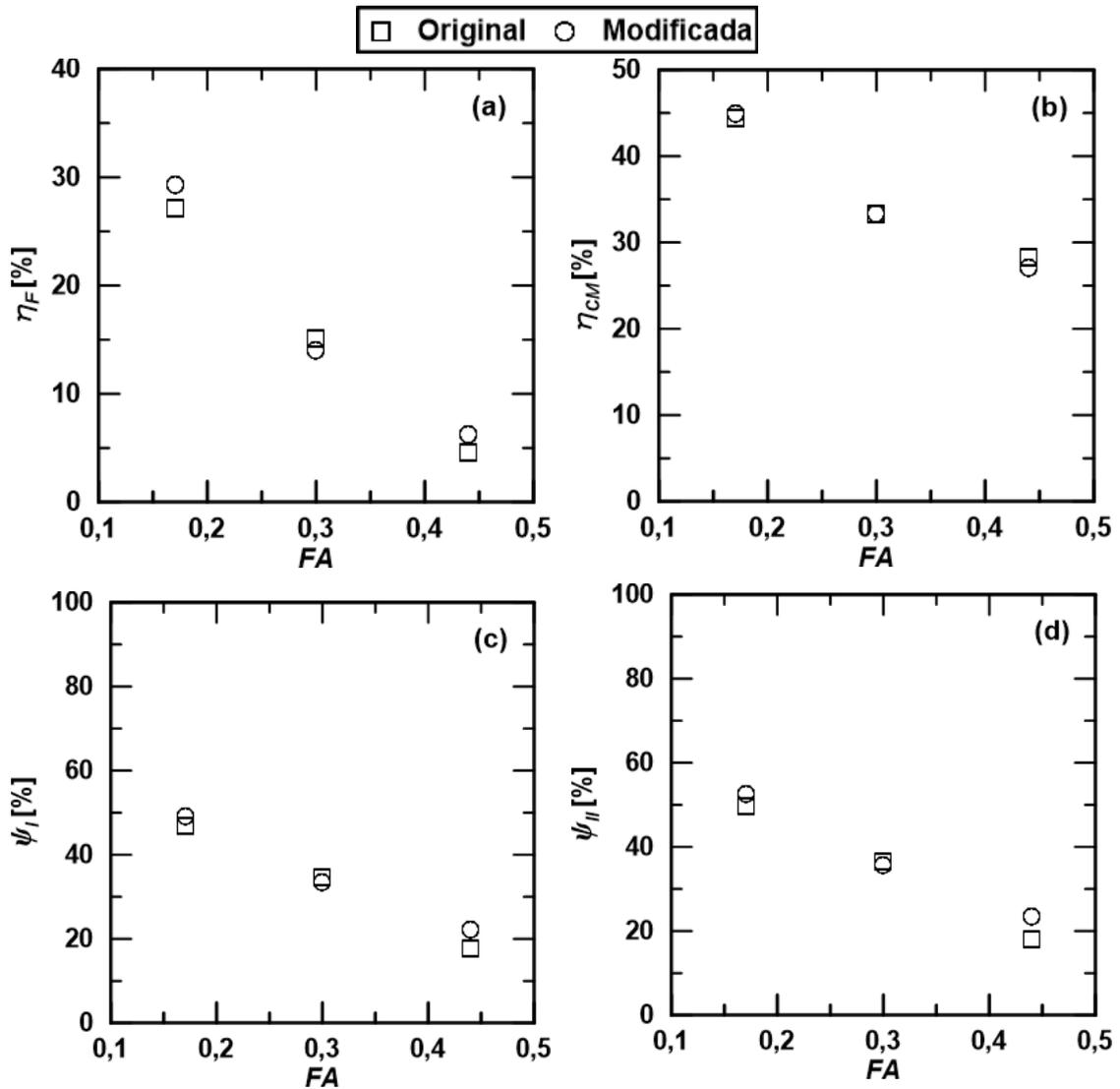


Figura 6.37 – Eficiências (a) a frio, (b) de conversão, (c) exergética I e (d) exergética II em função do parâmetro FA para as geometrias original e modificada.

Os três termos de geração de entropia da fase gás mostrados na Eq. (4.53) analisados são denominados aqui por:

$$S_{g,DIF} = \varepsilon_g \frac{K_g}{T_g^2} \left(\frac{\partial T_g}{\partial x_i} \right)^2 \quad (6.5)$$

$$S_{g,DEQ} = \varepsilon_g \rho_g D_g \sum_{n=1}^{N_g} \frac{R_{gn}}{Y_{gn}} \left(\frac{\partial Y_{gn}}{\partial x_i} \right)^2 \quad (6.6)$$

$$S_{g,RQ} = \sum_{r,g=1}^{N_{r,g}} \frac{A_{r,g}}{T_g} \tilde{r}_{r,g} \quad (6.7)$$

Aqui, as irreversibilidades do processo de gaseificação são avaliadas como função dos termos de taxa de geração de entropia. Todavia, é preciso observar que a taxa de destruição de exergia está associada com a taxa de geração de entropia, de modo que a taxa de destruição de exergia corresponde ao produto de $-T_o$ e a taxa de geração de entropia, sendo T_o uma temperatura de um estado de referência.

Os perfis axiais dos termos $S_{g,DIF}$, $S_{g,DEQ}$ e $S_{g,RQ}$ obtidos com a geometria original e a geometria modificada são mostrados nas Figs. 6.38, 6.39 e 6.40. Nas Figs. 6.38(a)-(c) é possível observar que o comportamento da geração de entropia devido à difusão de energia, $S_{g,DIF}$, nas duas geometrias é bastante similar em todas as três situações investigadas. Além disso, nota-se que a magnitude do termo $S_{g,DIF}$ praticamente não aumenta com o aumento do fator de ar em nenhuma das duas geometrias. É importante ainda lembrar que nos perfis de temperatura apresentados nas subseções 6.2.2 e 6.2.3, a temperatura do gás é praticamente constante ao longo de todo o gaseificador, devido à elevada taxa de mistura no leito e às pequenas perdas de energia para o ambiente na região do *freeboard*. Assim, a magnitude do termo $S_{g,DIF}$ ao longo do leito não é muito significativa na maior parte do gaseificador. Contudo, é possível notar dois picos de formação do termo $S_{g,DIF}$ nas Figs. 6.38(a)-(c), logo no início do gaseificador. O primeiro pico ocorre devido à entrada do ar a uma temperatura menor do que a temperatura do leito, enquanto que o segundo está relacionado com a entrada do bagaço de cana também a uma temperatura inferior àquela do leito. Conseqüentemente, os gradientes de temperatura são mais acentuados

nestas localizações, acarretando em duas regiões de geração de entropia mais intensas.

Nas Figs. 6.39(a)-(c) são mostrados os perfis de geração de entropia devido à difusão de espécies químicas, $S_{g,DEQ}$. Mais uma vez os perfis de geração de entropia são similares com as duas geometrias consideradas e não apresentam um aumento muito significativo de magnitude com a elevação de FA. Em todas as curvas mostradas nas Figs. 6.39(a)-(c) é possível identificar que na região do leito existe uma intensa geração de entropia associada à difusão das espécies químicas. Ademais, a maior geração de entropia associada à difusão de espécies ocorre logo após a região de entrada de bagaço de cana no gaseificador ($5 < h < 10$ cm). Os perfis de fração molar de espécies químicas mostrados anteriormente nas subseções 6.2.2 e 6.2.3 revelam um aumento intenso de H_2 , CO , CO_2 e CH_4 na região de entrada do bagaço de cana no gaseificador, devido as reações de pirólise e de combustão e gaseificação heterogêneas. Assim, devido à intensa geração de espécies pelas reações químicas, existe um gradiente acentuado de espécies químicas nesta região.

Finalmente, nas Figs. 6.40(a)-(c) são mostrados os perfis axiais do termo de geração de entropia associado com as reações homogêneas, $S_{g,RQ}$. Ao contrário do que ocorre com os termos $S_{g,DIF}$ e $S_{g,DEQ}$, o termo $S_{g,RQ}$ apresenta um aumento significativo com a elevação de FA. O comportamento das curvas obtidas com as duas geometrias apresenta uma geração maior de entropia devido às reações homogêneas na região do leito do que na região do *freeboard*. Contudo, como as reações homogêneas ocorrem em todo o gaseificador, o termo $S_{g,RQ}$ não se torna nulo no *freeboard*, provocando uma geração de entropia em todo o gaseificador. Comparando as Figs. 6.38, 6.39 e 6.40 chama a atenção o fato do termo $S_{g,RQ}$ apresentar uma magnitude muito maior do que a dos termos $S_{g,DIF}$ e $S_{g,DEQ}$. Esta tendência explicita que a maior fonte de irreversibilidades no processo de gaseificação são as próprias reações químicas inerentes ao processo.

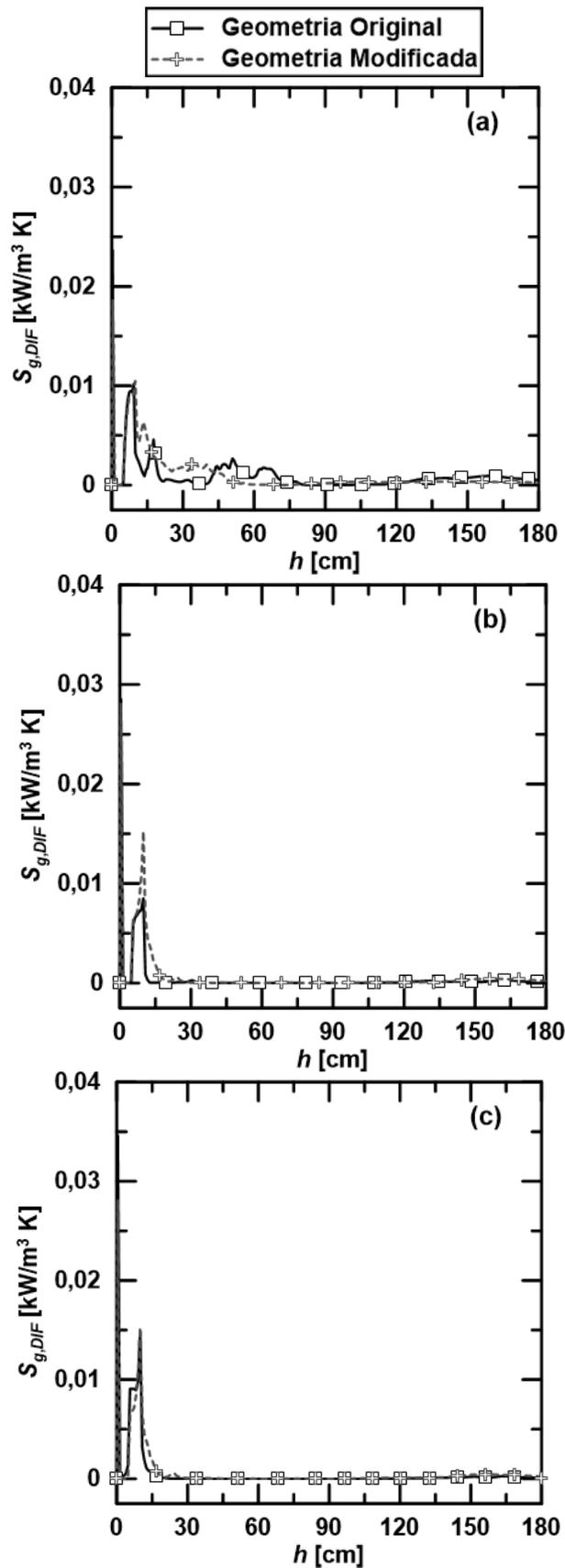


Figura 6.38 – Perfis da geração de entropia associada à difusão de energia com, (a) FA = 0,17; (b) FA = 0,30; e (c) FA = 0,44.

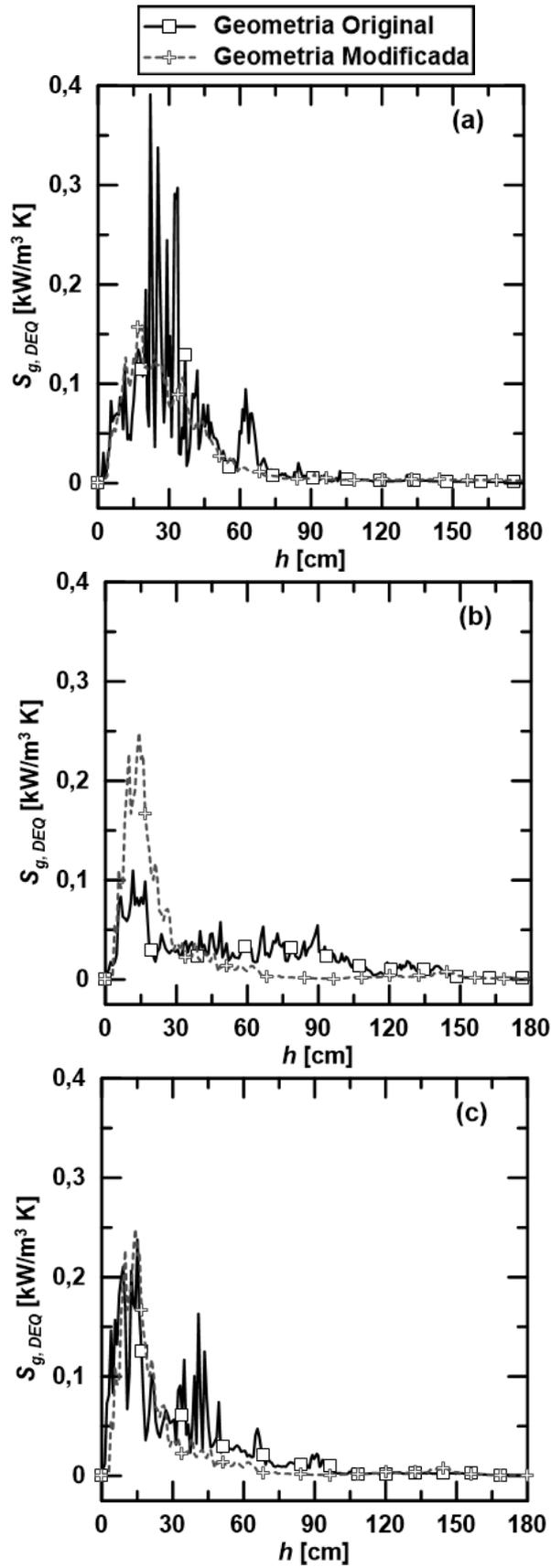


Figura 6.39 – Perfis da geração de entropia associada à difusão de espécies químicas com, (a) FA = 0,17; (b) FA = 0,30; e (c) FA = 0,44.

