



Programa de  
Recursos  
Humanos



anp  
Agência  
Nacional do  
Petróleo



## **PROGRAMA EQ-ANP**

**Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria  
do Petróleo e Gás Natural**



## **Estudo e Simulação do Processo de Gaseificação**

**Renata Nohra Charar de Souza**

### **Projeto de Final de Curso**

**Orientadores**

**Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro, D.Sc.**

**Maria José de O. C. Guimarães, D.Sc.**

**Argimiro Resende Secchi, D.Sc.**

**Junho de 2013**

# ESTUDO E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO

*Renata Nohra Chaar de Souza*

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Programa Escola de Química/Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheira Química com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Refino e Processamento.

Aprovado por:

---

Carlos André Vaz Junior, D.Sc.  
DEQ/EQ/UFRJ

---

Cristina Pontes Bittencourt Quitete, D.Sc.  
CENPES/Petrobras

---

Príamo Albuquerque Melo Junior, D.Sc.  
PEQ/COPPE/UFRJ

Orientado por:

---

Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro, D.Sc.  
DEQ/EQ/UFRJ

---

Maria José de O. C. Guimarães, D.Sc.  
DPO/EQ/UFRJ

---

Argimiro Resende Secchi, D.Sc.  
PEQ/COPPE/UFRJ

Rio de Janeiro, RJ - Brasil  
Junho de 2013

Nohra Chaar de Souza, Renata.

Estudo e Simulação do Processo de Gaseificação/ Renata Nohra Chaar de Souza. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2013.

xvii, 108 p.; il.

(Projeto Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2013. Orientadores: Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro, Maria José de O. C. Guimarães e Argimiro Resende Secchi.

1. Gaseificação. 2. Biomassa. 3. Simulação. 4. Projeto Final de Curso. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro, Maria José de O. C. Guimarães e Argimiro Resende Secchi. I. Estudo e Simulação do Processo de Gaseificação

A todos que ainda não só acreditam, mas vivem os seus sonhos.

“Eu acredito demais na sorte. E tenho constatado que,  
quanto mais duro eu trabalho, mais sorte eu tenho.”

Thomas Jefferson

"There is no point in living if you can't feel alive."

Garbage

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família e ao meu amor Florian, que têm me apoiado e amado, seja nos bons momentos, seja durante minhas crises. Com este apoio e ajuda, tenho chegado até aqui e sei que irei ainda mais longe.

Tenho também que agradecer a todos os amigos, pela compreensão, apoio e conselhos. Obrigada por vocês serem minha segunda família e por todos os momentos de carinho e irmandade compartilhados.

Obrigada à galera da PUC e da PSA Peugeot Citroën por todo companheirismo e compromisso que fazem do ambiente de trabalho um local maravilhoso. Obrigada por entenderem as inúmeras vezes que eu saía mais cedo ou chegava atrasada para completar este projeto.

Não estaria aqui se não fossem as xerox do Seu Antônio ☺!

Muito obrigada à França e tudo que passei nos últimos dois anos que fez com que eu me tornasse uma pessoa mais forte e independente. Obrigada a todas as pessoas especiais que conheci neste período.

Gostaria de agradecer especialmente ao Prof. Carlos André pela ajuda na recuperação dos mais de 100 artigos durante esta jornada. Além dele, agradeço aos professores Manoel Fernandes Martins Nogueira, da UFPA e Rubenildo Andrade, da NEST/UNIFEI, por todos os conselhos sobre o universo da biomassa.

Rodolfo Rodrigues, obrigada pelas informações e ajuda durante a simulação do modelo cinético.

Agradeço ao apoio da Agência Nacional do Petróleo – ANP – e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 13, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

E, finalmente, agradeço aos meus queridos orientadores Maria José, Perlingeiro e Argimiro. Muito obrigada, primeiramente por terem tido a confiança em mim e aceitarem a me orientar mesmo durante uma pausa na UFRJ para uma viagem de intercâmbio. Eles confiaram que eu poderia retornar e apresentar este trabalho, resultado de muita dedicação e esforço. Além disso, obrigada pela paciência e transmissão de todos os seus conhecimentos.

Obrigada a todos!

Resumo de Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenharia Química com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Refino e Processamento.

## **ESTUDO E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO**

Renata Nohra Chaar de Souza

Junho de 2013

Orientadores: Prof. Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro, D.Sc.

Prof<sup>a</sup>. Maria José de O. C. Guimarães, D.Sc.

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

A gaseificação é uma alternativa para a geração de energia com baixa emissão de poluentes que oferece flexibilidade, eficiência e aceitabilidade ambiental. Consiste na oxidação térmica parcial a alta temperatura, na presença de um agente de gaseificação (vapor, ar ou oxigênio), de um material rico em carbono resultando em alta proporção de produtos gasosos ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  e hidrocarbonetos gasosos), entre outros subprodutos. Este gás produzido pode ser usado na produção de vapor e eletricidade, na alimentação de células a combustível, na produção de combustíveis e produtos químicos.

A composição do gás produzido e seu poder calorífico dependem do tipo de reator de gaseificação, forma de fornecimento de energia ao processo, introdução ou não de vapor de água junto com o comburente, tempo de residência da carga, sistema de retirada de gases e outros subprodutos, e da matéria orgânica utilizada. Neste trabalho, o processo da gaseificação de biomassa é estudado. Para a escolha da matéria prima, foram avaliadas as fontes energéticas disponíveis e optando-se por aquela considerada renovável e disponível no Brasil: a madeira de seringueira. Em seguida, analisou-se a termodinâmica e a cinética das reações de gaseificação. Foram pesquisados os tipos de gaseificadores disponíveis no mercado e os catalisadores para pós tratamento. Os sistemas de estocagem, preparo para reação, purificação depois da gaseificação e utilização do gás produzido também foram comentados.

As simulações do processo em equilíbrio termodinâmico e cinético foram realizadas usando a madeira de seringueira como biomassa (umidade: 18,5%) no software EMSO. Optou-se por trabalhar com gaseificador de leito fixo co-corrente em escala piloto (altura de 0,5m e diâmetro de 0,45m). Ao variar a temperatura num intervalo de 800 - 1200 K na situação idealizada, a maior concentração de gás de síntese foi obtida a 940 K com produção de 18,5%  $\text{CO}$  e 22%  $\text{H}_2$ . Para uma maior produção de gás de síntese a partir desta biomassa, seria recomendado trabalhar em uma faixa de temperatura entre 890 - 1020 K. A simulação baseada na cinética das reações no gaseificador apresentou baixa produção de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  e não permitiu a comparação com o modelo anterior. Isto indica que estudos mais aprofundados sobre as constantes, os fatores empíricos e as condições a serem utilizadas são necessários, já que as adotadas não refletem o que ocorre na prática. As análises atuais permitem evidenciar as vantagens para o meio ambiente da biomassa, porém enfatizam a atual falta de maturidade tecnológica para a utilização da mesma.

Abstract of a Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Chemical Engineer with emphasis on Petroleum and Natural Gas – Refining and Processing.

## STUDY AND SIMULATION OF THE GASIFICATION PROCESS

Renata Nohra Chaar de Souza

June, 2013

Supervisors: Prof. Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro, D.Sc.  
Prof. Maria José de O. C. Guimarães, D.Sc.  
Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Gasification is an alternative for power generation with low pollutants emissions that offers flexibility, efficiency, and environmental acceptability. It consists in the partial thermal oxidation at high temperature of carbonaceous feedstock, in the presence of a gasifying agent (steam, oxygen or air), resulting in a high proportion of gaseous products ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ , gaseous hydrocarbons and  $\text{H}_2$ ) and others byproducts. The formed gas can be used in the production of steam and electricity, in fuel cells, in the production of fuels and chemicals.

The composition of the produced gas and its heat value depend on the type of the gasification reactor, type of power supplied to the process, whether or not water vapor is used with the oxidizing agent, retention time, product gas clean up and conditioning, and organic feedstock used. In this work, the process of biomass gasification is studied. Firstly, in order to choose the feedstock, it was evaluated the different sources available and it was selected the one that is renewable and widely available in Brazil: rubberwood. Then, the thermodynamics and kinetics of the gasification reactions were analyzed. The types of gasifiers available and catalysts were investigated. The conditioning and clean up systems as well as the final use of the produced gas were also discussed.

The simulation of the process in thermodynamic equilibrium and kinetics mode were performed using rubberwood as feedstock (moisture: 18.5%) at the EMSO simulator. It was decided to work with a downdraft gasifier in pilot scale (Height of 0.5m and diameter of 0.45m). With the variation of the temperature in a range between 800 - 1200 K in the first and ideal situation, the highest concentration of the syngas was obtained at 940 K with the production of 18.5%  $\text{CO}$  and 22%  $\text{H}_2$ . For a better production of syngas working with this biomass, the temperature range of 890 - 1020 K is recommended. The simulation based on the kinetics of gasification showed low production of  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}$  and it did not allowed the comparison with the first model. This indicates that further studies of the constants, the empirical factors and operation conditions are needed. The adopted values do not reflect what occurs in practice. The current analyses highlight the advantages for the environment with the use of biomass, but it emphasizes the current lack of technological maturity for its use.

# ÍNDICE

<b>Capítulo 1: Introdução e Objetivos .....</b>	<b>1</b>
Introdução .....	1
Objetivos .....	2
Estrutura do Trabalho .....	2
<b>Capítulo 2: Contexto Internacional da Produção de Energia .....</b>	<b>3</b>
<b>Capítulo 3: Matérias Primas Para Gaseificação .....</b>	<b>6</b>
Carvão Mineral .....	6
Definição .....	6
Classificação .....	6
Composição.....	6
Vantagens e Desvantagens .....	7
Matérias primas líquidas e gasosas.....	8
Resíduos de Refinaria.....	8
<i>Orimulsion</i> .....	8
Resíduos de Areia do Petróleo .....	8
Gás Natural.....	9
Biomassa .....	9
Definição .....	9
Classificação .....	9
Composição da Biomassa.....	11
Vantagens e Desvantagens .....	12
Vias de valorização da biomassa.....	14
<b>Capítulo 4: Gaseificação da Biomassa .....</b>	<b>15</b>
Definição .....	15
A escolha pelo uso da gaseificação da biomassa .....	16
Breve histórico .....	16
Instalações que realizam a Gaseificação da Biomassa.....	17
Termodinâmica da Gaseificação .....	17
Reações .....	17
Cinética da Gaseificação.....	19

<b>Capítulo 5: Fluxogramas de Processo.....</b>	<b>21</b>
Fluxograma Geral .....	21
Unidade de estocagem de biomassa.....	22
Seção de pré-tratamento – preparação da biomassa no formato correto e secagem.....	22
Preparação da biomassa no formato correto .....	22
Fragmentação.....	22
Compactação .....	22
Secagem .....	22
Secagem passiva.....	23
Secagem ativa.....	23
Mistura .....	24
Sistema de Alimentação.....	24
Gaseificadores .....	24
Gaseificador de leito fixo .....	25
Gaseificador Contracorrente ( <i>Updraft</i> ).....	26
Gaseificador Co-corrente ( <i>Downdraft</i> ).....	27
Gaseificador Fluxo Cruzado ( <i>Cross-flow</i> ).....	28
Operações e Desempenho .....	29
Gaseificador de leito fluidizado.....	30
Gaseificador de leito fluidizado borbulhante.....	32
Gaseificador de leito fluidizado circulante .....	32
Operações e Desempenho .....	33
Outros tipos de gaseificadores.....	33
Catalisadores para gaseificação e o pós tratamento .....	35
Remoção de Partículas e Controle de Emissões .....	39
Tecnologias de Remoção de Partículas.....	39
Tecnologias de Remoção de Compostos Alcalinos .....	40
Tecnologias de Remoção de Alcatrão .....	40
Remoção de Compostos contendo Nitrogênio.....	40
Remoção de Compostos contendo Enxofre.....	40
Sistema de Recuperação do Produto da Gaseificação.....	40
Aplicações dos Produtos da Gaseificação .....	41
Alimentação de célula a combustível.....	43
Gás combustível para a geração de vapor e eletricidade .....	44

Conceito de biorrefinaria .....	46
<b>Capítulo 6: Simulação do Processo .....</b>	<b>48</b>
Metodologia .....	48
Especificação do Processo .....	48
Modelagem Matemática .....	49
Modelo de Equilíbrio .....	49
Validação do Modelo .....	50
Resultado da Validação .....	58
Simulação da Biomassa estudada .....	58
Resultado da Simulação do Processo .....	60
Modelo Cinético .....	61
Validação do Modelo .....	62
Simulação da Biomassa estudada .....	62
I. Modelo físico: transferência de calor e de massa .....	63
I.1. Balanço de massa .....	63
I.2. Balanço de energia .....	64
I.3. Queda de pressão .....	64
I.4. Transferência de calor .....	65
I.5. Calor de reação .....	65
I.6. Propriedades .....	65
II. Cinética química .....	68
III. Condições iniciais e de contorno .....	69
IV. Discretização do modelo .....	69
Resultado da Simulação do Processo .....	71
<b>Capítulo 7: Considerações Finais .....</b>	<b>73</b>
<b>Capítulo 8: Sugestões .....</b>	<b>74</b>
<b>Referências Bibliográficas .....</b>	<b>75</b>
<b>Anexo 1 – Códigos dos Modelos .....</b>	<b>82</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Evolução da Indústria da gaseificação.....	1
Figura 2: População mundial e demanda de energia anual e estimada .....	3
Figura 3: Produção mundial de energia primária por fonte (2009) .....	4
Figura 4: Variação no preço FOB do petróleo Brent Europeu nos últimos 20 anos .....	4
Figura 5: Capacidade instalada e produção de eletricidade estimada de origem renovável .....	5
Figura 6: Oferta Interna de Energia Elétrica por fonte - 2011 .....	5
Figura 7: Fluxograma das fontes de biomassa, processos de conversão e energéticos produzidos .....	10
Figura 8: Potencial acumulado de produção de biomassa para bioenergia entre 2000 e 2011, em EJ/célula .....	13
Figura 9: Diferentes vias de valorização da biomassa.....	14
Figura 10: Processos de Gaseificação e Pirólise .....	15
Figura 11: Número de instalações encontradas na Europa .....	17
Figura 12: Estágios do processo de Gaseificação .....	18
Figura 13: Esquema geral da utilização do <i>syngas</i> produzido a partir de biomassa.....	21
Figura 14: Classificação dos gaseificadores.....	25
Figura 15: Número de instalações em função da tecnologia – Europa .....	25
Figura 16: Esquema de um gaseificador contracorrente .....	26
Figura 17: Esquema de um gaseificador co-corrente .....	27
Figura 18: Esquema de um gaseificador fluxo cruzado.....	29
Figura 19: Esquema Comparativo dos Gaseificadores de Leito Fixo (a) co-corrente (b) contracorrente (c) fluxo cruzado .....	30
Figura 20: Evolução da Pressão na Base de um Leito de Material Particulado com o Aumento da Vazão de Ar .....	31
Figura 21: Esquema de um gaseificador leito fluidizado borbulhante.....	32
Figura 22: Esquema de um gaseificador de leito fluidizado circulante.....	32
Figura 23: Esquema de um gaseificador (a) a plasma e (b) de leito de arraste .....	33
Figura 24: Classificação e tipos de catalisadores utilizados para a gaseificação e pós tratamento da biomassa .....	35
Figura 25: Aplicação dos gases após a gaseificação .....	41
Figura 26: Rotas para a utilização do <i>syngas</i> como matéria prima na produção de combustíveis líquidos e produtos químicos .....	41
Figura 27: Fluxograma da produção de hidrogênio .....	42
Figura 28: Esquema dos componentes-chave para a conversão da biomassa em líquidos combinado com a geração de energia utilizando uma turbina a vapor .....	43
Figura 29: Fluxograma integrando um sistema de gaseificação e uma célula a combustível'.....	43
Figura 30: Fluxograma de um sistema integrado de gaseificação de biomassa e PEMFC .....	44
Figura 31: Planta de potência de Lahti na Finlândia (Co-combustão do gás de biomassa)' .....	45
Figura 32: Esquema do acoplamento gaseificador com um motor de combustão interna)' .....	45
Figura 33: Esquema simplificado de um sistema de IGCC .....	46
Figura 34: Esquema de uma biorrefinaria integrada .....	47
Figura 35: Efeito do teor de umidade da madeira na composição do gás a 800 °C .....	58

Figura 36: Variação da fração molar do gás produzido de acordo com a variação de temperatura .....	60
Figura 37: Constantes de equilíbrio para a reação de formação de metano ( $K_1$ ) e a reação de deslocamento gás-água ( $K_2$ ) .....	61
Figura 38: Perfis das temperaturas das fases sólida e gasosa ao longo do reator de gaseificação. Comparação entre as temperaturas obtidas a) por Di Blasi (2000) e b) por este trabalho.....	71
Figura 39: Fração molar dos componentes gasosos ao longo do reator de gaseificação.....	72

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Composição de acordo com o tipo de carvão .....	7
Tabela 2: Análises de Diferentes tipos de Biomassa .....	11
Tabela 3: Vantagens e desvantagens da biomassa .....	12
Tabela 4: Análise SWOT - Energia Fósseis .....	13
Tabela 5: Análise SWOT - Biomassa .....	14
Tabela 6: Poder calorífico dos processos de gaseificação.....	16
Tabela 7: Comparação entre os gaseificadores .....	34
Tabela 8: Vantagens e desvantagens dos catalisadores .....	38
Tabela 9: Limite de cada contaminante de acordo com a sua aplicação.....	39
Tabela 10: Caracterização da madeira do sistema experimental de Jayah et al. ....	49
Tabela 11: Coeficientes para o cálculo da capacidade calorífica pela equação empírica (constantes $a$ , $b$ , $c$ e $d$ ) .....	54
Tabela 12: Coeficientes para o cálculo de $\Delta H^{\circ}$ (constantes $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ e $\delta$ ) .....	55
Tabela 13: Calor de formação e energia livre de Gibbs à 298,15 K (kJ/mol) .....	55
Tabela 14: Reações químicas .....	62
Tabela 15: Componentes-chave para as respectivas reações $j$ .....	65
Tabela 16: Dados cinéticas para as reações $m$ , $p_1 - p_2$ , $c_1 - c_4$ , $g_1 - g_3$ , $wg$ e $c_5$ .....	68
Tabela 17: Condições de contorno para o gaseificador( $z \in 0, L$ ) .....	69

## ÍNDICE DE ABREVIATURAS

CENBIO - Centro Nacional de Referência em Biomassa  
CHP - *Combined Heat and Power System* - produção combinada de calor e energia  
CO – Monóxido de carbono  
COVs – Composto orgânico volátil  
CSP - *Concentrated solar power*  
EMSO - *Environment for Modeling, Simulation, and Optimization*  
FCC - Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado  
FTS - Síntese de Fischer-Tropsch  
HTS - *High temperature shift*  
IGCC - *Integrated Gasification Combined Cycle*  
kWe – Kilowatt elétrico  
LTS - *Low temperature shift*  
MCFC - *Molten Carbonate Fuel Cell* - Célula de Combustível de Carbonato Fundido  
MWth – Megawatt térmico  
NOx – Óxidos de nitrogênio (NO e NO<sub>2</sub>)  
NREL - *National Renewable Energy Laboratory*  
PCH – Pequena Central Hidrelétrica  
PCI - Poder calorífico inferior, *low heating value (LHV)*  
PCM - Poder calorífico médio, *medium heating value (MHV)*  
PEMFC - *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* - célula à combustível com membrana de troca de prótons  
P&D - Pesquisa e desenvolvimento  
RD&D – *Research, Development and Demonstration* – pesquisa, desenvolvimento e demonstração  
SOFC - *Solid Oxide Fuel Cell* - célula a combustível do tipo óxido sólido  
SOx – Óxidos de enxofre (SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub>)  
SPBs - *Sugar Platform Biorefineries*  
tep – Tonelada equivalente de petróleo  
WEC - *World Energy Council*

## LISTA DE SÍMBOLOS

$a$	Parâmetro da expressão de $c_{p,i}$	-
$A_i$	Parâmetro da expressão de $\Delta H^0$ do componente $i$	kJ/mol/K
$A_j$	Fator pré-exponencial da reação $j$	-
$A_p$	Área superficial	m <sup>2</sup>
$b$	Parâmetro da expressão de $c_{p,i}$	K <sup>-1</sup>
$B_i$	Parâmetro da expressão de $\Delta H^0$ do componente $i$	kJ/mol/K <sup>2</sup>
$c$	Parâmetro da expressão de $c_{p,i}$	K <sup>-2</sup>
$C_i$	Concentração molar do componente $i$	kmol/m <sup>3</sup>
$C_i$	Parâmetro da expressão de $\Delta H^0$ do componente $i$	kJ/mol/K <sup>3</sup>
$c_{p,i}$	Calor específico da espécie $i$	J/mol/K
$\bar{c}_{p,i}$	Calor específico médio da espécie $i$	J/mol/K
$d$	Parâmetro da expressão de $c_{p,i}$	K <sup>-3</sup>
$D$	Difusividade	m <sup>2</sup> /s
$D_i$	Parâmetro da expressão de $\Delta H^0$ do componente $i$	kJ/mol.K <sup>2</sup>
$dH_i$	Calor de formação e variação de entalpia do componente $i$	kJ/mol
$d_p$	Diâmetro da partícula	m
$d_r$	Diâmetro do reator	m
$dz$	Incremento de altura	m
$E^{in}$	Energia admitida no sistema	kJ
$E^{out}$	Energia que sai o sistema	kJ
$E_j$	Energia de ativação da reação $j$	kJ/mol
$F$	Vazão molar	kmol/s
$G_i^0$	Energia livre de Gibbs padrão do componente $i$	kJ/mol
$H_g$	Entalpia da fase gasosa, onde $\Delta H_g = \sum_i x_i H_i$	kJ/mol
$H_i$	Entalpia do componente $i$	kJ/mol
$H_s$	Entalpia da fase sólida, onde $\Delta H_s = \sum_i x_i H_i$	kJ/mol
$h_{gw}$	Coefficiente de transferência de calor paredes-gás	W/m <sup>2</sup> /K
$h_{rs}$	Coefficiente de transferências por radiação para fase sólida	W/m <sup>2</sup> /K
$h_{rv}$	Coefficiente de transferências por radiação no vácuo	W/m <sup>2</sup> /K
$h_{sg}$	Coefficiente de transferência de calor sólido-gás	W/m <sup>2</sup> /K
$h_{sw}$	Coefficiente de transferência de calor paredes-sólido	W/m <sup>2</sup> /K
$h_w$	Coefficiente de transferência de calor leito-parede	W/m <sup>2</sup> /K
$I$	Parâmetro da expressão de $\Delta H^0$ - modelo equilíbrio	-
$J$	Parâmetro da expressão de $\Delta H^0$ - modelo equilíbrio	kJ/mol
$K$	Permeabilidade do fluxo de gás no leito	m <sup>2</sup>
$K_j$	Constante de equilíbrio da reação $j$	-
$k_j$	Taxa específica da reação $j$	-
$k_j^*$	Taxa específica efetiva da reação $j$	-
$k_m$	Coefficiente de transferência de massa	m/s
$L$	Altura total	m
$m$	Quantidade molar de oxigênio por mol de biomassa seca alimentada	kmol/kmol
$m_M$	Taxa da reação para evaporação da umidade	kg/m <sup>3</sup> /s
$MC$	Teor de umidade	kg/kg
$Mw_g$	Massa molar total da fase gasosa, onde $\Delta Mw_g = \sum_i x_i Mw_i$	kg/kmol
$Mw_i$	Massa molar do componente $i$	kg/kmol
$N$	Número de pontos discretos	-
$N_c$	Número de componentes	-
$N_{cg}$	Número de componentes na fase gasosa	-

$n_{k,i}$	Matriz do número de elementos $k$ do componente $i$	-
$n_i$	Quantidade molar de componente $i$ por mol de biomassa seca alimentada	kmol/kmol
$N_{r,g}$	Número de reações na fase gasosa	-
$N_{r,s}$	Número de reações na fase sólida	-
$P$	Pressão total	atm
$p_i$	Pressão parcial do componente $i$	atm
$P_0$	Pressão de referência, 1 bar	bar
$PCI$	Poder calorífico inferior	kJ/kg
$PCS$	Poder calorífico superior	kJ/kg
$Pr$	Número de Prandt	-
$Q$	Calor transferido	kW
$Q_{gw}$	Calor transferido entre as paredes e a fase gasosa	kJ/m <sup>3</sup> /s
$Q_{sg}$	Calor transferido entre as fases sólidas e gasosas	kJ/m <sup>3</sup> /s
$Q_{sw}$	Calor transferido entre as paredes e a fase sólida	kJ/m <sup>3</sup> /s
$R$	Constante universal dos gases, 8,314 J/mol/K	J/mol/K
$R_j$	Taxa da reação $j$ , no qual $j = m, p_1, p_2, c_1, c_2, c_3, c_4, c_5, g_1, g_2, g_3, wg$	kmol/m <sup>3</sup> /s (g), kg/m <sup>3</sup> /s (s)
$Re$	Número de Reynolds	-
$Sc$	Número de Schmidt	-
$t$	Tempo	s
$T$	Temperatura	K
$T_0$	Temperatura de referência, 298K	K
$T_{ad}$	Temperatura adiabática de chama	K
$T_g$	Temperatura da fase gasosa	K
$T_s$	Temperatura da fase sólida	K
$T_w$	Temperatura das paredes do reator	K
$T_{max}$	Temperatura máxima	K
$U_g$	Velocidade superficial da fase gasosa	m/s
$U_s$	Velocidade superficial da fase sólida	m/s
$ua$	Fração molar de umidade no ar	kmol/kmol
$w$	Quantidade molar de água por mol de biomassa seca alimentada	kmol/kmol
$x_i$	Fração molar do componente $i$ por biomassa seca	kmol/kmol
$x_i$	Quantidade molar de componente $i$ por mol de biomassa seca alimentada	kmol/kmol
$z$	Distância axial do reator / Altura	m

### Letras Gregas

$\Delta H_{c,i}$	Entalpia de combustão de $i$	kJ/mol
$\Delta H_{f,i}^0$	Entalpia padrão de formação de $i$	kJ/kg
$\Delta H_{r,i}^0$	Entalpia padrão da reação $j$	kJ/kg
$\Delta H_{r,j}$	Entalpia de reação $j$	kJ/kg
$\Delta H_{vap}$	Entalpia de vaporização da água	kJ/kg
$\Delta X_j$	Propriedade $X$ para reação $j$ , $\Delta X_j = \sum_i v_{i,j} X_i$ , onde $X$ pode ser $c_p, G^0, H^0, H, A, B, C, D, a, b, c, d$	-
$\varepsilon$	Fração de vazios do leito	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>
$\varepsilon'$	Emissividade, $0 \leq \varepsilon' \leq 1$	-
$\zeta_w$	Fator de ajuste para $h_w$	-
$\zeta_{sg}$	Fator de ajuste para $h_{sg}$	-
$\kappa$	Razão $\lambda_s/\lambda_g$	-

$\lambda_g$	Condutividade térmica da fase gasosa	W/m/K
$\lambda_g^*$	Condutividade térmica efetiva da fase gasosa	W/m/K
$\lambda_s$	Condutividade térmica do leito	W/m/K
$\lambda_s^*$	Condutividade térmica efetiva do leito	W/m/K
$\lambda_{rad,g}$	Condutividade radial efetiva para fase gasosa	W/m/K
$\lambda_{rad,s}$	Condutividade radial efetiva para fase sólida	W/m/K
$\lambda_{rad}^0$	Condutividade estática radial efetiva	W/m/K
$\Lambda$	Entalpia da reação de evaporação	kJ/kg
$\Lambda_{ref}$	Entalpia padrão da reação de evaporação	kJ/kg
$\mu$	Viscosidade	cP
$\nu_{i,j}$	Matriz estequiométrica	-
$\rho_g$	Concentração mássica da fase gasosa	kg/m <sup>3</sup>
$\rho_i$	Concentração mássica do componente $i$	kg/m <sup>3</sup>
$\rho_s$	Concentração mássica da fase sólida	kg/m <sup>3</sup>
$\sigma$	Constante de Stephan-Boltzmann, $5,67051 \cdot 10^{-8}$	W/m <sup>2</sup> /K <sup>4</sup>
$v_p$	Densidade de partícula	m <sup>-1</sup>
$\varphi$	Porosidade do leito	m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>
$\chi$	Fração mássica de cinza inicial da biomassa seca	kg/kg
$\omega_i$	Taxa de espécies $i$ produzidas na fase sólida	kg/m <sup>3</sup> /s

#### Sobrescritos

$in$	Condição de entrada
$out$	Condição de saída

#### Subescritos

$ar$	Ar atmosférico
$B$	Biomassa
$c_1$	Combustão do alcatrão
$c_2$	Combustão do metano
$c_3$	Combustão do monóxido de carbono
$c_4$	Combustão do hidrogênio
$c_5$	Combustão do material carbonoso
$g$	Fase gasosa
$g_1$	Reação de Boudouard
$g_2$	Reação de formação de metano
$g_3$	Gaseificação do vapor de água
$i$	Índice de componentes
$j$	Índice de reações
$k$	Índice de elementos discretos no modelo cinético
$k$	Índice de elementos-chave no modelo cinético
$M$	Umidade
$m$	Evaporação da umidade
$p_1$	Pirólise primária
$p_2$	Pirólise secundária
$prod$	Produtos
$s$	Fase sólida
$stoic$	Condição estequiométrica
$T$	Alcatrão
$wg$	Reação de deslocamento gás-água

# Capítulo 1: Introdução e Objetivos

## Introdução

A população mundial em 1950 era cerca de 2,6 bilhões de pessoas. Hoje, sabe-se que este número aumentou para aproximadamente 7 bilhões<sup>(1)</sup>. Conseqüentemente, o consumo de energia acompanhou este crescimento. Entretanto, os recursos para obter esta energia não possuem a capacidade de aumentar no mesmo ritmo. Então, os países decidiram investir em tecnologias de produção de energias renováveis de forma eficiente a preços competitivos visando à diminuição da dependência ao petróleo.

Uma das alternativas encontradas foi o uso da gaseificação. No início dos anos 70, com a primeira crise do petróleo e a percepção da potencial diminuição da disponibilidade do gás natural, observou-se o interesse na gaseificação do carvão para a produção de combustíveis líquidos e gasosos<sup>(2)</sup>. Desde então, a indústria evoluiu, como apresentado na Figura 1. A gaseificação é uma técnica que engloba a conversão de material rico em carbono em produto gasoso, com valioso poder calorífico<sup>(2)</sup>.

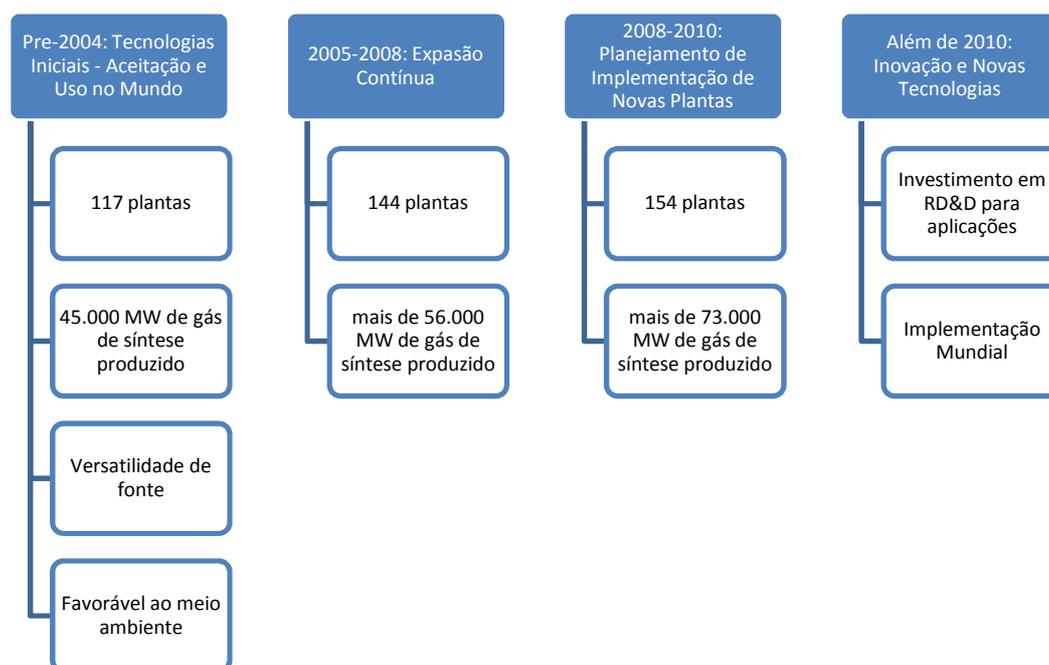


Figura 1: Evolução da Indústria da gaseificação<sup>(3)</sup>

Mesmo com o carvão representando a fonte principal de 85% das plantas de gaseificação existentes<sup>(3)</sup>, o mesmo é um combustível fóssil, ou seja, ele se encontra na natureza em quantidade limitada e não pode ser repostado, seja pelo homem seja pela natureza, a um prazo útil. Como resultado das análises ambientais e políticas, observa-se um aumento no uso da biomassa como matéria prima dos gaseificadores. A utilização da biomassa resulta em uma emissão reduzida de CO<sub>2</sub>, assim como redução nas emissões de NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub> quando comparadas com o carvão. Além disso, o mecanismo para o desenvolvimento econômico rural é estimulado<sup>(4)</sup>.

Segundo o professor Martin Poliakoff, da Universidade de Nottingham no Reino Unido, o Brasil está em uma posição forte para liderar a pesquisa e fazer produtos químicos a partir de biomassa porque tem grandes áreas de produção <sup>(5)</sup> e clima propício. Segundo o novo planejamento energético de médio prazo do país, haverá um aumento na eficiência energética com o incremento do parque instalado de hidroeletricidade e fontes alternativas de energia elétrica como eólica, usinas térmicas, biomassa e PCHs <sup>(6)</sup>.

Neste contexto, o presente trabalho objetiva o estudo e simulação de uma unidade de gaseificação de biomassa. A gaseificação é uma oxidação térmica parcial a alta temperatura de material rico em carbono. Esta tecnologia permite a conversão de biomassa renovável em gás combustível ou gás de síntese. Este produto gasoso pode ser queimado para gerar calor ou eletricidade ou pode ser potencialmente usado na síntese de combustíveis para transporte ou na síntese de produtos químicos. A gaseificação oferece a combinação de flexibilidade, eficiência e aceitabilidade ambiental <sup>(4)</sup> e será detalhada mais a frente neste trabalho.

## Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é estudar o processo de gaseificação de biomassa. Mais especificadamente, este trabalho visa:

- Descrever as matérias primas disponíveis;
- Modelar o processo de gaseificação, com suas equações, seus dados cinéticos e termodinâmicos;
- Enumerar as principais tecnologias existentes para o processo de gaseificação e para o consequente aproveitamento do gás produzido;
- Simular o processo utilizando o software EMSO (*Environment for Modeling, Simulation, and Optimization*).

## Estrutura do Trabalho

Este trabalho está estruturado em 8 capítulos. Este capítulo 1 é o que introduz o tema e apresenta os objetivos que se pretende alcançar. O capítulo 2 apresenta o contexto internacional para o aumento no interesse do trabalho com as energias renováveis e a procura por alternativas ao uso do petróleo. No capítulo 3, as fontes disponíveis para a gaseificação são apresentadas com foco para a biomassa e todas as suas variedades. Em seguida, no capítulo 4, os conceitos básicos da gaseificação, a cinética e termodinâmica do processo são discutidos. No capítulo 5, são mostrados os fluxogramas de plantas existentes e os equipamentos correlatos. No capítulo 6, são abordadas as simulações para o projeto. No capítulo 7 são apresentadas as considerações finais concluindo, em seguida, com sugestões para futuros trabalhos.

# Capítulo 2: Contexto Internacional da Produção de Energia

Energia é fundamental para o desenvolvimento econômico. Segurança energética, crescimento econômico e proteção ambiental são políticas que guiam as decisões de qualquer país no mundo. Com o crescimento da população maior que 2% ao ano, a necessidade de aumento na produção energia é clara (Figura 2)<sup>(7)</sup>.

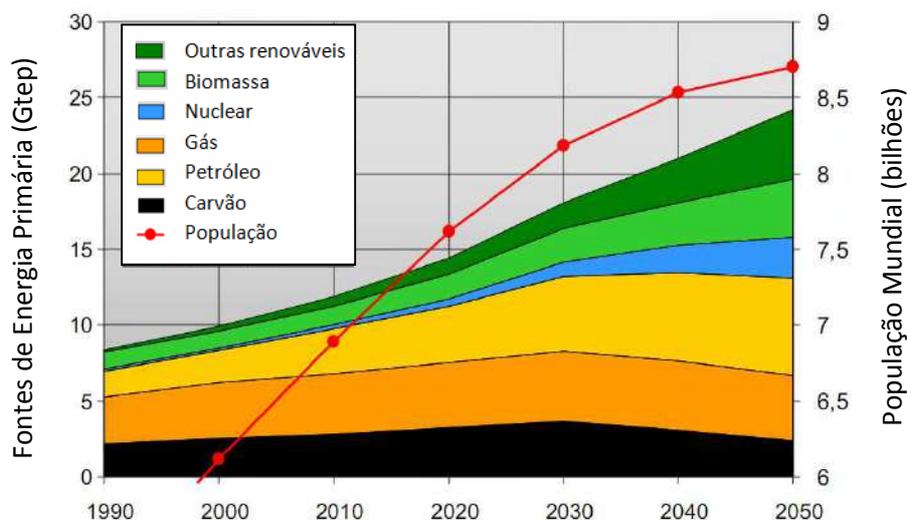


Figura 2: População mundial e demanda de energia anual e estimada (adaptado de (8))

Um estudo recente do *World Energy Council* (WEC) mostrou que, se as práticas atuais não forem alteradas, a demanda de energia mundial em 2020 seria 50-80% maior do que os valores de 1990. Este aumento poderia significar um dano potencial ao meio ambiente pela emissão de gases poluentes como monóxido de carbono (CO), gás carbônico (CO<sub>2</sub>), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>) e pelo aquecimento global<sup>(7)</sup>.

A maioria da produção mundial de energia primária<sup>1</sup> é originária de fontes fósseis. Em 2009, os combustíveis fósseis representaram 88% da produção desta energia, com petróleo (35%), carvão mineral (29%) e o gás natural (24%) como os maiores representantes. Enquanto isso, a energia nuclear e hidroelétrica são responsáveis por 5% e 6%, respectivamente, da produção de energia primária (Figura 3)<sup>(9)</sup>.

<sup>1</sup> Energia primária: Forma de obter energia de uma fonte que não foi convertida em momento algum. Exemplo: combustíveis fósseis, energia nuclear, energia solar<sup>(88)</sup>

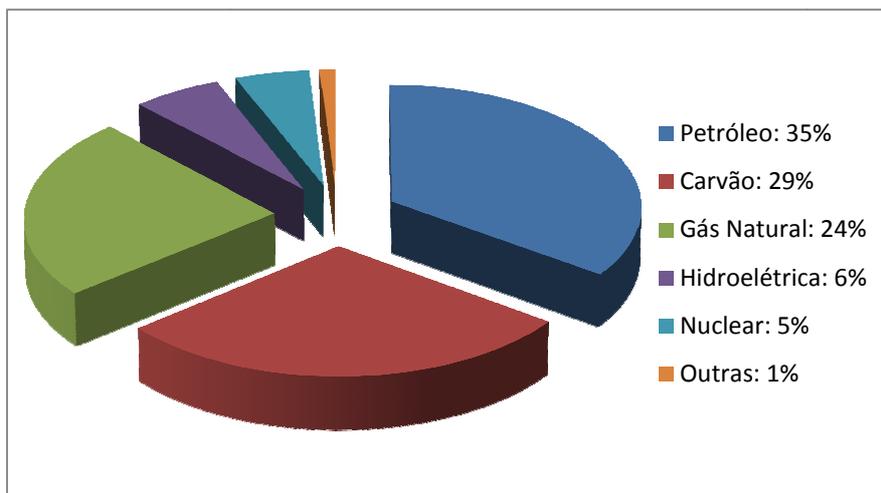


Figura 3: Produção mundial de energia primária por fonte (2009)<sup>(9)</sup>

Porém, as reservas tradicionais de energias fósseis são limitadas. Segundo dados estatísticos da *British Petroleum*<sup>(8)</sup>, as reservas existentes são suficientes para abastecer 45 ano de petróleos, 62 anos de gás e 119 anos de carvão se a utilização se mantiver da mesma forma que atualmente. Além disso, outro fator contra é que as reservas estão normalmente concentradas em uma pequena região do planeta (Oriente Médio) onde há conflitos constantes, fazendo com que haja uma variação irregular no preço do petróleo (Figura 4). Assim, o centro das atenções foi desviado para as energias renováveis<sup>(9; 10)</sup>.



Figura 4: Variação no preço FOB do petróleo Brent Europeu nos últimos 20 anos<sup>(11)</sup>

É possível observar um aumento na consciência da população e uma maior preocupação com o meio ambiente. Assim, a utilização das energias renováveis no mundo contribuirá para a preservação dos ecossistemas pela diminuição das emissões de gases poluentes a nível global e local<sup>(7)</sup>. Outra vantagem seria a diminuição da dependência externa dos países em relação à obtenção de energia<sup>(12)</sup>. Como por exemplo podemos citar o programa Pró-ácool, que mostrou pioneirismo brasileiro no ramo do álcool combustível evoluindo para atual utilização dos veículos flex e diminuição da dependência da gasolina.

Energia renovável pode ser definida como energias primárias inesgotáveis a longo termo porque são produzidas diretamente de fenômenos naturais, regulares ou constantes, ligados à energia solar, terrestre ou a gravitação. As energias renováveis são “mais limpas” (menos emissão de CO<sub>2</sub>, menos poluição) que as energias originárias de fontes fósseis<sup>(13)</sup>. Isto porque o gás carbônico emitido já foi previamente absorvido pela planta durante a fotossíntese. Como exemplo de energia renovável, pode-se citar as hidroelétricas, energia

eólica e solar, geotérmica, marinha, entre outras. O aumento da sua utilização para a produção de energia é inevitável e necessário. Dentre as energias renováveis, uma das fontes mais importantes num futuro próximo é a biomassa (Figura 5)<sup>(14)</sup>.

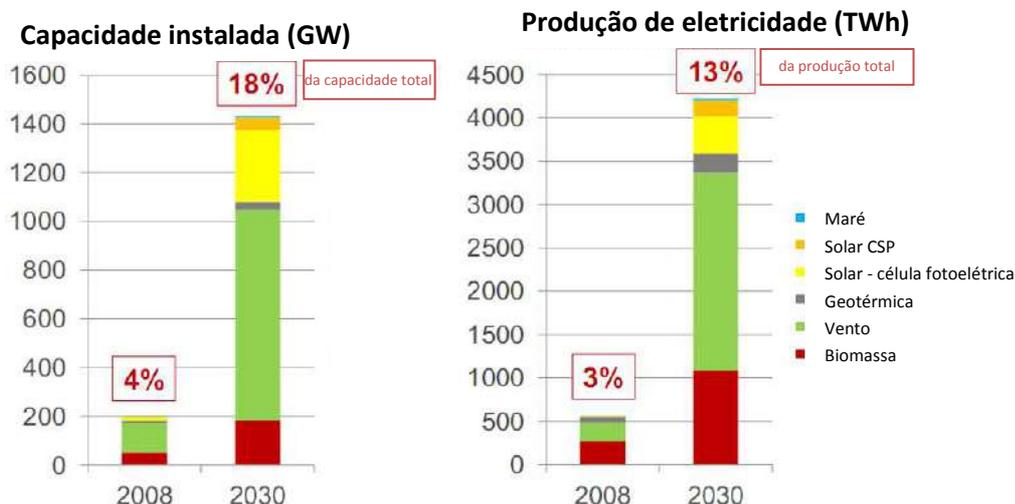
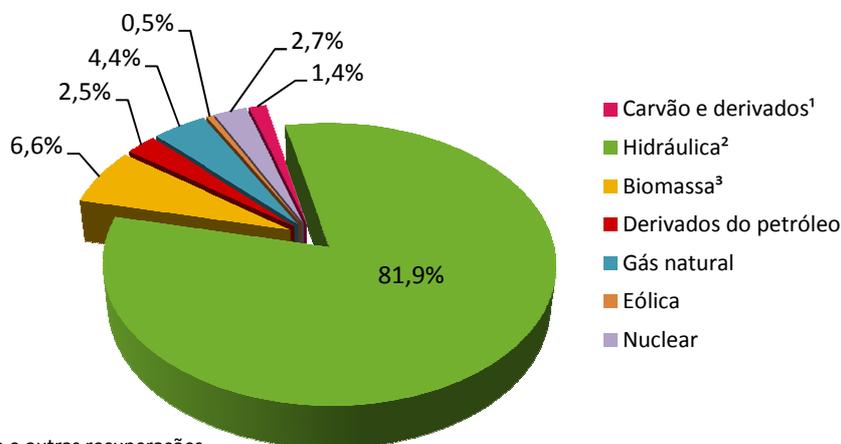


Figura 5: Capacidade instalada e produção de eletricidade estimada de origem renovável<sup>(15)</sup>

Mesmo com todas as vantagens citadas, as energias renováveis possuem o inconveniente de serem intermitentes, dependendo das condições climáticas. A biomassa, por exemplo, necessita de uma grande área de cultivo o que pode resultar no aumento do desmatamento. Aliás, sua utilização pode entrar em competição com a utilização para alimentação. Além disso, o uso da maioria das energias renováveis ainda está em período de pesquisa, o que torna a sua utilização em larga escala inviável economicamente. Porém, num futuro próximo o desenvolvimento das tecnologias de energias renováveis contribuirá para um desenvolvimento sustentável e o fornecimento de soluções para vários problemas ambientais relacionados à energia<sup>(16)</sup>.

É importante ressaltar que o Brasil possui uma matriz de geração elétrica de origem predominantemente renovável, sendo que a geração interna hidráulica responde por montante superior a 81,9% da oferta. Somando as importações, que essencialmente também são de origem renovável, pode-se afirmar que aproximadamente 89% da eletricidade no Brasil têm como origem as fontes renováveis (Figura 6)<sup>(17)</sup>.



<sup>1</sup> Inclui gás de coqueria

<sup>2</sup> Inclui importação de eletricidade

<sup>3</sup> Inclui lenha, bagaço de cana, lixívia e outras recuperações

Figura 6: Oferta Interna de Energia Elétrica por fonte - 2011 (adaptado de (17))

# Capítulo 3: Matérias Primas Para Gaseificação

---

## Carvão Mineral

### Definição

O carvão é uma complexa e variada mistura de componentes orgânicos sólidos, fossilizados ao longo de milhões de anos. A era Carbonífera (há 280 a 345 milhões de anos) foi o período de maior formação do mineral. É o mais abundante dentre os combustíveis fósseis.

É encontrado em grandes profundidades ou perto da superfície e extraído da terra através do processo de mineração. Possui aparência preta ou marrom, lisa, macia e quebradiça. Sua qualidade é determinada pelo conteúdo de carbono e varia de acordo com o tipo e o estágio dos componentes orgânicos.

A principal utilização do carvão é como fonte de energia elétrica, por meio das usinas termoeletricas, com a combustão direta para produção de vapor. Desde o século XVIII, era utilizado em máquinas a vapor na indústria.

Outra utilização é a queima direta para a produção de calor. Tradicionalmente, o carvão é utilizado no aquecimento das residências e no preparo dos alimentos.

A gaseificação do carvão é praticada desde a primeira metade do século XIX. É um processo bastante estudado desde então <sup>(18; 19; 20)</sup>.

### Classificação

Existem quatro estágios na formação do carvão mineral: turfa, linhito, carvão (hulha) e antracito, os quais dependem de fatores como pressão e temperatura para sua formação.

Os carvões se classificam de acordo com o seu conteúdo de carbono fixo, cuja proporção aumenta à medida que o minério se forma. Os principais tipos são:

- linhito, que se desgasta rapidamente, pode incendiar-se espontaneamente e tem baixo poder calorífico.
- carvão sub-betuminoso, utilizado principalmente em estações geradoras;
- hulha ou carvão betuminoso, o tipo mais comum e que é transformado frequentemente em coque para amplo emprego industrial;
- antracito, que é um carvão lustroso, de combustão lenta, excelente para uso doméstico.

O grafite pode ser citado como um tipo de carvão, mas como a sua combustão não é fácil, não é normalmente utilizado como combustível. Sua utilização é mais comum nos lápis e, se ele está na forma de pó, como lubrificante <sup>(20; 21)</sup>.

### Composição

A composição do carvão na natureza é bastante heterogênea (Tabela 1). O mineral é geralmente composto de mais de 50% em massa e mais de 70% em volume de carbono (incluindo a umidade inerente). Além do carbono, é possível encontrar no mineral hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e enxofre <sup>(22; 23)</sup>.

Tabela 1: Composição de acordo com o tipo de carvão<sup>(24)</sup>

	Carbono	Hidrogênio	Oxigênio
Turfa	60,0 %	5,5 %	32,0 %
Linhito	65,0 a 75,0 %	5,0 %	16,0 à 25,0 %
Hulha	80,0 a 85,0 %	4,5 a 5,5 %	12,0 a 21,0 % (carvão sub-betuminoso) 5,0 a 20,0 % (carvão betuminoso)
Antracito	90,0 %	3,0 a 4,0 %	4,0 a 5,0 %

A composição é variável porque, como citado anteriormente, o carvão é formado a partir de restos de plantas que foram compactados, endurecidos e quimicamente modificados por calor e pressão ao longo de eras. Suspeita-se que o carvão foi formado a partir de plantas antigas que cresceram em ecossistemas de mangue. Quando estas plantas morreram, sua biomassa foi depositada em ambientes aquáticos anaeróbicos, onde baixos níveis de oxigênio evitaram a sua deterioração e oxidação (apodrecimento e liberação de dióxido de carbono). Sucessivas gerações deste ciclo de crescimento e morte das plantas formaram espessos depósitos de matéria orgânica não oxidada que foram posteriormente cobertos por sedimentos e compactado em depósitos carbonáceos, tais como o carvão betuminoso ou o carvão antracito.

## Vantagens e Desvantagens

Por ser barato e abundante, o carvão ainda é uma alternativa muito atraente do ponto de vista econômico para as empresas fornecedoras de energia elétrica<sup>(25)</sup>. Porém, a sua utilização é uma das maiores fontes de poluição. A combustão do carvão pode liberar na atmosfera  $SO_x$ ,  $NO_x$ , CO, partículas totais em suspensão, compostos orgânicos voláteis (COVs), metais pesados e gases de efeito estufa ( $CO_2$  e  $CH_4$ )<sup>(19)</sup>.

O  $SO_x$  é composto principalmente de  $SO_2$ , mas também possui pequenas quantidades de  $SO_3$ . Na atmosfera,  $SO_2$  é oxidado a  $SO_3$  e, se combinado com água, forma o ácido sulfúrico,  $H_2SO_4$ , composto principal da chuva ácida.

$NO_x$  consiste em diferentes óxidos de nitrogênio ( $NO$  e  $NO_2$ ) que contribuem para o smog fotoquímico, destruição da camada de ozônio e aquecimento global. É considerado um dos gases do efeito estufa. Nem todo nitrogênio no combustível forma  $NO_x$  porque uma parte pode formar  $N_2$ . Além da queima de combustível,  $NO_x$  pode ser obtido da combinação direta de  $N_2$  com  $O_2$  em uma chama.

CO é formado da combustão incompleta (baixa concentração de oxigênio) de combustíveis que contenham carbono. Durante a queima do carbono, CO é formado e depois é oxidado a uma baixa velocidade a  $CO_2$ .

As partículas totais em suspensão, principalmente as menores que 2,5  $\mu m$ , são perigosas porque podem se acumular nos pulmões levando a doenças crônicas.

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) são compostos orgânicos que possuem uma pressão de vapor significativa a condições ambientes e normalmente possuem um odor muito forte.

Dentre os metais pesados que podem ser volatilizados a partir da queima do carvão, o mercúrio é o que recebe mais atenção devido ao seu caráter neurotóxico e bio-acumulativo.

Além do NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> são considerados outros gases responsáveis pelo efeito estufa, mas o CO<sub>2</sub> tem uma atenção especial devido ao grande volume emitido. Como a razão entre H/C no carvão é baixa em relação aos outros combustíveis fósseis, sua combustão libera mais CO<sub>2</sub> por unidade de energia.

Embora a gaseificação do carvão seja um processo adotado há muito anos, este projeto terá como foco a gaseificação da biomassa devido ao caráter não renovável do carvão mineral e dos poluentes que emite.

## Matérias primas líquidas e gasosas

Assim como o carvão, estas fontes são de origem fóssil e não serão avaliadas profundamente neste estudo. Além das três fontes citadas adiante – resíduos de refinaria, *orimulsion* e resíduos de areia de petróleo – resíduos de líquidos orgânicos, alcatrão de hulha e óleo lubrificante podem ser utilizados. Com relação às matérias primas gasosas, além do gás natural, o gás de refinaria e gás do forno para produção de coque podem ser usados <sup>(2)</sup>.

## Resíduos de Refinaria

O termo “resíduos de refinaria” inclui uma variedade de substâncias que são produtos de destilação e tratamento do petróleo bruto. Podem ser sólidas ou líquidas à temperatura ambiente.

Mais de 95% de matéria prima líquida gaseificada são resíduos de refinaria. O processo de gaseificação adotado neste caso é a altas temperaturas e não catalítico, o que permite a qualidade da matéria prima seja bastante flexível. Entretanto, alguns requisitos precisam ser levados em consideração:

- o combustível deve estar em uma única fase na entrada do gaseificador
- a matéria prima deve ter uma viscosidade limite em pontos críticos na planta, como no gaseificador
- altas concentrações de alguns componentes nas cinzas, como o sódio, limita o uso de trocadores de calor por se depositarem na sua superfície

## Orimulsion

É o nome comercial de uma mistura de betume de água emulsionada produzido dos campos de betume no cinturão de Orinoco da Venezuela. *Orimulsion* consiste de um produto do petróleo com cerca de 70% betume, 30 % de água e 1% de surfactantes. A principal diferença entre o *orimulsion* e os resíduos de refinaria é a quantidade de água e surfactante.

## Resíduos de Areia de Petróleo

Areias de petróleo são depósitos de hidrocarbonetos pesados localizados em uma matriz de arenito que não são passíveis de tecnologias de bombeamento convencional. Elas representam uma fonte importante de hidrocarbonetos, com 450 bilhões de barris estimados de reservas recuperáveis, mas as dificuldades e o custo da extração limitaram sua exploração no passado. Atualmente, existem duas plantas em operação e alguns projetos em desenvolvimento.

## Gás Natural

O gás natural é um gás sem cor e sem odor na sua forma pura. É composto principalmente de metano (70-90%), mas também há etano, propano e butano (entre 0-20%), gás carbônico (0-8%), oxigênio (0-0,2%), nitrogênio (0-5%), ácido sulfídrico (0-5%) e gases nobres (traços)<sup>(26)</sup>.

Este gás é relativamente simples e as principais questões a serem consideradas são de natureza econômica e não serem técnicas. Para a produção de um gás de síntese rico em hidrogênio normalmente é mais econômico utilizar a reforma à vapor que a oxidação parcial.

## Biomassa

### Definição

Biomassa pode ser definida como material biológico não fossilizado e biodegradável originado de plantas, animais e microrganismos<sup>(12; 16)</sup>. Portanto, a biomassa é uma fonte de energia heterogênea e pode ser usada para suprir várias necessidades energéticas, incluindo geração de eletricidade, aquecimento das residências, combustível para o abastecimento de veículos e aquecimento de plantas industriais<sup>(12)</sup>. A produção anual estimada de biomassa é de 5000 – 7500 toneladas, o que gera um retorno de cerca de US\$ 1,25 bilhões<sup>(27)</sup>.

O potencial da utilização da biomassa para abastecer a demanda mundial de energia é largamente reconhecido. A redução na importação de energia e a manutenção de uma utilização limite das fontes de energia fósseis dependem da forma como as outras energias disponíveis são trabalhadas. Como os países em desenvolvimento possuem sua economia baseada na agricultura, a biomassa é utilizada como uma fonte de energia alternativa<sup>(14)</sup>. O álcool produzido a partir da cana de açúcar no Brasil pode ser citado como um exemplo.

### Classificação

A biomassa que pode ser usada na produção de energia pode ser classificada em dois tipos, de acordo com sua origem<sup>(12; 28; 29)</sup>:

1. Biomassa primária: obtida a partir de fontes florestais ou da agricultura. De maneira geral, os energéticos podem ser considerados como primário, quando correspondem a materiais ou produtos obtidos diretamente da natureza, por exemplo, a lenha e a cana-de-açúcar.
2. Biomassa secundária: resultado do processamento da biomassa primária, incluindo resíduos da agricultura e floresta, como o bagaço da cana, lixo e subprodutos. Nesta classe está o carvão vegetal, produzido a partir da madeira, e o álcool, produzido a partir de substâncias fermentáveis.

Diversas classificações foram realizadas e, apesar de não conseguirem considerar e classificar todos os aspectos, o mais importante é que a origem e a utilização de determinada bioenergia sejam analisadas para o reconhecimento de seus impactos e potenciais. Segundo o Centro Nacional de Referência em Biomassa (CENBIO), as fontes de biomassa podem ser separadas em três grupos principais: Vegetais não lenhosos, Vegetais lenhosos e Resíduos orgânicos, conforme mostra a Figura 7, que além de apresentar as principais fontes, apresenta também os principais processos de conversão da biomassa em energéticos.

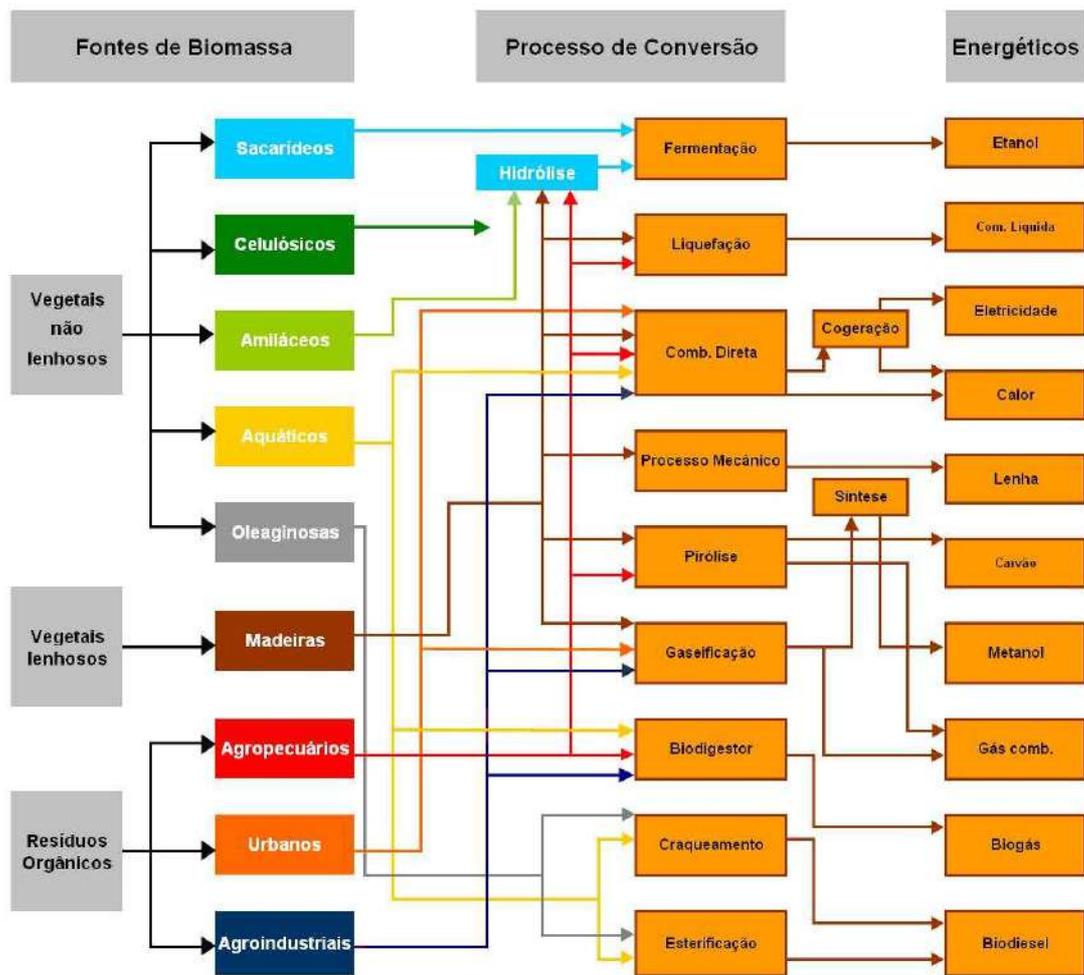


Figura 7: Fluxograma das fontes de biomassa, processos de conversão e energéticos produzidos<sup>(28)</sup>

- Vegetais não lenhosos

Em geral, os vegetais não lenhosos são tipicamente produzidos a partir de cultivos anuais e são usualmente classificados de acordo com a sua principal substância de armazenamento de energia, podendo ser: sacarídeos (vegetais que possuem como tecido de armazenamento os açúcares, como sacarose), celulósicos (vegetais que não possuem como tecido de reserva a sacarose, amido ou óleo, sendo de utilidade energética somente sua estrutura morfológica), amiláceos (vegetais que possuem como tecido de armazenamento o amido), oleaginosos (vegetais que possuem óleos e gorduras que podem ser extraídos através de processos adequados) e aquáticos (plantas aquáticas que possuem potencial para geração de energia).

Esta categoria apresenta maior umidade, quando comparado com os vegetais lenhosos, e seu uso em geral exige, primeiramente, uma conversão em outro produto energético mais adequado. Como exemplo tem-se a cana-de-açúcar, cujo valor energético está associado ao conteúdo de celulose, amido, açúcares e lipídeos, que, por sua vez, determinam o tipo de produto energético que se pode obter<sup>(28)</sup>.

- Vegetais lenhosos

Para os vegetais lenhosos, foram considerados aqueles capazes de produzir madeira como tecido de suporte. Do ponto de vista energético, essa produção de madeira faz com haja

a disponibilidade de conversão de energia. A obtenção da madeira pode se dar por meio de florestas nativas ou florestas plantadas.

É importante ressaltar que as árvores necessitam de tempo para crescer e não podem ser consideradas como uma fonte inesgotável de energia, portanto constituem recursos que necessitam ser adequadamente manejados para que continuem disponíveis<sup>(28)</sup>. A biomassa que será simulada é a madeira da seringueira e ela faz parte deste grupo.

- Resíduos orgânicos

Os diversos subprodutos das atividades agrícolas, agropecuárias, agroindustriais e urbanas, tais como cascas e outros resíduos lignocelulósicos, podem ser utilizados como combustíveis. O potencial disponível nestes resíduos nem sempre é bem conhecido, porém corresponde a volumes significativos de energia subaproveitada. Um aspecto essencial relacionado à utilização energética dos resíduos, sobretudo dos restos de lavoura e esterco de animais criados extensivamente, é sua dispersão, que acarreta dificuldades de coleta e transporte. Por outro lado, muitas vezes os resíduos constituem um problema de caráter ambiental e sua disposição final é de difícil solução, sendo o uso energético uma saída oportuna e viável, já que reduz seu volume e seu potencial contaminante<sup>(28)</sup>.

## Composição da Biomassa

A composição química da biomassa, em especial a composição das cinzas, é extremamente variável e dependem diretamente da umidade, rendimento das cinzas e diferentes tipos de material inorgânico. Esta composição é considerada mais simples do que de um combustível fóssil sólido e consideravelmente diferente do carvão<sup>(14)</sup>.