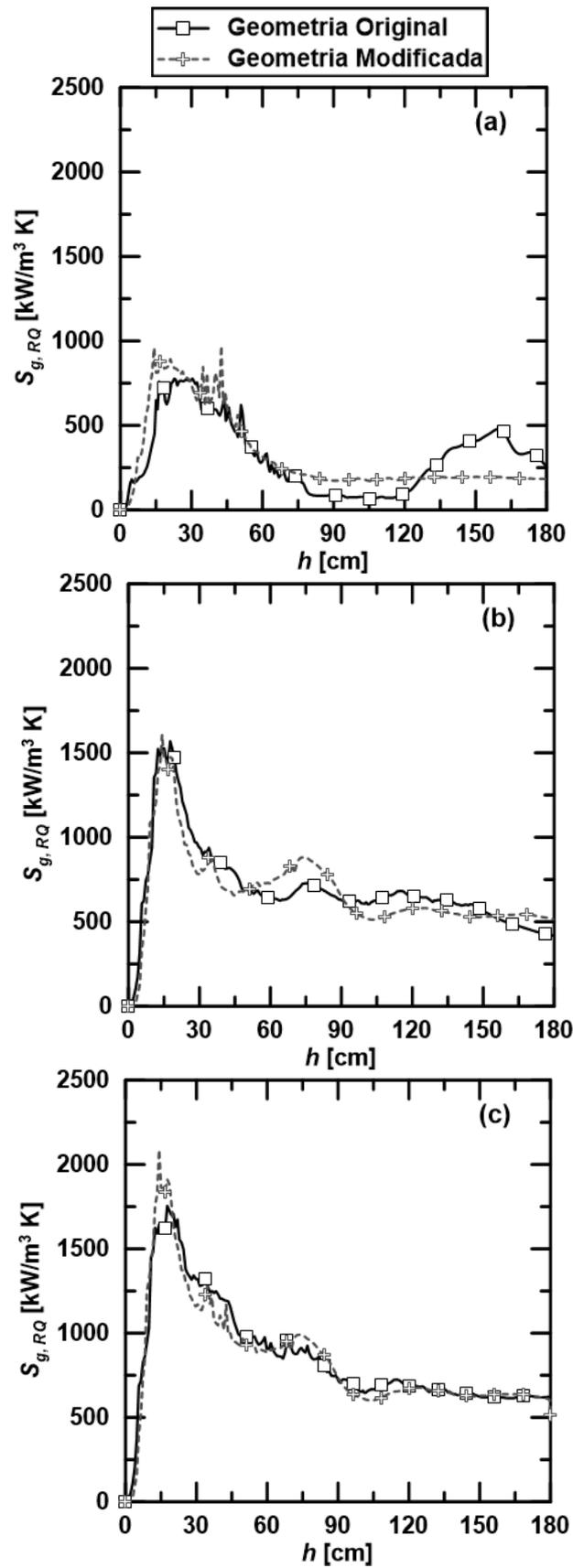


Figura 6.40 – Perfis da geração de entropia associada às reações homogêneas com, (a) FA = 0,17; (b) FA = 0,30; e (c) FA = 0,44.

Testes também foram realizados utilizando a geometria do caso de validação (Fig. 5.2) descrito na Seç. 5.3. As simulações adicionais realizadas visam analisar o efeito da adição de vapor sobre o balanço exergético do gaseificador. Sendo assim, são consideradas uma simulação de gaseificação com ar puro e três com adição de vapor d'água como agente gaseificador. Os parâmetros utilizados nas simulações dos casos investigados são mostrados na Tab. 6.20, enquanto que as condições de contorno utilizadas são mostradas na Tab. 6.21. O leito é formado por partículas de alumina, e as propriedades das fases sólidas são as mesmas mostradas na Tab. 5.38. A modelagem física é a mesma utilizada para a gaseificação do bagaço de cana, a qual está apresentada na Tab. 6.15. A modelagem das reações químicas é realizada utilizando o modelo PAR_G+QTN.

Tabela 6.20 – Condições de contorno do problema simulado.

Caso	FA	S/B
1	0,17	0,0
2	0,17	0,05
3	0,17	0,10
4	0,17	0,21

Tabela 6.21 – Condições de contorno do problema simulado.

Condições de Contorno							
Entrada de Combustível		Entrada de Ar					Paredes
Casos	1,2,3 e 4		1	2	3	4	1,2,3 e 4
$V_{bagaço}$ [cm/s]	0,74	V_{Ag} [cm/s]	25,0	30,0	34,9	45,8	$T_{parede} = 973$ K
$T_{bagaço}$ [K]	423,0						
V_{H_2O} [cm/s]	7,28	Y_{N_2}	0,767	0,683	0,615	0,153	Não deslizamento
Y_{H_2O}	1	Y_{O_2}	0,233	0,207	0,187	0,505	
		Y_{H_2O}	--	0,110	0,198	0,342	
T_{H_2O} [K]	423,0	p_g [atm]	1				
p_g [atm]	1	T_{Ag} [K]	670				

Na Fig. 6.41 é possível observar a variação das frações molares H_2 , CO , CH_4 e CO_2 em base seca presente no gás formado na gaseificação em função da razão S/B. Observa-se na Fig. 6.41 uma redução de CH_4 e de CO e uma elevação dos teores de H_2 e CO_2 com o aumento da razão S/B. A redução da quantidade de CH_4 presente no gás formado com o aumento da razão S/B está diretamente ligada à intensificação da reação de reforma de metano devido à maior disponibilidade de vapor no gaseificador. Já o aumento de H_2 e de CO_2 e a redução de CO ocorre devido à intensificação da reação de deslocamento gás-água avançada com o maior teor de vapor presente no interior do gaseificador.

Embora a Fig. 6.41 evidencie uma clara diferença na composição dos gases permanentes formados com a variação da razão S/B, a Fig. 6.42 revela uma pequena diferença no PCI do gás produzido nas situações aqui investigadas. Como o PCI do gás formado está ligado aos teores de H_2 , CO , CH_4 e CO_2 , aparentemente o aumento percentual do H_2 presente no gás formado é contrabalanceado pela redução de CO e CH_4 e pela elevação do teor de CO_2 . Desta maneira, os maiores teores de H_2 que poderiam aumentar o PCI do gás formado acaba tendo seu efeito reduzido.

Finalmente, nas Figs. 6.43(a)-(c) são apresentadas as variações da eficiência a frio, de conversão e exergéticas I e II em função da razão S/B. Na Fig. 6.43(a) pode ser verificado que a eficiência a frio, assim como o PCI, pouco se modifica com o aumento da razão S/B, permanecendo praticamente constante para os quatro valores investigados. Contrariamente, na Fig. 6.43(b) é identificada uma queda da eficiência de conversão de massa associada ao aumento da razão S/B. Já nas Figs. 6.43(c) e (d) observa-se uma redução das eficiências exergéticas com o aumento da razão S/B. Este comportamento também é observado na literatura (SANDEEP e DASAPPA, 2014) para gaseificação de madeira usando como agente gaseificador misturas de oxigênio e ar.

Nas Figs. 6.44(a)-(c) são mostrados os perfis axiais dos termos de geração de entropia nas simulações consideradas. Na Fig. 6.44(a), é apresentada a distribuição ao longo do gaseificador do termo de geração de entropia referente à difusão de energia, $S_{g,DIF}$. Pode ser verificada a existência de dois picos de $S_{g,DIF}$ na região do leito. O primeiro ocorre logo na entrada de ar e o segundo na região de entrada de bagaço de cana, h entre 5 e 10 cm. Como a temperatura do leito é praticamente constante, o termo $S_{g,DIF}$ é praticamente nulo na maior parte do leito. A Fig. 6.44(a) também indica que a variação do parâmetro S/B não altera significativamente o termo $S_{g,DIF}$. Na Fig. 6.44(a), é mostrada a distribuição ao longo do gaseificador do termo de geração de entropia referente à difusão de espécies,

$S_{g,DEQ}$. É possível verificar que a geração de entropia decorrente da difusão de espécies é mais intensa na região próxima à entrada de bagaço de cana-de-açúcar, onde ocorre uma intensa formação de espécies devido às reações de pirólise e de oxidação de *char*.

Finalmente, na Fig. 6.44(c), são mostrados os perfis de taxa de geração de entropia devido às reações químicas homogêneas, $S_{g,RQ}$. O primeiro pico de geração do termo $S_{g,RQ}$ ocorre na região de entrada do bagaço de cana-de-açúcar no reator, devido às reações de pirólise e de oxidação *char*, assim como o termo $S_{g,DEQ}$. Contudo, o termo $S_{g,RQ}$ continua aumentando ao longo da região do leito até um pico de máximo na região onde começa a região do *freeboard*. A queda da taxa de geração de entropia devido às reações homogêneas na região do *freeboard* ocorre porque as taxas das reações se reduzem nesta região. Ainda na Fig. 6.44, é possível verificar que o caso com maior eficiência exergética nas Figs. 6.43(c) e (d), *i.e.*, o caso com ar puro, apresenta a maior taxa de geração de entropia associada às reações homogêneas. Logo, a menor eficiência dos casos com adição de vapor parece estar relacionada a um aumento da perda energética para o ambiente.

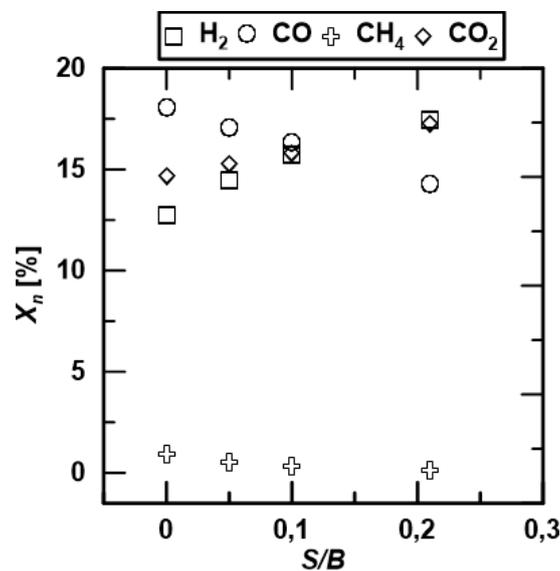


Figura 6.41 – Frações molares de H₂, CO, CH₄ e CO₂ para diferentes razões S/B.

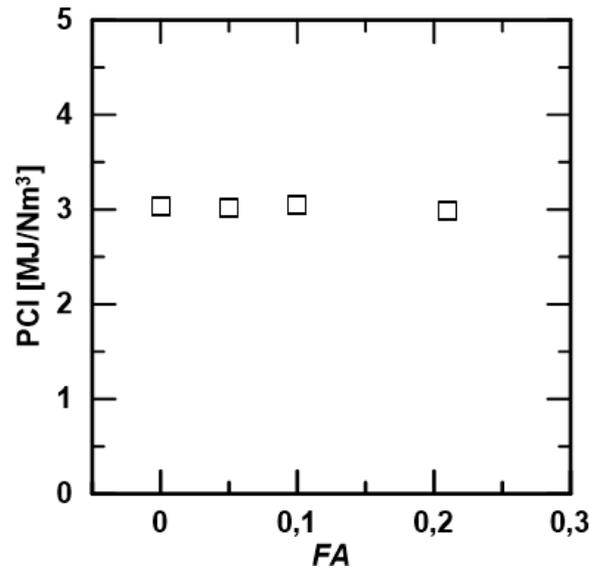


Figura 6.42 – PCI para os diferentes fatores de ar investigados.

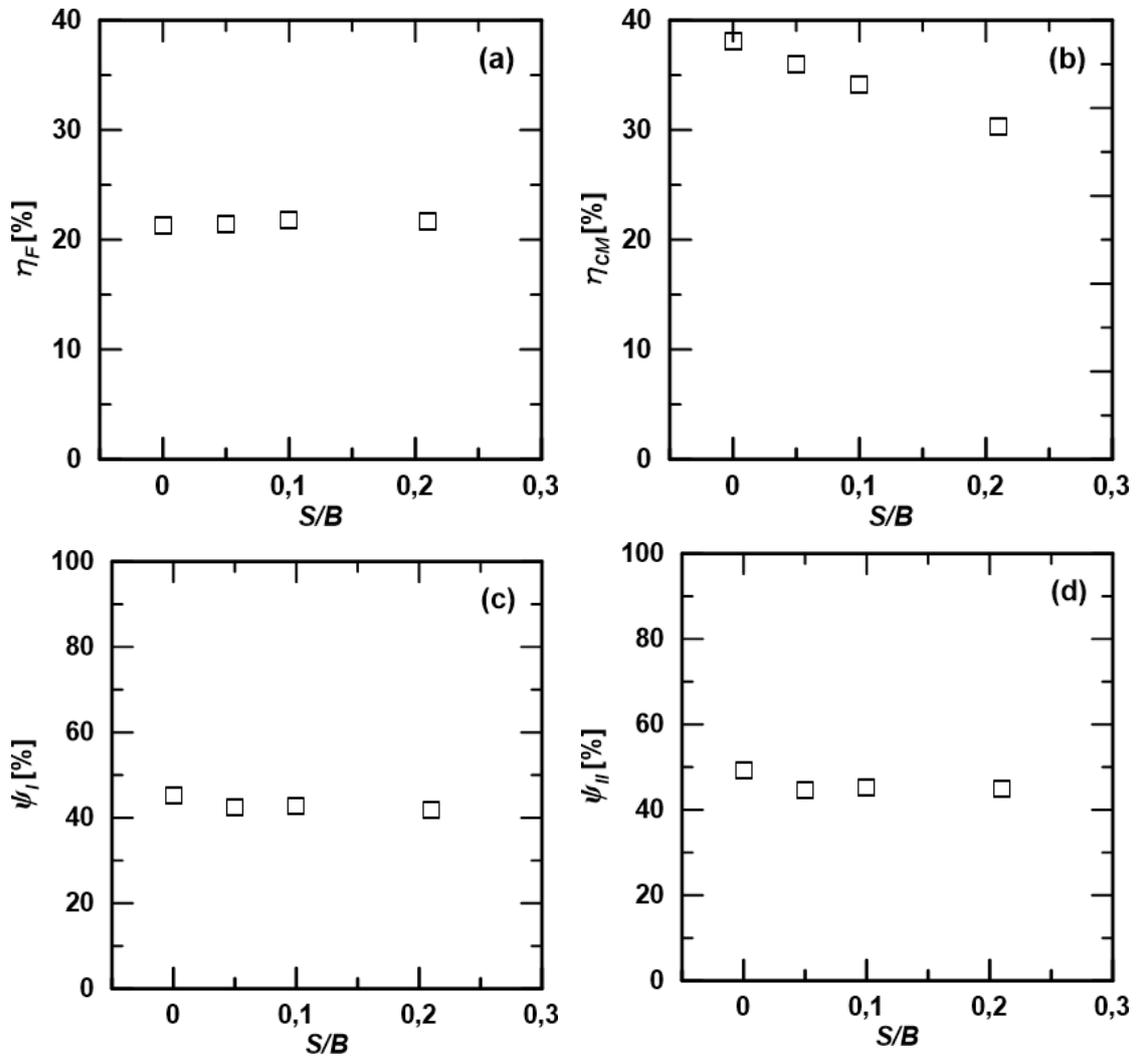


Figura 6.43 – Eficiências (a) a frio, (b) de conversão, (c) exergética I e (d) exergética II em função do parâmetro S/B.