Os elementos na biomassa podem ser classificados como principais (>1,0%), secundários (0,1 - 1,0%) e traços (<0,1%), de acordo com a concentração presente. Em ordem decrescente de abundância, os elementos mais comuns são carbono (42 - 71%), oxigênio (16 - 49%), hidrogênio (3 - 11%), nitrogênio (0,1 - 12%), cálcio e potássio enquanto que os elementos secundários normalmente incluem silício, magnésio, alumínio, enxofre (0,01 - 2,3%), ferro, fósforo, cloro (0,01 - 0,9%) e sódio. Os elementos traços são numerosos, mas os principais são o manganês e o titânio<sup>(30)</sup>.

A fórmula química da biomassa é geralmente representada por  $C_xH_yO_z$ . Alguns coeficientes foram calculados por Raveerdran et al.<sup>(31)</sup> e são apresentados na Tabela 2. Nesta mesma tabela, os valores de densidade para 13 biomassas estudadas assim como o poder calorífico superior (PCS) e a porcentagem de conversão em carbono.

Tabela 2: Análises de Diferentes tipos de Biomassa<sup>(14)</sup>

No.	Biomassa	Análise Elementar (%m)				PCS (MJ/kg)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	X	Y	Z	% máxima de conversão de C
		C	H	N	O						
1	Bagaço de cana	43,8	5,8	0,4	47,1	16,29	111	3,65	5,8	2,94	81
2	Fibra de côco	47,6	5,7	0,2	45,6	14,67	151	3,97	5,7	2,85	72
3	Casca do côco	50,2	5,7	0,0	43,4	20,5	661	4,18	5,7	2,71	65
4	Palha de côco	44,0	4,7	0,7	43,4	18,07	94	3,67	4,7	2,71	74
5	Sabugo de milho	47,6	5,0	0,0	44,6	15,65	188	3,97	5	2,79	70
6	Talos de milho	41,9	5,3	0,0	46,0	16,54	129	3,49	5,3	2,88	82,3
7	Resíduo de descaroçador de algodão	42,7	6,0	0,1	49,5	17,48	109	3,56	6	3,10	87

Continuação da Tabela 2: Análises de Diferentes tipos de Biomassa <sup>(14)</sup>

No.	Biomassa	Análise Elementar (%m)				PCS (MJ/kg)	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	X	y	z	% máxima de conversão de C
		C	H	N	O						
8	Casca de amendoim	48,3	5,7	0,8	39,4	18,65	299	4,03	5,7	2,46	61,2
9	Casca de milho	42,7	6,0	0,1	33,0	17,48	201	3,56	6	2,063	58
10	Casca de arroz	38,9	5,1	0,6	32,0	15,29	617	3,24	5,1	2,0	62
11	Palha de arroz	36,9	5,0	0,4	37,9	16,78	259	3,08	5	2,37	82,4
12	Madeira de Subabul	48,2	5,9	0,0	45,1	19,78	259	4,02	5,9	2,82	70,2
13	Palha de trigo	47,5	5,4	0,1	35,8	17,99	222	3,96	5,4	2,24	56,5
	Média	44,6	5,5	0,3	41,8	17,32	253,84	3,72	5,49	2,61	70,89

Teoricamente, quase todos os tipos de biomassa com um teor de umidade variando entre 5-30 % podem ser gaseificadas, mas não significa que toda gaseificação terá um alto rendimento. A maioria dos trabalhos em desenvolvimento é realizada com combustíveis comuns como o carvão vegetal e madeira. É reconhecido que as propriedades da biomassa como área superficial, tamanho, forma, teor de umidade, material volátil e teor de carbono influenciam na gaseificação <sup>(32)</sup>.

## Vantagens e Desvantagens

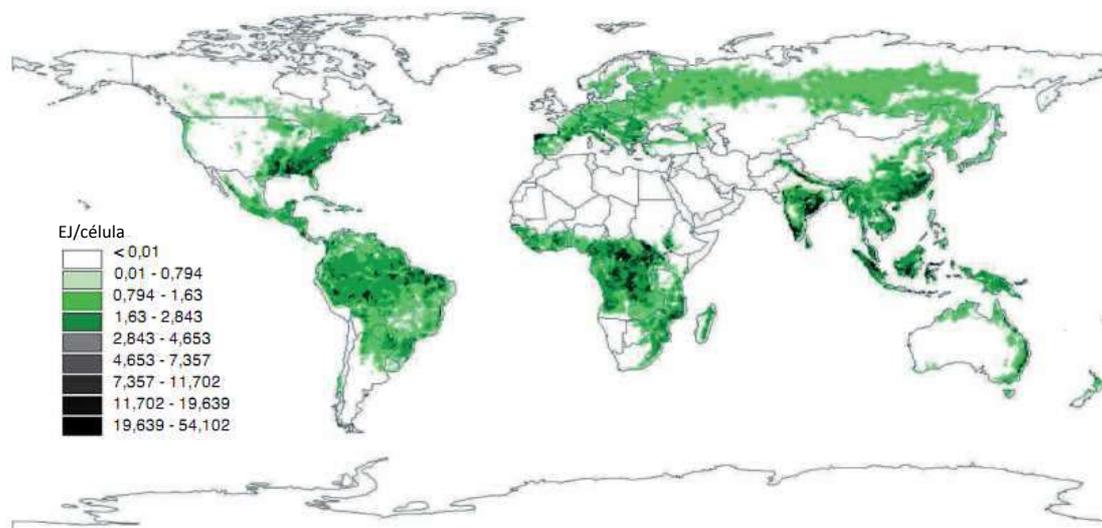
Além de alguns pontos discutidos anteriormente, outras vantagens e desvantagens do uso da biomassa são apresentadas na tabela 3.

Tabela 3: Vantagens e desvantagens da biomassa <sup>(30)</sup>

Vantagens	Desvantagens
Fonte de energia renovável	Análise de ciclo de vida incompleto
Conversão neutra de CO <sub>2</sub> e benefícios na mudança climática	Falta de uma terminologia, sistema de classificação e padronização mundial
Normalmente baixo teor de cinza, S, N e elementos traços	Conhecimento limitado e variedade na composição, propriedades e qualidade
Normalmente alta concentração de material volátil, Ca, H, Mg, O e P	Normalmente alto teor de umidade, Cl, K, Na, Mn e alguns elementos traços
Boa reatividade durante conversão	Baixa densidade energética
Atenuação de emissões perigosas (CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> , SO <sub>x</sub> , elementos traços)	Potencial competição com produção de alimentos
Captura de alguns componentes pelas cinzas durante a combustão	Possível dano ao solo e perda da biodiversidade
Fonte disponível e relativamente barata	Disponibilidade regional
Diversificação de suprimento de combustível e segurança energética	Odor, potencial emissão e vazamentos perigosos durante armazenamento
Revitalização da área rural com criação de novos empregos	Possíveis emissões perigosas durante o tratamento térmico
Potencial de utilização dos oceanos e sólidos de baixa qualidade e restauração de áreas degradadas	Possíveis problemas tecnológicos durante o tratamento térmico
Redução da biomassa nos rejeitos	Utilização incerta para os rejeitos
Fonte barata pra produção de fertilizantes, materiais de construção e recuperação de alguns materiais	Alto custo para coleta, transporte, armazenagem e pré-tratamento

Outra vantagem seria o potencial enorme do Brasil para produção de biomassa, como apresentado na Figura 8. As florestas são capazes de fornecer 600 Mtep de energia, embora

seja necessária uma política de conscientização para que o desmatamento não seja promovido e sim uma exploração consciente <sup>(33)</sup>.



**Figura 8: Potencial acumulado de produção de biomassa para bioenergia entre 2000 e 2011, em EJ/célula <sup>(33)</sup>**

Uma análise SWOT foi realizada para comparar as fontes fósseis (Tabela 4) com a biomassa (Tabela 5). Por informação, análise S.W.O.T. (*Stenghts, Weakness, Opportunities e Threats*) é uma ferramenta estrutural para a formulação de estratégias. Permite-se identificar as forças e fraquezas do setor analisado, extrapolando então oportunidades e ameaças externas do mesmo. Forças e fraquezas são fatores internos de criação (ou destruição) de valor, como ativos, habilidades ou recursos que se tem à disposição em relação à concorrência. Já as oportunidades e ameaças são fatores externos de criação (ou destruição) de valor, os quais não se podem controlar e que emergem da dinâmica competitiva do mercado em questão ou de fatores demográficos, econômicos, políticos, tecnológicos, sociais ou legais <sup>(34)</sup>.

**Tabela 4: Análise SWOT - Energia Fósseis <sup>(35)</sup>**

<p style="text-align: center;"><b>Forças</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Refinagem Descentralizada</li> <li>• Tecnologia bem estabelecida</li> <li>• Contribuição significativa da pesquisa para encontrar diversas utilizações finais</li> <li>• Processamento central de combustível disponível</li> <li>• Rede de venda, serviço e outros suportes bem estabelecidos</li> <li>• Custo de energia é uma pequena parcela do custo do produto</li> <li>• Combustível ideal para transporte</li> </ul>	<p style="text-align: center;"><b>Fraquezas</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Preço do combustível ligado ao mercado internacional</li> <li>• Aquecimento global</li> <li>• Competição na linha de produto</li> <li>• Reposição demorada</li> </ul>
<p style="text-align: center;"><b>Oportunidades</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Indústria em pequena escala crescendo rapidamente</li> <li>• Período de gestação próximo de zero</li> </ul>	<p style="text-align: center;"><b>Ameaças</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Meio ambiente</li> <li>• Dependência governamental no preço</li> <li>• Fontes concentradas em regiões instáveis do mundo</li> </ul>

Tabela 5: Análise SWOT - Biomassa <sup>(12; 35)</sup>

<p style="text-align: center;"><b>Forças</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Descentralizada</li> <li>• Fortalece a auto-suficiência</li> <li>• Ambientalmente sustentável</li> <li>• Combustível localmente disponível</li> <li>• Potencialmente adequado para substituir os combustíveis fósseis na conversão de energia</li> <li>• Desenvolvimento da área rural</li> <li>• Criação de empregos diretos e indiretos</li> </ul>	<p style="text-align: center;"><b>Fraquezas</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Replicabilidade ainda não comprovada (baixa visibilidade)</li> <li>• Custo capital pode ser muito alto</li> <li>• Padronização do pacote de tecnologia com serviços, etc.</li> <li>• Possibilidade de utilizar terras antes utilizadas na produção de alimento</li> <li>• Dependência na disponibilidade de terra</li> </ul>
<p style="text-align: center;"><b>Oportunidades</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Custos decrescendo</li> <li>• Período de gestação baixo</li> <li>• Custos da geração de energia mais baixos que os sistemas de combustíveis fósseis</li> <li>• Alta substituição de combustíveis fósseis</li> <li>• Potencial muito alto</li> <li>• Perspectivas de crescimento de mercado</li> </ul>	<p style="text-align: center;"><b>Ameaças</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Reformas do setor de energia podem subestimar sistemas baseados na biomassa</li> <li>• Dependência da situação climática da região</li> <li>• Possibilidade de oposição social</li> </ul>

### Vias de valorização da biomassa

Processos bioquímicos e termoquímicos são utilizados para recuperar energia da biomassa (Figura 9). Processos bioquímicos envolvem a bio metanização enquanto que processos termoquímicos são: combustão, pirólise e gaseificação.

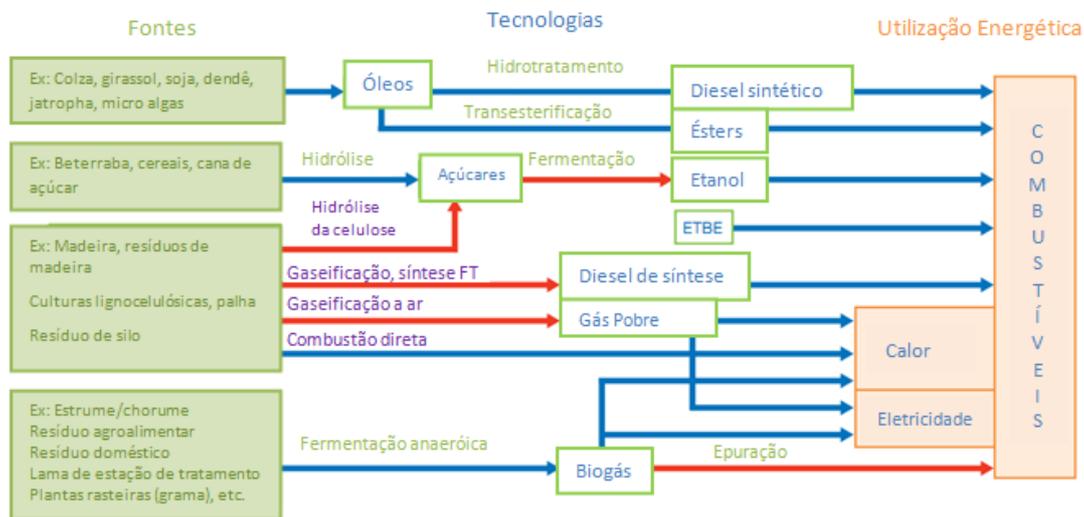


Figura 9: Diferentes vias de valorização da biomassa <sup>(33)</sup>

A gaseificação é economicamente viável para capacidades a partir de 5 kWe. Portanto, há um interesse constante e consistente na produção de energia a partir da biomassa via gaseificação <sup>(14; 33)</sup>. A qualidade e a quantidade do gás obtido variam de acordo com a biomassa utilizada.

# Capítulo 4: Gaseificação da Biomassa

## Definição

Gaseificação é a oxidação térmica parcial que resulta em uma alta proporção de produtos gasosos (gás carbônico, água, monóxido de carbono, hidrogênio e hidrocarbonetos gasosos), pequena quantidade de char<sup>2</sup> (produto sólido), cinzas e compostos condensáveis (alcatrão e óleos). Vapor, ar ou oxigênio é fornecido como agente oxidante à reação. A composição dos gases e a produção concomitante de combustíveis sólidos (char) e líquidos condensáveis dependem dos seguintes fatores: tipo de reator de gaseificação, forma de fornecimento de energia ao processo, introdução ou não de vapor de água junto com o comburente (ar, O<sub>2</sub>), tempo de residência da carga, sistema de retirada de gases e outros produtos, além da matéria orgânica utilizada<sup>(29; 36)</sup>.

A gaseificação direta ocorre quando o agente de gaseificação oxidante é utilizado para oxidar parcialmente a matéria prima. As reações de oxidação fornecem a energia necessária para manter a temperatura do processo. Este tipo de gaseificação será simulado adiante. Por outro lado, no caso da gaseificação indireta, o agente de gaseificação é isento de oxigênio e uma fonte de energia externa é necessária. Vapor é normalmente usado como agente de gaseificação no caso da gaseificação indireta porque é facilmente produzido e aumenta o teor de hidrogênio no gás combustível. A pirólise é um tipo de gaseificação indireta no qual o processo é conduzido em atmosfera inerte<sup>(37; 38)</sup>. Na pirólise, a biomassa é convertida a bio-óleo. O uso limitado e dificuldades no processamento *downstream* do bio-óleo restringiram a aplicação desta tecnologia (Figura 10)<sup>(36)</sup>.

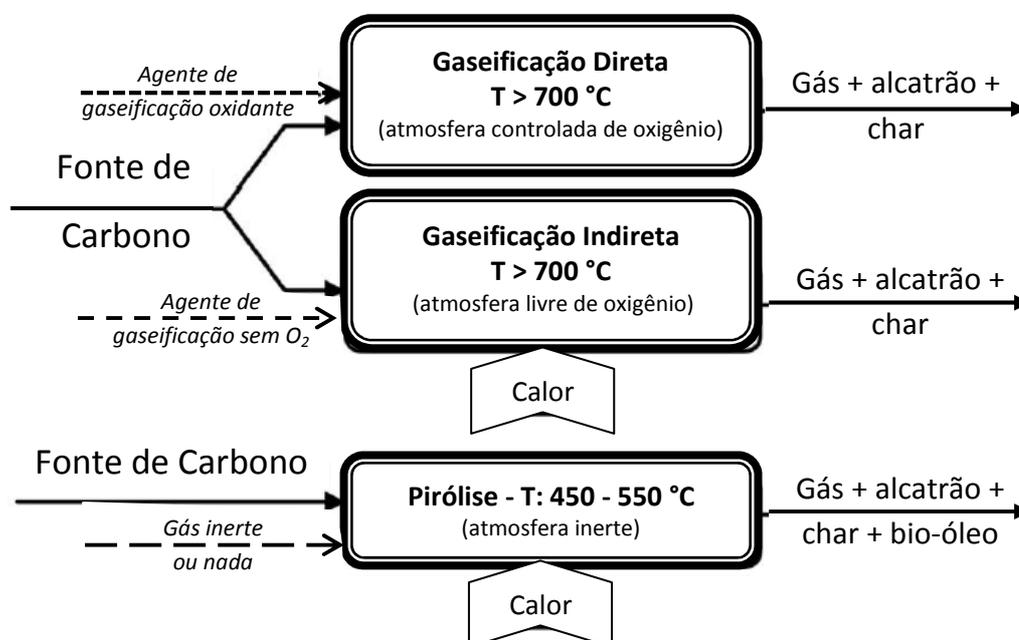


Figura 10: Processos de Gaseificação e Pirólise (adaptado de (37))

<sup>2</sup> Char: Pode ser definido como o resíduo sólido carbonoso resultante da primeira etapa da combustão da matéria orgânica, a desvolatilização<sup>(38)</sup>. Se a matéria prima utilizada for a madeira ou carvão, o char é chamado de carvão vegetal.

O poder calorífico do gás combustível é significativamente afetado pela presença de nitrogênio. Se oxigênio puro for usado como agente de gaseificação, o poder calorífico do gás de síntese vai aumentar, mas os custos ligados à produção do oxigênio também aumentarão <sup>(36)</sup>. Devido à ausência de nitrogênio no agente de gaseificação, a gaseificação indireta aumenta a eficiência volumétrica e produz gases com alto poder calorífico. Na tabela 6, são fornecidos valores médios de poder calorífico do gás combustível para diferentes tipos de gaseificação.

**Tabela 6: Poder calorífico dos processos de gaseificação** <sup>(36; 37)</sup>

Processo	Agente de Gaseificação	Poder Calorífico (MJ.Nm <sup>-3</sup> )
Gaseificação direta	Ar	3 - 7
Gaseificação com oxigênio puro	Oxigênio	10 - 12
Gaseificação indireta	Vapor de água	15 - 20

A utilização do gás produzido é mais fácil e versátil em comparação a biomassa original. Por exemplo, o gás pode ser usado como combustível de motores e turbinas a gás ou como matéria prima química para a produção de combustíveis líquidos. Além disso, os produtos gasosos podem ser diretamente queimados para gerar calor e energia. A gaseificação acrescenta valor a matéria prima ao convertê-la em combustíveis e produtos de valor agregado mais alto. A flexibilidade, eficiência e aceitabilidade ambiental são a combinação que fazem com que a utilização da gaseificação seja fomentada <sup>(4; 36)</sup>.

## A escolha pelo uso da gaseificação da biomassa

Além das questões ambientais discutidas anteriormente, a atual demanda mundial por energias renováveis foi um fator fundamental para o renascimento da utilização dos sistemas de gaseificação, que passou por uma forte queda com a facilidade de acesso aos derivados do petróleo. Os sistemas de gaseificação são aplicados com sucesso para a produção de energia a partir da biomassa. Eles também apresentam uma alternativa atraente para os bens estabelecidos sistemas de tratamento térmico para a recuperação de energia a partir de resíduos sólidos <sup>(37)</sup>.

## Breve Histórico

Gaseificação é uma tecnologia com mais de 180 anos. A possibilidade de utilizar o gás produzido para o aquecimento e a geração de energia foi rapidamente percebida e surgiram na Europa sistemas produtores de gás, que utilizavam principalmente o carvão como matéria-prima. No início do século XX, o petróleo ganhou ampla utilização como combustível, mas durante as duas guerras mundiais e, em particular, a Segunda Guerra Mundial, a escassez do combustível resultou na ampla reintrodução de gaseificação. Em 1945, o gás estava sendo usado para caminhões, ônibus de energia e máquinas agrícolas e industriais.

Historicamente, o desenvolvimento de gaseificadores de biomassa teve o foco em unidades de pequena escala para uma grande variedade de usos. Nas últimas três décadas, houve um aumento no interesse em gaseificadores de biomassa de grande escala que pode ser comercialmente usado de forma confiável para a produção de calor, energia e outros produtos <sup>(2; 4; 32)</sup>.

## Instalações que realizam a Gaseificação da Biomassa

Plantas de gaseificação estão presentes em 29 países, embora a maioria ainda seja operada utilizando o carvão como matéria prima<sup>(39)</sup>. Segundo um recenseamento elaborado pela GDF Suez em 2011 sobre as plantas de gaseificação da biomassa na América do Norte, Europa e Ásia<sup>(40)</sup>, 318 instalações foram identificadas em funcionamento, em fase de projeto, paradas ou P&D. Nesta lista, foram consideradas instalações de tamanho significativo (superiores a 100kWth) ou que apresentava alguma inovação tecnológica. Na Figura 11, é possível analisar o número de instalações encontradas na Europa.

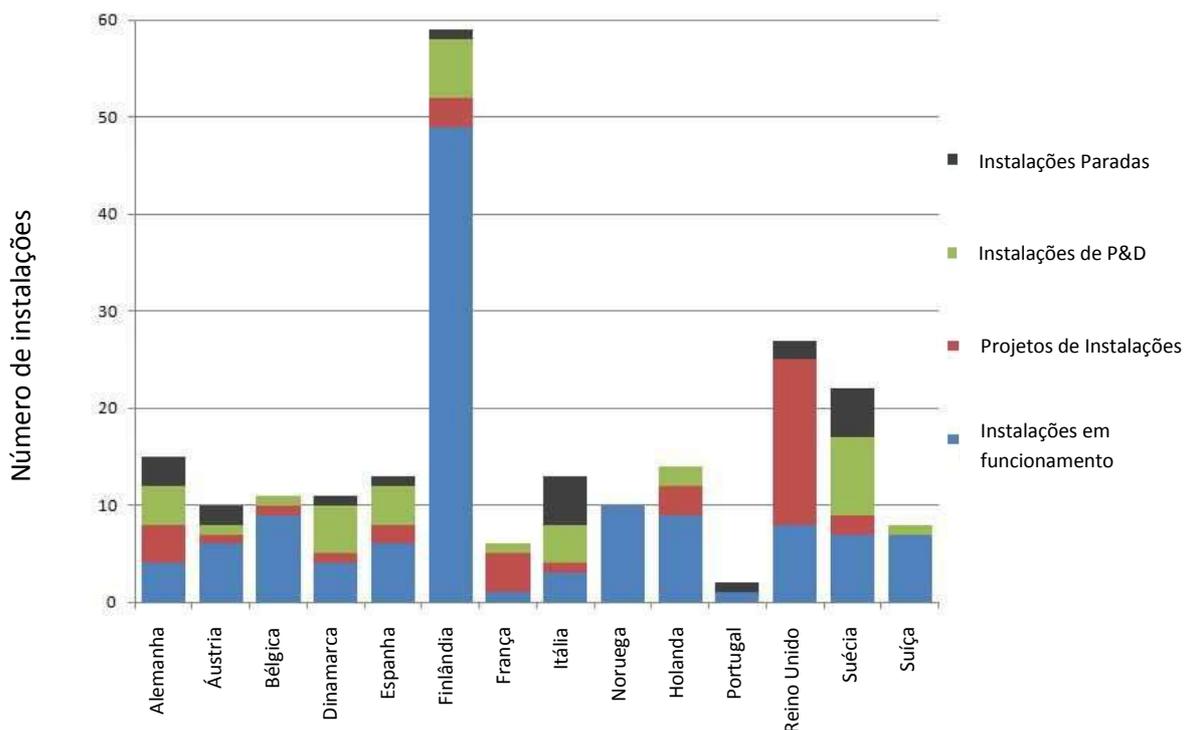


Figura 11: Número de instalações encontradas na Europa (adaptado de (40))

As Américas Central e do Sul estão atrasadas se comparadas ao resto do mundo em relação à utilização desta tecnologia, contando com 1% da capacidade. No documento *2010 Gasification Database*<sup>(39)</sup> consta apenas uma planta no Brasil que realiza a gaseificação. Esta planta se chama Araucária Ammonia Plant da Ultrafertil S.A. e possui três gaseificadores com o objetivo de produzir gás de síntese para produção de ureia para o uso em fertilizantes, utilizando óleo combustível como matéria prima.

## Termodinâmica da Gaseificação

A gaseificação é uma reação que ocorre entre 800 e 1800°C dependendo das características da matéria prima. Esta faixa de temperatura permite uma taxa de reação suficientemente alta para modelar o equilíbrio termodinâmico dos principais componentes gasosos e carbono, fornecendo resultados próximos da realidade<sup>(2)</sup>.

## Reações

A química da gaseificação da biomassa é complexa e ainda não muito bem esclarecida (Figura 12).

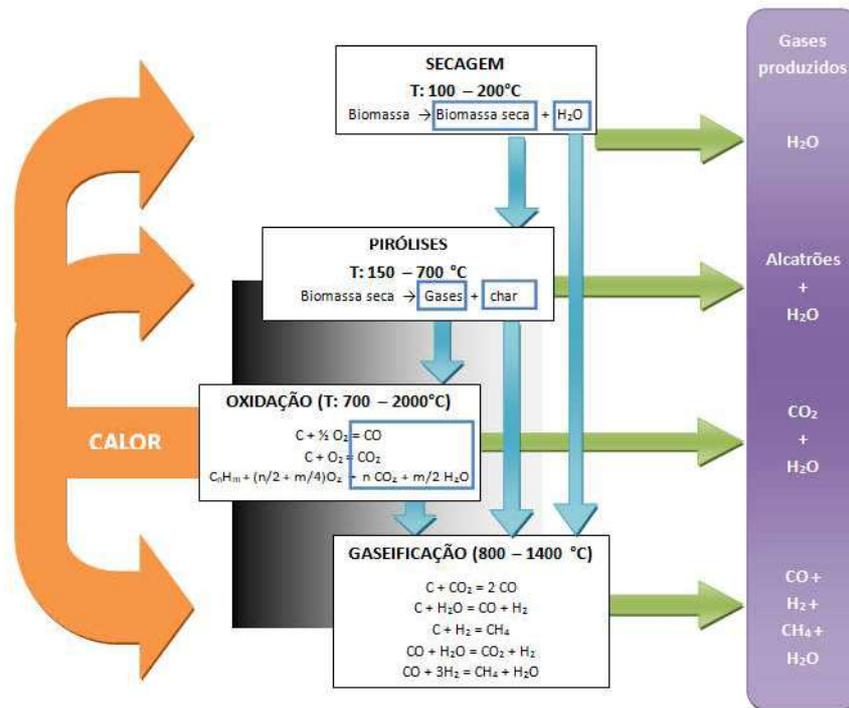
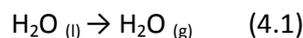


Figura 12: Estágios do processo de Gaseificação (adaptado de (41))

O processo consiste nas seguintes etapas (Equações 4.1 a 4.12) <sup>(29; 36; 41)</sup>:

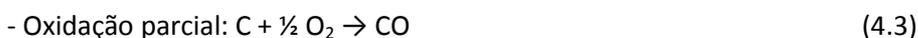
- Evaporação (Secagem): Nesta etapa, o teor de umidade da biomassa é reduzido. Tipicamente, o teor de umidade é de 5% a 35%. A secagem ocorre a cerca de 100 – 200 °C com uma redução da umidade menos de 5% da mistura.



- Desvolatilização (pirólise): É essencialmente a decomposição térmica da biomassa na ausência de oxigênio e ar. Neste processo, a matéria volátil na biomassa é reduzida. Isto resulta na liberação de hidrocarbonetos na forma gás reduzindo a biomassa a char. Na gaseificação de biomassa, o char gerado na zona de pirólise é efetivamente gaseificado na zona de reação. Os gases de hidrocarbonetos podem se condensar a temperaturas suficientemente baixas para gerar alcatrão líquido. A temperatura de operação é geralmente 600 °C.



- Oxidação: É a reação entre a biomassa sólida carbonizada e oxigênio do ar, resultando na formação de CO<sub>2</sub>. Hidrogênio presente na biomassa é também oxidado para gerar água. Uma grande quantidade de calor é liberada com a oxidação do carbono e hidrogênio. Se o oxigênio está presente em quantidades subestequiométricas, pode ocorrer a oxidação parcial do carbono, resultando na geração de monóxido de carbono. O calor gerado nesta zona é utilizado na zona de secagem e pirólise.



- Gaseificação propriamente dita: Na ausência (ou presença subestequiométrica) de oxigênio, reações de redução podem ocorrer no intervalo de temperatura 800-1400 °C. Estas reações são, na sua maioria, endotérmicas. Inclui reações heterogêneas entre os gases e o coque residual, assim como reações homogêneas entre os produtos já formados. As reações de gaseificação são consideradas finalizadas quando a fase reversível gasosa da reação de deslocamento gás-água (4.7) é atingida.

- Reações Heterogêneas (entre sólido e gás)

Reação de Boudouard:  $C + CO_2 \rightarrow 2 CO$  (reação mais lenta que a oxidação) (4.6)

Gaseificação do vapor de água ou reação carbono vapor:  $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$  (4.7)

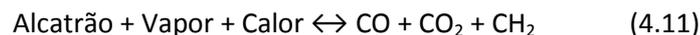
Reação de formação de metano:  $C + 2 H_2 \rightarrow CH_4$  (mais lenta que as 2 anteriores) (4.8)

- Reações Homogêneas (entre gases)

Reação de deslocamento gás - água (reação de shift):  $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$  (reação rápida) (4.9)

Metanação:  $CO + 3 H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$  (4.10)

- Craqueamento do alcatrão – processo de destruição térmica das moléculas dos compostos que formam o alcatrão com a obtenção de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e outros gases como produto.



- Oxidação parcial dos produtos da pirólise.



Dependendo da forma com que o processo de gaseificação é realizado (movimento relativo da biomassa e do gás de gaseificação), estas etapas transcorrem em diferentes regiões do gaseificador, ou em todo seu volume de maneira simultânea<sup>(29)</sup>.

É importante ressaltar que a gaseificação e a combustão são processos diferentes. Enquanto que os objetivos da combustão são a destruição térmica da biomassa e a geração de calor, a gaseificação visa a conversão da corrente de material alimentado em produtos intermediários mais valiosos e menos poluentes que possam ser usados para diversos propósitos. Além disso, a gaseificação opera na ausência ou quantidade limitada de oxigênio enquanto que a combustão opera com excesso de oxigênio<sup>(42)</sup>.

## Cinética da Gaseificação

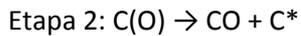
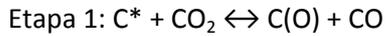
O estudo da cinética das reações de gaseificação ainda não foi tão bem desenvolvido quanto o estudo da termodinâmica. Como a biomassa é normalmente porosa, os fenômenos de transferência de massa e calor são importantes na gaseificação de sólidos<sup>(2)</sup> e devem ser levados em consideração.

Não existem muitas informações cinéticas disponíveis a respeito da pirólise. Entretanto, esta reação é uma reação entre gases, então ela é muito mais rápida do que as reações heterogêneas, na qual as limitações de transporte de massa são importantes<sup>(2)</sup>.

As reações mais lentas da gaseificação e, portanto, as mais importantes para o cálculo da taxa de conversão são as reações heterogêneas com o carbono, ou seja, as reações de

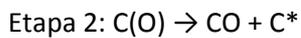
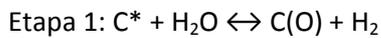
formação do metano, Boudouard e de gaseificação do vapor de água. As taxas de reação das reações de gaseificação do vapor de água e Boudouard são próximas e mais altas que a taxa da reação de formação do metano.

Existem vários modelos capazes de descrever as reações de Boudouard e gaseificação do vapor de água. Para reação de Boudouard, um modelo bastante utilizado é o modelo de Ergun (1956)<sup>(2)</sup>:

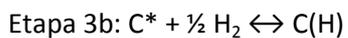
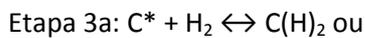


Na primeira etapa, é observada a dissociação do  $\text{CO}_2$  em um sítio ativo de carbono livre ( $\text{C}^*$ ), resultando em monóxido de carbono e uma superfície complexa oxidada ( $\text{C(O)}$ ). Na segunda etapa, o complexo carbono-oxigênio produz uma molécula de CO e um novo sítio livre ativo. A etapa limitante é a dessorção do complexo carbono-oxigênio.

O modelo para a gaseificação do vapor de água é similar:



Neste caso, é observada na primeira etapa a dissociação da água em um sítio ativo de carbono livre ( $\text{C}^*$ ), resultando em hidrogênio e uma superfície complexa oxidada ( $\text{C(O)}$ ). Na segunda etapa, o complexo carbono-oxigênio produz uma molécula de CO e um novo sítio livre ativo. Existem outras variações deste modelo. Em alguns modelos, a etapa limitante é a dessorção do complexo carbono-oxigênio assim como observado na reação de Boudouard. Outros modelos incluem a possibilidade da inibição da reação pela presença do hidrogênio:



# Capítulo 5: Fluxogramas de Processo

Tipicamente, o processo de gaseificação é composto de três elementos fundamentais: (1) o gaseificador para a produção de gás; (2) o sistema de limpeza do gás, necessário na remoção dos compostos perigosos ou indesejados do gás produzido; (3) sistema de recuperação de energia. Podem haver também sistemas úteis no controle de impactos ambientais (poluição atmosférica, produção de resíduos sólidos, recuperação de água) <sup>(37)</sup>. Além disso, existem os sistemas de preparação da biomassa, que também são fundamentais em uma planta de gaseificação da biomassa.

Existem diferentes tipos de plantas de gaseificação, principalmente para a gaseificação do carvão. Como este projeto tem como foco a gaseificação da biomassa, serão apresentados diferentes sistemas no qual a biomassa é usada como matéria prima. A variação nas tecnologias está normalmente ligada à aplicação final do gás produzido, que influencia nos equipamentos de purificação.

## Fluxograma Geral

Primeiramente, na Figura 13, um layout geral de uma planta de gaseificação da biomassa é apresentado. Neste caso, um fluxograma com todos os fins possíveis para o gás produzido na gaseificação é apresentado, embora a etapa da preparação da biomassa não seja mostrada.

É importante ressaltar que este projeto vai tratar da simulação apenas do gaseificador. Entretanto, os outros equipamentos presentes nas diferentes opções de planta para a utilização do gás produzido são introduzidos neste capítulo.

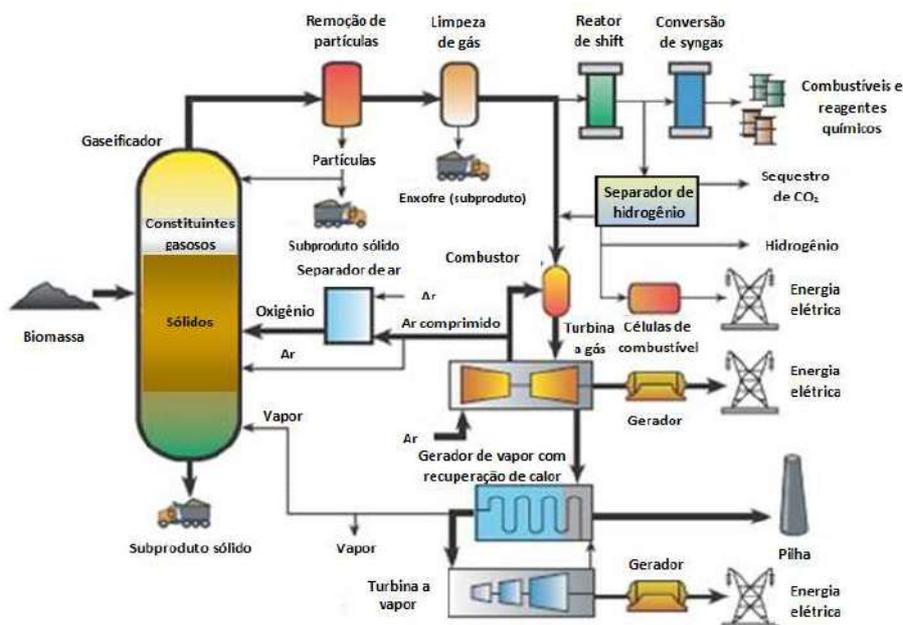


Figura 13: Esquema geral da utilização do syngas produzido a partir de biomassa <sup>(43)</sup>

Antes da gaseificação em si, o preparo da biomassa é fundamental para sua entrada na linha de produção. As etapas desta preparação são: estocagem, pré-tratamento e o sistema de alimentação.

## Unidade de estocagem de biomassa

A biomassa é normalmente estocada em um prédio separado, mas adjacente ao prédio principal, onde está localizado o gaseificador. O tamanho normal para a construção do prédio de estoque é de 2-3 dias de operação, quando não há entrega prevista de mais biomassa.

Uma caixa fechada ou silo devem ser fornecidos para evitar que a matéria-prima (cascas, espigas, pellets...) se molhe. Em muitos casos, os contentores industriais ou agrícolas estão disponíveis em tamanhos adequados a baixo custo.

## Seção de pré-tratamento – preparação da biomassa no formato correto e secagem

### Preparação da biomassa no formato correto

#### Fragmentação

A fragmentação consiste em reduzir e uniformizar o tamanho da biomassa, por trituração ou moagem. O objetivo desta etapa é a redução do tamanho de partícula para facilitar o manuseio e transporte, melhorar a homogeneidade das misturas de biomassa e permitir a automação das tecnologias de combustão<sup>(44; 45)</sup>.

As tecnologias existentes para a fragmentação são: trituradores e retalhadores (moagem). Os trituradores são munidos de lâminas que podem estar montadas sobre discos rotativos ou tambores. Já a moagem pode ser realizada usando um sistema provido de martelos (moinho de martelos) que desfibra a biomassa de modo a obter fragmentos cujo tamanho máximo das partículas é o tamanho das aberturas da peneira através da qual as partículas vão passar. O tamanho das partículas resultante da utilização de um sistema de moagem é muito menos homogêneo do que o obtido usando um triturador.

Para qualquer projeto, uma análise cuidadosa deve ser feita para determinar, de forma otimizada, o tipo e a sequência dos equipamentos para fragmentação a ser implementado. A análise deve levar em conta, entre outros fatores, os contaminantes, a umidade inicial, a granulometria inicial e final e a capacidade de produção desejada.

#### Compactação

A compactação consiste em aumentar a densidade aparente do combustível para melhorar a densidade energética, limitar os custos de transporte e armazenamento e homogeneizar o tamanho e a forma da biomassa para os aparelhos de combustão automática.

As tecnologias existentes utilizam prensas para pellets e extrusoras (parafuso ou pistão) para briquetes<sup>(44)</sup>.

#### Secagem

A biomassa pode ser seca de forma passiva ou ativa. O interesse da secagem é manipular o teor de umidade para aumentar o poder calorífico, facilitar a compactação e reduzir o custo dos aparelhos de combustão<sup>(44; 45; 46)</sup>.

As tecnologias existentes para a secagem são:

- A secagem natural em pilhas sob cobertura ou em hangares,
- Túneis de secagem, tambores rotativos, leitos fixos,
- Secadores de bandas

O teor de umidade é a propriedade mais importante da matéria-prima para os produtores de bioenergia. Na verdade, ele tem uma influência significativa no conteúdo energético do combustível e nos custos de produção.

Para que a biomassa possa manter sua qualidade durante o armazenamento e para que a sua valorização energética seja a mais rentável possível, ela deve ser seca.

### *Secagem passiva*

Dependendo da época, da quantidade de chuva, da umidade do ar, da temperatura, do vento, da duração do dia e dos métodos de empilhamento, a secagem ao ar livre pode, em condições favoráveis, abaixar o teor de umidade da biomassa florestal não fragmentada de 20 a 30% em algumas semanas <sup>(45; 46)</sup>.

Secagem passiva é geralmente mais barata, não requer equipamento adicional, requer a entrada de menos energia externa, mas é o método mais lento. Para a maioria dos sistemas de combustão, este tipo de secagem é suficiente. Porém, para alguns sistemas de gaseificação, pirólise ou fabricação de pellets o método pode não ser satisfatório. Se um menor teor de umidade é necessário, a secagem ativa pode ser utilizada.

Os princípios básicos são:

- Assegurar bom fluxo de ar fazendo uso de ventilação natural ou fluxo de ar
- Tentar levantar o material do chão em uma estrutura que permita o fluxo de ar
- Tentar expor a maior área possível ao fluxo de ar, espalhando o material se necessário
- Otimizar o design e a posição do armazenamento de forma que minimize a entrada adicional de água, permita que a água liberada seja drenada para um recipiente ou pia e onde receba mais exposição natural ao sol.

O tempo de secagem depende de muitos parâmetros tanto do material a ser seco (forma e tamanho das peças, densidade, presença de casca) quanto das condições de armazenamento (método de armazenamento e de empilhamento, fluxo de ar, temperatura, umidade).

### *Secagem ativa*

Se o teor de umidade que pode ser conseguido no tempo disponível por secagem passiva for inferior ao desejável, a secagem ativa pode ser necessária. A secagem ativa requer energia a partir de uma fonte externa para acelerar o processo e atingir um teor de umidade mais baixo. O uso de energia externa geralmente implica custos adicionais <sup>(45)</sup>.

No caso da secagem ativa, diferentes tipos de secadores podem ser utilizados: o secador rotativo (secador de tambor), o tubo do secador (secador flash), o secador a vapor superaquecido e a correia (correia secadora, secador de leite).

Para uma maior eficiência, uma grande área de superfície do material a ser secado em relação ao volume é requerida assim como um bom fluxo de ar sobre a maior parte da superfície possível. O fluxo de ar deve ser aumentado com a utilização de ventos convectivos combinado com uma boa ventilação, além de ventiladores ou ventoinhas, geralmente com aquecimento. O material deve ser movimentado, virado ou espalhado para maximizar a área de superfície exposta.

O aquecimento pode ser obtido a partir do calor de processo disponível em excesso ou de uma unidade de aquecimento. Por uma concepção sustentável, seria possível a incorporação de uma quantidade significativa de aquecimento solar.

## Mistura

Se houver a possibilidade de utilizar um material muito seco, como a madeira seca em estufa ou sobras da indústria de móveis, a mistura com o material com maior teor de umidade pode reduzir a umidade média do lote.

Apesar de não ser tecnicamente uma secagem, esta pode ser uma técnica válida para garantir que um lote de biomassa, a partir de uma variedade de fontes, satisfaça as especificações<sup>(46)</sup>.

## Sistema de Alimentação

Após o pré-tratamento da biomassa, esta deve ser transportada para um depósito de armazenamento diário. Os meios mais comuns de transporte são correia transportadora e parafuso sem fim. Do depósito de armazenamento, a biomassa é transportada para o sistema de alimentação que, na maioria das vezes, está equipado com uma unidade de dosagem. O equipamento de transporte pode ter características integradas tais como peneiração, correia magnética, remoção de contaminantes e/ou uma unidade de secagem. A alimentação real do reator de gaseificação é normalmente feita por um parafuso sem fim de velocidade controlada, sopradores de pneumáticos e alimentadores vibratórios, amplamente disponíveis em equipamento de manuseamento agrícola.

Em escala de teste ou piloto, a biomassa pode ser fornecida manualmente para gaseificadores pequenos. No entanto, existe o perigo de falta de biomassa, o que, por sua vez, aquece demais o gaseificador com a queima dos chars restantes.

Um aspecto importante é evitar o escape de gás e/ou a entrada de ar através da seção durante a alimentação. Sistemas de by-pass ou de purga utilizando gases inertes podem ser utilizados para evitar o risco de atmosferas explosivas, assim como separar fisicamente o armazenamento de combustível e do gaseificador, minimizando potenciais riscos de incêndio.

O fluxo de sólidos no gaseificador está sujeito a irregularidades e interrupções, resultando em problemas como aglutinação e rompimento na canalização. A importância da alimentação uniforme não pode ser subestimada e especialistas na área devem ser consultados. Além disso, alarmes de nível ou outros controles são fortemente recomendados para sistemas de gaseificação em operação contínua<sup>(44; 45; 46)</sup>.

## Gaseificadores

O gaseificador é o reator no qual acontece a conversão termoquímica do material carbonáceo tratado<sup>(41)</sup>. Existem diferentes tipos de gaseificadores que são basicamente classificados em dois tipos fundamentais, segundo o leito: gaseificador de leito fixo ou gaseificador de leito fluidizado (Figura 14). Um terceiro tipo foi desenvolvido (gaseificador de suspensão), mas é somente usado na gaseificação do carvão porque necessita de matéria prima finamente dividida (< 0,1 - 0,4 mm) e apresenta problemas para materiais fibrosos como a madeira e a maioria das biomassas. Atualmente, há também a pesquisa para a utilização de gaseificadores a plasma e gaseificadores em grades.

Os gaseificadores também podem ser classificados segundo a pressão utilizada durante a gaseificação: pressurizados ou a pressão atmosférica. Operações a pressões pouco maiores que a atmosférica são muito difíceis, exigindo sistema de comportas, alimentação por roscas e sistemas de selagem especiais. Entretanto, existem muitas vantagens em operar estes gaseificadores a pressões da ordem de 10 a 20 bars. Turbinas a gás e processos de síntese

normalmente utilizam gases a pressões elevadas. Além disso, a capacidade do gaseificador aumenta rapidamente com a pressão.



Figura 14: Classificação dos gaseificadores <sup>(47)</sup>

Segundo Bessières et al. <sup>(40)</sup>, os gaseificadores de leito fixo contracorrente, co-corrente e em grades são as tecnologias mais simples e utilizáveis em pequena escala. Não por coincidência, são as tecnologias mais utilizadas no mundo. Porém, o gaseificador de leito fluidizado tende a ser mais utilizado no futuro, tanto a pequena quanto a larga escala. O que o torna atrativo é o bom rendimento, mesmo a temperatura e pressão moderadas de funcionamento. Atualmente, concentra-se os esforços de um grande número de plantas pilotos em P&D para otimizar a tecnologia do leito fluidizado (Figura 15).

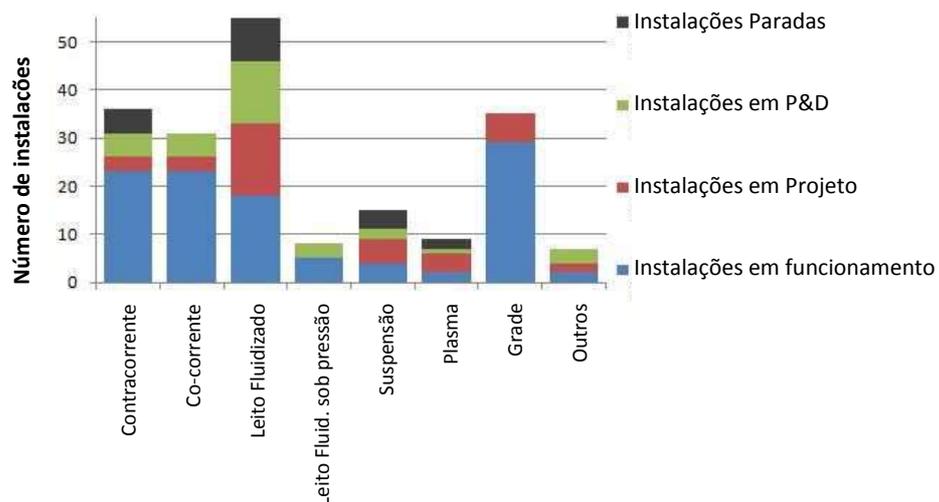


Figura 15: Número de instalações em função da tecnologia – Europa <sup>(40)</sup>

### Gaseificador de leito fixo

Os gaseificadores de leito fixo são os mais tradicionais usados na gaseificação. Eles são relativamente fáceis de projetar e de operar. Funcionam com temperaturas de cerca de 1000 °C e são eficientes trabalhando com combustíveis de alta densidade e granulometria

grosseira. Possuem a zona de reação estacionária tipicamente suportada por uma grelha. São usados em plantas de energia de pequeno ou médio porte e para a recuperação de energia térmica. Em grande escala, este gaseificador encontra problemas para reagrupar a matéria prima resultando num fluxo de gás desigual. Além disso, atingir uma temperatura uniforme no gaseificador em grande escala pode ser difícil devido a ausência de uma zona de mistura.

Este tipo de gaseificador é geralmente alimentado pelo topo, mas dependendo da direção da circulação de ar, as configurações podem ser classificadas em contracorrente (*updraft*), co-corrente (*downdraft*) ou fluxo cruzado (*cross-flow*). Os gases produzidos variam significativamente segundo a configuração utilizada <sup>(4; 41; 48)</sup>.

### Gaseificador Contracorrente (Updraft)

O gaseificador contracorrente possui zonas claramente definidas para a combustão parcial, redução e pirólise. É conhecido desta forma devido ao fato do material sólido ser alimentado pelo topo (através de uma válvula rotativa ou porta de alimentação) e descer em contracorrente ao ar ou oxigênio (que pode estar misturado com vapor d'água ou CO<sub>2</sub>), introduzido pela grelha, localizada na base do gaseificador. Em outras palavras, o fluxo de gás se movimenta em sentido contrário a biomassa. Na Figura 16, são apresentadas as regiões normalmente encontradas ao longo da altura do leito de um gaseificador contracorrente típico, bem como o perfil de temperatura.

Na região superior do gaseificador, a biomassa é seca e depois pirolisada. Na zona de pirólise, onde os componentes voláteis são liberados, consideráveis quantidades de alcatrão são formadas e são parcialmente condensadas, saindo do gaseificador com o produto gasoso. A temperatura na zona de gaseificação é controlada adicionando vapor no ar usado na gaseificação ou umidificando o ar. Graças à baixa temperatura dos gases que saem do gaseificador, a eficiência energética do processo é alta, mas o conteúdo de alcatrão no gás também é.

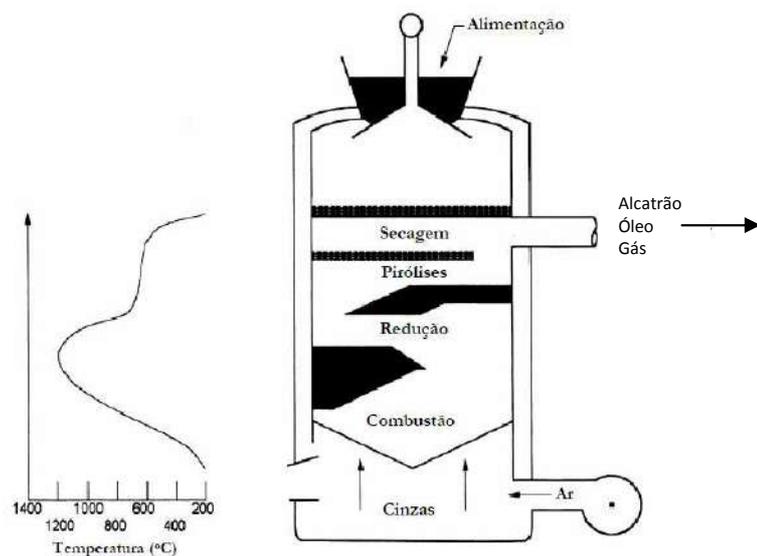


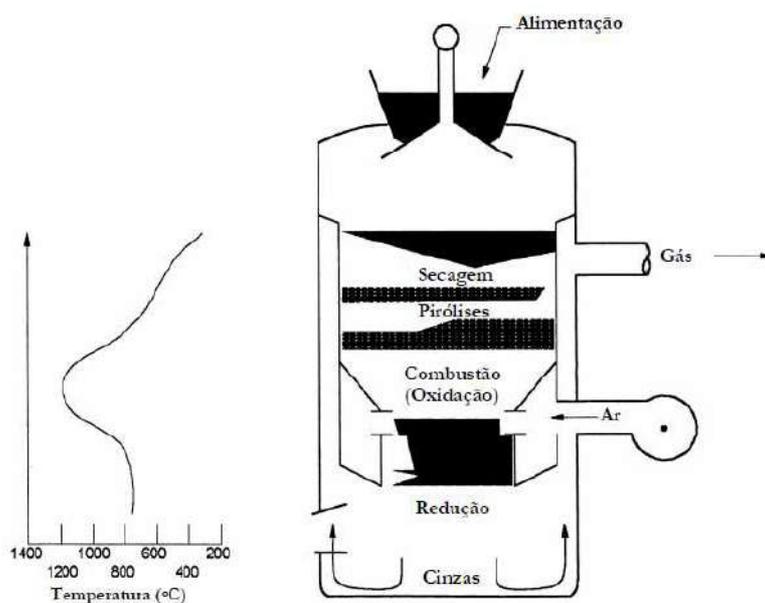
Figura 16: Esquema de um gaseificador contracorrente <sup>(48)</sup>

As vantagens deste tipo de gaseificador são a simplicidade, alta eficiência térmica com troca interna de calor (o que explica as baixas temperaturas de saída dos gases citadas anteriormente), alta eficiência do equipamento e possibilidade de operar com diversos tipos de alimentação. O principal inconveniente é a produção de gás com altos teores de alcatrões,

como previamente citado. O gás gerado normalmente contém de 10 a 20 % do alcatrão gerado na pirólise do combustível. Estes alcatrões, no entanto, queimam bem em processos de combustão direta. No caso de aplicações em motores de combustão interna, turbinas ou para geração de gás de síntese, o alcatrão deverá ser removido. Outra desvantagem seria o fato de que a granulometria da biomassa alimentada tem de ser uniforme para evitar perda de carga elevada no leito (no caso do gaseificador atmosférico) ou formação de canais preferenciais<sup>(32; 37; 41; 48)</sup>.

### **Gaseificador Co-corrente (Downdraft)**

No gaseificador co-corrente, o ar e o combustível fluem para baixo, movendo-se na mesma direção (Figura 17). A biomassa rica em carbono é alimentada pelo topo e o ar é alimentado pela parte lateral do reator, na zona de oxidação, enquanto que o gás produzido é retirado abaixo da grelha. O gás produzido sai do gaseificador depois de passar por uma zona quente, permitindo o craqueamento parcial do alcatrão formado durante a gaseificação, resultando em um gás com teor de alcatrão baixo. Neste tipo de gaseificador, o ar injetado pode queimar até 99,9 % do alcatrão liberado pelo combustível. Como os gases saem da unidade a temperaturas de cerca de 900-1000 °C, a eficiência energética global de um gaseificador de co-corrente descendente é baixa, devido ao conteúdo de alto calor perdido pelo gás quente<sup>(32; 37; 41; 48)</sup>. Este é o tipo de gaseificador escolhido para ser simulado.



**Figura 17: Esquema de um gaseificador co-corrente<sup>(48)</sup>**

O material sólido localizado logo acima da região de pirólise sofre um preaquecimento e secagem, principalmente por troca de calor por radiação com a região de pirólise. Materiais com umidade elevada (acima de 20 %) apresentam dificuldades de aquecimento e secagem devido à evaporação da água contida no interior das partículas.

Conforme a biomassa atinge uma determinada temperatura (acima de 200 °C), ela começa a liberar voláteis combustíveis que, ao entrar em ignição com o ar descendente, forma uma chama em volta das partículas, que passam a queimar mais intensamente, devido às

trocas de calor com a própria chama, até o esgotamento de toda a matéria volátil, restando de 5 a 15 % de char.

Os gases ricos e aquecidos desta região reagem com o char a 800-1200 °C, gerando mais CO e H<sub>2</sub>. Como as principais reações que ocorrem nesta região são endotérmicas, a temperatura do gás cai para menos de 800 °C, abaixo do qual as reações de gaseificação praticamente ficam paradas.

Cinzas com carbono ainda não reagido (4 a 8 % da massa alimentada) passam através da grelha <sup>(32; 37; 41; 48)</sup>.

O gás produzido durante o processo de gaseificação em um reator co-corrente depende de diversos parâmetros operacionais, tais como condições de reação na zona de pirólises, temperatura, velocidade de aquecimento, teor de umidade no combustível, tamanho de partícula, composição da atmosfera no reator, pressão e tempo de residência do vapor. O tamanho máximo de partícula recomendado para ser usado em um gaseificador *downdraft* é um oitavo do diâmetro da garganta do reator.

As principais vantagens dos gaseificadores co-correntes são:

- Consomem entre 99 a 99,9 % do alcatrão formado. Assim, o gás gerado pode ser transportado em tubulações e utilizado em motores com um mínimo de limpeza;
- Os materiais inorgânicos ficam retidos na matriz de char e a cinza é retirada pelo fundo do gaseificador, reduzindo de forma acentuada a necessidade de ciclones de elevada eficiência e filtros a quente;
- O gaseificador co-corrente é um sistema de eficiência comprovada, com mais de um milhão de veículos utilizando este sistema durante a Segunda Guerra Mundial;
- O gás (quando limpo) pode ser utilizado em motores de linha, sem maiores modificações;
- Os gaseificadores de topo aberto apresentam poucos problemas em casos de explosão;

Por outro lado, as principais desvantagens são:

- O combustível tem de apresentar baixa umidade (<20 %) e granulometria uniforme;
- O gás sai do gaseificador a temperaturas elevadas (em geral 700 °C); desta forma esta energia é perdida, a menos que haja algum aproveitamento (para preaquecimento do ar, secagem do combustível etc.);
- Tipicamente 4 a 7 % do carbono do combustível não é convertido, saindo com as cinzas pelo fundo do gaseificador;

### ***Gaseificador Fluxo Cruzado (Cross-flow)***

O gaseificador de fluxo cruzado é uma variação do gaseificador co-corrente e o princípio de operação é o mesmo. Neste caso, a biomassa se move para baixo, o ar é introduzido pelo lado, tangencialmente, e os gases produzidos são removidos do lado oposto da unidade, no mesmo nível (Figura 18). Uma zona de gaseificação quente é formada ao redor da entrada de ar, com a zona de secagem e pirólises sendo formadas na parte superior do reator. Cinzas são removidas no fundo e a temperatura dos gases que saem da unidade é de 800 - 900 °C. Como consequência a eficiência total do processo é baixa e o gás produzido possui alto teor de alcatrão <sup>(48)</sup>.

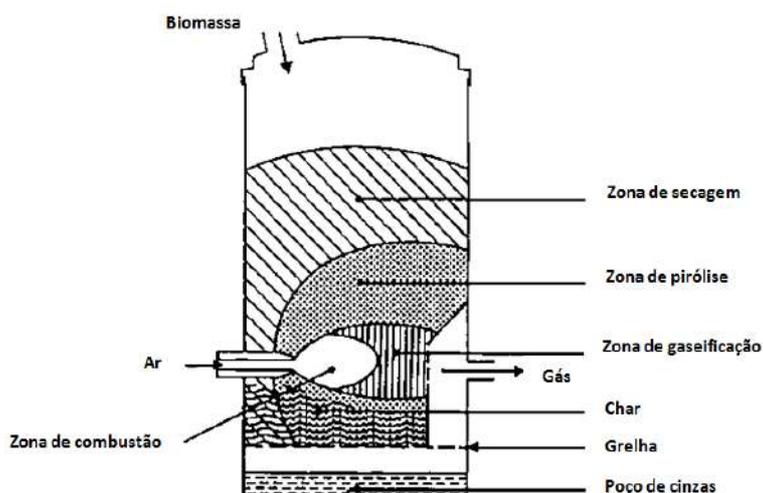


Figura 18: Esquema de um gaseificador fluxo cruzado<sup>(49)</sup>

### Operações e Desempenho

De uma maneira geral, os gaseificadores de leito fixo tem o design simples como vantagem, mas normalmente produzem gases com baixo poder calorífico e alto teor de alcatrão. Uma alta concentração de alcatrão causa problemas no sistema de recuperação de energia devido às características corrosivas da substância, além de diminuir o rendimento da reação e, principalmente, desativar os catalisadores usados na síntese de hidrocarbonetos. O gás produzido tem como composição típica 40 - 50% N<sub>2</sub>, 15 - 20% H<sub>2</sub>, 10 - 15% CO, 10 - 15% CO<sub>2</sub> e 3 - 5% CH<sub>4</sub> com um poder calorífico líquido de 4 - 6 MJ/Nm<sup>3</sup>. Um esquema comparativo dos gaseificadores é mostrado na Figura 19. Quando ar é usado como agente de gaseificação, o alto teor de N<sub>2</sub> resultante faz com que o volume do gás produzido dobre e com que o equipamento *downstream* de limpeza do gás aumente de tamanho. Para se obter um gás de poder calorífico elevado, o teor de umidade da biomassa deve ser inferior a 15-20%, logo a pré-secagem da matéria-prima é geralmente necessária. O calor residual do gaseificador pode ser usado para ajudar a pré-secagem da matéria prima. O conteúdo energético do gás produzido é de até 75% do conteúdo de energia presente na biomassa, sendo as perdas contabilizadas pelo calor sensível do produto gasoso, o teor de calor das cinzas e as perdas por radiação. A eficiência de conversão decresce aproximadamente 11% por cada 5% de aumento na perda de calor. Embora o decréscimo na eficiência de conversão seja considerável devido à perda de calor, o custo associado em reduzir esta incrementa o uso de materiais de isolamento no gaseificador, isto deve de ser analisado sob o ponto de vista econômico para assegurar os benefícios desejados<sup>(37; 41; 48)</sup>.

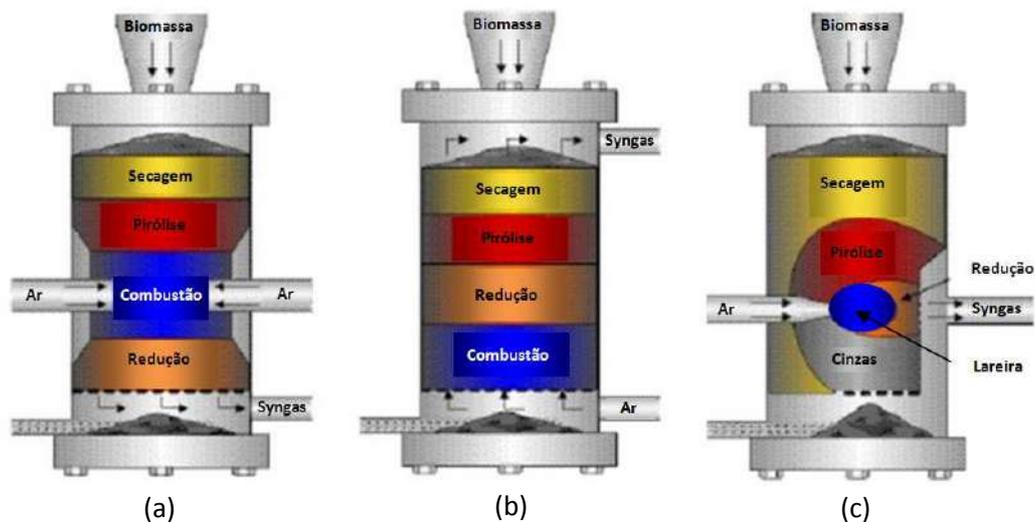
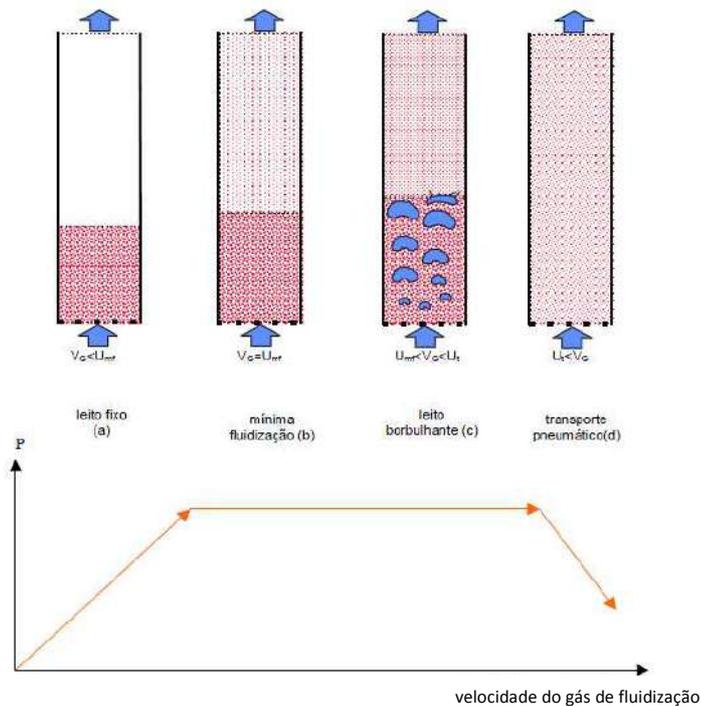


Figura 19: Esquema Comparativo dos Gaseificadores de Leito Fixo (a) co-corrente (b) contra-corrente (c) fluxo cruzado<sup>(50)</sup>

### Gaseificador de leito fluidizado

A fluidização baseia-se fundamentalmente na circulação de sólidos finamente divididos com um fluido (neste caso, gás) impedindo a existência de gradientes de temperatura, de pontos muito ativos ou de regiões estagnadas no leito. É possível também proporcionar um maior contato superficial entre partículas e gases, assim como uma intensa circulação e mistura das partículas, favorecendo a transferência de massa e calor.