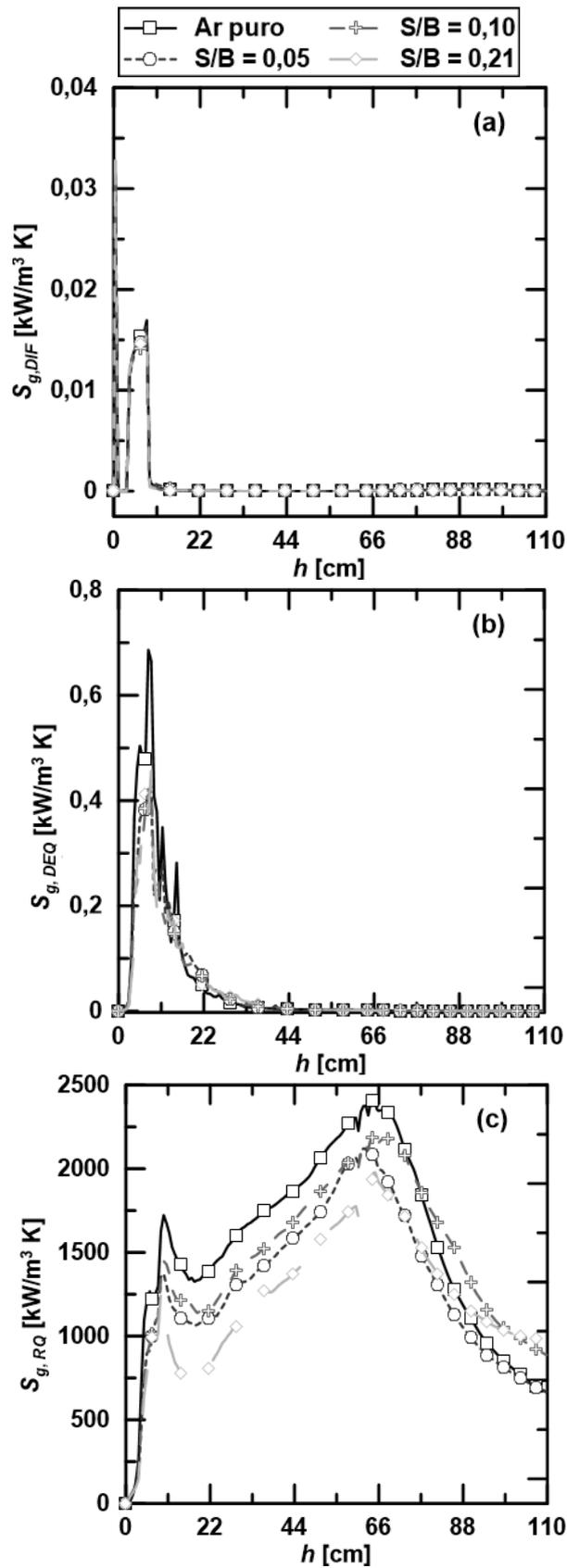


Figura 6.44 – Perfis da geração de entropia (a) $S_{g,DIF}$, (b) $S_{g,DEQ}$, e (c) $S_{g,RQ}$.

Em síntese, a avaliação dos perfis de geração de entropia ao longo do leito revela uma maior geração de entropia na região do leito, principalmente nas proximidades da injeção de biomassa. Espera-se que a metodologia desenvolvida aqui possa vir a auxiliar no estudo de maneiras de reduzir a geração de entropia na gaseificação de biomassa em reatores LFB.

Uma possível alternativa para reduzir as irreversibilidades do processo de gaseificação poderia ser, por exemplo, a injeção de pequenas quantidades de biomassa em locais diferentes. Assim os picos de reações químicas não ficariam concentrados em uma localidade apenas. Contudo, um trabalho específico sobre geometrias alternativas e, até mesmo, diferente material do leito de partículas deve ser desenvolvido usando às equações derivadas no Cap. 4 para auxiliar no projeto de gaseificadores mais eficientes.

7 CONCLUSÕES

O presente trabalho atingiu os objetivos pretendidos, que consistiam no desenvolvimento de uma metodologia satisfatória para simulação do processo de gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar em leitos fluidizados borbulhantes e na derivação e implementação computacional dos termos de geração de entropia durante o processo de gaseificação. Destaca-se aqui a realização do estudo de: (i) diferentes modelos de fechamento físicos para o problema de escoamento gás-partícula durante um processo de gaseificação de biomassa em reatores de leito fluidizado borbulhante; (ii) modelagem e implementação computacional de modelos cinéticos da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar; (iii) modelagem criteriosa das reações químicas típicas de processos de gaseificação a partir de correlações cinéticas; (iv) dedução e implementação computacional de termos de geração de entropia de um processo de gaseificação de bagaço de cana.

Inicialmente, a metodologia desenvolvida foi validada para um caso de gaseificação de madeira reportado na literatura. Utilizando este caso de validação foi realizado um estudo que mostrou a necessidade de refinar a malha na direção axial na região do *freeboard*. Ainda usando o caso de validação foram realizadas simulações para investigar a influência da modelagem da secagem e de diferentes modelos de fechamento sobre a capacidade preditiva do processo de gaseificação de biomassa em leitos fluidizados borbulhantes. Em geral, os modelos de fechamento investigados não acarretaram em grandes diferenças na composição dos gases produzidos. Contudo, verificou-se que diferenças na distribuição das grandezas ao longo do leito foram mais significativas. A utilização da secagem instantânea se mostrou válida, acarretando apenas em uma predição cerca de 3% superior da temperatura dos gases. Os modelos de arrasto e de troca de energia entre as fases gás e sólidas Gidaspow e Ranz-Marshall, respectivamente, foram identificados como fornecendo os resultados mais satisfatórios. Em relação à modelagem da condutividade térmica das fases gás e sólidas, foi visto que a utilização da equação de Bird para calcular a condutividade da fase gás fornece resultados satisfatórios. Em relação à condutividade da fase gás, é preciso utilizar uma correlação para considerar o efeito do fluido intersticial entre as

partículas. Por fim, a viscosidade dinâmica pode ser calculada usando a equação de Sutherland.

Usando a modelagem identificada como mais apropriada, o efeito de diferentes correlações cinéticas descrevendo as reações heterogêneas sobre a capacidade preditiva da modelagem desenvolvida em simular o processo de gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar foi também analisado. Uma correlação proposta aqui com base nos trabalhos de LUO e STANMORE (1992) e QIN e THUNMAN (2015), intitulada de modelo QTN, para descrever a oxidação de *char* do bagaço de cana-de-açúcar foi testada com correlações derivadas para oxidação do *char* proveniente da madeira, modelo DBI, e do carvão mineral, modelo Base. Os resultados obtidos mostraram que os modelos sugeridos, intitulados de PAR_G+QTN e RAN_G+QTN , são capazes de prever a composição dos gases formados durante o processo de gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar em leitos fluidizados borbulhantes em condições típicas de fator de ar (entre 0,17 e 0,44) com acurácia satisfatória para fins de engenharia. A vantagem do modelo RAN_G+QTN é que não existe necessidade de se estimar a composição dos gases formados na pirólise primária e secundária, de modo que apenas a composição do bagaço de cana é necessária. No entanto, o modelo RAN_G+QTN resultou em um esforço computacional extremamente elevado em comparação ao modelo PAR_G+QTN . Desta maneira, a utilização do modelo PAR_G+QTN e RAN_G+QTN deve levar em conta também a capacidade computacional do equipamento onde a simulação será realizada e a dimensão da geometria simulada. Em caso de gaseificadores de elevadas dimensões, tais como gaseificadores de escala piloto ou industrial, o modelo PAR_G+QTN pode ser utilizado. Já em gaseificadores de escala laboratorial, o esforço computacional é menor, e o modelo RAN_G+QTN pode ser utilizado para simulação do processo de gaseificação. Contudo, é preciso observar que quando o modelo PAR_G+QTN é utilizado a composição dos gases permanentes formados na pirólise primária e na pirólise secundária precisa ser estimada de alguma maneira, ou usando dados experimentais ou utilizando alguma correlação empírica.

Adicionalmente, também foram apresentadas equações de transporte para entropia e exergia das fases gás e sólidas válidas para escoamentos gás-partícula reativos em leitos fluidizados. As equações foram derivadas usando a hipótese de equilíbrio termodinâmico local com base nas equações governantes da abordagem Euler-Euler. É importante ressaltar que as equações derivadas aqui não foram encontradas na literatura. Nestas equações, foram identificados três termos de geração de entropia na fase gás, um relacionado

com gradientes de temperatura, um relacionado com gradientes de espécies químicas e um relacionado com a liberação de energia pelas reações químicas homogêneas. Os termos das equações também revelam uma degradação da energia devido à transferência de energia entre as fases gás e sólidas e pela transferência de massa provenientes das reações heterogêneas.

Uma análise local e global de Segunda Lei também foi realizada para algumas situações do processo de gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar em leitos fluidizados borbulhantes. Os termos de geração de entropia identificados na dedução das equações de transporte de entropia e exergia foram implementados computacionalmente auxiliando na identificação dos locais de maior geração de entropia no gaseificador considerado. Foram analisados o impacto da utilização de uma expansão do gaseificador entre a região do leito e a do *freeboard*, e da adição de vapor na gaseificação com ar. Os resultados mostraram que a expansão do gaseificador melhora as eficiências de conversão, energética e exergética do processo de gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar. Já o uso de vapor aumentou o teor de H₂ produzido, mas reduziu a eficiência exergética do processo de gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar devido ao aumento das perdas energéticas para o ambiente.

Ao longo do trabalho desenvolvido, embora muitos pontos tenham sido investigados, foi constatado que ainda existem questões a serem investigadas em se tratando da modelagem da gaseificação de biomassa em reatores de leito fluidizado. Como sugestão para trabalhos futuros, existe necessidade de investigação do efeito da inclusão de uma reação de volatilização dos metais alcalinos e alcalinos terrosos presentes nas cinzas das biomassas, e a inclusão do efeito catalítico destes sobre as reações químicas ocorrendo durante o processo de gaseificação. A presença de metais alcalinos e alcalinos terrosos pode provocar alterações nas taxas das reações ocorrendo durante o processo de gaseificação de biomassa, porém ainda não existe na literatura uma avaliação da melhor maneira de incluir estes efeitos em simulações de CFD.

Outra contribuição interessante seria a realização de simulações do processo de gaseificação em um reator LFC usando um domínio bidimensional. Nesta última sugestão deve ser considerado que no caso de apenas o *riser* de um reator LFC ser modelado seria necessário utilizar a vazão de saída de sólidos do *riser* na entrada de agente gaseificador na entrada do *riser*. Desta forma, é preciso comentar que para realizar tal implementação no código MFIX seria preciso alterar as sub-rotinas do programa para realizar a utilização da vazão de sólidos deixando o *riser* como condição de entrada. Outra maneira de simular a gaseificação em

um reator LFC seria modelando todo o circuito, incluindo o *downcommer* e o ciclone. Todavia, esta alternativa acarreta em um custo computacional significativamente mais elevado.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABUADALA, A.; DINCER, I.; NATERER, G.F. “Exergy analysis of hydrogen production from biomass gasification”, **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, pp. 4981–4990, 2010.
- AGRAWAL, K.; LOEZOS, P.N.; SYAMLAL, M.; *et al.* “The role of meso-scale structures in rapid gas-solid flows”, **Journal of Fluid Mechanics**, v. 445, pp. 151-185, 2001.
- AHMAD, A.A.; ZAWAWI, N.A.; KASIM, F.H.; *et al.* “Assessing the gasification performance of biomass: A review on biomass gasification process conditions, optimization and economic evaluation”, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, pp. 1333–1347, 2016.
- ALAUDDIN, Z. A. B. Z.; LAHIJANI, P.; MOHAMMADI, M. “Gasification of lignocellulosic biomass in fluidized beds for renewable energy development: A review”, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, pp. 2852-2862, 2010.
- ALMUTTAHAR, A.; TAGHIPOUR, F. “Computational fluid dynamics of high density circulating fluidized bed riser: Study of modeling parameters”, **Powder Technology**, v. 185, pp. 11-23, 2008.
- ANCA-COUCÉ, A.; MEHRABIAN, R.; SCHARLER, R.; *et al.* “Kinetic scheme of biomass pyrolysis considering secondary charring reactions”, **Energy Conversion and Management**, v. 87, pp. 687-696, 2014.
- ANCA-COUCÉ, A. “Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis”, **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 53, pp. 41–79, 2016.
- ANCA-COUCÉ, A.; SCHARLER, R. “Modelling heat of reaction in biomass pyrolysis with detailed reaction schemes”, **Fuel**, v. 206, pp. 572–579, 2017.
- ANDRADE, R.V., 2007, **Gaseificação de Biomassa: Uma Análise Teórica e Experimental**. Tese D.Sc. Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), Itajubá, MG, Brasil.

- ARNOLD, G.S.; DREW, D.A.; LAHEY, R.T. "An assessment of multiphase flow models using the second law of thermodynamics", **International Journal of Multiphase Flow**, v. 16, n. 3, pp. 481–494, 1990.
- ASADULLAH, M. "Barriers of commercial power generation using biomass gasification gas: A review", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 29, pp. 201–215, 2014.
- ASSARI, M.R.; TABRIZI, H.B.; NAJAFPOUR, E. "Energy and exergy analysis of fluidized bed dryer based on two-fluid modeling", **International Journal of Thermal Sciences**, v. 64, pp. 213–219, 2013.
- AYUGI, G.; BANDA, E.J.K.B.; D'UJANGA, F.M. "Local thermal insulating materials for thermal energy storage", **Rwanda Journal**, v. 23, pp. 21–29, 2011.
- BAIN, R.L.; BROER, K. "Gasification". Em: Brown, R.C. (ed.). **Thermochemical Processing of Biomass**, 1. ed., Cap. 3, Chichester, Reino Unido, John Wiley & Sons Inc, 2011.
- BASU, P. **Biomass gasification and pyrolysis – Practical Design**. 1ª ed. Burlington, Estados Unidos, Academic Press, 2010.
- BAUM, M.M.; STREET, P.J. "Predicting the Combustion Behavior of Coal Particles", **Combustion Science and Technology**, v. 3, n. 5, pp. 231–243, 1971.
- BEETSTRA, R.; VAN DER HOEF, M.A.; KUIPERS, J.A.M. "Numerical study of segregation using a new drag force correlation for polydisperse systems derived from lattice-Boltzmann simulations", **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 1–2, pp. 246–255, 2007.
- BEJAN, A. **Advanced Engineering Thermodynamics**. 1ª ed. Nova Iorque, Estados Unidos, John Wiley & Sons, 1988.
- BENYAHIA, S. "A time-averaged model for gas–solids flow in a one-dimensional vertical channel", **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 9, pp. 2536–2547, 2008.
- BENYAHIA, S.; SYAMLAL, M.; O'BRIEN, T.J. "Evaluation of boundary conditions used to model dilute, turbulent gas/solids flows in a pipe", **Powder Technology**, v. 156, n. 2–3, pp. 62–72, 2005.

- BENYAHIA, S.; SYAMLAL, M.; O'BRIEN, T.J. **Summary of MFIX Equations 2012-1**.
Disponível em: <URL
<https://mfix.netl.doe.gov/documentation/MFIXEquations2012-1.pdf>>.
- BIBA, V.; MACÁK, J.; KLOSE, E.; *et al.* "Mathematical Model for the Gasification of Coal under Pressure", **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 17, n. 1, pp. 92-98, 1978.
- BILICKI, Z.; GIOT, M.; KWIDZINSKI, R. "Fundamentals of two-phase flow by the method of irreversible thermodynamics", **International Journal of Multiphase Flow**, v. 28, n. 12, pp. 1983–2005, 2002.
- BIRD, R.B.; STEWART, W.E.; LIGHTFOOT, E.N. **Transport Phenomena**. 2^a ed. Nova Iorque, Estados Unidos, John Wiley & Sons, 2006.
- BLAZEK, J. **Computational Fluid Dynamics: Principles and Applications**. 1^a ed. Oxford, Reino Unido, Elsevier, 2001.
- BLONDEAU, J.; JEANMART, H. "Biomass pyrolysis in pulverized-fuel boilers: Derivation of apparent kinetic parameters for inclusion in CFD codes", **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 33, n. 2, pp. 1787-1794, 2011.
- BLONDEAU, J.; JEANMART, H. "Biomass pyrolysis at high temperatures: Prediction of gaseous species yields from an anisotropic particle", **Biomass and Bioenergy**, v. 41, pp. 107-121, 2012.
- BOERRIGTER, H.; RAUCH, R. "Syngas production and utilization". Em: Knoef, H.A.M. (ed), **Handbook Biomass Gasification**, 1 ed., Cap. 10, Enschede, Holanda, Biomass Technology Group (BTG), 2005.
- BOROSON, M.L.; HOWARD, J.B.; LONGWELL, J.P.; *et al.* "Product Yields and Kinetics from the Vapor Phase Cracking of Wood Pyrolysis Tars", **AIChE Journal**, v. 35, n. 1, pp. 120-128, 1989.
- BRADBURY, A.G.W.; SAKAI, Y.; SHAFIZADEH, F. "A Kinetic Model for Pyrolysis of Cellulose", **Journal of Applied Polymer Science**, v. 23, pp. 3271-3280, 1979.

- BRANDÃO, F.L., 2015, **Estudo Computacional da Pirólise de Bagaço de Cana-de-Açúcar e Madeira em Reator de Leito Fluidizado**. Dissertação de M.Sc. COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- BRANDÃO, F.L.; VERISSIMO, G.L.; LEIROZ, A.J.K.; *et al.* “Numerical Investigation of Flow Regimes in Biomass Pyrolysis”. **Proceedings of 16th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering (ENCIT)**. Vitória, ES, Brasil: 7-11 Novembro 2016
- BREAULT, R.W. “A review of gas–solid dispersion and mass transfer coefficient correlations in circulating fluidized beds”, **Powder Technology**, v. 163, n. 1–2, pp. 9–17, 2006.
- BRIDGWATER, A.V. “Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading”, **Biomass and Bioenergy**, v. 38, pp. 68–94, 2012.
- BRYDEN, K.M.; HAGGE, M.J. “Modeling the combined impact of moisture and char shrinkage on the pyrolysis of a biomass particle”, **Fuel**, v. 82, n. 13, pp. 1633–1644, 2003.
- CABEZAS-GÓMEZ, L.; SILVA, R.C.; MILIOLI, F.E. “Some modeling and numerical aspects of the two-fluid simulation of the gas-solids flow in a CFB riser”, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 4, pp. 487–496, 2006.
- CAMARGO, F.L., 2006, **Estudo da Pirólise Rápida de Bagaço de Cana em Reator de Leito Fluidizado Borbulhante**. Tese de D.Sc. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, SP, Brasil.
- CAMPBELL, P.A.; MITCHELL, R.E.; MA, L. “Characterization of coal char and biomass char reactivities to oxygen”, **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 29, n. 1, pp. 519–526, 2002.
- CARDOSO, J.; SILVA, V.; EUSÉBIO, D.; *et al.* “Hydrodynamic Modelling of Municipal Solid Waste Residues in a Pilot Scale Fluidized Bed Reactor”, **Energies**, v. 10, n. 11, pp. 1773, 2017.

- CARDOSO, J.; SILVA, V.; EUSÉBIO, D.; *et al.* “Improved numerical approaches to predict hydrodynamics in a pilot-scale bubbling fluidized bed biomass reactor: A numerical study with experimental validation”, **Energy Conversion and Management**, v. 156, pp. 53–67, 2018.
- CHANG, J.; YANG, S.; ZHANG, K. “A particle-to-particle heat transfer model for dense gas-solid fluidized bed of binary mixture”, **Chemical Engineering Research and Design**, v. 89, pp. 894-903, 2011.
- CHANG, J.; WANG, G.; GAO, J.; *et al.* “CFD modeling of particle-particle heat transfer in dense gas-solid fluidized beds of binary mixture”, **Powder Technology**, v. 217, pp. 50-60, 2012.
- CHANNIWALA, S.A.; PARIKH, P.P. “A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels”, **Fuel**, v. 81, n. 8, pp. 1051–1063, 2002.
- CHAO, Z.; WANG, Y.; JAKOBSEN, J.P.; *et al.* “Investigation of the particle-particle drag in a dense binary fluidized bed”, **Powder Technology**, v. 224, pp. 311-322, 2012.
- CHEN, J.C. “Heat transfer”. Em: Yang, W.C. (ed), **Handbook of Fluidization and Fluid-Particle Systems**, 1 ed., Cap. 10, Nova Iorque, Estados Unidos, Marcel Dekker, 2003.
- CHEN, X.Z.; SHI, D.P.; GAO, X.; *et al.* “A fundamental CFD study of the gas-solid flow field in fluidized bed polymerization reactors”, **Powder Technology**, v. 205, pp. 276-288, 2011.
- CHEN, Z.S.; WANG, L.Q. “Energy and exergy analysis of gas production from biomass intermittent gasification”, **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 5, n. 6, pp. 063141, 2013.
- CHEN, J.; YIN, W.; WANG, S.; *et al.* “Analysis of biomass gasification in bubbling fluidized bed with two-fluid model”, **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 8, n. 6, pp. 063105, 2016.
- COCCO, R.; KARRI, S.B.R.; KNOWLTON, T. “Kinetic Theory for Granular Materials: Polydispersity”. Em: Pannala, S.; Syamlal, M.; O’Brien, T.J. (eds), **Computational Gas-Solids Flows and Reacting Systems: Theory, Methods**

and Practice, 1 ed., Cap. 10, Hershey, Estados Unidos, Engineering Science Reference, 2011.

COHCE, M.K.; DINCER, I.; ROSEN, M.A. “Energy and exergy analyses of a biomass-based hydrogen production system”, **Bioresource Technology**, v. 102, pp. 8466-8474, 2011.

COKER, A.K. **Ludwig’s Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants**. 4 ed. Amsterdã, Holanda: Elsevier, 2007.

COLLARD, F.X.; BLIN, J. “A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin”, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 38, pp. 594–608, 2014.

CONAB. **A Geração Termoeletrica com a Queima do Bagaço de Cana-de-Açúcar no Brasil**. Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), Brasília, DF, 2011.

CROWE, C.T.; SCHARZKOPF, J.D.; SOMMERFELD, M.; *et al.* **Multiphase Flows with Droplets and Particles**. 1ª ed. CRC Press, Boca Raton, Estados Unidos, 2012.

DAMIANI, L.; REVETRIA, R. “Numerical Exergetic Analysis of Different Biomass and Fossil Fuels Gasification”, **International Journal of Renewable Energy and Biofuels**, v. 2014, pp. 1–18, 2014.

DARTEVELLE, S. **Hydrodynamic and Thermodynamic Models, and Numerical Techniques**. Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, Novo México, Estados Unidos, 2005.

DARTEVELLE, S. **From Model Conception to Verification and Validation, A Global Approach to Multiphase Navier-Stoke Models with an Emphasis on Volcanic Explosive Phenomenology**. Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, Novo México, Estados Unidos, 2007.

DAYTON, D.C.; TURK, B.; GUPTA, R. “Syngas Cleanup, Conditioning, and Utilization”. Em: Brown, R.C. (ed.). **Thermochemical Processing of Biomass**, 1. ed., Cap. 4, Chichester, Reino Unido, John Wiley & Sons Inc, 2011.

DEMIRBAS, A. “Combustion characteristics of different biomass fuels”, **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 30, n. 2, pp. 219–230, 2004.

- DEMIRBAS, A. "Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review", **Applied Energy**, v. 86, pp. 108–117, 2009.
- DEMIREL, Y. **Nonequilibrium thermodynamics: transport and rate processes in physical, chemical and biological systems**. 3^a ed. Amsterdã, Holanda, Elsevier, 2014.
- DI BLASI, C. "Heat, momentum and mass transport through a shrinking biomass particle exposed to thermal radiation", **Chemical Engineering Science**, v. 51, n. 7, pp. 1121–1132, 1996.
- DI BLASI, C. "Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis", **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, n. 1, pp. 47–90, 2008.
- DI BLASI, C. "Combustion and Gasification Rates of Lignocellulosic Chars", **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 35, n. 2, pp. 121–140, 2009.
- DI BLASI, C.; BUONANNO, F.; BRANCA, C. "Reactivities of some biomass chars in air", **Carbon**, v. 37, n. 8, pp. 1227–1238, 1999.
- DI NATALE, F.; NIGRO, R.; SCALA, F. "Heat and mass transfer in fluidized bed combustion and gasification systems". Em: Scala, F. (ed.). **Fluidized Bed Technologies for Near-Zero Emission Combustion and Gasification**, 1a ed., Cap. 5, Cambridge, Reino Unido, Elsevier, 2013.
- DINCER, İ.; ROSEN, M. **Exergy: energy, environment, and sustainable development**. 1^a ed. Amsterdã, Holanda, Elsevier, 2007.
- DREW, D.A.; PASSMAN, S.L. **Theory of Multicomponent Fluids**. 1^a ed. Nova Iorque, Estados Unidos, Springer, 1999.
- DRYER, F.L.; GLASSMAN, I. "High-temperature oxidation of CO and CH₄", **Symposium (International) on Combustion**, v. 14, n. 1, pp. 987-1003, 1973.
- DUNBAR, W.R.; LIOR, N.; GAGGIOLI, R.A. "The Component Equations of Energy and Exergy", **Journal of Energy Resources Technology**, v. 114, n. 1, pp. 75, 1992.
- ENSINAS, A.V.; NEBRA, S.A. "Exergy analysis as a tool for sugar and ethanol process". Em: Pélissier, G.; Calvet, A. (eds), **Handbook of exergy, hydrogen energy and**

hydropower research, 1^a ed., Cap. 4, Nova Iorque, Estados Unidos, Nova Science Publishers Inc, 2009.

ENWALD, H.; PEIRANO, E.; ALMSTEDT, A.E. "Eulerian Two-Phase Flow Theory Applied to Fluidization", **International Journal of Multiphase Flow**, v. 22 (complementar), pp. 21-66, 1996.

ERI, Q.; PENG, J.; ZHAO, X. "CFD simulation of biomass steam gasification in a fluidized bed based on a multi-composition multi-step kinetic model", **Applied Thermal Engineering**, v. 129, p. 1358–1368, 2018.

ESCOBAR, J.C.; LORA, E.S.; VENTURINI, O.J.; *et al.* "Biofuels: Environment, technology and food security", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, n. 6–7, p. 1275–1287, 2009.

FAN, L.S.; ZHU, C. **Principles of Gas-Solid Flows**. 1^a ed. Cambridge, Reino Unido, Cambridge University Press, 1998.

FARAVELLI, T.; FRASSOLDATI, A.; HEMINGS, E.B.; *et al.* "Multistep Kinetic Model of Biomass Pyrolysis". Em F. Battin-Leclerc, J. M. Simmie, E. Blurock (eds.), **Cleaner Combustion**, 1^a ed., Cap. 5, Londres, Reino Unido, Springer-Verlag London, 2013.

FATEHI, H.; LI, Z.S. BAI, X.S.; *et al.* "Modeling of alkali metal release during biomass pyrolysis", **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 36, n. 2, pp. 2243–2251, 2017.

FERREIRA, S.B.; PILIDIS, P. "Comparison of Externally Fired and Internal Combustion Gas Turbines Using Biomass Fuel", **Journal of Energy Resources Technology**, v. 123, n. 4, pp. 291, 2001.

FIGUEROA, J.E.J.; ARDILA, Y.C.; FILHO, R.M.; *et al.* "Fluidized bed reactor for gasification of sugarcane bagasse: Distribution of syngas, bio-tar and char", **Chemical Engineering Transactions**, v. 37, pp. 229-234, 2014.

GAGGIOLI, R.A. "The concept of available energy", **Chemical Engineering Science**, v. 16, pp. 87–96, 1961.

GAGGIOLI, R.A. "Principles of Thermodynamics". Em: Gaggioli, R.A. (ed.). **Thermodynamics: Second Law Analysis**. v. 122, **ACS Symposium Series**,

Washington, Estados Unidos, American Chemical Society (ACS), pp. 3–13, 1980.

GALLO, W.L.R.; MILANEZ, L.F. “Choice of a reference state for exergetic analysis”, **Energy**, v. 15, n. 2, p. 113–121, 1990.

GE, W.; YANG, N.; WANG, W.; *et al.* “Interfacial Interactions: Drag”. Em: Pannala, S.; Syamlal, M.; O’Brien, T.J. (eds), **Computational Gas-Solids Flows and Reacting Systems: Theory, Methods and Practice**, 1 ed., Cap. 4, Hershey, Estados Unidos, Engineering Science Reference, 2011.

GERBER, S.; BEHRENDT, F.; OEVERMANN, M. “An Eulerian modeling approach of wood gasification in a bubbling fluidized bed reactor using char as bed material”, **Fuel**, v. 89, n. 10, pp. 2903-2917, 2010.

GIDASPOW, D. **Multiphase flow and fluidization: continuum and kinetic theory descriptions**. 1ª ed. San Diego, Estados Unidos, Academic Press, 1994.

GIDASPOW, D.; ETTEHADLEH, B. “Fluidization in Two-Dimensional Beds with a Jet. 2. Hydrodynamic Modeling”, **Industrial & Engineering Chemical Fundamentals**, v. 22, n. 2, pp. 193-201, 1983.

GOETZ, G.J.; NSAKALA, N.Y.; PATEL, R.L.; *et al.* **Combustion and Gasification Characteristics of Chars From Four Commercially Significant Coals of Different Rank**. Combustion Engineering, INC, Palo Alto, Califórnia, Estados Unidos, 1982.

GÓMEZ, E.O. 1996 **Projeto, construção e avaliação preliminar de um reator de leito fluidizado para gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar**. Dissertação de M.Sc. Universidade Estadual de Camponas (UNICAMP), Campinas, SP, Brasil.

GÓMEZ, E.O.; LORA, E.S.; CORTEZ, L.A.B. “Constructive features, operation and sizing of fluidized-bed gasifiers for biomass”, **Energy for Sustainable Development**, v. 2, n. 4, pp. 52–57, 1995.

GÓMEZ-BAREA, A.; LECKNER, B. “Modeling of biomass gasification in fluidized bed”, **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 4, pp. 444–509, 2010.

- GRACE, J.R.; LECKNER, B.; ZHU, J.; *et al.* “Fluidized Beds”. Em: Crowe, C.T. (ed), **Multiphase Flow Handbook**, 1 ed., Cap. 5, Boca Raton, Estados Unidos, CRC Press, 2006.
- GRØNLI, M.G.; MELAAEN, M.C. “Mathematical Model for Wood Pyrolysis Comparison of Experimental Measurements with Model Predictions”, **Energy & Fuels**, v. 14, n. 4, p. 791–800, 2000.
- GUNN, D.J. “Transfer of heat or mass to particles in fixed and fluidised beds”, **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 21, n. 4, pp. 467–476, 1978.
- HAIKAL LEITE, M.A., 2014, **Gaseificação de Bagaço de Cana-de-Açúcar: Estudo Experimental e Simulação Computacional**. Tese de D.Sc. COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- HASELI, Y.; VAN OIJEN, J.A.; DE GOEY, L.P.H. “Modeling biomass particle pyrolysis with temperature-dependent heat of reactions”, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 90, n. 2, p. 140–154, 2011.
- HERZOG, N.; SCHREIBER, M.; EGBERS, C.; *et al.* “A comparative study of different CFD-codes for numerical simulation of gas-solid fluidized bed hydrodynamics”, **Computers and Chemical Engineering**, v. 39, pp. 41-46, 2012.
- HOBBS, M.L.; RADULOVIC, P.T.; SMOOT, L.D. “Modeling fixed-bed coal gasifiers”, **AIChE Journal**, v. 38, n. 5, pp. 681–702, 1992.
- HOFFMANN, K.A.; CHIANG, S.T. **Computational fluid dynamics**. Vol. 1. 4ª ed. Wichita, Estados Unidos: Engineering Education System, 2000.
- HOFSETZ, K.; SILVA, M.A. “Brazilian sugarcane bagasse: Energy and non-energy consumption”, **Biomass and Bioenergy**, v. 46, pp. 564–573, 2012.
- HOSOYA, T.; KAWAMOTO, H.; SAKA, S. “Cellulose–hemicellulose and cellulose–lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature”, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 80, n. 1, pp. 118–125, 2007.
- HOSOYA, T.; KAWAMOTO, H.; SAKA, S. “Solid/liquid- and vapor-phase interactions between cellulose- and lignin-derived pyrolysis products”, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 85, n. 1–2, pp. 237–246, 2009.