Quando um gás passa através de um leito de material particulado, como apresentado na Figura 20, observa-se somente uma elevação de pressão na grelha. Ao elevar continuamente a vazão do gás uma elevação contínua da pressão também é obtida até atingir uma velocidade, denominada velocidade de mínima fluidização ( $U_{mf}$ ) na qual a força peso das partículas se iguala à força de arraste do gás. Neste ponto, as partículas começam a se descolar uma das outras e ficam suspensas, passando a se comportar como um líquido. Incrementos adicionais de velocidade provocam o surgimento de bolhas de gás no interior da suspensão, criando duas fases. Uma constituída somente de gás, na forma de bolhas, e outra, denominada emulsão, composta de gás e material particulado fluidizado.



**Figura 20: Evolução da Pressão na Base de um Leito de Material Particulado com o Aumento da Vazão de Ar** <sup>(29)</sup>

Ao subirem, as bolhas aumentam de tamanho por redução de pressão e aglutinação com outras bolhas, arrastando grande quantidade de material particulado na sua ascendência, criando uma grande taxa de circulação de sólidos no leito. A elevação continuada da vazão, nesta condição, provoca somente o aumento do número e tamanho das bolhas, sem elevar a pressão na base da grelha. Quando a velocidade do gás atinge a velocidade terminal das partículas ( $U_t$ ) começa a haver um arraste do material mais fino, diminuindo a altura do leito e a pressão na sua base. Se estas partículas arrastadas forem coletadas em um ciclone ou outro dispositivo semelhante e retornarem ao leito, têm-se um leito fluidizado circulante. Quando não há este retorno, tem-se um leito de arraste.

A gaseificação em leito fluidizado foi originalmente desenvolvida para resolver os problemas operacionais dos reatores de leito fixo, como alimentação com alto teor de cinzas e principalmente, melhorar a eficiência. A eficiência de um reator de leito fluidizado é aproximadamente cinco vezes maior que um reator de leito fixo. Outra característica deste tipo de gaseificador é uma uniformidade na distribuição da temperatura na zona de gaseificação obtida pelo maior contato entre as partículas e os gases.

As principais vantagens dos gaseificadores de leito fluidizado são flexibilidade quanto ao material na alimentação, fácil controle de temperatura e capacidade de operar com materiais quebradiços e de granulometria fina sem a necessidade de serem briquetados. Além disso, pode-se operar com biomassa com umidade elevada (até 65 % de umidade). As desvantagens que apresenta este tipo de reator são temperaturas de operação limitada e alto teor de alcatrão no gás produzido devido às baixas temperaturas de operação (700-900°C).

Os gaseificadores de leito fluidizado podem ser classificados como borbulhante e circulante <sup>(29; 37; 41; 48; 51)</sup>.

### Gaseificador de leito fluidizado borbulhante

Este gaseificador consiste de um vaso com uma grelha no fundo através da qual o ar é introduzido. Acima da grelha, há o leito móvel de um material com granulação fina (normalmente areia, calcário, dolomita ou alumina) no qual a alimentação da biomassa é introduzida. A regulação da temperatura do leito em 700-900 °C é mantida controlando a razão ar/biomassa (Figura 21).

A velocidade do agente de gaseificação de fluxo ascendente é de cerca de 1-3 m/s e a expansão do leito inerte refere apenas a parte inferior do gaseificador. O leito móvel e o char não saem do reator por causa da baixa velocidade<sup>(37; 48)</sup>.

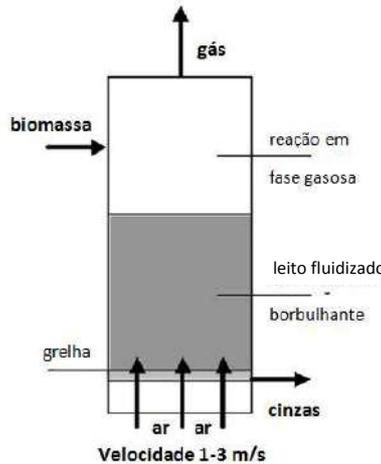


Figura 21: Esquema de um gaseificador de leito fluidizado borbulhante<sup>(37)</sup>

### Gaseificador de leito fluidizado circulante

A velocidade do agente de gaseificação em fluxo ascendente neste gaseificador é de cerca de 5-10 m/s. Conseqüentemente, o leito expandido ocupa todo o reator e uma fração de areia (ou outro componente do leito móvel) e char são levados para fora do reator junto com a corrente de gás. Esta fração é recuperada e reciclada no reator através de um ciclone que intercepta o fluxo de gás. Na verdade, no ciclone, a cinza é removida e o material do leito e o char retornam para o gaseificador. Estes tipos de gaseificadores podem ser operados a pressões elevadas. Isto é uma vantagem porque o gás produzido já sai comprimido para a utilização final (Figura 22)<sup>(37; 48)</sup>.

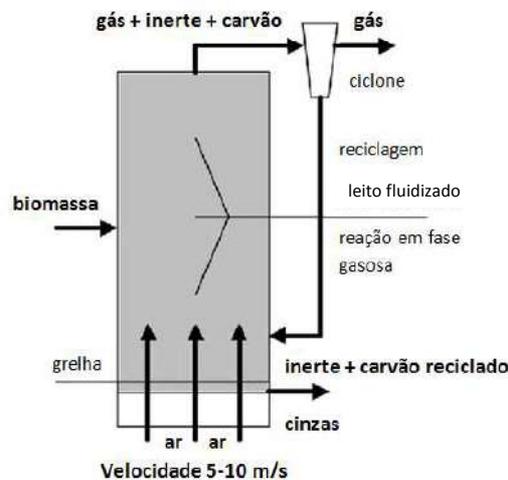


Figura 22: Esquema de um gaseificador de leito fluidizado circulante<sup>(37)</sup>

## Operações e Desempenho

A maior dificuldade operacional vivenciada com gaseificadores de leito fluidizado é o potencial para o arraste do material do leito em função do teor de cinzas da biomassa. O teor de metal alcalino da biomassa é particularmente importante pois é um problema comum com a biomassa derivada de plantas herbáceas. Para evitar o arraste, a temperatura do leito pode ser diminuída, mas isto resulta em um aumento de perda de char com a cinza removida. O gás formado no gaseificador contém diversas impurezas<sup>(48)</sup>:

- Material particulado
- Alcatrão
- Compostos nitrogenados
- Compostos sulfurados
- Compostos alcalinos

## Outros tipos de gaseificadores

A tecnologia dos gaseificadores a plasma se desenvolveu rapidamente porque o plasma já era utilizado no tratamento de resíduos industriais perigosos. Este tipo de gaseificador é bastante robusto e produz um *syngas*<sup>3</sup> bastante puro (Figura 23 a)<sup>(40)</sup>. A literatura técnica é escassa para detalhar este tipo de gaseificador.

Os gaseificadores de leito de arraste são gaseificadores em escala comercial para gaseificação de carvão mineral e óleos residuais que estão ainda em desenvolvimento para a biomassa (Figura 23 b). A matéria prima e o agente de gaseificação são alimentados no topo do gaseificador. As reações ocorrem ao longo de uma densa nuvem de partículas muito finas. As vantagens deste gaseificador são: capacidade de operar a temperaturas (>1.200 °C) e pressões elevadas (~80 bar) e baixa formação de CH<sub>4</sub> e alcatrões (sem necessidade de reformadores de metano e alcatrões)<sup>(52)</sup>.

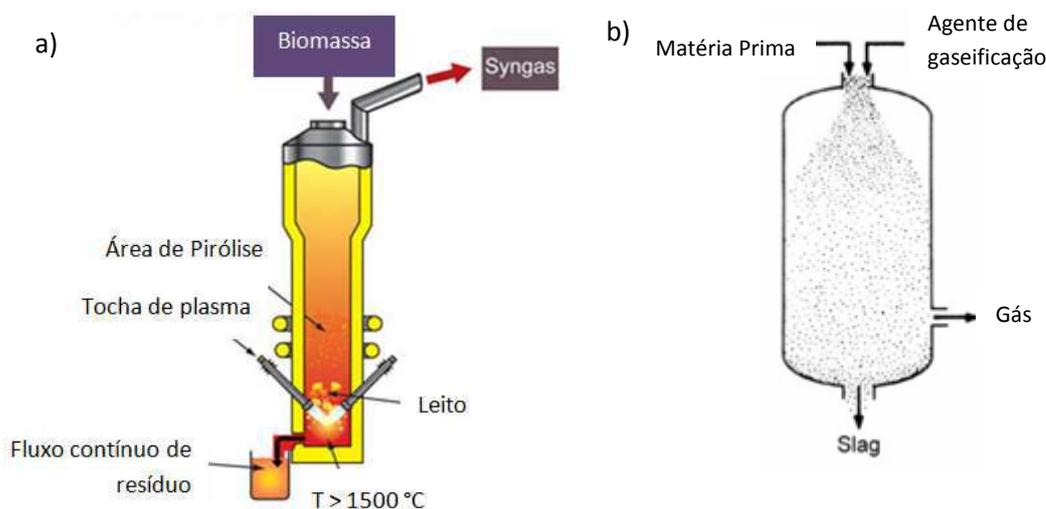


Figura 23: Esquema de um gaseificador (a) a plasma<sup>(53)</sup> e (b) de leito de arraste<sup>(54)</sup>

<sup>3</sup> *Syngas* é o equivalente, em inglês, a gás de síntese

Os gaseificadores em grade são fáceis de trabalhar e são particularmente adaptados para gaseificação de resíduos sólidos. O problema de estocagem de resíduos faz com que haja a necessidade de aumentar o poder destas instalações.

Ainda há novas tecnologias que tentam ser implantadas. A maior parte destas é resultado de uma separação de etapas da gaseificação em reatores multicelulares. Na verdade, a fase da pirólise é separada da fase de gaseificação. Assim, é possível queimar os gases da pirólise entre duas etapas com objetivo de eliminar o alcatrão.

A Tabela 7 apresenta as vantagens e desvantagens dos diversos tipos de gaseificadores.

**Tabela 7: Comparação entre os gaseificadores<sup>(48)</sup>**

	Vantagens	Desvantagens
Leito fixo contra-corrente	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Processo simples e barato</li> <li>• Temperatura do gás de saída cerca de 250°C</li> <li>• Funciona satisfatoriamente sob pressão</li> <li>• Alta eficiência de conversão de carbono</li> <li>• Eficiência térmica elevada</li> <li>• Gás produzido sai a baixa temperatura</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta produção de alcatrão</li> <li>• Granulometria tem que ser uniforme</li> <li>• Potencial de clínquer<sup>4</sup></li> <li>• Limpeza do gás é cara antes da utilização em motores</li> <li>• Capacidade limitada para <i>scale up</i></li> </ul>
Leito fixo co-corrente	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Processo simples e barato</li> <li>• Apenas traços de alcatrão no gás produzido (&lt; 1%)</li> <li>• Sistema de eficiência comprovada</li> <li>• Gás pode ser utilizado diretamente em motores de linha</li> <li>• Alta taxa de conversão de carbono</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tamanho mínimo para alimentação</li> <li>• Teor de cinzas permitido na biomassa alimentada é limitado</li> <li>• Limites para expandir a capacidade</li> <li>• Potencial de clínquer</li> <li>• Gás produzido sai a alta temperatura</li> <li>• Capacidade limitada para <i>scale up</i> (máx. 250kW)</li> </ul>
Leito fluidizado	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tipo e tamanho da alimentação flexíveis</li> <li>• Combustíveis com alto teor de cinzas aceitáveis</li> <li>• Podem ser pressurizados</li> <li>• Teor elevado de CH<sub>4</sub> no produto gasoso</li> <li>• Capacidade volumétrica elevada</li> <li>• Fácil controle de temperatura</li> <li>• Altas taxas de reação</li> <li>• Potencial para <i>scale up</i></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperatura de operação limitada pelo clínquer nas cinzas</li> <li>• Gás produzido sai a alta temperatura</li> <li>• Alto teor de alcatrão e partículas finas no gás</li> <li>• Possibilidade de teor elevado em carbono nas cinzas</li> </ul>
Leito fluidificado circulante	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tipo e tamanho da alimentação flexíveis</li> <li>• Processo flexível</li> <li>• Temperatura de funcionamento de até 850°C</li> <li>• Alta taxa de conversão de carbono</li> <li>• Potencial para <i>scale up</i></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Problemas de corrosão e atrito</li> <li>• Baixo controle operacional utilizando a biomassa</li> </ul>

<sup>4</sup>Clínquer: Resíduo não queimado, fundidos em nódulos irregulares, que permanece após a combustão do carbono.

## Catalisadores para a gaseificação e para o pós-tratamento

Reações de gaseificação são conhecidas por serem cineticamente limitadas. Como consequência, as taxas de reação podem ser aumentadas elevando a temperatura e/ou com a utilização de um catalisador. No entanto, os catalisadores podem aumentar a velocidade de uma reação somente quando a reação é termodinamicamente viável.

Existem duas classes principais de catalisadores que são utilizadas na gaseificação: minerais e sintéticos (Figura 24) <sup>(55; 56; 57; 58)</sup>.

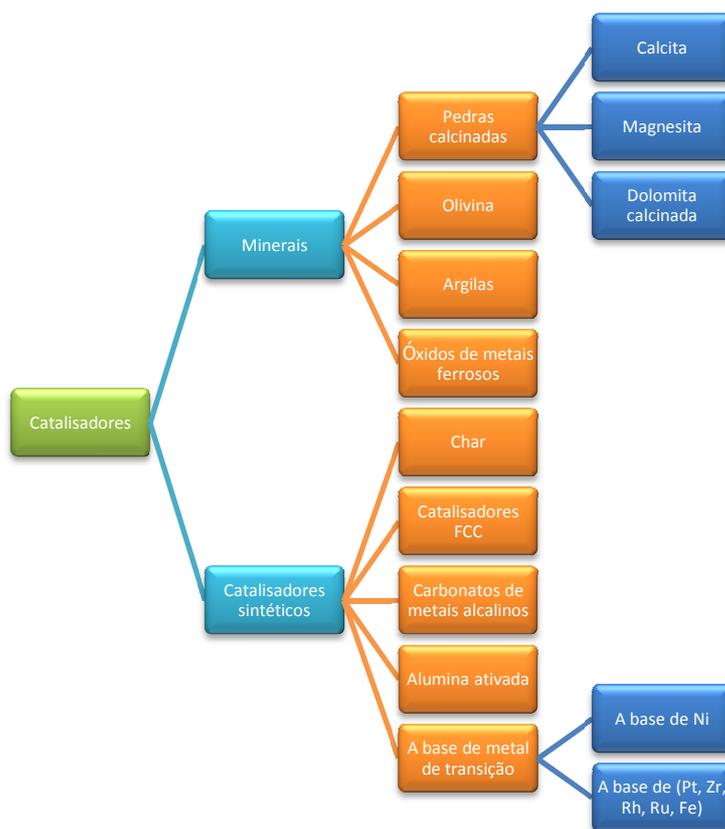


Figura 24: Classificação e tipos de catalisadores utilizados para a gaseificação e pós tratamento da biomassa <sup>(55)</sup>

Os minerais são de ocorrência natural. São sólidos homogêneos com uma composição química definida e um arranjo atômico ordenado. Os catalisadores pertencentes a esta classe estão disponíveis na natureza e podem ser usados diretamente ou com um tratamento físico (por exemplo, aquecimento). O tratamento químico não é necessário. Em geral, pode-se notar que os catalisadores minerais são relativamente baratos em comparação com os catalisadores sintéticos.

As pedras calcinadas contêm óxidos de metais alcalino-terrosos (CaO e/ou MgO). Metais alcalino-terrosos incluem qualquer um dos metais bivalentes eletropositivos do grupo 2 da tabela periódica: berílio, magnésio, cálcio, estrôncio, bário e rádio. Rochas calcinadas incluem calcitas, magnesitas e dolomitas calcinadas. As formas não calcinadas destes materiais são chamadas de pedra calcária (CaCO<sub>3</sub>), de carbonato de magnésio (MgCO<sub>3</sub>), e dolomita (CaCO<sub>3</sub>.MgCO<sub>3</sub>), respectivamente. A atividade destas pedras pode ser melhorada através do aumento da proporção Ca/Mg, diminuindo o tamanho do grão ou aumentando o teor de metais ativos, tais como o ferro. Os fatores que causam a desativação catalítica das rochas

calcinadas estão relacionados com a formação de coque e de pressão parcial de  $\text{CO}_2$ . O coque provoca a desativação das pedras calcinadas, cobrindo seus sítios ativos e bloqueando seus poros. É produzido pelas reações catalíticas que envolvem reações paralelas do alcatrão, que ocorrem na superfície do catalisador. A pressão parcial de  $\text{CO}_2$  provoca a desativação quando é maior do que a pressão de equilíbrio de decomposição da forma carbonatada do material, sob as mesmas condições. As vantagens destes materiais são o fato de serem de baixo custo e abundantes. Dolomitas podem proporcionar uma conversão de alcatrão relativamente elevada (até 95%), logo são consideradas os catalisadores mais populares e baratos para a sua eliminação. Elas são muitas vezes utilizadas como leitos de guarda para proteger os catalisadores de metais caros e sensíveis à desativação causada por alcatrão ou outras impurezas, como  $\text{H}_2\text{S}$ . O principal problema com esses materiais é a sua fragilidade. Eles são muito frágeis e rapidamente degradam-se nos leitos fluidizados com elevada turbulência. O uso *in situ* da dolomita no leito do gaseificador tem um custo menor.

Olivina consiste principalmente de minerais silicatados de magnésio e de ferro. Olivina natural é representada pela fórmula  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ . A atividade catalítica da olivina para eliminação de alcatrão pode ser relacionada com os teores de magnesita ( $\text{MgO}$ ) e de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), sendo este último presente em teor muito mais elevado na olivina do que na dolomita. Este catalisador é essencialmente desativado pela formação de coque, que recobre os sítios ativos e reduz a área superficial do catalisador. As vantagens deste catalisador são o seu baixo preço (de forma semelhante à dolomita) e alta resistência ao atrito quando comparado a dolomita. A sua resistência mecânica é comparável a da areia, mesmo a altas temperaturas. Portanto, o seu desempenho é melhor do que a da dolomita em reatores com leito fluidizado, mas a sua atividade catalítica para a eliminação de alcatrão é menos eficaz.

As vantagens das argilas é que são relativamente baratas e têm menos problemas de eliminação porque podem ser eliminadas após tratamento simples. A atividade catalítica depende do diâmetro dos poros, área superficial interna e do número de sítios fortemente ácidos. As principais desvantagens destes catalisadores são: a baixa atividade quando comparados com a dolomita e aos catalisadores à base de níquel, e ao fato de as argilas naturais não suportarem temperaturas elevadas (800-850 °C), que são necessárias para a eliminação de alcatrão. A argila perde sua estrutura porosa nestas condições.

Minerais que contêm quantidades apreciáveis de ferro podem ser agrupados de acordo com a sua composição química em óxidos, carbonatos, sulfetos e silicatos. No entanto, os óxidos minerais são as mais importantes fontes de ferro. O ferro metálico (forma reduzida) catalisa a decomposição de alcatrão mais ativamente do que os óxidos. Várias formas de ferro são relatadas para catalisar as reações de gaseificação, pirólise e decomposição do alcatrão. O ferro é rapidamente desativado na ausência de hidrogênio devido à deposição de coque. A magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) têm atividade mais baixa do que a de dolomita. Quando comparadas entre si, a hematita tem um efeito maior do que a magnetita.

Os catalisadores sintéticos são quimicamente produzidos e são mais caros que os catalisadores minerais. O char, por exemplo, é um material não metálico. Ele pode ser produzido pela pirólise de carvão ou da biomassa. No processo de carbonização habitual, calor entre 400-600 °C é aplicado durante um período prolongado de tempo, na ausência de ar e o char é produzido. A atividade catalítica para a eliminação de alcatrão pode estar relacionada com o tamanho dos poros, a área superficial e o teor de cinzas ou mineral no char. Os primeiros dois fatores são dependentes do método de produção do char, tais como a taxa de

aquecimento e a temperatura de pirólise. O último fator depende principalmente do tipo de precursor. O char é desativado por (a) formação de coque que bloqueia seus poros e reduz a área superficial do catalisador e (b) perda do catalisador, já que o char pode entrar em combustão ao longo do gaseificador. O interesse de utilizá-lo como um catalisador pode ser explicado pelo seu baixo preço e à sua produção natural no interior do gaseificador. No entanto, pode ser consumido pelas reações de gaseificação e, portanto, uma fonte contínua externa é necessária.

As zeólitas constituem uma classe bem definida de aluminossilicatos cristalinos cujas estruturas tridimensionais são derivadas a partir de rede de poliedros com tetraedros do tipo  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  e  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ . As propriedades essenciais das zeólitas são a estrutura, razão Si/Al, tamanho da partícula e da natureza do cátion. Esta estrutura primária/composição influencia a acidez (sítios de Brønsted), estabilidade térmica e a atividade catalítica em geral. Os catalisadores de FCC são um tipo de zeólitas e são normalmente usados no craqueamento do alcatrão. O comportamento catalítico destes catalisadores difere daquela dos catalisadores anteriormente descritos por terem baixa acidez superficial ou são considerados básicos, tais como as rochas calcinadas. A perda de atividade catalítica está principalmente relacionada com a formação de coque e de substâncias cujas moléculas reagem com os sítios ácidos do catalisador como vapor, compostos de nitrogênio básicos e metais alcalinos. As vantagens destes catalisadores estão relacionadas com o seu preço relativamente baixo e o conhecimento adquirido sobre eles devido a longa experiência com a sua utilização em unidades de FCC. A principal desvantagem destes catalisadores é a sua rápida desativação.

Os metais alcalinos são o grupo representado por qualquer um dos metais monovalentes: lítio (Li), sódio (Na), potássio (K), rubídio (Rb), célio (Cs) e frâncio (Fr), pertencentes ao grupo 1 da Tabela Periódica. Todos são altamente reativos, eletropositivos e, geralmente, seus sais são solúveis em água. Metais alcalinos, principalmente o K e numa menor concentração o Na, existem naturalmente na biomassa e são considerados como catalisadores eficazes para a gaseificação do carbono. Porém, estes catalisadores perdem a sua atividade devido a aglomeração das partículas quando adicionados a biomassa em leito fluidizado. A desativação do potássio durante a gaseificação ocorre devido a vários fatores, incluindo a perda de contato entre o catalisador e o char, sinterização de partículas, reação desfavorável com os minerais presentes no char e perda de potássio por vaporização. A vantagem de metais alcalinos como catalisadores vem de sua produção natural no gaseificador onde as cinzas são produzidas. A utilização de cinzas como catalisadores resolve o problema do tratamento de resíduos de cinza e dá um valor agregado ao processo de gaseificação, aumentando a taxa de gaseificação e reduzindo o teor de alcatrão no gás produzido. No entanto, as desvantagens para a adição direta de metais alcalinos como catalisadores são a recuperação difícil e cara do catalisador, o aumento no conteúdo de char após a gaseificação e problemas no descarte das cinzas.

Alumina ativada consiste de uma série de formas fora do equilíbrio de óxido de alumínio parcialmente hidroxilado,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sua fórmula química pode ser representada por  $\text{Al}_2\text{O}_{(3-x)}(\text{OH})_{2x}$ , em que x varia entre 0 a 0,8. A estrutura sólida porosa da alumina ativada é produzida por aquecimento (calcinação) do precursor hidratado de alumina para eliminar os grupos hidroxila. A vantagem de alumina ativada é a sua atividade relativamente elevada, o que é comparável a da dolomita. A principal desvantagem é a desativação rápida por coque em comparação com a dolomita.

Os metais de transição são considerados bons catalisadores. O catalisador de níquel suportado em alumina é mais barato e ativo do que os outros metais, tais como Pt, Ru, e Rh. A composição geral dos catalisadores à base de Ni pode ser dividida em três componentes principais: Ni, elemento de suporte e promotores. O Ni representa o centro ativo do catalisador. O material de suporte do catalisador dá a resistência mecânica e a proteção contra as condições severas, tais como atrito e calor. Materiais à base de alumina são considerados os materiais de suporte principais para a maior parte dos catalisadores. Os promotores como os metais alcalinos terrosos (Mg, por exemplo) e metais alcalinos (K, por exemplo) são adicionados para garantir a operação sob condições severas. A atividade destes catalisadores depende do teor de níquel, do tipo de suporte e do promotor. Os catalisadores à base de Ni podem ser desativados de várias maneiras: (a) desativação mecânica por causa da perda de material catalítico por meio do atrito e da perda de área superficial por meio de moagem. Esta desativação é irreversível e pode ser evitada utilizando condições de processo menos severas. As condições de leito fluidizado aumentam o atrito e a desativação mecânica do catalisador, de forma que estes catalisadores são normalmente utilizados em leitos fixos. (b) Sinterização provoca a perda de área superficial e ocorre como resultado de condições severas, tais como temperaturas elevadas. (c) Incrustações ocorrem como resultado de bloqueio físico da área superficial do catalisador pelo coque. Essa desativação é geralmente reversível e pode ser reduzida ou evitada com o condicionamento do gás de alimentação. A Tabela 8 mostra os prós e contras dos catalisadores para gaseificação.

**Tabela 8: Vantagens e desvantagens dos catalisadores** <sup>(55-58)</sup>

Catalisadores	Vantagens	Desvantagens
<b>Pedras calcinadas: dolomita</b> [Ca(Mg,Fe)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], calcita [CaO], magnesita [MgO]	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Barato e abundante</li> <li>• Atingem uma alta conversão de alcatrão (~95%) com dolomita</li> <li>• Muitas vezes usados como leitos de guarda para catalisadores caros               <ul style="list-style-type: none"> <li>• Mais popular para a eliminação de alcatrão                   <ul style="list-style-type: none"> <li>• Dolomita mais comumente usada</li> </ul> </li> </ul> </li> <li>• Aplicável como catalisadores primários (no leito), secundários (reatores a jusante) ou misturados com a biomassa</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Materiais frágeis e rapidamente corroídos nos leitos fluidizados (atrito do catalisador)</li> </ul>
<b>Olivina</b> [(Mg,Fe) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ]	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Barato</li> <li>• Resistência ao atrito elevada</li> <li>• Usado nos gaseificadores com leitos fluidizados</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Menor atividade catalítica que a dolomita</li> </ul>
<b>Argilas</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Barato e abundante</li> <li>• Menos problema para o descarte</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Menor atividade catalítica que a dolomita</li> <li>• Argilas não suportam altas temperaturas (800-850°C) que são necessárias para a eliminação de alcatrão (perda da estrutura de poros)</li> <li>• Menor atividade catalítica que dolomita (Fe<sup>0</sup> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</li> <li>• Rapidamente desativado na ausência de hidrogênio</li> </ul>
<b>Óxidos de metais ferrosos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Barato e abundante</li> </ul>	
<b>Char</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Barato</li> <li>• Produção natural dentro do gaseificador               <ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta área específica</li> </ul> </li> <li>• Conversão elevada de alcatrão</li> <li>• Comparável com a dolomita</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Consumo devido as reações de gaseificação</li> </ul>
<b>Alumina ativada</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Conversão elevada de alcatrão comparável à da dolomita</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Desativação rápida por coque</li> </ul>

Continuação da Tabela 8: Vantagens e desvantagens dos catalisadores <sup>(55-58)</sup>

Catalisadores	Vantagens	Desvantagens
<b>Catalisadores FCC</b> ([Ni, Cu, Co, Cr, Mn] ou [Pt, Pd, Ru, Rh] depositados sobre zeólitas)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Relativamente baratos, mas não mais barato do que os descritos anteriormente</li> <li>• Maior conhecimento sobre eles a partir da experiência com as unidades da FCC</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Desativação rápida por coque</li> <li>• Menor atividade catalítica que dolomita</li> <li>• Não usado nos gaseificadores com leitos fluidizados</li> </ul>
<b>A base de metal de transição</b> (Ni, Ni/Al, ...)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Capaz de alcançar a eliminação completa do alcatrão a <math>\approx 900^\circ\text{C}</math></li> <li>• Alta atividade para a destruição de alcatrão</li> <li>• Eliminação o redução dos hidrocarbonetos e metano                             <ul style="list-style-type: none"> <li>• Aumenta a produção de <math>\text{CO}_2</math> e <math>\text{H}_2</math></li> </ul> </li> <li>• Catalisadores a base de Ni são 8-10 vezes mais ativos do que dolomita</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rápida desativação por causa do conteúdo de enxofre, cloro, metais álcalis e alcatrão de alta na corrente de alimentação                             <ul style="list-style-type: none"> <li>• Formação de coque</li> </ul> </li> <li>• Problemas de sinterização e volatilização de metais por causa da regeneração do catalisador</li> <li>• Geralmente utilizado em reatores de leito secundário                             <ul style="list-style-type: none"> <li>• Relativamente caro</li> </ul> </li> </ul>
<b>Carbonatos de metais alcalinos</b> ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ , $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Produção natural dentro do gaseificador</li> <li>• Reduzir os problemas do tratamento das cinzas                             <ul style="list-style-type: none"> <li>• Impregnação molhada ou mistura seca</li> </ul> </li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aglomeração das partículas a temperaturas elevadas</li> <li>• Menor atividade catalítica que a dolomita                             <ul style="list-style-type: none"> <li>• Aumento da proporção de cinzas</li> </ul> </li> <li>• Recuperação do catalisador difícil e caro</li> </ul>

## Remoção de Partículas e Controle de Emissões

O gás produzido pela gaseificação contém diferentes contaminantes (partículas, alcatrões condensáveis, compostos alcalinos,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCl}$ , e  $\text{HCN}$ ). A concentração destes constituintes depende da configuração do gaseificador e da matéria prima. O grau de purificação e, conseqüentemente, os equipamentos a serem usados dependem do destino final do gás produzido. Algumas tecnologias para a utilização do *syngas* serão discutidas mais adiante neste trabalho, mas na tabela 9 é possível observar algumas das exigências de acordo com a aplicação <sup>(4; 42; 58; 59)</sup>.