- HOSSEINI, M.; DINCER, I.; ROSEN, M.A. "Steam and air fed biomass gasification: Comparisons based on energy and exergy", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 21, pp. 16446–16452, 2012.
- HRENYA, C.M. "Kinetic Theory for Granular Materials: Polydispersity". Em: Pannala, S.; Syamlal, M.; O'Brien, T.J. (eds.). **Computational Gas-Solid Flows and Reacting Systems: Theory, Methods and Practice**. 1^a ed, Cap. 3, Hershey, Estados Unidos, Engineering Science Reference, 2011.
- HUANG, Z.; ZHANG, J.; ZHAO, Y.; *et al.* "Kinetic studies of char gasification by steam and CO₂ in the presence of H₂ and CO", **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 8, pp. 843-847, 2010.
- HUGO, T.J., 2010, **Pyrolysis of Sugarcane Bagasse**. Dissertação de M.Sc., Universidade de Stellenbosch, Stellenbosch, África do Sul.
- IDDIR, H.; ARASTOPOUR, H. "Modeling of Multiple Particle Flow Using the Kinetic Theory Approach", **AIChE Journal**, v. 51, n. 6, pp. 1620-1632, 2005.
- INCROPERA, F.P.; DEWITT, D.P.; BERGMAN, T.L.; *et al.* **Fundamentals of Heat and Mass Transfer**. 6^a ed. Hoboken, Estados Unidos, John Wiley & Sons, 2006.
- ISHII, M.; HIBIKI, T. **Thermo-Fluid Dynamics of Two-Phase Flow**. 2^a ed. Nova Iorque, Estados Unidos, Springer, 2011.
- JAKOBSEN; H.A. **Chemical Reactor Modelling – Multiphase Reactive Flows**. 1^a ed. Berlim, Alemanha, Springer, 2008.
- JENIKE, A.W. "A Theory of Flow of Particulate Solids in Converging and Diverging Channels Based on a Conical Yield Function", **Powder Technology**, v. 50, pp. 229-236, 1987.
- JENKINS, B.M.; BAXTER, L.L.; MILES, T.R.; *et al.* "Combustion properties of biomass", **Fuel Processing Technology**, v. 54, pp. 17-46, 1998.
- JIANG, G.; NOWAKOWSKI, D.J.; BRIDGWATER, A.V. "A systematic study of the kinetics of lignin pyrolysis", **Thermochimica Acta**, v. 498, n. 1-2, pp. 61-66, 2010.
- JONES, W.P.; LINDSTEDT, R.P. "Global Reactions Schemes for Hydrocarbon Combustion", **Combustion and Flame**, v. 73, n. 3, pp. 233-249, 1988.

- KANTARELIS, E.; YANG, W.; BLASIAK, W. "Production of liquid feedstock from biomass via steam pyrolysis in a fluidized bed reactor", **Energy & Fuels**, v. 27, n. 8, pp. 4748-4759, 2013.
- KEOWN, D.M.; HAYASHI, J.I.; LI, C.Z. "Effects of volatile-char interactions on the volatilization of alkali and alkaline earth metallic species during the pyrolysis of biomass", **Fuel**, v. 87, pp. 1187-1194, 2008.
- KIRKELS, A.F.; VERBONG, G.P.J. "Biomass gasification: Still promising? A 30-year global overview", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, pp. 471-481, 2011.
- KLOSE, W.; WÖLKI, M. "On the intrinsic reaction rate of biomass char gasification with carbon dioxide and steam", **Fuel**, v. 84, n. (7-8), pp. 885-892, 2005.
- KONDEPUDI, D.; PRIGOGINE, I. **Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures**. 1^a ed. Chichester, Reino Unido: John Wiley & Sons, 1998.
- KUIPERS, J.A.M.; PRINS, W.; VAN SWAAIJ, W.P.M. "Numerical calculation of wall-to-bed heat-transfer coefficients in gas-fluidized beds", **AIChE Journal**, v. 38, n. 7, pp. 1079–1091, 1992.
- KUNDU, P.K.; COHEN, I.M. **Fluid mechanics**. 3^a ed. Amsterdã, Holanda, Elsevier Academic Press, 2004.
- KUNNI, D.; LEVENSPIEL, O. **Fluidization engineering**. 2^a ed. Boston, Estados Unidos, Butterworth-Heinemann, 1991.
- LA VILLETTE, M.; COSTA, M.; MASSAROTTI, N. "Modelling approaches to biomass gasification: A review with emphasis on the stoichiometric method", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 74, pp. 71–88, 2017.
- LAURENDEAU, N.M. "Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion", **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 4, n. 4, pp. 221–270, 1978.
- LEVENDIS, Y.A.; JOSHI, K.; KHATAMI, R.; *et al.* "Combustion behavior in air of single particles from three different coal ranks and from sugarcane bagasse", **Combustion and Flame**, v. 158, n. 3, pp. 452-465, 2011.

- LI, C.-Z. "Importance of volatile–char interactions during the pyrolysis and gasification of low-rank fuels – A review", **Fuel**, v. 112, pp. 609–623, 2013.
- LI, J.; MASON, D. "A computational investigation of transient heat transfer in pneumatic transport of granular particles", **Powder Technology**, v. 112, n. 3, pp. 273–282, 2000.
- LI, T.; GEL, A.; SYAMLAL, M.; *et al.* "High-resolution simulations of coal injection in a gasifier", **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 21, pp. 10767-10779, 2010.
- LI, T.; BENYAHIA, S. "Evaluation of wall boundary condition parameters for gas-solids fluidized bed simulations", **AIChE Journal**, v. 59, n. 10, pp. 3624–3632, 2013.
- LIU, H.; ELKAMEL, A.; LOHI, A.; *et al.* "Computational fluid dynamics modeling of biomass gasification in circulating fluidized-bed reactor using the Eulerian-Eulerian approach", **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, pp. 18162-18174, 2013.
- LOHA, C.; GU, S.; WILDE, J.D.; *et al.* "Advances in mathematical modeling of fluidized bed gasification", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40. pp. 688-715, 2014a.
- LOHA, C.; CHATTOPADHYAY, H.; CHATTERJEE, P.K. "Assessment of drag models in simulating bubbling fluidized bed hydrodynamics", **Chemical Engineering Science**, v. 75, pp. 400–407, 2012.
- LOHA, C.; CHATTOPADHYAY, H.; CHATTERJEE, P.K. "Euler-Euler CFD modeling of fluidized bed: Influence of specular coefficient on hydrodynamic behavior", **Particuology**, v. 11, n. 6, pp. 673–680, 2013.
- LOHA, C.; CHATTOPADHYAY, H.; CHATTERJEE, P.K. "Effect of coefficient of restitution in Euler–Euler CFD simulation of fluidized-bed hydrodynamics", **Particuology**, v. 15, p. 170–177, 2014b.
- LOHA, C.; CHATTOPADHYAY, H.; CHATTERJEE, P.K. "Three dimensional kinetic modeling of fluidized bed biomass gasification", **Chemical Engineering Science**, v. 109, pp. 53–64, 2014c.

- LORA, E.E.S.; ANDRADE, R.V.; ÁNGEL, J.D.M.; *et al.* “Gaseificação e Pirólise para a Conversão da Biomassa em Eletricidade e Biocombustíveis”. Em: Lora, E.E.S.; Mendoza, M.A.G. (eds.). **Biocombustíveis**, 1ª ed., Cap. 6, Rio de Janeiro, RJ, Interciência, 2012.
- LUO, M.; STANMORE, B. “The combustion characteristics of char from pulverized bagasse”, **Fuel**, v. 71, n. 9, pp. 1074–1076, 1992.
- MAHINPEY, N.; GOMEZ, A. “Review of gasification fundamentals and new findings: Reactors, feedstock, and kinetic studies”, **Chemical Engineering Science**, v. 148, pp. 14–31, 2016.
- MAKKAWI, Y.; OCONE, R. “Modelling the Particle Stress at the Dilute-intermediate-dense Flow Regimes: A Review”, **KONA Powder and Particle Journal**, v. 23, pp. 49–63, 2005.
- MALIGER, V.R.; DOHERTY, W.O.S.; FROST, R.L.; *et al.* “Thermal Decomposition of Bagasse: Effect of Different Sugar Cane Cultivars”, **Industrial & Engineering Chemical Research**, v. 50, n. 2, pp. 791-798, 2011.
- MATSUI, I.; KUNII, D.; FURUSAWA, T. “Study of fluidized bed steam gasification of char by thermogravimetrically obtained kinetics”, **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 18, n. 2, pp. 105–113, 1985.
- MATSUI, I.; KUNII, D.; FURUSAWA, T. “Study of char gasification by carbon dioxide. 1. Kinetic study by thermogravimetric analysis”, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 26, n. 1, pp. 91–95, 1987.
- MAURI, R. **Non-Equilibrium Thermodynamics in Multiphase Flows**. Dordrecht, Holanda, Springer, 2013.
- MAWIRE, A.; MCPHERSON, M.; HEETKAMP, R.R.J.; *et al.* « Simulated performance of storage materials for pebble bed thermal energy storage (TES) systems”, **Applied Energy**, v. 86, n. 7–8, pp. 1246–1252, 2009.
- MEHRABIAN, R.; ZAHIROVIC, S.; SCHARLER, R.; *et al.* “A CFD model for thermal conversion of thermally thick biomass particles”, **Fuel Processing Technology**, v. 95, pp. 96-108, 2012.

- MELLIN, P.; KANTARELIS, E.; ZHANG, Q. "Computational fluid dynamics modeling of biomass fast pyrolysis in a fluidized bed reactor, using a comprehensive chemistry scheme", **Fuel**, v. 117, pp. 704-715, 2014a.
- MELLIN, P.; KANTARELIS, E.; ZHOU, C; *et al.* "Simulation of bed dynamics and primary products from fast pyrolysis of biomass: steam compared to nitrogen as a fluidizing agent", **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, pp. 12129-12142, 2014b.
- MILLER, R.S.; BELLAN, J. "A generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicellulose and lignin kinetics", **Combustion Science and Technology**, v. 126, n. 1-6, p. 97-137, 1997.
- MIRANDA, I.C., 2009, **Aproveitamento Energético a partir de Resíduos de Biomassa: Bagaço e Palha de Cana-de-Açúcar**. Dissertação de M.Sc. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- MITANI, T.; WILLIAMS, F.A. "Studies of Cellular Flames in Hydrogen-Oxygen-Nitrogen Mixtures", **Combustion and Flame**, v. 39, n. 2, pp. 169-190, 1980.
- MODESTO, M. ; AOKI, A.; LODI, A.; *et al.* "Assessment of the potential to increase electricity generation from sugarcane straw in brazilian sugarcane cogeneration plants", **Chemical Engineering Transactions**, v. 50, pp. 193-198, 2016.
- MODESTO, M.; ZEMP, R.J.; NEBRA, S.A. "Ethanol Production from Sugar Cane: Assessing the Possibilities of Improving Energy Efficiency through Exergetic Cost Analysis", **Heat Transfer Engineering**, v. 30, n. 4, p. 272-281, 2009.
- MOLINO, A.; LAROCCA, V.; CHIANESE, S.; *et al.* "Biofuels Production by Biomass Gasification: A Review", **Energies**, v. 11, n. 4, pp. 811, 2018.
- MOLINO, A.; CHIANESE, S.; MUSMARRA, D. "Biomass gasification technology: The state of the art overview", **Journal of Energy Chemistry**, v. 25, pp. 10-25, 2016.
- MONTEIRO, E.; ISMAIL, T.M.; RAMOS, A.; *et al.* "Assessment of the miscanthus gasification in a semi-industrial gasifier using a CFD model", **Applied Thermal Engineering**, v. 123, pp. 448-457, 2017.

- MONTEIRO, E.; ISMAIL, T.M.; RAMOS, A.; *et al.* “Experimental and modeling studies of Portuguese peach stone gasification on an autothermal bubbling fluidized bed pilot plant”, **Energy**, v. 142, pp. 862–877, 2018.
- MORAN, M.J.; SHAPIRO, H.N. **Fundamentals of Engineering Thermodynamics**. 5ª ed. Hoboken, Estados Unidos, Wiley, 2004.
- MORF, P.O., 2001, **Secondary Reactions of Tar during Thermochemical Biomass Conversion**. Ph.D. dissertation, Instituto Federal de Tecnologia de Zurique, Zurique, Suíça.
- MORRIS, D.R.; SZARGUT, J. “Standard chemical exergy of some elements and compounds on the planet earth”, **Energy**, v. 11, n. 8, pp. 733–755, 1986.
- MÜHLEN, H.J.; van HEEK, K.H.; JÜNTGEN, H. “Kinetic studies of steam gasification of char in the presence of H₂, CO₂ and CO”, **Fuel**, v. 64, n. 7, pp. 944-949, 1985.
- MUNRO, R.G. “Evaluated Material Properties for a Sintered α -Alumina”, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 8, pp. 1919-1928, 1997.
- MUNSON, B.R.; OKIISHI, T.H.; HUEBSCH, W.W.; *et al.* **Fundamentals of Fluid Mechanics**. 7ª ed. Jefferson City, Estados Unidos, John Wileys & Sons, 2013.
- NIK-AZAR, M.; HAJALIGOL, M.R.; SOHRABI, M.; *et al.* “Mineral matter effects in rapid pyrolysis of beech wood”, **Fuel Processing Technology**, v. 51, pp. 7-17, 1997.
- OEVERMANN, M.; GERBER, S.; BEHRENDT, F. “Euler–Lagrange/DEM simulation of wood gasification in a bubbling fluidized bed reactor”, **Particuology**, v. 7, n. 4, pp. 307–316, 2009.
- OLIVEIRA JR, S. **Exergy: Production, Cost and Renewability**. 1ª ed. Londres, Reino Unido, Springer, 2013.
- PANNALA, S.; DAW, C.S.; FINNEY, C.E.A.; *et al.* “Modeling the Collisional-Plastic Stress Transition for Bin Discharge of Granular Material”. Em: **Proceedings of the 6th International Conference on Micromechanics of Granular Media**, v. 1145, pp. 657-660, Golden, CO, Estados Unidos, Julho. 2009.
- PAPADIKIS, K.; GU, S.; BRIDGWATER, A.V. “CFD modelling of the fast pyrolysis of biomass in fluidized bed reactors. Part B Heat, momentum and mass transport in

- bubbling fluidized beds”, **Chemical Engineering Science**, v. 64, pp. 1036-1045, 2009a.
- PAPADIKIS, K.; GU, S.; BRIDGWATER, A.V.; GERHAUSER, H. “Application of CFD to model fast pyrolysis of biomass”, **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 4, pp. 504-512, 2009b.
- PARK, W.C.; ATREYA, A.; BAUM, H.R. “Experimental and theoretical investigation of heat and mass transfer processes during wood pyrolysis”, **Combustion and Flames**, v. 157, n. 3, pp. 481–494, 2010.
- PARMAR, M.S.; HAYHURST, A.N. “The heat transfer coefficient for a freely moving sphere in a bubbling fluidised bed”, **Chemical Engineering Science**, v. 57, n. 17, pp. 3485–3494, 2002.
- PATANKAR, S.V. **Numerical heat transfer and fluid flow**. 1^a ed. Nova Iorque, Estados Unidos, Hemisphere Publishing Corporation, 1980.
- PATWARDHAN, P.R.; SATRIO, J.A.; BROWN, R.C.; *et al.* “Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose”, **Bioresource Technology**, v. 101, n. 12, pp. 4646-4655, 2010.
- PELLEGRINI, L.; DE OLIVEIRA JR., S. “Exergy analysis of sugarcane bagasse gasification”, **Energy**, v. 32, n. 4, pp. 314–327, 2007.
- PINHO, J.M., 2012, **Simulação Euleriana da Gaseificação de Bagaço de Cana-de-Açúcar em Reator de Leito Fluidizado Borbulhante**. Dissertação de M.Sc. COPPE/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- PINHO, J.M.; VILLAMIL-CASTELLANOS, A.B.; LEIROZ, A.J.K.; *et al.* “Descrição Euleriana do Processo de Gaseificação de Biomassa em Reatores de Leito Fluidizado Borbulhante”. **VII Congresso Nacional de Engenharia Mecânica**. São Luís, Brasil. 31 de Julho – 3 de Agosto de 2012.
- PRINS, M.J.; PTASINSKI, K.J.; JANSSEN, F.J.J.G. “Thermodynamics of gas-char reactions: first and second law analysis”, **Chemical Engineering Science**, v. 58, n. 3–6, pp. 1003–1011, 2003.

- PRINS, M.J.; PTASINSKI, K.J.; JANSSEN, F.J.J.G. "From coal to biomass gasification: Comparison of thermodynamic efficiency", **Energy**, v. 32, n. 7, pp. 1248–1259, 2007.
- PTASINSKI, K.J. "Exergetic Evaluation of Thermochemical Biomass Conversion Processes". Em: Pélissier, G.; Calvet, A. (eds), **Handbook of Exergy, Hydrogen Energy and Hydropower Research**, Cap. 6, Hershey, Estados Unidos, Nova Science Publishers Inc, 2009.
- PTASINSKI, K.J.; PRINS, M.J.; PIERIK, A. "Exergetic evaluation of biomass gasification", **Energy**, v. 32, n. 4, pp. 568–574, 2007.
- QIAOQUN, S.; HUILIN, L.; WENTIE, L.; *et al.* "Simulation and experiment of segregating/mixing of rice husk-sand mixture in a bubbling fluidized bed", **Fuel**, v. 84, pp. 1739–1748, 2005.
- QIN, K.; THUNMAN, H. "Diversity of chemical composition and combustion reactivity of various biomass fuels", **Fuel**, v. 147, pp. 161–169, 2015.
- QU, T.; GUO, W.; SHEN, L.; *et al.* "Experimental study of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose, and lignin", **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 18, pp. 10424-10433, 2011.
- RANADE, V.V. **Computational flow modeling for chemical reactor engineering**. San Diego, Estados Unidos, Academic Press, 2002.
- RANGANATHAN, P.; GU, S. "Computational fluid dynamics modelling of biomass fast pyrolysis in fluidised bed reactors, focusing different kinetic schemes", **Bioresource Technology**, v. 213, pp. 333–341, 2016.
- RANZ, W.E.; MARSHALL, W.R. "Evaporation from drops", **Chemical Engineering Progress**, v. 48, n. 141, pp. 141–146, 1952.
- RANZI, E.; CUOCI, A.; FARAVELLI, T.; *et al.* "Chemical Kinetics of Biomass Pyrolysis", **Energy & Fuels**, v. 22, n. 6, pp. 4292-4300, 2008.
- RATH, J.; STAUDINGER, G. "Cracking reactions of tar from pyrolysis of spruce wood", **Fuel**, v. 80, n. 10, pp. 1379–1389, 2001.

- RAVELLI, S.; PERDICHIZZI, A.; BARIGOZZI, G. "Description, applications and numerical modelling of bubbling fluidized bed combustion in waste-to-energy plants", **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, n. 2, pp. 224–253, 2008.
- ROBERTS, D.G.; HARRIS, D.J. "Char Gasification with O₂, CO₂, and H₂O: Effects of Pressure on Intrinsic Reaction Kinetics", **Energy & Fuels**, v. 14, n. 2, pp. 483–489, 2000.
- RODRIGUEZ, R.; MAGNE, P.; DEGLISE, X. "Sugar cane bagasse as a feedstock for an industrial fast pyrolysis process under development", **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 12, n. 3–4, pp. 301–318, 1987.
- RUIZ, J.A.; JUÁREZ, M.C.; MORALES, M.P.; *et al.* "Biomass gasification for electricity generation: Review of current technology barriers", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, pp. 174–183, 2013.
- SAFARI, M.; SHEIKHI, M.R.H.; JANBOZORGI, M., *et al.* "Entropy Transport Equation in Large Eddy Simulation for Exergy Analysis of Turbulent Combustion Systems", **Entropy**, v. 12, n. 3, pp. 434–444, 2010.
- SÁNCHEZ, C.G., 1994, **Estudo da volatilização e da gaseificação de biomassa em leito fluidizado**. Tese de D.Sc., Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas, SP, Brasil.
- SANDEEP, K.; DASAPPA, S. "First and second law thermodynamic analysis of air and oxy-steam biomass gasification", **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 34, pp. 19474–19484, 2014.
- SANTOS, F.A., 2005, **Modelo Matemático para a Combustão de Partícula Isolada de Biomassa**. Dissertação de M.Sc. Universidade de Brasília, Brasília, DF, Brasil.
- SCALA, F.; SOLIMENE, R.; MONTAGNARO, F. "Conversion of solid fuels and sorbents in fluidized bed combustion and gasification". Em: Scala, F. (ed), **Fluidized Bed Technologies for Near-zero Emission Combustion and Gasification**, 1^a ed., Cap. 7, Cambridge, Reino Unido, Woodhead Publishing Limited, 2013.
- SCHAEFFER, D.G. "Instability in the evolution equations describing incompressible granular flow", **Journal of Differential Equations**, v. 66, n. 1, pp. 19–50, 1987.

- SENNECA, O. "Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels", **Fuel Processing Technology**, v. 88, n. 1, pp. 87–97, 2007.
- SHARMA, A.; PAREEK, V.; WANG, S.; *et al.* "A phenomenological model of the mechanisms of lignocellulosic biomass pyrolysis processes", **Computers and Chemical Engineering**, v. 60, pp. 231-241, 2014.
- SHARMA, A.; WANG, S.; PAREEK, V.; *et al.* "Multi-fluid reactive modeling of fluidized bed pyrolysis process", **Chemical Engineering Science**, v. 123, pp. 311-321, 2015.
- SHARMA, A.; PAREEK, V.; ZHANG, D. "Biomass pyrolysis—A review of modelling, process parameters and catalytic studies", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, pp. 1081–1096, 2015.
- SHENG, C.; AZEVEDO, J.L.T. "Modeling biomass devolatilization using the chemical percolation devolatilization model for the main components", **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 29, n. 1, pp. 407–414, 2002.
- SHUYAN, W.; XIANG, L.; HUILIN, L.; *et al.* "Numerical simulations of flow behavior of gas and particles in spouted beds using frictional-kinetic stresses model", **Powder Technology**, v. 196, pp. 184-193, 2009.
- SIEDLECKI, M., 2011, **On the gasification of biomass in a steam-oxygen blown CFB gasifier with the focus on gas quality upgrading: technology background, experiments and mathematical modeling**. Ph.D. dissertation, Universidade de Tecnologia de Delft, Delft.
- SILVA, V.; MONTEIRO, E.; COUTO, N.; *et al.* "Analysis of Syngas Quality from Portuguese Biomasses: An Experimental and Numerical Study", **Energy & Fuels**, v. 28, n. 9, pp. 5766–5777, 2014.
- SINGH, R.I.; BRINK, A.; HUPA, M. "CFD modeling to study fluidized bed combustion and gasification", **Applied Thermal Engineering**, v. 52, n. 2, pp. 585–614, 2013.
- SKINNER, D.S.; SMOOT, L.D. "Heterogeneous Reactions of Char and Carbon". Em: Smoot, L.D.; Prat, D.T. (eds), **Pulverized Coal Combustion and Gasification: Theory and Applications for Continuous Flow Processes**, 1^a ed., Cap. 9, Nova Iorque, Estados Unidos, Springer Science + Business Media, 1979.

- SOUZA-SANTOS, M.L. **Solid Fuels Combustion and Gasification**. 2^a ed. Boca Raton, Estados Unidos, CRC Press, 2010.
- SREEJITH, C.C.; MURALEEDHARAN, C.; ARUN, P. “Energy and exergy analysis of steam gasification of biomass materials: a comparative study”, **International Journal of Ambient Energy**, v. 34, n. 1, pp. 35–52, 2013.
- STRINGEL, S.S., 2011, **High Temperature Gasification of Millimetric Wood Particles Between 800 °C and 1400 °C**. Ph.D. dissertation, Universidade de Toulouse, Toulouse, França.
- STUBINGTON, J.F.; AIMAN, S. “Pyrolysis kinetics of bagasse at high heating rates”, **Energy & Fuels**, v. 8, n. 1, pp. 194–203, 1994.
- SUN, J., 2007, **Multiscale modeling of segregation in granular flows**. Ph.D. dissertation, Universidade do Estado de Iowa, Ames, Iowa, Estados Unidos.
- SUN, J.; CHEN, M.M. “A theoretical analysis of heat transfer due to particle impact”, **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 31, n. 5, pp. 969–975, 1988.
- SYAMLAL, M., 1985, **Multiphase Hydrodynamics of Gas-Solids Flow**. Ph.D. dissertation, Instituto de Tecnologia de Illinois, Chicago, Illinois, Estados Unidos.
- SYAMLAL, M. **The Particle-Particle Drag Term in a Multiparticle Model of Fluidization – Topical Report**. U.S. Morgantown Energy Technology Center, Morgantown, West Virginia, 1987.
- SYAMLAL, M. **MFIX Documentation Numerical Technique**. Department of Energy, Morgantown, West Virginia, U.S., 1998.
- SYAMLAL, M.; O'BRIEN, T.J.; BENYAHIA, S.; *et al.* “Open-Source Software in Computational Research: A Case Study”, **Modelling and Simulation in Engineering**, pp. 1-10, 2008.
- SYAMLAL, M.; MUSSER, J.; DIETIKER, J.F. “Two-Fluid Model in MFIX”. Em: Michaelides, E.E.; Crowe, C.T.; Schwarzkopf, J.D. (eds.). **Multiphase Flow Handbook. Mechanical and aerospace engineering**. 2^a ed. Boca Raton, Estados Unidos, CRC Press, pp. 242–274, 2015.

- SYAMLAL, M.; PANNALA, S. "Multiphase Continuum Formulation for Gas-Solids Reacting Flows". Em: Pannala, S.; Syamlal, M.; O'Brien, T.J. (eds), **Computational Gas-Solids Flows and Reacting Systems: Theory, Methods and Practice**, 1ª ed., Cap. 1, Hershey, Estados Unidos, Engineering Science Reference, 2011.
- SYAMLAL, M.; ROGERS, W.; O'BRIEN, T.J. **MFIX Documentation Theory Guide**. U.S. Department of Energy, Morgantown, West Virginia, 1993.
- SZARGUT, J. "International progress in second law analysis", **Energy**, v. 5, n. 8–9, pp. 709–718, 1980.
- TAGLIAFERRI, C.; MAZZEI, L.; LETTIERI, P.; *et al.* "CFD simulation of bubbling fluidized bidisperse mixtures: Effect of integration methods and restitution coefficient", **Chemical Engineering Science**, v. 102, pp. 324-334, 2013.
- TANNEHILL, J.C.; ANDERSON, D.A.; PLETCHER, R.H. **Computational Fluid Mechanics and Heat Transfer**. 2ª ed. Washington, Estados Unidos, Taylor & Francis, 1997.
- TÁVORA, F.L. **História e Economia dos Biocombustíveis no Brasil**. Centro de Estudos da Consultoria do Senado, 2011. ISSN 1983-0645.
- TENG, H.; KINOSHITA, C.M.; MASUTANI, S.M.; *et al.* "Entropy Generation in Multicomponent Reacting Flows", **Journal of Energy Resources Technology**, v. 120, n. 3, pp. 226, 1998.
- TILGHMAN, M.B.; MITCHELL, R.E. "Coal and biomass char reactivities in gasification and combustion environments", **Combustion and Flame**, v. 162, n. 9, pp. 3220–3235, 2015.
- URNS, S.R., 2000, **An Introduction to Combustion: Concepts and Applications**. 2ª ed. Singapura, McGraw-Hill Science, 2002.
- TWIDELL, J.; WEIR, T. **Renewable energy resources**. 2ª ed. Nova Iorque, Estados Unidos, Taylor & Francis, 2006.

- VAN DER DRIFT, A.; BOERRIGTER, H. **Synthesis gas from biomass for fuels and chemicals**. Em: Relatório ECN-C—06-001, Biomass, Coal and Environmental Research (ECN), Amsterdã, Holanda, 2006.
- VAN DER HOEF, M.A.; YE, M.; VAN SINT ANNALAND, M.; ANDREWS, A.T.; *et al.* “Multi-scale modeling of gas-fluidized beds”, **Advances in Chemical Engineering**, v. 31, pp. 65-149, 2006.
- VAN WACHEN, B.G.M.; SCHOUTEN, J.C.; VAN DEN BLEEK, C.M.; *et al.* “Comparative analysis of CFD models of dense gas-solid systems”, **AIChE Journal**, v. 47, n. 5, pp. 1035-1051, 2001.
- VAN WACHEM, B.G.M.; ALMSTEDT, A.E. “Methods for multiphase computational fluid dynamics”, **Chemical Engineering Journal**, v. 96, n. 1–3, pp. 81–98, 2003.
- VÁRHEGYI, G.; ANTAL, M.J.; JAKAB, E.; *et al.* “Kinetic modeling of biomass pyrolysis”, **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 42, pp. 73-87, 1997.
- VENDERBOSCH, R.H.; PRINS, W. “Fast Pyrolysis”. Em: Brown, R.C. (ed), **Thermochemical Processing of Biomass**, 1 ed., Cap. 5, West Sussex, Reino Unido, John Wiley & Sons Ltd. 2011.
- VERISSIMO, G.L., 2014, **Estudo Computacional da Gaseificação de Bagaço de Cana-de-Açúcar em um Reator de Leito Fluidizado**. Dissertação de M.Sc. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- VERISSIMO, G.; PINHO, J.; LEIROZ, A.; *et al.* “A numerical study on bed temperature and gasifying agent effects on the sugarcane bagasse gasification process”. **Proceedings of the 15^o International Heat Transfer Conference**. Doi: [10.1615/IHTC15.rne.009817](https://doi.org/10.1615/IHTC15.rne.009817). Quioto, Japão. 10-15 Agosto 2014.
- VERSTEEG, H.K.; MALALASEKERA, W. **An Introduction to Computational Fluid Dynamics**. 2^a ed. Harlow, Inglaterra, Pearson, 2007.
- VIDYAPATI, V., 2012, **Constitutive modeling of dense granular flow based on discrete elemento method simulations**. Ph.D. dissertation, Universidade do Estado de Iowa, Ames, Iowa, Estados Unidos.