Tabela 9: Limite de cada contaminante de acordo com a sua aplicação <sup>(60)</sup>

Aplicação	Alcatrão	Partículas ( $\text{mg}/\text{Nm}^3$ )	$\text{H}_2\text{C} + \text{COS}$	$\text{HCN} + \text{NH}_3$	$\text{HCl} + \text{HF}$
Motor a gás	< 50	< 50	< 80 $\text{mg}/\text{Nm}^3$	< 50 $\text{mg}/\text{Nm}^3$	< 100 $\text{mg}/\text{Nm}^3$
Síntese Fischer-Tropsch	< 0,1	< 0,1	< 10 ppb	< 20 ppb	< 10 ppb

## Tecnologias de Remoção de Partículas

Os principais métodos são:

- Ciclones - meio mais utilizado para remoção de partículas da corrente gasosa. Remove também alcatrão condensado e compostos alcalinos. O princípio de separação utiliza a força centrífuga e é capaz de remover mais de 90% de partículas com diâmetros maiores que  $5 \mu\text{m}$ . A remoção de partículas com diâmetros entre  $1-5 \mu\text{m}$  é parcial, mas possível.
- Filtros com barreira - inclui uma série de materiais porosos que permitem a penetração do gás e retêm partículas com diâmetro entre  $0,5 - 100 \mu\text{m}$ .

- Filtros eletrostáticos - usados normalmente em plantas que utilizam carvão como matéria prima, mas está presente em algumas plantas que trabalham com a biomassa. As partículas carregadas passam pelos pratos coletores e ficam retidas naquele de polaridade contrária a sua carga.
- Lavadores - usam sprays líquidos, geralmente água, para que as partículas se colidam com as gotas e estas gotas são então arrastadas para fora da corrente gasosa. O design comumente adotado é do tipo Venturi. Com uma queda de pressão entre 2,5-25 kPa, a eficiência destes lavadores é de 99,9% da remoção de partículas com mais de 2  $\mu\text{m}$  de diâmetro e 95-99% de partículas com mais de 1 $\mu\text{m}$ .

### **Tecnologias de Remoção de Compostos Alcalinos**

Os compostos alcalinos permanecem na forma vapor. Normalmente, a remoção se faz com o resfriamento do gás produzido a 600 °C para a condensação dos compostos alcalinos. Em seguida, os filtros citados anteriormente podem ser aplicados, embora seja importante observar que os compostos alcalinos podem provocar a corrosão em materiais cerâmicos e metálicos.

### **Tecnologias de Remoção de Alcatrão**

A remoção do alcatrão é particularmente necessária em sistemas onde o gás é resfriado antes de ser utilizado porque a condensação resulta em problemas operacionais na tubulação e nos equipamentos. A remoção pode ser realizada por craqueamento térmico/catalítico de alcatrões à saída do reator de gaseificação ou por métodos mecânicos, como ciclones, filtros, centrífugas, lavadores, etc.

O alcatrão, principalmente se removido com lavadores ou precipitadores eletrostáticos úmidos, pode ser tratado para ser reutilizado.

### **Remoção de Compostos contendo Nitrogênio**

A remoção da amônia da corrente gasosa é necessária. Amônia é convertida em NOx quando o gás é queimado, mas as emissões de NOx são geralmente controladas na maioria das áreas industriais. Existem duas principais formas de remoção de amônia: craqueamento catalítico, usando catalisadores similares aos usados na destruição do alcatrão ou lavagem no caso de sistemas em que o produto gasoso é resfriado.

### **Remoção de Compostos contendo Enxofre**

A biomassa, em sua maioria, não possui uma quantidade grande de enxofre naturalmente na sua composição. Logo, a remoção do enxofre não é necessária para a maioria das aplicações onde o produto é usado como gás combustível. Os lavadores têm eficiência comprovada para a remoção de SO<sub>x</sub> e são comercialmente disponíveis.

## **Sistema de Recuperação do Produto da Gaseificação**

Expostas as etapas de purificação, as próximas etapas dependem do destino do gás. Neste trecho, diferentes formas de aproveitamento do gás produzido serão apresentadas. Na Figura 25, são apresentadas algumas aplicações do gás produzido após a gaseificação.

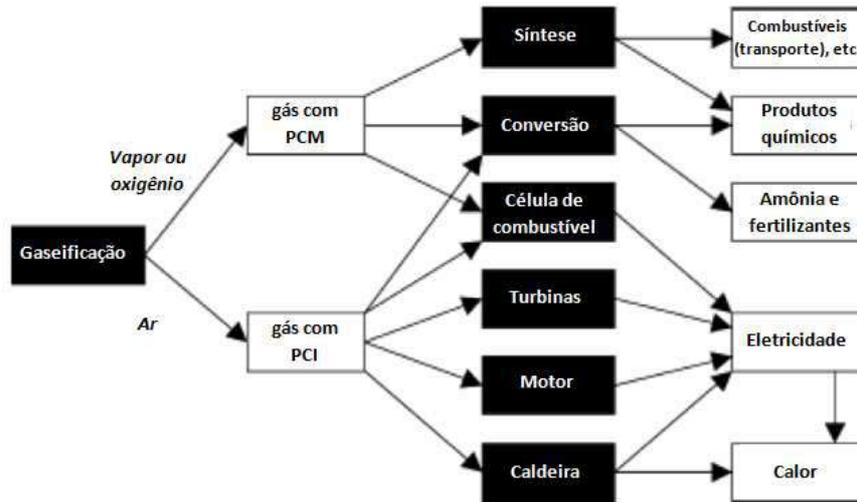


Figura 25: Aplicação dos gases após a gaseificação (adaptado de (58))

Os gases de poder calorífico médio (PCM) são utilizados para a síntese de combustíveis ou de produtos químicos devido à ausência de diluição pelo nitrogênio. O único caso em que o nitrogênio produzido na gaseificação com ar pode ser usado diretamente é na síntese do amoníaco. A tecnologia para a produção direta de compostos químicos é industrialmente viável, mas requer um gás de alta pureza e um grande estoque de biomassa, o que dificulta o local geográfico das instalações. A produção de gás de síntese a partir de biomassa com objetivo de obter hidrogênio puro para células a combustível é uma das rotas mais interessantes.

## Aplicações dos Produtos da Gaseificação

O gás de síntese pode ser utilizado para a produção de combustíveis e de produtos químicos. Pode-se citar como produtos o hidrogênio ( $H_2$ ) pela reação de deslocamento da água, o metanol pela síntese de metanol, alcanos pela síntese de Fischer-Tropsch, isobutano por isossíntese, o etanol por fermentação ou por reação com catalisadores homogêneos e aldeídos ou alcoóis por oxo síntese. A Figura 26 mostra rotas para a utilização do *syngas* como matéria prima na produção de combustíveis líquidos e produtos químicos<sup>(59; 61; 62)</sup>.

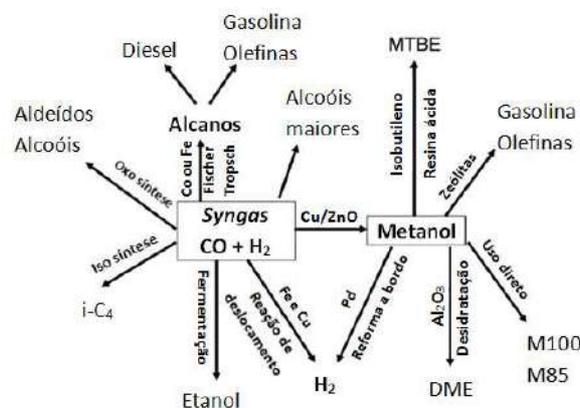
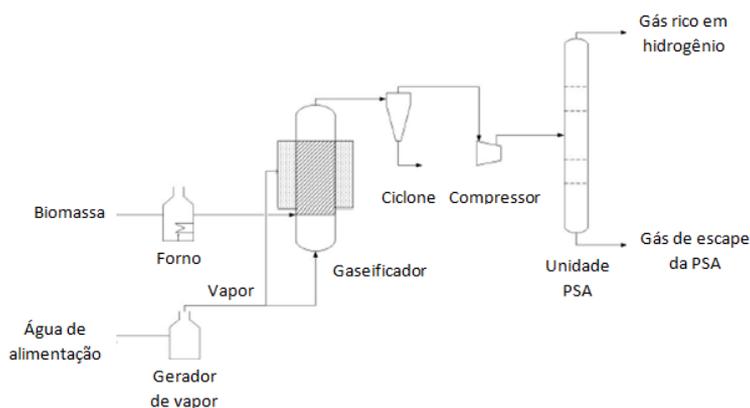


Figura 26: Rotas para a utilização do *syngas* como matéria prima na produção de combustíveis líquidos e produtos químicos (adaptado de (61))

A produção de hidrogênio industrial, que é usado principalmente para a síntese de amoníaco e reações petroquímicas, é a principal utilização do gás de síntese. O fluxograma da

Figura 27 é uma proposta de Yunus et al. <sup>(62)</sup> para a produção do H<sub>2</sub> a partir de biomassa por meio de processos termoquímicos com a remoção de dióxido de carbono *in situ*, utilizando o óxido de cálcio. A biomassa é alimentada no gaseificador e vapor é usado como agente de gaseificação. A quantidade de adsorvente no interior do gaseificador varia de acordo com a proporção de massa do adsorvente sobre a biomassa. A pressão do gás produzido no gaseificador é aumentada antes de entrar na seção de purificação. O hidrogênio é obtido após a unidade de *Pressure Swing Adsorption* (PSA) e os gases restantes são separados no fundo da unidade, sendo liberados como gás de escape da PSA.



**Figura 27: Fluxograma da produção de hidrogênio <sup>(62)</sup>**

Metanol, que é um dos principais produtos químicos globalmente produzidos, é produzido pela reação de síntese de metanol a partir do *syngas*, geralmente com catalisadores com base Cu/ZnO, à 220-300 ° C e 50 - 100 bars. O metanol é utilizado para produzir uma variedade de outros produtos químicos e de combustíveis, incluindo olefinas, gasolina, éter dimetílico, ácido acético e formaldeído.

A síntese de Fischer-Tropsch (FTS) é um processo industrial para a produção de alcanos a partir de gás de síntese utilizando catalisadores à base de Co, Fe ou Ru. Esta tecnologia foi desenvolvida pela primeira vez no início de 1900 e utilizada pela Alemanha durante os anos 1930 e 1940 para a produção de combustíveis líquidos a partir de gás de síntese derivado do carvão. Após a Segunda Guerra Mundial, a Sasol, na África do Sul, começou a usar FTS para produzir gasolina e diesel. Segundo uma análise feita por Tijmensen et al. <sup>(59)</sup> sobre a viabilidade técnica e econômica dos processos de gaseificação de biomassa integrado com Fischer-Tropsch (Figura 28), foi possível identificar as configurações mais promissoras e as questões essenciais em P&D para a comercialização desta tecnologia. O uso de combustíveis produzidos pela síntese de Fischer-Tropsch de gases derivados da biomassa no setor de transportes mostra-se uma rota promissora.

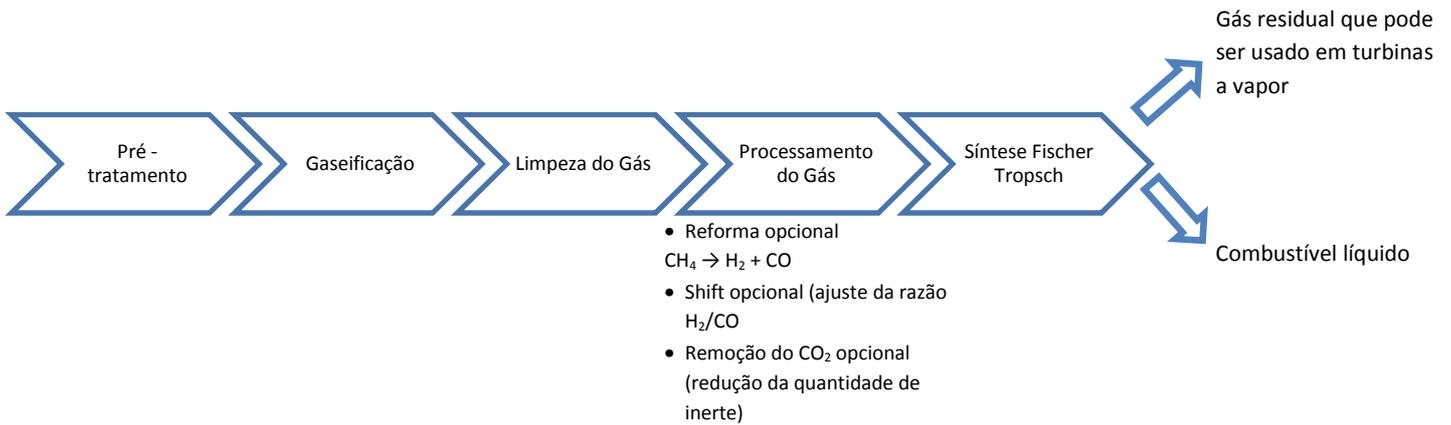


Figura 28: Esquema dos componentes-chave para a conversão da biomassa em líquidos combinado com a geração de energia utilizando uma turbina a vapor (adaptado de (59))

### Alimentação de célula a combustível

Existem alguns tipos de células a combustível que já possuem a tecnologia desenvolvida. Em particular, pode-se citar como as células que seriam as mais adequadas à operação com gás produzido a partir da biomassa as do tipo MCFC (carbonato fundido) e SOFC (óxido sólido), por operarem a altas temperaturas e por apresentarem tolerância à presença de CO no combustível.

O *syngas* não pode ser usado diretamente em células a combustível. Então, há a necessidade de um processo de tratamento para converter o metano em monóxido de carbono, na presença de vapor, através de um processo de reforma. Em seguida, o monóxido de carbono é convertido em hidrogênio através da reação de shift. O  $\text{CO}_2$  deve ser removido. Geralmente, os esquemas dos modelos envolvem ciclos com turbinas a gás e a vapor aplicando o conceito de cogeração, como pode ser observado na Figura 29.

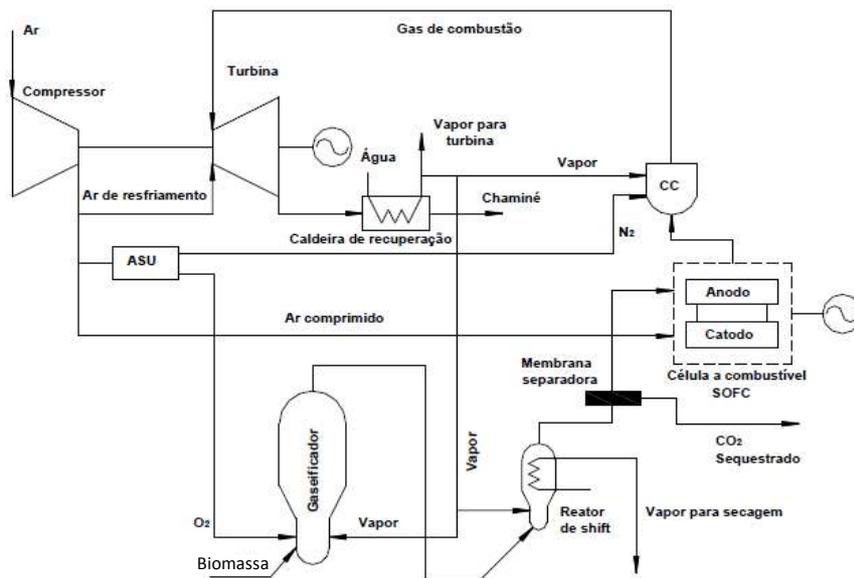


Figura 29: Fluxograma integrando um sistema de gaseificação e uma célula a combustível<sup>(63)</sup>

Chutichai et al.<sup>(64)</sup> apresenta uma abordagem mais atual, com a produção combinada de calor e energia (CHP) baseado na integração da gaseificação de biomassa com uma célula a combustível com membrana trocadora de prótons (PEMFC). É uma forma atraente para a produção de energia limpa e de calor para aplicação residencial com alta eficiência. A Figura 30

mostra um fluxograma do sistema, que consiste em duas seções. O processador de combustível compreende três unidades principais: um gaseificador de biomassa, que converte biomassa em gás rico em H<sub>2</sub>, reatores para reação de deslocamento de água a alta e baixa temperatura (HTS e LTS), onde CO é removido por reação com vapor de água para produzir CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> adicional, e um reator de oxidação preferencial (PROX) em que o CO restante na alimentação de H<sub>2</sub> é reduzido a um nível aceitável (<10 ppm) para aplicações em PEMFC. O calor na síntese do gás a alta temperatura derivado do gaseificador é recuperado e utilizado na etapa de purificação e, portanto, a eficiência do processador de combustível é aumentada. O PEMFC é um dispositivo gerador de energia que converte a energia química do hidrogênio em energia elétrica através de uma reação eletroquímica entre hidrogênio e oxigênio ( $H_2 + 0,5 O_2 \rightarrow H_2O$ )<sup>(63; 64)</sup>.

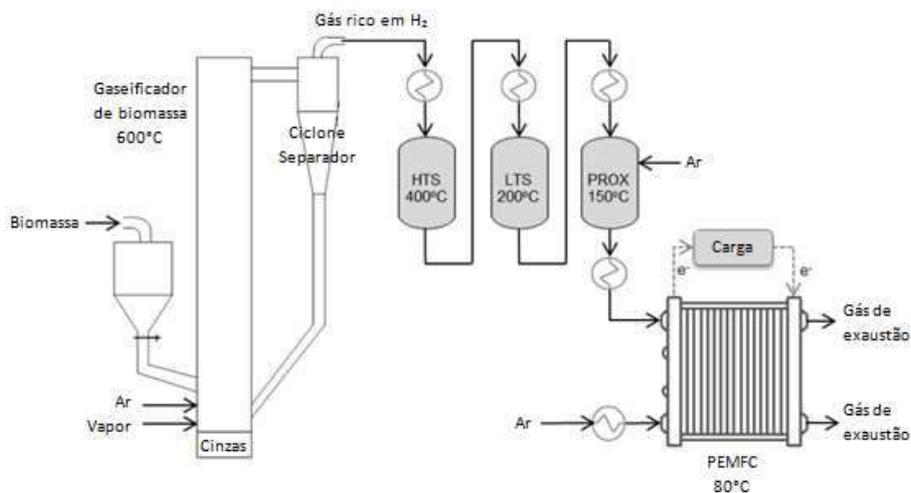


Figura 30: Fluxograma de um sistema integrado de gaseificação de biomassa e PEMFC<sup>(64)</sup>

## Gás combustível para a geração de vapor e eletricidade

A energia térmica pode ser aproveitada através da queima direta do gás em turbinas ou em caldeiras para geração de vapor. É a forma mais direta de utilização do gás oriundo da gaseificação da biomassa porque o gás não necessita de tratamento, podendo ser utilizado diretamente como sai do gaseificador<sup>(42; 63; 65)</sup>.

A co-combustão é uma alternativa interessante. Neste caso, o gás que sai do gaseificador seria utilizado em conjunto com outro combustível, a fim de complementar a energia necessária ao processo. Essa aplicação possibilita a diminuição das emissões de poluentes atmosféricos como o NO<sub>x</sub> quando comparada à queima exclusiva de um combustível fóssil. Um exemplo desse tipo de aplicação do gás pode ser visto na Figura 31, que mostra a planta de Lahti (Finlândia), na qual queima o gás de biomassa conjuntamente com carvão e gás natural em uma caldeira que fornece vapor para o funcionamento de um ciclo de potência e para aquecimento distrital. Para essa planta, houve uma redução em 10% dos índices de emissões de CO<sub>2</sub> graças à implantação da queima do gás de biomassa.

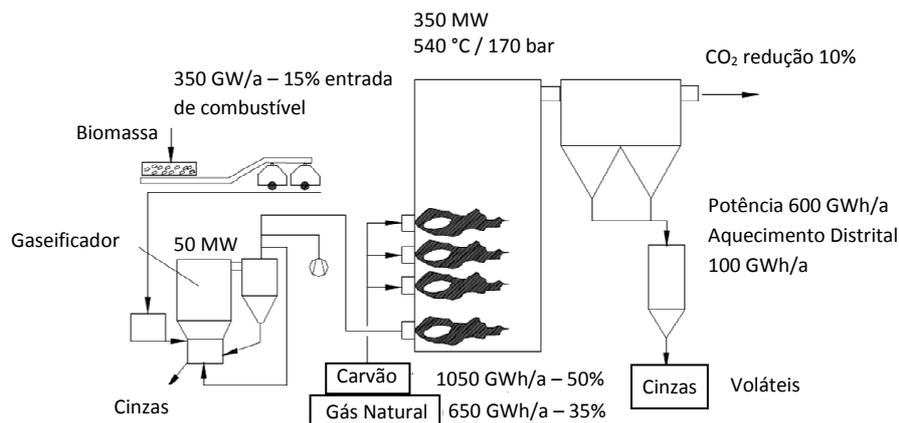


Figura 31: Planta de potência de Lahti na Finlândia (Co-combustão do gás de biomassa) <sup>(63)</sup>

No caso da geração de energia elétrica, equipamentos como turbina a gás e motores alternativos podem ser utilizados como acionadores primários, porém o gás necessita de tratamento para adequar os percentuais de alcatrão e particulado aos padrões de aceitabilidade do equipamento já que ambos são corrosivos e abrasivos.

Os motores a diesel não podem trabalhar somente com o gás oriundo da gaseificação da biomassa, podendo apenas substituir o diesel em até 85%. Em motores a gasolina carburados, a mistura utilizada geralmente é de 1:1, podendo-se introduzi-la diretamente no local do carburador.

A eficiência obtida nos motores quando são operados com *syngas* é menor se comparado aos combustíveis para os quais foram projetados por causa do seu baixo poder calorífico. Entretanto os índices de emissões de poluentes são menores. A Figura 32 mostra uma visão global de como pode ser o arranjo de um sistema de geração de potência utilizando gaseificação e motor de combustão interna.

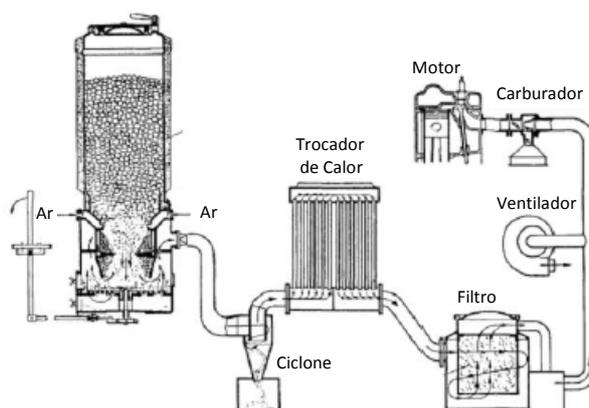


Figura 32: Esquema do acoplamento gaseificador com um motor de combustão interna <sup>(63)</sup>

A gaseificação e combustão combinadas, conhecida pela sigla em inglês IGCC (*Integrated Gasification Combined Cycle*), é basicamente um processo de ciclo Rankine usando um gaseificador para gerar o gás combustível, que é então queimado numa turbina a gás. Um sistema de IGCC fornece a utilização mais completa de fontes de energia, com alta eficiência e

baixíssimos níveis de poluição. Além do mais, um sistema de IGCC pode converter virtualmente qualquer tipo de carga baseada em carbono em produtos químicos úteis e energia.

Após a gaseificação e a limpeza do gás para remoção de particulados, compostos sulfurados e NOx, a segunda etapa utiliza um combustor de uma turbina à gás para a oxidação completa dos gases produzidos na etapa anterior. Um esquema simplificado de um sistema de IGCC pode ser visto na Figura 33.

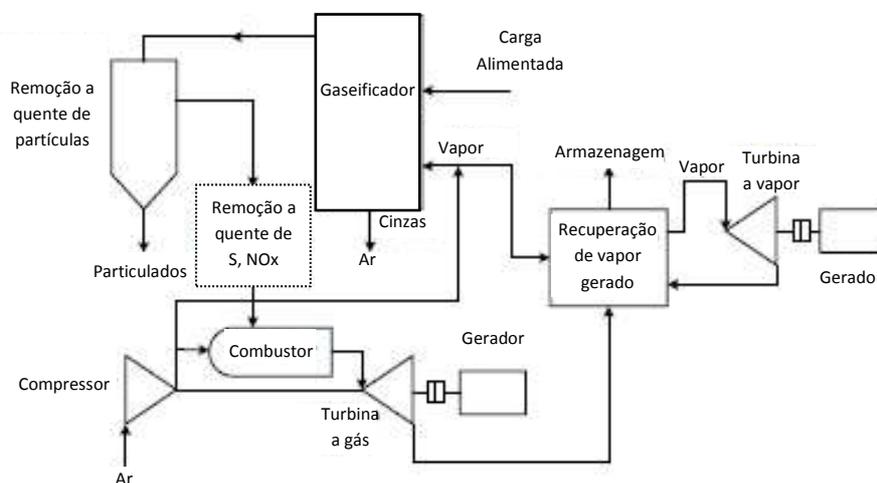


Figura 33: Esquema simplificado de um sistema de IGCC <sup>(42)</sup>

François et al. <sup>(65)</sup> desenvolveram, em 2012, uma unidade de gaseificação de biomassa com duplo leito fluidizado (DFB) juntamente com um motor de combustão interna (IC) para a produção simultânea de calor e energia. Uma unidade úmida de limpeza convencional de *syngas* é implementada na saída do gaseificador e o gás de síntese é então queimado em motores a gás.

## Conceito de biorrefinaria

Atualmente, tem aumentado a discussão em torno de um sistema semelhante a uma refinaria de petróleo chamado de "biorrefinaria". O *National Renewable Energy Laboratory* (NREL), laboratório nacional do Departamento de Energia norte-americano, define uma biorrefinaria como uma instalação que integra equipamentos e processos de conversão para a produção de combustíveis, energia e produtos químicos a partir da biomassa. O Departamento de Energia dos EUA/NREL descreveu as tecnologias de conversão de biomassa divididas em "plataformas" porque a tecnologia básica geraria substâncias consideradas como base de produtos químicos. Cinco plataformas foram sugeridas: biorrefinarias com a plataforma de açúcar (SPBs, *sugar platform biorefineries*), plataforma termoquímica ou de gás de síntese, plataforma de biogás, plataforma de cadeias ricas em carbono, e plataforma de produtos vegetais. Os principais focos da NREL estão na SPB e nas plataformas de gás de síntese, sendo esta última focalizada na gaseificação de matérias primas de biomassa <sup>(66)</sup>.

O objetivo é a combinação das diversas tecnologias de conversão para reduzir o custo global, para ter uma maior flexibilidade na produção e para fornecer a sua energia própria. A Figura 34 fornece uma representação esquemática de uma biorrefinaria integrada que produz vários produtos, como a eletricidade e bioprodutos a partir da combinação das plataformas existentes.

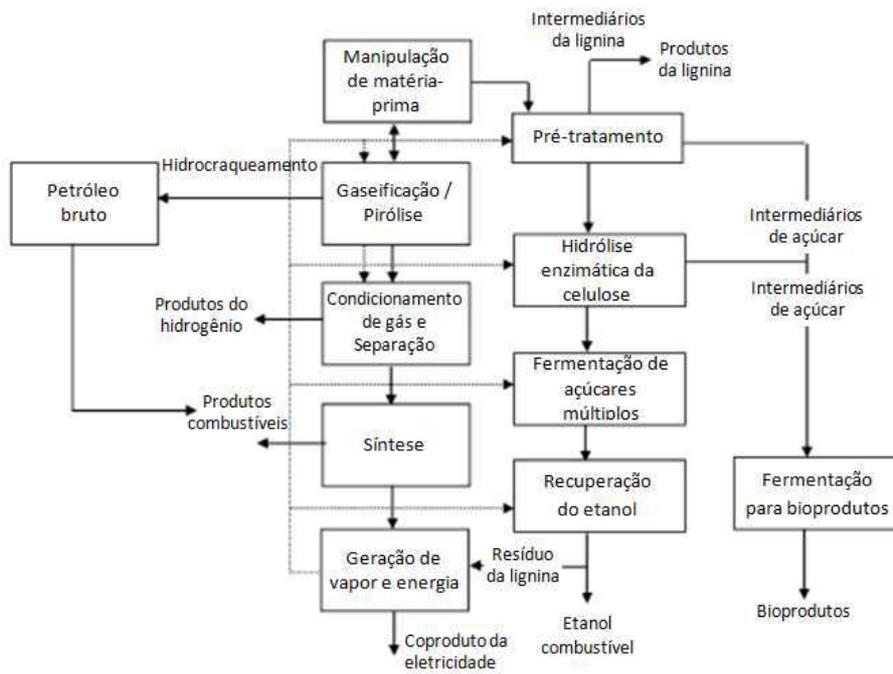


Figura 34: Esquema de uma biorrefinaria integrada (adaptado de (66))

# Capítulo 6: Simulação do Processo

---

A modelagem da gaseificação tem geralmente como objetivos: o cálculo da composição do gás produzido, cálculo das quantidades relativas de oxigênio e/ou vapor e/ou calor necessário por unidade de combustível na entrada, otimização da energia na forma de calor de combustão do gás produzido e previsão dos *sets points* para o controle do processo<sup>(2)</sup>. As simulações utilizando o carvão são relativamente corriqueiras. No entanto, os trabalhos que têm sido feitos para gaseificação de biomassa são menos extensos e as referências mais escassas.

Os cálculos são geralmente baseados na termodinâmica, balanços de massa e energia e nas condições do processo como temperatura e pressão. Além disso, é necessário conhecer a composição da biomassa e a temperatura das correntes de alimentação para uma simulação eficiente. Algumas considerações são necessárias e elas são descritas mais adiante neste capítulo.

## Metodologia

Para a simulação, foram utilizados dois modelos distintos, com duas abordagens distintas: um modelo de equilíbrio e um modelo cinético. O modelo de equilíbrio prediz a conversão máxima e a distribuição de cada espécie nas correntes de produto sujeitas as restrições termodinâmicas. Os detalhes da geometria do sistema e o tempo necessário para alcançar o equilíbrio não são levados em consideração. Já para o modelo cinético, as informações sobre os mecanismos, taxa de reação, concentração das espécies, geometria do sistema e biomassa são necessárias. Neste caso, os fenômenos de transferência de calor e massa são levados em consideração<sup>(42)</sup>.

A simulação foi realizada no EMSO. O programa EMSO (*Environment for Modeling, Simulation, and Optimization*) é um simulador e otimizador de processos, estacionários e dinâmicos, orientado por equações<sup>(67)</sup>. O *software* foi desenvolvido e vem sendo mantido pelo Projeto ALSOC (**A**mbiente **L**ivre para **S**imulação, **O**timização e **C**ontrol de **P**rocessos)<sup>(68)</sup>. O EMSO utiliza uma linguagem de modelagem orientada a objetos (denominados *devices*), o que permite a organização estruturada das unidades que compõe o processo. A plataforma do simulador EMSO possui uma interface gráfica na qual o usuário pode modelar e simular processos complexos pela simples seleção e conexão de modelos de cada equipamento<sup>(69; 70)</sup>. No caso deste projeto, a simulação foi orientada por equações.

## Especificação do Processo

O processo de gaseificação escolhido foi a gaseificação direta utilizando ar como agente de gaseificação, já que é o mais utilizado para gaseificação em pequena escala e por ser mais barato do que utilizar o oxigênio puro. Neste caso, as reações de oxidação fornecem a energia necessária para manter a temperatura do processo.

O gaseificador escolhido é de leito fixo co-corrente (explicado no capítulo anterior) trabalhando a pressão ambiente, em escala piloto, com altura de 0,5 m e diâmetro 0,45 m (valores de acordo com Di Blasi 2000<sup>(71)</sup>). Foi escolhido este tipo de gaseificador de porque a

tecnologia é simples e bastante foi difundida durante a Segunda Guerra Mundial, cuja eficiência já foi comprovada, principalmente na geração de energia. Foi desenvolvido para converter combustíveis de alta volatilidade com teor de umidade de até 20% em gás com baixo teor de alcatrão.

A biomassa selecionada foi a madeira da seringueira, conhecida também como *Rubberwood* ou *Hevea brasiliensis*. Escolheu-se esta madeira porque sua árvore tem como habitat natural a Região Amazônica, sendo que existem dez espécies no Brasil, das onze conhecidas, com uma área total de produção de 137 mil hectares<sup>(72)</sup>. Os dados foram obtidos a partir da caracterização experimental do sistema em Jayah et al.<sup>(73)</sup> (Tabela 10) e as outras informações foram estimadas com a utilização do programa ComGas v1.2, gentilmente cedido pelo Prof. Dr. Manoel F. M. Nogueira, da Universidade Federal do Pará. A madeira é biomassa tradicional usada em gaseificador co-corrente<sup>(74; 75; 76)</sup>.

Fórmula:  $CH_{1,5307}O_{0,6231}N_{0,00339}$

Massa Molecular: 23,5706 kg/kmol

Entalpia de formação: - 114 072 kJ/kmol

Calor específico (cp)<sup>(71)</sup>: 1,34 kJ/(kg.K)

Umidade: 18,5 (%p/p) - teor de umidade de acordo com dados de Jayah et al.<sup>(73)</sup>

Diâmetro da partícula: 3,3 cm

**Tabela 10: Caracterização da madeira do sistema experimental de Jayah et al.<sup>(73)</sup>**

<b>Análise Imediata (%p/p, base seca)</b>		<b>Análise Elementar (%p/p, base seca)</b>	
Voláteis	80,1	C	50,6
Cinzas	0,7	H	6,5
Carbono Fixo	19,2	O	42,0
		N	0,2
		Cinzas	0,7

## Modelagem Matemática

As reações químicas que acontecem durante a gaseificação foram discutidas no capítulo 4. Os detalhes de cada modelo são apresentados a seguir.

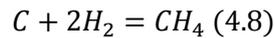
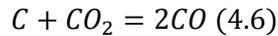
### Modelo de Equilíbrio

No equilíbrio químico, o sistema está na situação cuja composição é a mais estável. Esta condição é alcançada quando a entropia do sistema é maximizada enquanto que a energia livre de Gibbs é minimizada<sup>(36; 77; 78; 79)</sup>. As suposições para o modelo são:

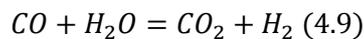
- O sistema é homogêneo;
- As perdas de calor são negligenciadas;
- Mistura perfeita e temperatura uniforme são assumidas;
- O modelo assume que as taxas de reações e o tempo de residência são longos o suficiente para alcançar o estado de equilíbrio;
- Nenhuma informação sobre os caminhos e os intermediários das reações é fornecida;
- O alcatrão não é modelado e as cinzas são consideradas inertes;
- Sistema comporta-se como gás ideal.

### Validação do Modelo

Foi estudado um modelo de equilíbrio estequiométrico que leva em consideração as constantes de equilíbrio para as reações constituintes. Assume-se que todas as reações estão em equilíbrio termodinâmico. Espera-se que o produto de pirólise queime e atinja o equilíbrio na zona de redução antes de sair do gaseificador, portanto um modelo de equilíbrio pode ser usado no gaseificador de leito fixo co-corrente. As reações utilizadas são:



Como as equações (4.6) e (4.7) estão em equilíbrio, ao serem combinadas elas podem resultar na reação de deslocamento gás-água:



A constante de equilíbrio para a formação de metano (equação 4.8) é:

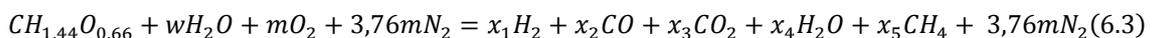
$$K_1 = \frac{p_{CH_4}}{(p_{H_2})^2} \quad (6.1)$$

e a constante de equilíbrio para a reação de deslocamento gás-água (equação 4.9) é:

$$K_2 = \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{p_{CO} p_{H_2O}} \quad (6.2)$$

No primeiro momento, o modelo de equilíbrio foi validado comparando os resultados obtidos com o trabalho de Zainal et al.<sup>(77)</sup>. Para isto, foi implementado o modelo baseado no artigo de Zainal (2001), com as atualizações propostas em artigos de 2012 para o cálculo do balanço de energia (Syed et al.<sup>(79)</sup>) e dos calores específicos (Barman et al.<sup>(78)</sup>). Foram utilizadas as atualizações porque, no caso do balanço de energia, foram feitas algumas correções com relação ao modelo proposto por Zainal e, no caso dos calores específicos, a utilização da integral e da equação empírica faz do resultado um valor mais preciso.

Considerando que a fórmula química típica do material lenhoso (madeira), normalizada no carbono, é  $CH_{1,44}O_{0,66}$ , a reação de gaseificação global pode ser escrita da seguinte forma:



em que  $w$  é a quantidade de água por kmol de madeira,  $m$  é a quantidade de oxigênio por kmol de madeira,  $x_{i=1,2,3,4,5}$  são os coeficientes dos componentes dos produtos.

Considerando  $MC$  como teor de umidade por mol de madeira conhecido, o valor de  $w$  torna-se uma constante:

$$MC = \frac{\text{massa de água}}{\text{massa de biomassa úmida}} \times 100\% \Rightarrow MC = \frac{18w}{24 + 18w} \times 100\% \Rightarrow$$
$$w = \frac{24MC}{18(1 - MC)} \quad (6.4)$$

Assim, a partir das reações globais, existem 6 incógnitas representando as cinco espécies desconhecidas do produto ( $x_i$ ,  $i=1,2,3,4,5$ ) e o teor de oxigênio da reação ( $m$ ).

Portanto, 6 equações são necessárias e elas são formuladas com base nas seguintes informações:

$$\text{Balanço de carbono: } 1 = x_2 + x_3 + x_5 \quad (6.5)$$

$$\text{Balanço de hidrogênio: } 2w + 1,44 = 2x_1 + 2x_4 + 4x_5 \Rightarrow w + 0,72 = x_1 + x_4 + 2x_5 \quad (6.6)$$

$$\text{Balanço de oxigênio: } w + 0,66 + 2m = x_2 + 2x_3 + x_4 \quad (6.7)$$

Da constante de equilíbrio para a formação de metano (equação 6.1) é:

$$K_1 = \frac{x_5}{x_1^2} \quad (6.8)$$

Da constante de equilíbrio para a reação de deslocamento (equação 6.2) é:

$$K_2 = \frac{x_1 x_3}{x_2 x_4} \quad (6.9)$$

De acordo com o balanço de energia de Syed et al. <sup>(79)</sup> e usando o modelo de Barman et al. <sup>(78)</sup> para os calores específicos de cada espécie, a equação do balanço de calor para o processo de gaseificação, assumindo que o processo é adiabático, é:

$$\sum_{i=\text{reagentes}} x_i H_{f,i}^0 = \sum_{j=\text{produtos}} x_j (H_{f,j}^0 + \int_{T_1}^{T_2} C_{p,i} dT) \quad (6.10)$$

no qual  $x$  é o número de mols,  $H_f^0$  é o calor de formação e  $\int_{T_1}^{T_2} C_{p,i} dT$  é o calor sensível. Para a biomassa:

$$\begin{aligned} & H_{f,madeira}^0 + wH_{f,H_2O(l)}^0 + mH_{f,O_2}^0 + 3,76mH_{f,N_2}^0 \\ & = x_1H_{f,H_2}^0 + x_2H_{f,CO}^0 + x_3H_{f,CO_2}^0 + x_4H_{f,H_2O(vap)}^0 \\ & + x_5H_{f,CH_4}^0 + 3,76mH_{f,N_2}^0 + x_1 \int_{T_1}^{T_2} C_{p,H_2} dT + x_2 \int_{T_1}^{T_2} C_{p,CO} dT + x_3 \int_{T_1}^{T_2} C_{p,CO_2} dT \\ & + x_4 \int_{T_1}^{T_2} C_{p,H_2O} dT + x_5 \int_{T_1}^{T_2} C_{p,CH_4} dT + 3,76m \int_{T_1}^{T_2} C_{p,N_2} dT \quad (6.11) \end{aligned}$$

Como  $H_{f,H_2}^0, H_{f,O_2}^0$  e  $H_{f,N_2}^0$  são iguais à zero à temperatura ambiente, a equação (6.11) se reduz a:

$$\begin{aligned} & H_{f,madeira}^0 + wH_{f,H_2O(l)}^0 = x_2H_{f,CO}^0 + x_3H_{f,CO_2}^0 + x_4H_{f,H_2O(vap)}^0 + x_5H_{f,CH_4}^0 + x_1 \int_{T_1}^{T_2} C_{p,H_2} dT \\ & + x_2 \int_{T_1}^{T_2} C_{p,CO} dT + x_3 \int_{T_1}^{T_2} C_{p,CO_2} dT + x_4 \int_{T_1}^{T_2} C_{p,H_2O(vap)} dT + x_5 \int_{T_1}^{T_2} C_{p,CH_4} dT \\ & + 3,76m \int_{T_1}^{T_2} C_{p,N_2} dT \quad (6.12) \end{aligned}$$

Onde  $H_{f,madeira}^0$  é o calor da formação de madeira,

$H_{f,H_2O(l)}^0$ , o calor da formação de água líquida e  $H_{f,H_2O(vap)}^0$ , o calor da formação de vapor de água,

$H_{f,CO}^0, H_{f,CO_2}^0, H_{f,CH_4}^0$  são calores de formação dos produtos gasosos,

$C_{p,H_2}, C_{p,CO}, C_{p,CO_2}, C_{p,H_2O(vap)}, C_{p,CH_4}, C_{p,N_2}$  são os calores específicos dos produtos gasosos

$T_1$  é a temperatura ambiente na zona de redução e  $T_2$  é a temperatura de gaseificação na zona de redução.

A equação (6.12) pode ser simplificada para:

$$dH_{madeira} + wdH_{H_2O(l)} = x_1 dH_{H_2} + x_2 dH_{CO} + x_3 dH_{CO_2} + x_4 dH_{H_2O(vap)} + x_5 dH_{CH_4} + 3,76m dH_{N_2} \quad (6.13)$$

Onde  $dH_{gás}$  é o calor de formação + calor sensível, definido como:

$$dH_j = H_f^0 + \int_{T_1}^{T_2} C_{p,j} dT, \text{ mas } dH_{madeira} = H_f^0_{madeira} \text{ e } dH_{H_2O(l)} = H_f^0_{H_2O(l)}$$

As equações (6.5) a (6.9) e (6.12) representam 6 equações com 6 incógnitas. Duas das equações (6.8 e 6.9) são equações não lineares, enquanto que o resto são equações lineares. O conjunto citado anteriormente de equações pode ser reduzido para três equações: uma linear e duas não lineares.

A partir da equação (6.5):

$$x_5 = 1 - x_2 - x_3 \quad (6.14)$$

A partir da equação (6.6):

$$x_4 = w + 0,72 - x_1 - 2x_5 \quad (6.15)$$

Com a substituição da equação (6.14) na equação (6.15) obtém-se:

$$x_4 = -x_1 + 2x_2 + 2x_3 + w - 1,28 \quad (6.16)$$

A partir da equação (6.7):

$$m = 0,5(x_2 + 2x_3 + x_4 - w - 0,66) \quad (6.17)$$

Com a substituição da equação (6.16) na equação (6.17) obtém-se:

$$m = 0,5(-x_1 + 3x_2 + 4x_3 - 1,94) \quad (6.18)$$

A partir da equação (6.8):

$$x_5 = K_1 x_1^2 \quad (6.19)$$

Com a substituição da equação (6.14) na equação (6.19) obtém-se:

$$K_1 x_1^2 + x_2 + x_3 - 1 = 0 \quad (6.20)$$

A partir da equação (6.9):

$$x_1 x_3 = K_2 x_2 x_4 \quad (6.21)$$

Com a substituição da equação (6.16) na equação (6.21) obtém-se:

$$-K_2 x_1 x_2 + (w - 1,28) K_2 x_2 + 2K_2 x_2^2 - x_1 x_3 + 2K_2 x_2 x_3 = 0 \quad (6.22)$$

A substituição das equações (6.14), (6.16) e (6.18) na equação (6.12) resulta em:

$$Ax_1 + Bx_2 + Cx_3 + Dw + E = 0 \quad (6.23)$$

Com  $A = dH_{H_2} - dH_{H_2O(l)} - 1,88dH_{N_2}$  (6.24)

$$B = dH_{CO} + 2dH_{H_2O(l)} - dH_{CH_4} + 5,64dH_{N_2} \quad (6.25)$$

$$C = dH_{CO} + 2dH_{H_2O(l)} - dH_{CH_4} + 7,52dH_{N_2} \quad (6.26)$$

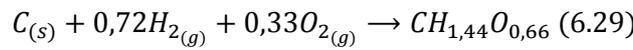
$$D = dH_{H_2O(g)} - dH_{H_2O(l)} \quad (6.27)$$

$$E = dH_{CH_4} - 1,28dH_{H_2O(g)} - 3,6472dH_{N_2} - dH_{madeira} \quad (6.28)$$

O sistema de equações possui 3 equações: duas não lineares (6.20) e (6.22) e uma linear (6.23). O conjunto de equações pode ser resolvido manualmente pelo método de Newton-Raphson, como na publicação de Zainal et al. <sup>(77)</sup>, ou usando *softwares* como EMSO.

$$\begin{cases} K_1x_1^2 + x_2 + x_3 - 1 = 0 \quad (6.20) \\ -K_2x_1x_2 + (w - 1,28)K_2x_2 + 2K_2x_2^2 - x_1x_3 + 2K_2x_2x_3 = 0 \quad (6.22) \\ Ax_1 + Bx_2 + Cx_3 + Dw + E = 0 \quad (6.23) \end{cases}$$

A equação para calcular o calor de formação para a formação de 1 mol de biomassa sólida a partir de carbono sólido, hidrogênio e oxigênio é:



Mas, na realidade, esta reação não ocorre. A formação de  $CH_{1,44}O_{0,66}$  baseia-se nas seguintes reações:



Assim, o calor da formação de madeira é -118 050 kJ/kmol.

De acordo com Barman et al. <sup>(78)</sup>, a dependência do calor específico com temperatura é dada por uma equação polinomial empírica e a versão mais simplificada é:

$$C_p(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (6.30)$$

$$\int_{T_1}^{T_2} C_p(T)dT = \left[ aT + \frac{b}{2}T^2 + \frac{c}{3}T^3 + \frac{d}{4}T^4 \right]_{T_1}^{T_2} \quad (6.31)$$

No qual  $T_1$  é a temperatura ambiente na zona de redução,  $T_2$  é a temperatura de gaseificação na zona de redução e  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $d$  são as constantes empíricas dos gases em questão (os valores das constantes são mostrados na Tabela 11).

Tabela 11: Coeficientes para o cálculo da capacidade calorífica pela equação empírica (constantes  $a$ ,  $b$ ,  $c$  e  $d$ )<sup>(78)</sup>

Espécies químicas	Fórmula	Intervalo de Temperatura (K)	a	10 <sup>2</sup> b	10 <sup>5</sup> c	10 <sup>9</sup> d
Hidrogênio	H <sub>2</sub>	273-1800	29,11	-0,1916	0,4003	-0,8704
Monóxido de carbono	CO	273-1800	28,16	0,1675	0,5372	-2,222
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	273-1800	22,26	5,981	-3,501	-7,469
Água (vapor)	H <sub>2</sub> O	273-1800	32,24	0,1923	1,055	-3,595
Metano	CH <sub>4</sub>	273-1800	19,89	5,204	1,269	-11,01
Nitrogênio	N <sub>2</sub>	273-1800	28,90	-0,1571	0,8081	-2,973

A constante de equilíbrio  $K$  em função da temperatura pode ser escrita por:

$$-RT \ln K = \Delta G^{\circ} \rightarrow \frac{\Delta G^{\circ}}{RT} = -\ln K \quad (6.32)$$

Mas a dependência entre a energia livre de Gibbs padrão  $\Delta G^{\circ}$  com a temperatura  $T$  pode ser escrita como:

$$\frac{d(\Delta G^{\circ}/RT)}{dT} = \frac{-\Delta H^{\circ}}{RT^2} \quad (6.33)$$

Substituindo a equação (6.32) na equação (6.33):

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} \quad (6.34)$$

Portanto, chega-se a relação entre a constante de equilíbrio e a entalpia da reação (equação 6.35):

$$\ln K = \int \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} dT + I \quad (6.35) \text{ onde } I \text{ é a constante de integração}$$

A expressão do  $\Delta H^{\circ}$  é dada pela equação (6.36):

$$\frac{\Delta H^{\circ}}{R} = \frac{J}{R} + (\Delta\alpha)T + \frac{\Delta\beta}{2}T^2 + \frac{\Delta\gamma}{3}T^3 - \frac{\Delta\delta}{T} \quad (6.36)$$

no qual  $J$  é uma constante cuja unidade é a mesma de  $\Delta G^{\circ}$  e  $\Delta\alpha$ ,  $\Delta\beta$ ,  $\Delta\gamma$  e  $\Delta\delta$  são coeficientes para determinar o calor específico.

A substituição de (6.36) em (6.35) e a integração conduzem a expressão (6.37):

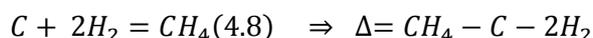
$$\ln K = -\frac{J}{RT} + (\Delta\alpha) \ln T + \frac{\Delta\beta}{2}T + \frac{\Delta\gamma}{6}T^2 + \frac{\Delta\gamma}{2T^2} + I \quad (6.37)$$

Com a equação (6.32) e multiplicando a equação (6.37) por  $(-RT)$ , obtemos a expressão de  $\Delta G^{\circ}$  (equação 6.35)

$$\Delta G^{\circ} = J - RT \left( (\Delta\alpha) \ln T + \frac{\Delta\beta}{2}T + \frac{\Delta\gamma}{6}T^2 + \frac{\Delta\delta}{2T^2} + I \right) \quad (6.38)$$

Com a equação (6.36), o conhecimento da entalpia da reação  $\Delta H^0$  à  $T= 298,15$  K é suficiente para determinar a constante  $J$ . Da mesma maneira, a constante  $I$  pode ser determinada com a equação (6.38), sabendo-se o valor da energia de formação de Gibbs  $\Delta G^0$  à  $T=298,15$  K.

Para a reação de formação de metano (equação 4.8):



As equações para determinar  $\Delta\alpha$ ,  $\Delta\beta$ ,  $\Delta\gamma$  e  $\Delta\delta$  podem ser escritas da maneira seguinte:

$$\Delta\alpha = \alpha_{CH_4} - \alpha_C - 2\alpha_{H_2} \quad (6.39)$$

$$\Delta\beta = \beta_{CH_4} - \beta_C - 2\beta_{H_2} \quad (6.40)$$

$$\Delta\gamma = \gamma_{CH_4} - \gamma_C - 2\gamma_{H_2} \quad (6.41)$$

$$\Delta\delta = \delta_{CH_4} - \delta_C - 2\delta_{H_2} \quad (6.42)$$

Portanto, a partir das constantes listadas na Tabela 12, obtemos:

$$\Delta\alpha = 1,702 - 1,771 - 2(3,249) = -6,567$$

$$\Delta\beta = (9,081 - 0,771 - 2(0,422)) \times 10^{-3} = 7,466 \times 10^{-4}$$

$$\Delta\gamma = (-2,164 - 0 - 2(0)) \times 10^{-6} = -2,164 \times 10^{-6}$$

$$\Delta\delta = (0 - (-0,867) - 2(0,0833)) \times 10^5 = 0,701 \times 10^5$$

Tabela 12: Coeficientes para o cálculo de  $\Delta H^0$  (constantes  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ )<sup>(77)</sup>

Espécies químicas	Fórmula	$T_{\max}$ (K)	$\alpha$	$10^3\beta$	$10^6\gamma$	$10^5\delta$
Metano	CH <sub>4</sub>	1500	1,702	9,081	-2,164	-
Hidrogênio	H <sub>2</sub>	3000	3,249	0,422	-	0,083
Monóxido de carbono	CO	2500	3,376	0,557	-	-0,031
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	2000	5,457	1,047	-	-1,157
Nitrogênio	N <sub>2</sub>	2000	3,280	0,593	-	0,040
Água	H <sub>2</sub> O	2000	3,470	1,450	-	0,121
Carbono	C	2000	1,771	0,771	-	-0,867

O cálculo das constantes  $J$  e  $I$  para  $T = 298,15$  K necessita dos valores de  $\Delta H_{298,15}^0$  e  $\Delta G_{298,15}^0$ . Estes dados estão disponíveis na Tabela 13.

Tabela 13: Calor de formação e energia livre de Gibbs à 298,15 K (kJ/mol)<sup>(77)</sup>

Espécies químicas	Fórmula	Fase	$\Delta H_f^0$ (kJ/kmol)	$\Delta G_f^0$ (kJ/kmol)
Água	H <sub>2</sub> O	G	-241 818	-228 572
Água	H <sub>2</sub> O	L	-285 830	-237 129
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	G	-393 509	-394 359
Monóxido de carbono	CO	G	-110 525	-137 169
Metano	CH <sub>4</sub>	G	-74 520	-50 460
Hidrogênio	H <sub>2</sub>	G	0	0
Oxigênio	O <sub>2</sub>	G	0	0
Nitrogênio	N <sub>2</sub>	G	0	0

$$\Delta H_{298}^0 = (\Delta H_{298}^0)_{CH_4} - (\Delta H_{298}^0)_C - 2(\Delta H_{298}^0)_{H_2} \quad (6.43)$$

$$\Delta H_{298}^0 = -74520 - 0 - 2(0) = -74520 \text{ kJ/kmol}$$

$$\Delta G_{298}^0 = (\Delta G_{298}^0)_{CH_4} - (\Delta G_{298}^0)_C - 2(\Delta G_{298}^0)_{H_2} \quad (6.44)$$

$$\Delta G_{298}^0 = -50460 - 0 - 2(0) = -50460 \text{ kJ/kmol}$$

A substituição de  $\Delta\alpha$ ,  $\Delta\beta$ ,  $\Delta\gamma$ ,  $\Delta\delta$  e  $\Delta H_{298,15}^0$  para  $T=298,15$  K resulta no valor de  $J$ :

$$\frac{-74520}{8,314} = \frac{J}{R} - 6,567 \times 298,15 + \frac{7,466 \times 10^{-3}}{2} \times 298,15^2 - \frac{2,164 \times 10^{-6}}{3} \times 298,15^3 - \frac{0,701 \times 10^5}{298,15}$$

$$\Rightarrow \frac{J}{R} = -7082,848 \text{ K}$$

$$\Rightarrow J = -58886,8 \text{ kJ/kmol}$$

A substituição de  $\Delta\alpha$ ,  $\Delta\beta$ ,  $\Delta\gamma$ ,  $\Delta\delta$  e  $\Delta G_{298,15}^0$  para  $T=298,15$  K resulta no valor de  $I$ :

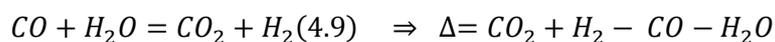
$$\begin{aligned} -50460 = & -58886,8 - 8,314 \\ & \times 298,15 \left( -6,567 \ln(298,15) + \frac{7,466 \times 10^{-3}}{2} 298,15 \right. \\ & \left. - \frac{2,164 \times 10^{-6}}{6} 298,15^2 + \frac{0,701 \times 10^5}{2(298,15)^2} + I \right) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow I = 32,541$$

Com isso, a constante de equilíbrio  $K_1$  pode ser obtida para qualquer temperatura  $T$  substituindo na equação (6.45).

$$\ln K_1 = \frac{7082,848}{T} - 6,567 \ln T + 3,733 \times 10^{-3} T - \frac{2,164 \times 10^{-6}}{6} T^2 + \frac{35050}{T^2} + 32,541 \quad (6.45)$$

Para a reação de deslocamento da água (equação 4.9):



As equações para determinar  $\Delta\alpha$ ,  $\Delta\beta$ ,  $\Delta\gamma$  e  $\Delta\delta$  podem ser escritas da maneira seguinte:

$$\Delta\alpha = \alpha_{CO_2} + \alpha_{H_2} - \alpha_{CO} - \alpha_{H_2O} \quad (6.46)$$

$$\Delta\beta = \beta_{CO_2} + \beta_{H_2} - \beta_{CO} - \beta_{H_2O} \quad (6.47)$$

$$\Delta\gamma = \gamma_{CO_2} + \gamma_{H_2} - \gamma_{CO} - \gamma_{H_2O} \quad (6.48)$$

$$\Delta\delta = \delta_{CO_2} + \delta_{H_2} - \delta_{CO} - \delta_{H_2O} \quad (6.49)$$

Portanto, a partir das constantes apresentadas na Tabela 12, obtemos:

$$\Delta\alpha = 5,457 + 3,249 - 3,376 - 3,470 = 1,860$$

$$\Delta\beta = (1,047 + 0,422 - 0,557 - 1,450) \times 10^{-3} = -5,380 \times 10^{-4}$$

$$\Delta\gamma = 0$$

$$\Delta\delta = (-1,157 + 0,083 + 0,031 - 0,121) \times 10^5 = -1,164 \times 10^5$$

Usando o mesmo raciocínio desenvolvido no cálculo de  $K_1$  para obter  $J$  e  $I$ , temos:

$$\Delta H_{298}^0 = (\Delta H_{298}^0)_{CO_2} + (\Delta H_{298}^0)_{H_2} - (\Delta H_{298}^0)_{CO} - (\Delta H_{298}^0)_{H_2O} \quad (6.50)$$

$$\Delta H_{298}^0 = -393509 + 0 + 110525 + 241818 = -41166 \text{ kJ/kmol}$$

$$\Delta G_{298}^0 = (\Delta G_{298}^0)_{CO_2} + (\Delta G_{298}^0)_{H_2} - (\Delta G_{298}^0)_{CO} - (\Delta G_{298}^0)_{H_2O} \quad (6.51)$$

$$\Delta H_{298}^0 = -394359 + 0 + 137169 + 228572 = -28618 \text{ kJ/kmol}$$

A substituição de  $\Delta\alpha$ ,  $\Delta\beta$ ,  $\Delta\gamma$ ,  $\Delta\delta$  e  $\Delta H_{298,15}^0$  para  $T=298,15$  K resulta no valor de  $J$ :

$$\frac{-41166}{8,314} = \frac{J}{R} + 1,860 \times 298,15 - \frac{5,380 \times 10^{-4}}{2} \times 298,15^2 + \frac{0}{3} \times 298,15^3 + \frac{1,164 \times 10^5}{298,15}$$

$$\Rightarrow \frac{J}{R} = -5872,461 \text{ K}$$

$$\Rightarrow J = -48823,6 \text{ kJ/kmol}$$

A substituição de  $\Delta\alpha$ ,  $\Delta\beta$ ,  $\Delta\gamma$ ,  $\Delta\delta$  e  $\Delta G_{298,15}^0$  para  $T=298,15$  K resulta no valor de  $I$ :

$$\begin{aligned} -28618 = & -48823,6 - 8,314 \\ & \times 298,15 \left( 1,860 \ln(298,15) - \frac{5,380 \times 10^{-4}}{2} 298,15 + \frac{0}{6} 298,15^2 - \frac{1,164 \times 10^5}{2(298,15)^2} \right. \\ & \left. + I \right) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow I = -18,014$$

Com isso, a constante de equilíbrio  $K_2$  pode ser obtida para qualquer temperatura  $T$  substituindo na equação (6.52).

$$\ln K_2 = \frac{5872,461}{T} + 1,86 \ln T - 2,690 \times 10^{-4} T - \frac{58200}{T^2} - 18,014 \quad (6.52)$$

É importante ressaltar que Zainal et al.<sup>(77)</sup> apresentou no seu artigo a fórmula 6.53 para o cálculo de  $K_2$ , que está incorreta. Os resultados obtidos da simulação com esta fórmula (resultados não apresentados neste projeto) não condiziam com o perfil esperado e apresentado na publicação. Os erros são possíveis problemas de digitação e eles foram corrigidos neste projeto baseados nos cálculos apresentados anteriormente.

$$\ln K_2 = \frac{5870,53}{T} + 1,86 \ln T + 2,7 \times 10^{-4} T + \frac{58200}{T^2} + 18,007 \quad (6.53)$$

### Resultado da Validação

Os resultados da simulação de Zainal et al. <sup>(77)</sup> e do modelo proposto neste projeto são apresentados na Figura 35. Para a validação, foi comparada a composição do gás produzido pela gaseificação da madeira a 800°C, variando o teor de umidade da biomassa entre 0 e 40%.

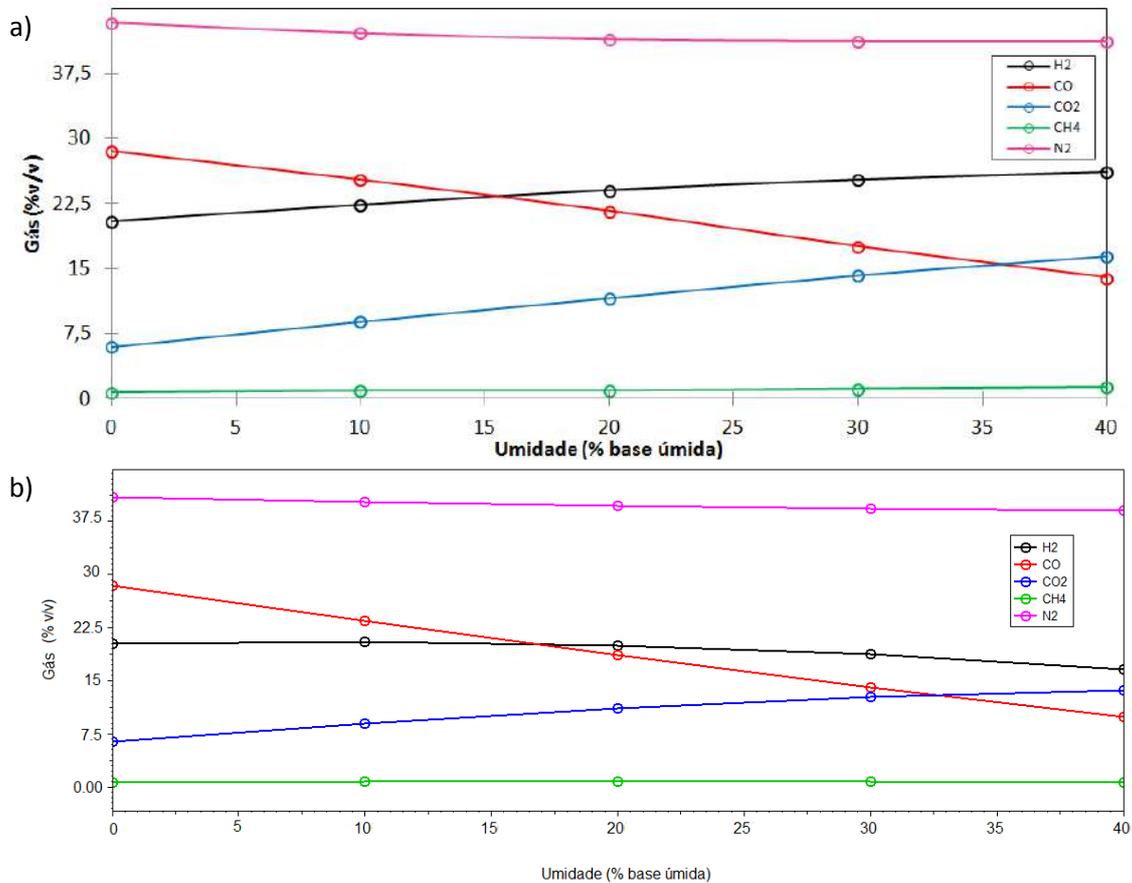


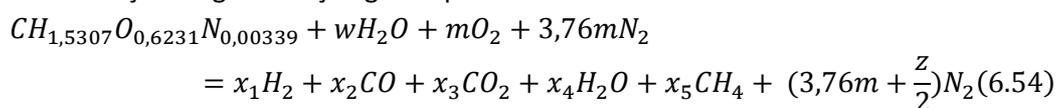
Figura 35: Efeito do teor de umidade da madeira na composição do gás a 800 °C  
a) Adaptado de Zainal et al. <sup>(77; 80)</sup>; b) resultado obtido com o EMSO

O perfil das duas curvas é semelhante e o modelo proposto no EMSO foi considerado válido. A diferença principal entre a) e b) é a concentração de hidrogênio, principalmente para teores de umidade mais altos. Isto pode ser explicado pelo fato de que o calor específico e o balanço de energia não serem os mesmos calculados por Zainal et al. <sup>(77)</sup>.