- VUN, S.W., 2010, **Computational Fluid Dynamics Modelling of Dense Rheology and Freeboard Gas Velocity Fields in a Fluidised Bed**. Ph.D. dissertation, Universidade de Tecnologia de Swinburne, John St., Hawthorn, Austrália.
- WANG, Y.; YAN, L. "CFD modeling of a fluidized bed sewage sludge gasifier for syngas", **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, pp. 161–170, 2008.
- WEIMER, A.W.; CLOUGH, D.E. "Modeling a low pressure steam-oxygen fluidized bed coal gasifying reactor", **Chemical Engineering Science**, v. 36, n. 3, pp. 548–567, 1981.
- WEPFER, W.J.; GAGGIOLI, R.A. "Reference Datums for Available Energy". Em: Gaggioli, R.A. (ed.). **Thermodynamics: Second Law Analysis**. v. 122, **ACS Symposium Series**, Washington, Estados Unidos, American Chemical Society (ACS), pp. 77–92, 1980.
- WORNAT, M.J.; HURT, R.H.; DAVIS, K.A.; *et al.* "Single-particle combustion of two biomass chars", **Symposium (International) on Combustion**, v. 26, n. 2, pp. 3075–3083, 1996.
- WU, Y.; LIU, D.; MA, J.; *et al.* "Effects of gas-solid drag model on Eulerian-Eulerian CFD simulation of coal combustion in a circulating fluidized bed", **Powder Technology**, v. 324, pp. 48–61, 2018.
- WU, Y.; YANG, W.; BLASIAK, W. "Energy and Exergy Analysis of High Temperature Agent Gasification of Biomass", **Energies**, v. 7, n. 4, pp. 2107–2122, 2014.
- XIE, J.; ZHONG, W.; JIN, B.; *et al.* "Simulation on gasification of forestry residues in fluidized beds by Eulerian-Lagrangian approach", **Bioresource Technology**, v. 121, pp. 36-46, 2012.
- XIE, J.; ZHONG, W.; JIN, B.; *et al.* "Eulerian-Lagrangian method for three-dimensional simulation of fluidized bed coal gasification", **Advanced Powder Technology**, v. 24, pp. 382-392, 2013.
- XIE, N., 2007, **Computational analyses for modeling fluidized bed gasification processes**. Ph.D. dissertation, Universidade do Estado de Iowa, Ames, Iowa, Estados Unidos.

- XIE, N.; BATTAGLIA, F.; PANNALA, S. "Effects of using two- versus three-dimensional computational modeling of fluidized beds: Part I, hydrodynamics", **Powder Technology**, v. 182, pp. 1-13, 2008.
- XIONG, Q.; XU, F.; PAN, Y.; *et al.* "Major trends and roadblocks in CFD-aided process intensification of biomass pyrolysis", **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 127, pp. 206–212, 2018.
- XIONG, Q.; ARAMIDEH, S.; KONG, S.C. "Modeling Effects of Operating Conditions on Biomass Fast Pyrolysis in Bubbling Fluidized Bed Reactors", **Energy & Fuels**, v. 27, n. 10, pp. 5948–5956, 2013.
- XIONG, Q.; KONG, S.C. "Modeling effects of interphase transport coefficients on biomass pyrolysis in fluidized beds", **Powder Technology**, v. 262, pp. 96–105, 2014.
- XUE, Q.; DALLUGE, D.; HEINDEL, T.J.; *et al.* "Experimental validation and CFD modeling study of biomass fast pyrolysis in fluidized-bed reactors", **Fuel**, v. 97, pp. 757-769, 2012.
- XUE, Q.; FOX, R.O. "Multi-fluid CFD modeling of biomass gasification in polydisperse fluidized-bed gasifiers", **Powder Technology**, v. 254, pp. 187-198, 2014.
- XUE, Q.; HEINDEL, T.J.; FOX, R.O. "A CFD model for biomass fast pyrolysis in fluidized-bed reactors", **Chemical Engineering Science**, v. 66, n. 11, pp. 2440–2452, 2011.
- YAN, L.; LIM, C.J.; YUE, G.; *et al.* "Simulation of biomass-steam gasification in fluidized bed reactors: Model setup, comparisons and preliminary predictions", **Bioresource Technology**, v. 221, pp. 625–635, 2016.
- YU, L.; LU, J.; ZHANG, X.; *et al.* "Numerical simulation of the bubbling fluidized bed coal gasification by the kinetic theory of granular flow (KTGF)", **Fuel**, v. 86, n. 5-6, pp. 722-734, 2007.
- ZHANG, W. "Automotive fuels from biomass via gasification", **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 3, pp. 866–876, 2010.

ZHONG, W.; GAO, J.; XU, C.; *et al.* "CFD modeling the hydrodynamics of binary particle mixtures in bubbling fluidized beds: Effect of wall boundary condition", **Powder Technology**, v. 230, pp. 232-240, 2012.

ZHONG, W.; YU, A.; ZHOU, G.; *et al.* "CFD simulation of dense particulate reaction system: Approaches, recent advances and applications", **Chemical Engineering Science**, v. 140, pp. 16-43, 2016.

ANEXO 1 – Polinômios para Cálculo da Viscosidade e da Condutividade Térmica das Espécies Gasosas

A viscosidade dinâmica e a condutividade térmica de uma espécie gasosa n pode ser calculada por meio de um polinômio dependente da temperatura do gás. As expressões usadas para calcular estas grandezas são mostradas a seguir para uma espécie n :

$$\mu_{gn}(T_g) = a_{gn} + b_{gn}T_g + c_{gn}T_g^2 \quad (\text{A1.1})$$

$$\kappa_{gn}(T_g) = a'_{gn} + b'_{gn}T_g + c'_{gn}T_g^2 \quad (\text{A1.2})$$

Os coeficientes das Eqs. (A1.1) e (A1.2) para o O₂, N₂, CO, CO₂, H₂, H₂O e CH₄ são retirados de (COKER, 2007) e apresentados aqui, respectivamente, nas Tabs. A1. 1 e A1. 2.

Tabela A1.1 - Coeficientes da expressão polinomial da viscosidade para as espécies gasosas.

Espécie	a_{gn}	b_{gn}	c_{gn}	T_{min} [K]	T_{max} [K]
O ₂	44,224	$5,6200 \times 10^{-1}$	$-1,1300 \times 10^{-4}$	150	1500
N ₂	42,606	$4,7500 \times 10^{-1}$	$-9,8800 \times 10^{-5}$	150	1500
CO	23,811	$5,3944 \times 10^{-1}$	$-1,5411 \times 10^{-4}$	68	1250
CO ₂	11,811	$4,9838 \times 10^{-1}$	$-1,0851 \times 10^{-4}$	195	1500
H ₂	27,758	$2,1200 \times 10^{-1}$	$-3,2800 \times 10^{-5}$	150	1500
H ₂ O	-36,826	$4,2900 \times 10^{-1}$	$-1,6200 \times 10^{-5}$	280	1073
CH ₄	3,844	$4,0112 \times 10^{-1}$	$-1,4303 \times 10^{-4}$	91	850

Tabela A1.2 - Coeficientes da expressão polinomial da condutividade térmica para as espécies gasosas.

Espécie	a'_{gn}	b'_{gn}	c'_{gn}	T_{min} [K]	T_{max} [K]
O ₂	0,00121	$8,6157 \times 10^{-5}$	$-1,3346 \times 10^{-8}$	80	1500
N ₂	0,00309	$7,5930 \times 10^{-5}$	$-1,1014 \times 10^{-8}$	78	1500
CO	0,00158	$8,2511 \times 10^{-5}$	$-1,9081 \times 10^{-8}$	70	1250
CO ₂	-0,01200	$1,0208 \times 10^{-4}$	$-2,2403 \times 10^{-8}$	195	1500
H ₂	0,03951	$4,5918 \times 10^{-4}$	$-6,4933 \times 10^{-8}$	150	1500
H ₂ O	0,00053	$4,7093 \times 10^{-5}$	$4,9551 \times 10^{-8}$	275	1073
CH ₄	-0,00935	$1,4028 \times 10^{-4}$	$3,3180 \times 10^{-8}$	97	1400

ANEXO 2 – Análise da Convergência de Malha: Gaseificação de Bagaço de Cana

Para a geometria do gaseificador usado para estudar a gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar, foram testadas cinco malhas com 20x150, 26x200, 35x300, 46x400 e 35x327 volumes finitos. Como visto na subseção 6.2.1, a malha proposta, com 35x327 volumes, possui células com espaçamento na direção axial menor na região do *freeboard* do que na região do leito, de acordo com os resultados comentados no caso de validação (ver subseção 5.3.2). Os espaçamentos das células de cada uma das malhas testadas estão na Tab. 6.5.

O teste de convergência de malha realizado objetiva analisar tanto os resultados ao longo do reator quanto os resultados na saída do reator. Inicialmente são analisados os perfis axiais das frações volumétricas das fases do escoamento. Na Fig. A2.1, são mostrados os perfis axiais da fração volumétrica do gás, onde é possível notar que as malhas testadas predizem um comportamento semelhante da fração volumétrica de gás. Apenas na região axial entre 5 e 30 cm é que existe uma diferença perceptível entre os perfis da fração volumétrica de gás obtidos com as diferentes malhas. Esta região engloba a entrada de bagaço de cana no reator, de modo que a perturbação causada pela inserção da biomassa e pelas reações químicas sofridas podem ser responsáveis pelas diferenças observadas. É notável também que a malha menos refinada, com 20x150 volumes, gera uma curva mais afastada das demais nesta região e também na região próxima ao final do leito, quando a fração volumétrica de gás se aproxima de um e se torna praticamente constante na Fig. A2.1. Como na região do *freeboard* a fração volumétrica de gás praticamente não varia, a Fig. A2.1 mostra resultados até uma altura de 120 cm.

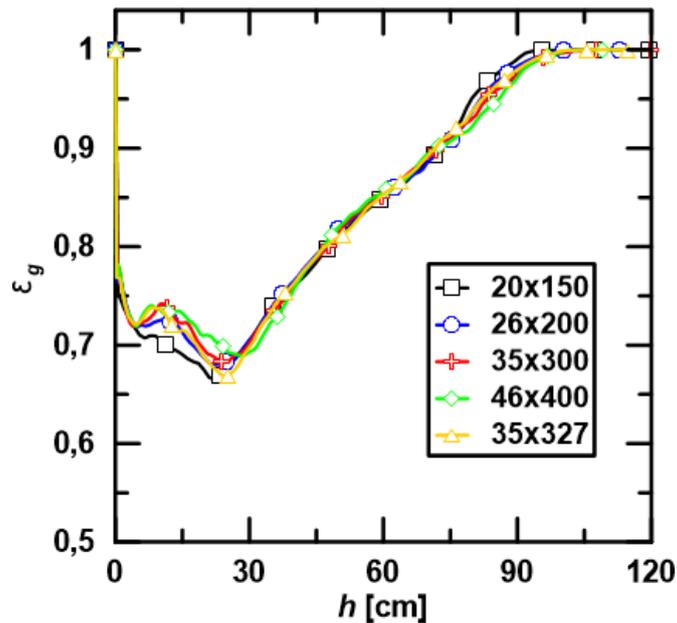


Figura A2.1 – Perfis axiais da fração volumétrica da fase gás.

Nas Figs. A2.2, A2.3 e A2.4 são apresentados os perfis axiais de fração volumétrica das fases sólidas alumina, bagaço de cana e *char*, respectivamente. A Fig. A2.2 revela predições da distribuição da alumina ao longo do reator obtidas com as malhas testadas bastante similares. Assim como no caso da fração volumétrica de gás, as maiores diferenças entre as curvas ocorrem na região entre 5 e 30 cm de altura e na região próxima ao fim do leito de partículas, entre 75 e 100 cm. Na Fig. A2.3 é observado que o perfil axial da fração volumétrica do bagaço de cana obtido com as diferentes malhas é semelhante. Ainda na Fig. A2.3, verifica-se que o valor máximo de fração volumétrica de bagaço predito com a malha menos refinada, 20x150, é superior aos valores preditos com as demais malhas. Além disso, também pode ser observado que a malha mais refinada, 46x400, e a malha proposta, 35x327, predizem valores máximos de fração volumétrica de bagaço bastante próximos.

Na Fig. A2.4, é possível observar que existe uma diferença maior entre os perfis axiais da fração volumétrica de *char* preditos com as diferentes malhas. Os perfis das malhas de 46x400 e 35x327 volumes são notadamente mais próximos entre si do que aqueles preditos com as demais malhas, principalmente na região após o pico de máximo valor de fração volumétrica de *char*. Ainda na Fig. A2.4, é interessante notar que todas as malhas utilizadas predizem uma pequena elutriação de *char* para fora do reator, uma vez que a fração volumétrica de *char* não atinge o valor zero na região do *freeboard*.

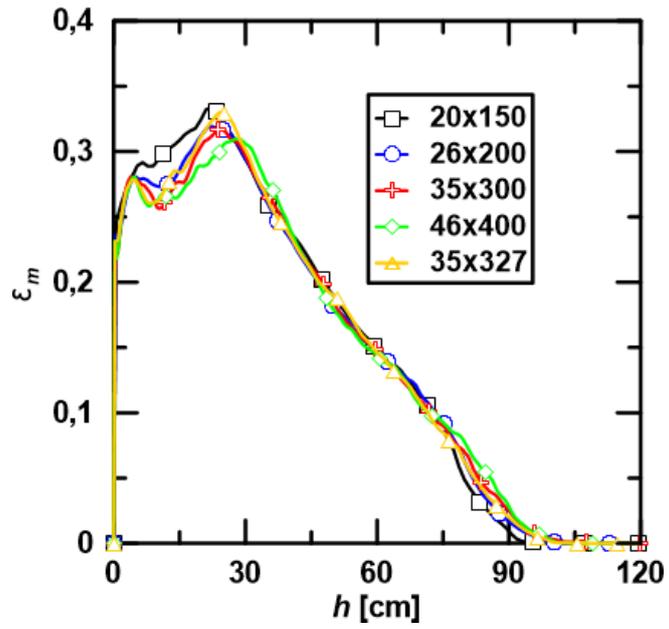


Figura A2.2 – Perfis axiais da fração volumétrica de alumina.

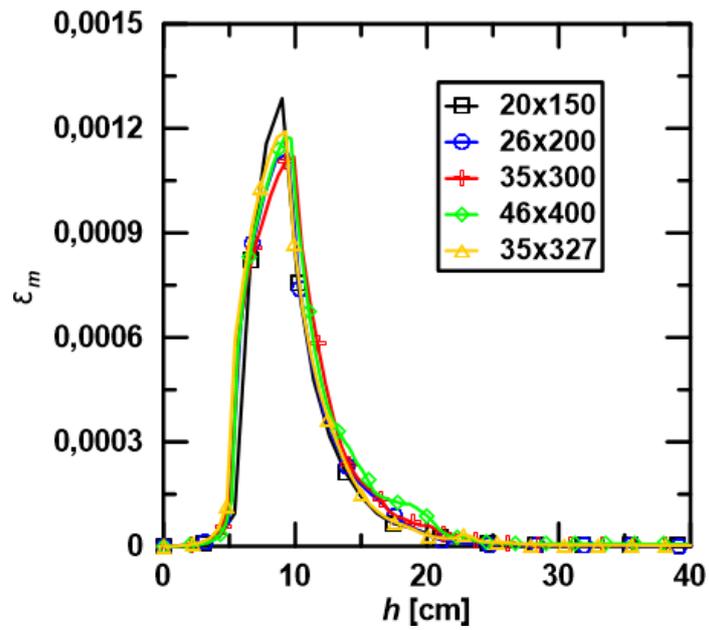


Figura A2.3 – Perfis axiais da fração volumétrica de bagaço de cana.

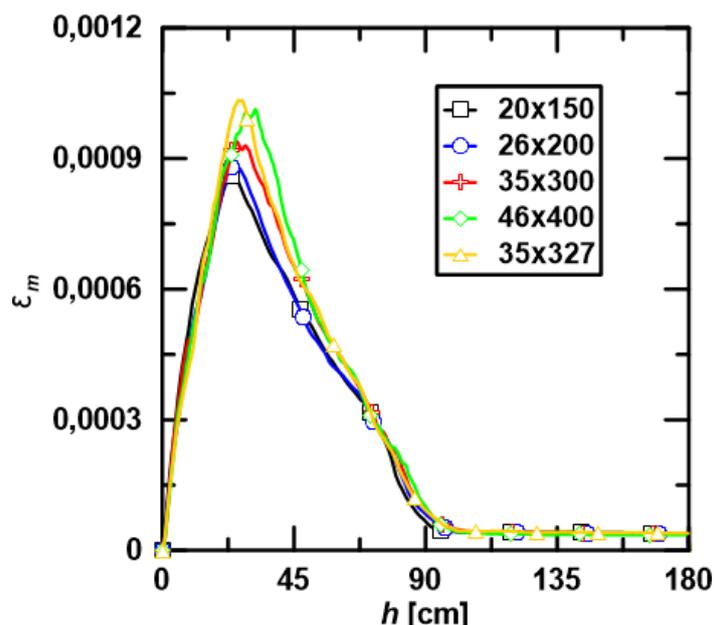


Figura A2.4 – Perfis axiais da fração volumétrica de *char*.

Nas Figs. A2.5 e A2.6 são apresentados perfis radiais das frações volumétricas de alumina e *char*, respectivamente. Nestas duas figuras é possível notar que na posição axial de 12 cm, os perfis radiais mostrados são assimétricos, provavelmente devido à perturbação da entrada de bagaço de cana. Já nas posições axiais de 25, 38 e 60 cm, são observados perfis radiais praticamente simétricos das frações volumétricas tanto de alumina quanto de *char*, com concentração maior dessas partículas nas proximidades das paredes. Este comportamento de perfis radiais de distribuição simétrica das partículas sólidas é idêntico ao observado no estudo de convergência de malha do caso de validação (subseção 5.3.2) e corresponde a uma tendência corroborada na literatura (KUNNI e LEVENSPIEL, 1991; ZHONG *et al.*, 2012; LI e BENYAHIA, 2013).

As bolhas de gás sobem pelo centro do reator e arrastam algumas partículas até a região do *freeboard*, enquanto nas regiões próximas às paredes existe uma recirculação dos sólidos retornando ao leito. Este comportamento também é observado na Fig. A2.7, na qual são apresentados perfis radiais da velocidade da fase sólida alumina em diferentes posições axiais do leito. Na Fig. A2.7, a velocidade negativa nas proximidades das paredes indica justamente o movimento de retorno das partículas ao leito, e a velocidade positiva no centro do reator indica a subida das partículas de alumina devido à influência das bolhas formadas.

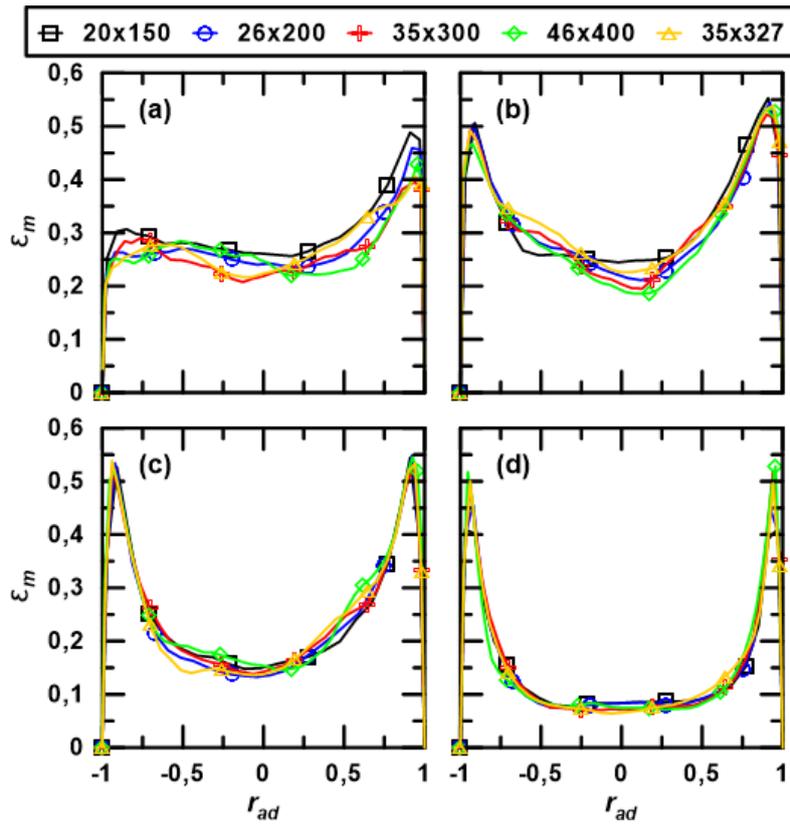


Figura A2.5 – Perfis radiais da fração volumétrica de alumina com diferentes malhas nas posições axiais: (a) 12,0 cm, (b) 25,0 cm, (c) 38,0 cm e (d) 60,0 cm.

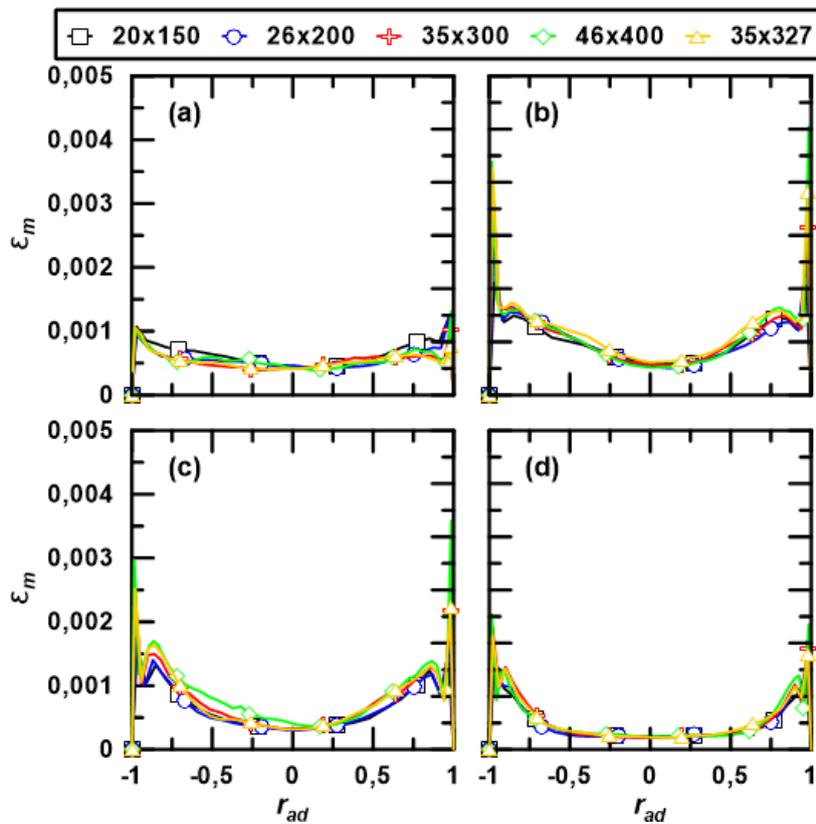


Figura A2.6 – Perfis radiais da fração volumétrica de *char* com diferentes malhas nas posições axiais: (a) 12,0 cm, (b) 25,0 cm, (c) 38,0 cm e (d) 60,0 cm.

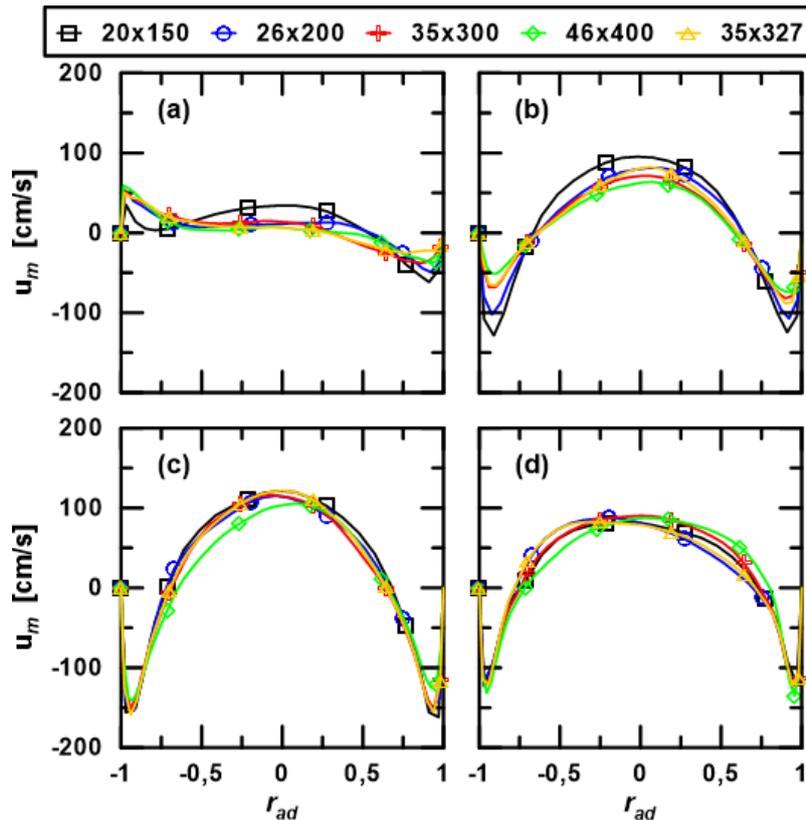


Figura A2.7 – Perfis radiais da velocidade da alumina com diferentes malhas nas posições axiais: (a) 12,0 cm, (b) 25,0 cm, (c) 38,0 cm e (d) 60,0 cm.

Nas Figs. A2.1-A2.7, nota-se que todas as malhas utilizadas resultam em um comportamento aproximadamente semelhante das fases sólidas localmente. Embora as curvas obtidas com as diferentes malhas não estejam sobrepostas, é possível dizer que a tendência esperada do escoamento é adequadamente predita pelas malhas investigadas. Quanto à comparação entre as malhas em relação à fluidodinâmica do leito, apenas a predição da distribuição axial da fase *char*, Fig. A2.4, é que apresenta claramente uma descrição mais semelhante entre as malhas de 46x400 e de 35x327 volumes.

Para avaliar também a predição local da temperatura da fase gás, na Fig. A2.8 são apresentados os perfis axiais de temperatura do gás obtidos com as malhas investigadas. Na Fig. A2.8 observa-se que na região do leito todas as malhas predizem uma temperatura praticamente idêntica em torno de 1203 K, de modo que todas as curvas estão praticamente sobrepostas na região do leito, até uma altura de, aproximadamente, 80 cm. Acima desta região, é possível diferenciar as curvas de distribuição de temperatura do gás obtidas com as diferentes malhas. Nota-se que a malha mais refinada, 46x400, prediz uma temperatura do gás na região do *freeboard* ligeiramente superior àquela predita com as demais malhas. Contudo, a tendência de

aumento da temperatura na região do *freeboard* é capturada por todas as malhas testadas. É comentado na discussão dos resultados do caso de validação, subseção 5.3.3, que o comportamento esperado para a temperatura é de uma redução na região do *freeboard*. Na Seç. 6.2 é mostrado que o comportamento contrário da distribuição da temperatura do gás ao longo do reator mostrado na Fig. A2.8 parece estar associado com a maneira que a reação de oxidação de *char* é descrita no modelo Base (Tab. 5.30). Desta maneira, aqui é apenas importante comentar que o comportamento anômalo dos perfis da Fig. A2.8 não está relacionado com as malhas utilizadas, mas sim com a modelagem das reações químicas.

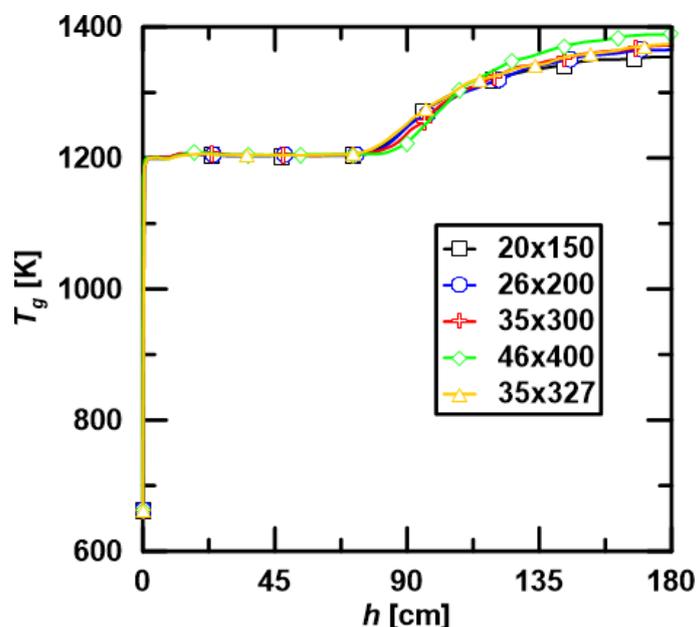


Figura A2.8 – Perfis axiais da temperatura da fase gás.

Na Tab. A2.1 é apresentada a composição e temperatura dos gases na saída do reator preditas com as diferentes malhas. O valor RMS, Eq. (5.1), e a diferença relativa, Eq. (5.2), obtidas com as diferentes malhas também são mostradas na Tab. A2.1. Deve ser mencionado que na Tab. A2.1, os valores de RMS e de Dif_R são obtidos usando os resultados encontrados com a malha mais refinada de 46x400 células ao invés de dados experimentais. Conseqüentemente, na Tab. A2.1 a grandeza RMS é usada para avaliar a convergência de malha em relação ao gás deixando o reator.

Observando a Tab. A2.1 nota-se que a composição do gás formado na situação investigada apresenta pouca influência do refinamento de malha, com o maior RMS (0,5%) sendo obtido para a malha menos refinada, 20x150, e o menor RMS (0,2%) com as malhas mais refinadas, 35x300 e 35x327. Em relação a temperatura de saída dos gases, a Tab. A2.1 mostra que a malha proposta, 35x327, prediz a temperatura de saída

mais próxima daquela obtida com a malha mais refinada, 46x400, resultando assim no menor valor de diferença relativa, *i.e.*, 0,8%. É importante observar que tanto os valores de RMS quanto de Dif_R diminuem com o aumento do número de volumes da malha. Esta tendência evidencia claramente o comportamento de convergência dos resultados obtidos com o refinamento das malhas. Os resultados das Figs. A2.1-A2.8 e da Tab. A2.1 mostram que a malha aqui proposta pode ser considerada convergida e pode ser utilizada no estudo do processo de gaseificação de bagaço de cana aqui proposto.

Tabela A2.1 - Frações molares das espécies gasosas e temperatura do gás na saída do reator para diferentes malhas.

Malhas	X_{H2} [%]	X_{CO} [%]	X_{CH4} [%]	X_{H2O} [%]	X_{CO2} [%]	RMS [%] ^a	T_{saída} [K]	Dif_R [%] ^b
20x150	2,4	3,4	0,4	11,1	17,6	0,5	1081	3,2
26x200	2,5	3,5	0,4	11,1	17,4	0,4	1092	2,2
35x300	2,7	3,9	0,4	10,9	17,2	0,2	1099	1,6
46x400	2,7	3,8	0,5	10,4	17,2	--	1116	--
35x327	2,5	3,5	0,4	10,6	17,1	0,2	1107	0,8

^aé a raiz do valor quadrático médio das diferenças da fração molar dos gases obtida com a malha de 46x400 células e das demais malhas.

^bé a diferença relativa em relação a temperatura de saída predita com a malha de 46x400 células.