### Simulação da Biomassa Estudada

Com o modelo anterior validado, foi realizada a adaptação para a utilização da biomassa "madeira da seringueira", cuja fórmula é  $CH_{1,5307}O_{0,6231}N_{0,00339}$ . Neste caso, a biomassa possui nitrogênio na sua composição, o que não havia no modelo de Zainal et al. <sup>(77)</sup>. Com isso, algumas alterações foram necessárias e estas foram discutidas neste item. A adaptação basicamente se restringiu no balanço de energia.

A reação de gaseificação global para a biomassa estudada é:



Assim, para o novo balanço de elemento, o nitrogênio é adicionado:

Balço de carbono:  $1 = x_2 + x_3 + x_5$  (6.5)

Balço de hidrogênio:  $2w + 1,5307 = 2x_1 + 2x_4 + 4x_5 \Rightarrow w + 0,76535 = x_1 + x_4 + 2x_5$  (6.55)

Balço de oxigênio:  $w + 0,6231 + 2m = x_2 + 2x_3 + x_4$  (6.56)

Balço de nitrogênio:  $z = 0,00339$  (6.57)

O balço de energia, baseado em 6.10, é:

$$\begin{aligned} H_f^0 \text{ madeira} + wH_{fH_2O(l)}^0 + mH_{fO_2}^0 + 3,76mH_{fN_2}^0 \\ = x_1H_{fH_2}^0 + x_2H_{fCO}^0 + x_3H_{fCO_2}^0 + x_4H_{fH_2O(vap)}^0 \\ + x_5H_{fCH_4}^0 + (3,76m + \frac{z}{2})H_{fN_2}^0 + x_1 \int_{T_1}^{T_2} C_{pH_2} dT + x_2 \int_{T_1}^{T_2} C_{pCO} dT + x_3 \int_{T_1}^{T_2} C_{pCO_2} dT \\ + x_4 \int_{T_1}^{T_2} C_{pH_2O} dT + x_5 \int_{T_1}^{T_2} C_{pCH_4} dT + (3,76m + \frac{z}{2}) \int_{T_1}^{T_2} C_{pN_2} dT \end{aligned} \quad (6.58)$$

Como  $H_{fH_2}^0, H_{fO_2}^0$  e  $H_{fN_2}^0$  são iguais à zero à temperatura ambiente, a equação (6.58) se reduz a:

$$\begin{aligned} H_f^0 \text{ madeira} + wH_{fH_2O(l)}^0 = x_2H_{fCO}^0 + x_3H_{fCO_2}^0 + x_4H_{fH_2O(vap)}^0 + x_5H_{fCH_4}^0 + x_1 \int_{T_1}^{T_2} C_{pH_2} dT \\ + x_2 \int_{T_1}^{T_2} C_{pCO} dT + x_3 \int_{T_1}^{T_2} C_{pCO_2} dT + x_4 \int_{T_1}^{T_2} C_{pH_2O(vap)} dT + x_5 \int_{T_1}^{T_2} C_{pCH_4} dT \\ + (3,76m + \frac{z}{2}) \int_{T_1}^{T_2} C_{pN_2} dT \end{aligned} \quad (6.59)$$

Que pode ser simplificada para:

$$\begin{aligned} dH_{\text{madeira}} + wdH_{H_2O(l)} \\ = x_1dH_{H_2} + x_2dH_{CO} + x_3dH_{CO_2} + x_4dH_{H_2O(vap)} + x_5dH_{CH_4} \\ + (3,76m + \frac{z}{2})dH_{N_2} \end{aligned} \quad (6.60)$$

Assim como no modelo anterior, pode-se simplificar as equações para chegar a:

A partir da equação (6.5):  $x_5 = 1 - x_2 - x_3$  (6.14)

A partir da equação (6.55):  $x_4 = w + 0,76535 - x_1 - 2x_5$  (6.61)

Com a substituição da equação (6.14) na equação (6.61) obtém-se:

$$x_4 = -x_1 + 2x_2 + 2x_3 + w - 1,23465 \quad (6.62)$$

A partir da equação (6.56):

$$m = 0,5(x_2 + 2x_3 + x_4 - w - 0,6231) \quad (6.63)$$

Com a substituição da equação (6.61) na equação (6.63) obtém-se:

$$m = 0,5(-x_1 + 3x_2 + 4x_3 - 1,85786) \quad (6.64)$$

A substituição das equações (6.14), (6.62) e (6.64) na equação (6.60) resulta em:

$$Ax_1 + Bx_2 + Cx_3 + Dw + E = 0 \quad (6.23)$$

Com  $A = dH_{H_2} - dH_{H_2O(l)} - 1,88dH_{N_2}$  (6.24)

$$B = dH_{CO} + 2dH_{H_2O(l)} - dH_{CH_4} + 5,64dH_{N_2}$$
 (6.25)

$$C = dH_{CO} + 2dH_{H_2O(l)} - dH_{CH_4} + 7,52dH_{N_2}$$
 (6.26)

$$D = dH_{H_2O(g)} - dH_{H_2O(l)}$$
 (6.27)

$$E = dH_{CH_4} - 1,24965dH_{H_2O(g)} - \left(3,49278 + \frac{z}{2}\right)dH_{N_2} - dH_{madeira}$$
 (6.65)

Normalmente, obter o valor do calor de combustão para a biomassa é bastante complicado pela falta de dados sobre a mesma. Para este caso, o calor de formação foi obtido diretamente com o programa ComGas v1.2 ( $dH_{madeira} = -114\,072\text{ kJ/kmol}$ ).

É importante observar que a mudança da biomassa altera o balanço de energia e o balanço de componentes já que há o acréscimo de nitrogênio. As constantes de equilíbrio não são alteradas porque, para seu cálculo, leva-se em consideração as equações após a decomposição da biomassa.

### Resultado da Simulação do Processo

O modelo de equilíbrio estequiométrico se limita a um pequeno número de componentes sem descrever a complexidade da biomassa e considera apenas duas reações (reação de formação de metano e reação de shift). As hipóteses de trabalho não consideram o papel desempenhado pelas cinzas e pelo carbono residual. Além disso, o sistema é considerado como ideal. Este modelo representa bem o sistema sob condições de equilíbrio e estado estacionário com poucas informações.

Foi feito um estudo da composição do gás produzido em função da temperatura, na faixa entre 800 e 1200 K, para um teor de umidade constante e igual a 18,5% (Figura 36).

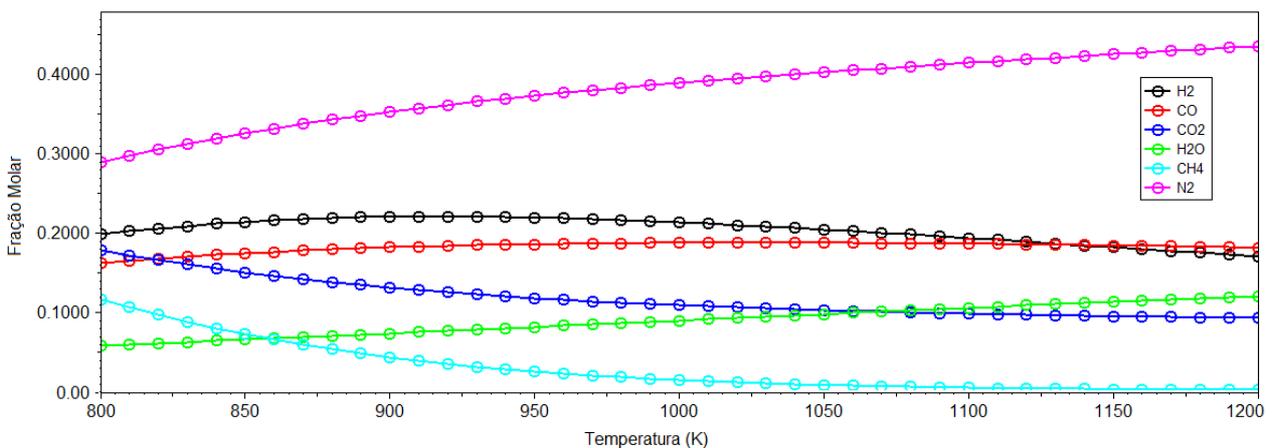


Figura 36: Variação da fração molar do gás produzido de acordo com a variação de temperatura

O pico de produção de hidrogênio ocorre a 920 K com uma fração de 0,22. Já o pico de produção de monóxido de carbono ocorre a 1020 K com uma fração de 0,187. Trabalhar na

faixa de temperatura entre 890 a 1020 K permite a obtenção de uma concentração maior do gás de síntese, mas a temperatura de 940 K é a temperatura em que se obtém a maior fração deste gás (0,219633 de H<sub>2</sub> e 0,184681 de CO, resultando num total de 0,404). É preciso encontrar um compromisso para reação de deslocamento já que CO é um reagente e o H<sub>2</sub> é um produto. O metano possui sua maior concentração, 0,116, na menor temperatura estudada, 800 K.

Pode-se concluir que a temperatura é um parâmetro chave que influencia a produção do gás. Isso era esperado visto que as constantes de equilíbrio dependem desta variável. Conforme apresentado na Figura 37, quanto maior a temperatura, menor a constante de equilíbrio e, conseqüentemente, menor seria a transformação do reagente em produto. Assim quanto maior a temperatura, menos gás de síntese e metano é produzido. Este comportamento é previsível já que estas reações são exotérmicas.

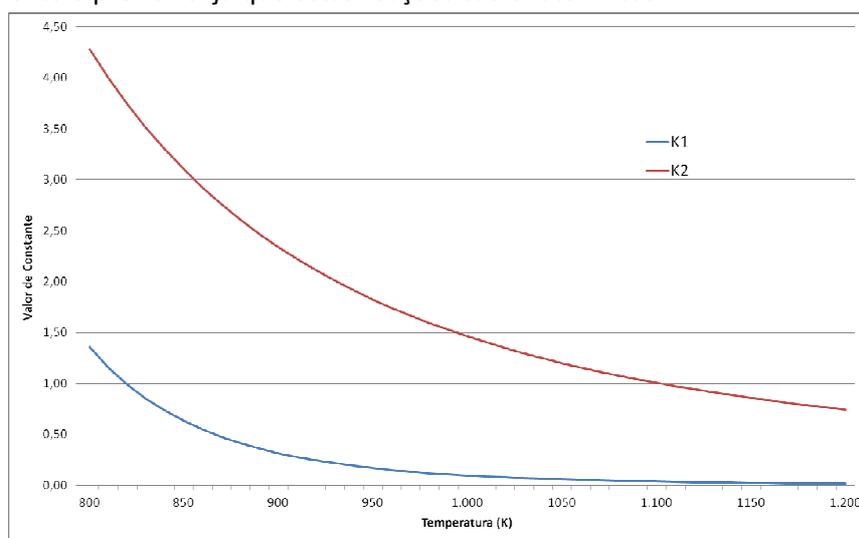


Figura 37: Constantes de equilíbrio para a reação de formação de metano (K1) e a reação de deslocamento gás-água (K2)

### Modelo Cinético

O modelo cinético proporciona informações essenciais sobre o mecanismo cinético para descrever a gaseificação da biomassa, que é crucial para o design, avaliação e melhoria nos gaseificadores. O modelo está fundamentado nas equações de conservação da massa e energia, levando-se em consideração as transferências de calor e massa (42; 71; 81; 82; 83).

Os parâmetros de entrada do modelo são: dimensões do reator, temperaturas e vazões de entrada do sólido e do gás, pressão, concentrações, características da biomassa (porosidade, tamanho, composição) e temperatura da parede. As variáveis calculadas incluem: perfis das temperaturas do sólido e do gás, pressão, concentração de espécies e vazões do sólido e do gás.

Considera-se o modelo de gaseificação como um sistema dinâmico e unidimensional (modelo 1-D), a parede do reator é a única fonte externa de calor e a fase gasosa se comporta como um gás ideal. Os pedaços de madeira são considerados esféricos e isotérmicos. Ao longo do leito do reator, os seguintes processos são considerados:

- Secagem da biomassa, desvolatilização da biomassa e degradação térmica do alcatrão.
- Combustão e gaseificação do char e combustão de espécies volatilizadas.
- Resistência à transferência de massa extra-partícula.

- Transferência de massa através do leito entre as fases sólida e gasosa (umidade).
- Transferência de calor por radiação e entre as fases e a parede do reator.
- Ausência de equilíbrio térmico entre as fases sólida e gasosa.
- Vazões variáveis das fases sólida e gasosa.

### Validação do Modelo

O modelo desta etapa do projeto foi adaptado de uma versão atualizada do modelo apresentado na dissertação "Modelagem e Simulação de um Gaseificador em Leito Fixo para o Tratamento de Resíduos Sólidos da Indústria Calçadista" <sup>(42)</sup> de 2008, gentilmente cedida por Rodolfo Rodrigues, M.Sc. Por este motivo, ele foi considerado como válido.

### Simulação da biomassa estudada

O modelo base enviado pelo senhor Rodolfo foi adaptado para o projeto. Primeiramente, a biomassa foi alterada de "resíduo de calçado" para a "madeira da seringueira". Logo, a massa molar, a densidade, o tamanho e o teor de umidade e cinzas foram alterados. Em seguida, alterou-se a vazão de entrada de ar e biomassa. Na versão apresentada neste projeto, os dois entram pelo topo do reator ( $z=0$ ) e não numa região intermediária como anteriormente. Com isso, a temperatura, a composição e as vazões de entrada foram adaptadas. Além disso, foi realizada uma pesquisa bibliográfica para a atualização das informações, na procura de modelos mais recentes que representassem melhor a gaseificação da biomassa já que a dissertação foi escrita em 2008. Embora modelos mais atuais tenham sido testados, os mesmos não apresentaram um resultado melhor na produção de gás de síntese. Portanto, a publicação base manteve-se Di Blasi (2000) <sup>(71)</sup> para a modelagem proposta. É importante ressaltar que, para cada adaptação, primeiramente a simulação era realizada com estimativas iniciais que permitiam o cálculo das variáveis. Assim, um novo conjunto de soluções era encontrado e este poderia ser utilizado como estimativa inicial para as próximas mudanças. Este processo é conduzido manualmente até se alcançar a convergência do modelo completo <sup>(42)</sup>.

Este modelo considera reações em fase sólida, fase gasosa e reações heterogêneas compreendendo 12 reações independentes envolvendo 11 componentes dentre os quais 3 são sólidos e 8 são gasosos (Tabela 14). Os componentes na fase sólida são: biomassa (B), umidade (M) e carbono residual (C). Os componentes na fase gasosa são alcatrão (T), vapor de água ( $H_2O$ ), oxigênio ( $O_2$ ), nitrogênio ( $N_2$ ), dióxido e monóxido de carbono ( $CO_2$  e  $CO$ , respectivamente), hidrogênio ( $H_2$ ) e metano ( $CH_4$ ).

Os seguintes processos são considerados no modelo: a evaporação de umidade (m), a pirólise de biomassa ( $p_1$ ), o craqueamento térmico do alcatrão ( $p_2$ ), a combustão dos produtos voláteis ( $c_1$ - $c_4$ ) e combustão do char ( $c_5$ ) e gaseificação ( $g_1$ - $g_3$ ) (Tabela 14).

Tabela 14: Reações químicas <sup>(42; 71; 81)</sup>

		Fase sólida
Evaporação (m)		$M \xrightarrow{k_m} H_2O$
Pirólise primária ( $p_1$ )	(Estimado)	$B \xrightarrow{k_{p1}} 0,179 C + 0,062 CO + 0,186 CO_2 + 0,005 H_2 + 0,405 H_2O + 0,023 CH_4 + 0,14 T$
Pirólise secundária ( $p_2$ )	(Estimado)	$0,14T \xrightarrow{k_{p2}} 0,044 CO + 0,083 CO_2 + 0,013 CH_4$

Fase gasosa	
Combustão do alcatrão (c <sub>1</sub> )	$T + 0,867 O_2 \xrightarrow{k_{c1}} CO + 0,761 H_2O$
Combustão do metano (c <sub>2</sub> )	$CH_4 + 1,5 O_2 \xrightarrow{k_{c2}} CO + 2 H_2O$
Combustão do monóxido de carbono (c <sub>3</sub> )	$2 CO + O_2 \xrightarrow{k_{c3}} 2CO_2$
Combustão do hidrogênio (c <sub>4</sub> )	$2H_2 + O_2 \xrightarrow{k_{c4}} 2H_2O$
Reação de deslocamento gás-água (wg)	$CO + H_2O \xrightleftharpoons{k_{wg}} CO_2 + H_2$
Reações heterogêneas	
Reação de Boudouard (g <sub>1</sub> )	$C + CO_2 \xrightarrow{k_{g1}} 2CO$
Reação de formação do metano (g <sub>2</sub> )	$C + 2H_2 \xrightarrow{k_{g2}} CH_4$
Gaseificação do vapor de água (g <sub>3</sub> )	$C + H_2O \xrightarrow{k_{g3}} CO + H_2$
Combustão do char (c <sub>5</sub> )	$C + O_2 \xrightarrow{k_{c5}} CO_2$

## I. Modelo físico: transferência de calor e de massa

### I.1. Balanço de massa

O balanço de massa para o sistema pode ser representado por expressões de balanços globais e por componentes através da equação de continuidade.

#### Balanço material para a fase sólida <sup>(84)</sup>:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_i U_s)}{\partial z} = \sum_j v_{i,j} R_j \quad \text{onde } i = B, M, C \text{ e } j = m, p_1 \quad (6.66)$$

#### Balanço material para a fase gasosa, por espécie <sup>(71; 81)</sup>:

$$\varphi \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_i U_g)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \varphi D \rho_i \frac{\partial x_i}{\partial z} \right) + M w_i \sum_j v_{i,j} R_j + \omega_i \quad (6.67)$$

$$\varphi \frac{\partial \rho_{H_2O}}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_{H_2O} U_g)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \varphi D \rho_{H_2O} \frac{\partial x_{H_2O}}{\partial z} \right) + M w_{H_2O} \sum_j v_{H_2O,j} R_j + \omega_{H_2O} + m_M \quad (6.68)$$

$$\text{onde } i = T, O_2, H_2, CO_2, CH_4, CO \text{ e } j = c_1 - c_4, g_1 - g_3, wg$$

A concentração mássica de nitrogênio (N<sub>2</sub>) é calculada por diferença da quantidade total  $\rho_g$ :

$$\rho_{N_2} = \rho_g - \sum_{i \neq N_2} \rho_i \quad \text{onde } i = T, O_2, H_2, CO_2, H_2O, CH_4, CO \quad (6.69)$$

$$\text{Onde } \rho_g \text{ é dado pela lei dos gases ideais: } P M w_g = \rho_g R T_g \quad (6.70)$$

O termo  $\omega_i$  representa a quantidade de espécie gasosa  $i$  produzida por reação química na fase sólida <sup>(42)</sup>:

$$\omega_i = \sum_j v_{i,j} R_j \text{ onde } i = T, O_2, H_2, CO_2, H_2O, CH_4, CO \text{ e } j = p_1, p_2 \quad (6.71)$$

**Balço material global para a fase sólida <sup>(42)</sup>:**

$$\rho_s \frac{\partial U_s}{\partial z} = \sum_i \sum_j v_{i,j} R_j - m_M \text{ onde } i = B, M, C \text{ e } j = p_1, c_5, g_1 - g_3 \quad (6.72)$$

Considera-se a variação de massa das espécies presentes na fase sólida com o tempo na equação (6.66). A equação (6.72) refere-se ao balanço global (equação da continuidade) da fase sólida, na qual adotou-se a hipótese de escoamento incompressível, que permitiu o cálculo da variação de velocidade desta fase.

**Balço material global para a fase gasosa <sup>(71; 81)</sup>:**

$$\varphi \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_g U_g)}{\partial z} = \sum_i \sum_j v_{i,j} M w_i R_j + (1 - v_{c,p_1}) R_{p_1} + m_M \quad (6.73)$$

$$\text{onde } i = T, O_2, CO_2, H_2, H_2O, CH_4, CO \text{ e } j = c_1 - c_5, g_1 - g_3, w_g$$

### 1.2. Balço de energia

Os balanços de energia são constituídos pelos termos de acúmulo, calor por condução e por advecção, calor das reações químicas e os calores trocados entre as fases e a parede, conforme descrito a seguir.

**Balço de energia para a fase sólida <sup>(71; 81)</sup>:**

$$\frac{\partial(\rho_s H_s)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda_s^* \frac{\partial T_s}{\partial z} \right) - \frac{\partial(U_s \rho_s H_s)}{\partial z} - \sum_j R_j \Delta H_j - Q_{sg} - Q_{sw} - m_M \Lambda \quad (6.74)$$

$$\text{onde } j = p_1, c_5, g_1 - g_3$$

**Balço de energia para a fase gasosa <sup>(71; 81)</sup>:**

$$\varphi \frac{\partial(\rho_g H_g)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda_g^* \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) - \frac{\partial(U_g \rho_g H_g)}{\partial z} - \sum_j R_j \Delta H_j + Q_{sg} - Q_{gw} \quad (6.75)$$

$$\text{onde } j = p_2, c_1 - c_4, w_g$$

### 1.3. Queda de pressão

A queda de pressão no gaseificador é modelada usando a lei de Darcy generalizada. A Lei de Darcy é uma equação que descreve o fluxo de um fluido através de um meio poroso <sup>(42; 71; 81)</sup>:

$$\frac{K}{\mu} \frac{\partial P}{\partial z} = U_s - U_g \quad (6.76)$$

Onde  $K$  é a permeabilidade do fluxo de gás no leito como função da conversão da biomassa <sup>(42)</sup>:

$$K = \left(\frac{\rho_B}{\rho_{B_0}}\right) K_B + \left(\frac{1 - \rho_B}{\rho_{B_0}}\right) K_C \quad (6.77)$$

Com  $K_B = 1 \cdot 10^{-6} m^2$  e  $K_C = 5 \cdot 10^{-6} m^2$ , escolhidos de forma a manter a pressão do gás no reator próxima de valores da pressão atmosférica<sup>(42)</sup>.

#### I.4. Transferência de calor

O calor trocado entre as fases sólida e gasosa ( $Q_{sg}$ ) e os calores trocados da parede para as fases sólida ( $Q_{sw}$ ) e gasosa ( $Q_{gw}$ ) são dados por<sup>(71; 81)</sup>:

$$Q_{sg} = h_{sg} v_p (T_s - T_g) \quad (6.78) \quad Q_{sw} = \frac{4h_{sw}}{d_r} (T_s - T_w) \quad (6.79)$$

$$Q_{gw} = \frac{4h_{gw}}{d_r} (T_g - T_w) \quad (6.80)$$

#### I.5. Calor de reação

A entalpia das reações é definida a partir da entalpia média relacionada à estequiometria da reação  $j$  em relação a um componente-chave  $k$ <sup>(42)</sup>:

$$\Delta H_{r,j} = \Delta H_{f,j}^0 + \sum_i \frac{v_{i,j}}{|v_{k,j}|} \bar{c}_{p,i} (T - T_0) \quad (6.81)$$

$$\Lambda = \Delta H_{r,m} = \Lambda_{ref} + \bar{c}_{p,H_2O} (T - T_0) \quad (6.82)$$

onde  $i = B, M, C, T, O_2, CO_2, H_2, H_2O, CH_4, CO, N_2$ ;  $j = p_1 - p_2, c_1 - c_5, g_1 - g_3, wg$  e  $k$  os componentes-chave para as respectivas reações  $j$ , listados na Tabela 15.

Tabela 15: Componentes-chave para as respectivas reações  $j$

Reação química	$m$	$p_1$	$p_2$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	$wg$	$g_1$	$g_2$	$g_3$	$c_5$
Componente-chave	$M$	$B$	$T$	$T$	$CH_4$	$CO$	$H_2$	$H_2O$	$CO_2$	$H_2$	$H_2O$	$O_2$

#### I.6. Propriedades

**Números adimensionais:** Reynolds, Prandtl e Schmidt

$$Re = \frac{d_p U_g \rho_g}{\mu} \quad (6.83) \quad Pr = \frac{\mu \bar{c}_{p,g}}{\lambda_g} \quad (6.84) \quad Sc = \frac{\mu}{\rho_g D} \quad (6.85)$$

#### Coefficientes de transferência de calor e de massa

Uma abordagem usual na literatura é de que as trocas de calor por convecção e radiação no leito podem ser descritas por meio de uma condutividade térmica efetiva<sup>(83)</sup>.

Coefficiente de transferência de calor sólido-gás<sup>(71; 81)</sup> é:

$$h_{sg} = \zeta_{sg} \left( \frac{2,06 c_{p,g} \rho_g U_g}{\varphi} \right) Re^{-0,575} Pr^{-2/3} \quad (6.86)$$

Coefficiente de transferência de calor sólido-parede e gás-parede é, respectivamente, dado por<sup>(42)</sup>:

$$h_{sw} = \frac{h_w \lambda_{rad,s}}{\lambda_{rad,g} + \lambda_{rad,s}} \quad (6.87) \quad h_{gw} = \frac{h_w \lambda_{rad,g}}{\lambda_{rad,g} + \lambda_{rad,s}} \quad (6.88)$$

Coefficiente de transferência de calor leito-parede é dado por <sup>(42)</sup>:

$$h_w = \zeta_w \left( \frac{2,44 \lambda_{rad}^0}{d_r^{4/3}} + \frac{0,033 \lambda_g}{d_p} RePr \right) \quad (6.89)$$

É importante ressaltar que, segundo Rodrigues <sup>(42)</sup>, o ajuste qualitativo das soluções pode ser feito variando-se os fatores de ajuste dos coeficientes de transferência de calor entre as fases e entre as fases e a parede do reator ( $\zeta_{sg}$  e  $\zeta_w$ , respectivamente). Estes parâmetros são determinados por correlações empíricas que, de acordo com Di Blasi <sup>(71)</sup>, podem variar entre 0,02-1 e, por isso, afetam significativamente a resposta do problema.

Condutividade estática radial efetiva ( $\lambda_{rad}^0$ ) é dada pela correlação <sup>(42)</sup>:

$$\lambda_{rad}^0 = \varepsilon \lambda_g \left( 1 + \frac{d_p h_{rv}}{\lambda_g} \right) + \lambda_{rad,s} \quad (6.90)$$

Coefficiente de transferência por radiação para a fase sólida é dado por <sup>(85)</sup>:

$$h_{rs} = 4\sigma T_s^3 \left( \frac{\varepsilon'}{2 - \varepsilon} \right) \quad (6.91)$$

Coefficiente de transferência por radiação no vácuo é dado por <sup>(85)</sup>:

$$h_{rv} = 4\sigma T_g^3 \left[ 1 + \frac{\varepsilon(1 - \varepsilon')}{2\varepsilon'(1 - \varepsilon)} \right]^{-1} \quad (6.92)$$

Coefficiente de transferência de massa é dado por <sup>(81)</sup>:

$$k_m = \frac{2,06 U_g}{\varphi} Re^{-0,575} Sc^{-2/3} \quad (6.93)$$

### **Propriedade da fase sólida**

A condutividade radial efetiva para a fase sólida ( $\lambda_{rad,s}$ ) e para a fase gasosa ( $\lambda_{rad,g}$ ) é dada por <sup>(42)</sup>:

$$\lambda_{rad,s} = \lambda_g (1 - \varepsilon) \left[ \left( \frac{1}{\varphi} + \frac{d_p h_{rs}}{\lambda_s} \right)^{-1} + \frac{2}{3\kappa} \right]^{-1} \quad (6.94) \text{ com } \kappa = \frac{\lambda_s}{\lambda_g}$$

Condutividade térmica da fase sólida ( $\lambda_s$ ) é dada por <sup>(42)</sup>:

$$\lambda_s = 0,13 + 3 \cdot 10^{-4} (T_s - 273) \quad (6.95)$$

A condutividade térmica efetiva do leito é <sup>(42)</sup>:

$$\lambda_s^* = \lambda_s \left( \frac{2}{3} + \frac{1 - \varepsilon}{1 + \frac{\lambda_s}{d_p h_{rs}}} + \frac{d_p h_{rs}}{\lambda_s} \right) \quad (6.96)$$

### **Propriedade da fase gasosa**

A condutividade radial efetiva e para a fase gasosa ( $\lambda_{rad,g}$ ) é dada por<sup>(86)</sup>:

$$\lambda_{rad,g} = \lambda_g \frac{0,14RePr}{1 + 46 \left(\frac{d_p}{d_r}\right)^2} \quad (6.97)$$

Condutividade térmica da fase gasosa ( $\lambda_g$ ) dada por<sup>(85)</sup>:

$$\lambda_g = 4,8 \cdot 10^{-4} T_g^{0,717} \quad (6.98)$$

Condutividade térmica efetiva da fase gasosa<sup>(71; 81)</sup>:

$$\lambda_g^* = \varphi \lambda_g \quad (6.99)$$

A viscosidade da mistura gasosa é considerada como função unicamente da temperatura e é dada por<sup>(85)</sup>:

$$\mu = 1,98 \cdot 10^{-5} (T_g/300)^{2/3} \quad (6.100)$$

### **Propriedades do leito e do gaseificador**

A difusividade  $D$  e a fração de vazios do leito  $\varepsilon$  são assumidas constantes e iguais, respectivamente, a  $D = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  e  $\varepsilon = 0,5 \text{ m}^3/\text{m}^3$ <sup>(71)</sup>.

Os valores para o diâmetro do reator,  $d_r$ , e a altura do reator,  $L$ , são os mesmos propostos pelo gaseificador em escala piloto de Di Blasi (2000)<sup>(71)</sup>. Para a temperatura das paredes,  $T_w$ , a mesma fonte foi utilizada.

$$d_r = 0,45 \text{ m}, \quad L = 0,5 \text{ m} \quad T_w = 850 \text{ K}$$

### **Propriedades da partícula de biomassa**

O diâmetro da partícula  $d_p$  é dado pelo modelo de núcleo não-reagido, ou seja, considera-se a difusão do reagente através da camada mais externa do sólido. Ele pode ser expresso conforme Di Blasi (2000 e 2004)<sup>(71; 81)</sup>:

$$\left(\frac{d_p}{d_{p0}}\right)^3 = (1 - \chi) \frac{U_s}{U_{s0}} + \chi \quad (6.101)$$

O número de densidade de partícula é utilizado para relacionar o modelo de partícula isolada com o modelo de leito<sup>(71; 81)</sup>:

$$v_p = \frac{6(1 - \varphi)}{d_p} \quad (6.102)$$

onde  $\varphi$  é a porosidade do leito assumida constante e igual a  $0,75 \text{ m}^3/\text{m}^3$ <sup>(42)</sup>

A emissividade  $\varepsilon'$  foi considerada 0,9, conforme proposto por Rodrigues<sup>(42)</sup>.

## II. Cinética química

A taxa específica para as reações  $g_1 - g_3$  e  $c_5$  são definidas como uma taxa específica efetiva,  $k_j^*$ , pela adição do efeito difusivo. A taxa específica efetiva de reação engloba os termos da expressão de Arrhenius,  $k_j$ , com uma parcela difusiva dada pelo coeficiente de transferência de massa,  $k_m$ . As taxas específicas para as reações na fase gasosa são dadas na Tabela 16, com suas respectivas referências:

**Tabela 16: Dados cinéticos para as reações  $m, p_1 - p_2, c_1 - c_4, g_1 - g_3, w_g$  e  $c_5$**

Taxa da reação ( $R_j$ )	Taxa específica da reação ( $k_j$ )	Fator pré-exponencial ( $A_j$ )	Energia de ativação ( $E_j$ )	Calor de reação ( $\Delta H_{r,j}$ )
(6.103) $R_m = k_m T_s^{-1/2} \rho_M$	$k_m = A_m \exp\left(-\frac{E_m}{RT_s}\right)$	$6 \cdot 10^5 \text{ K}^{0,5}/\text{s}$	48,22 kJ/mol	2269,7 kJ/kg
Benkoussas, 2007 <sup>(84)</sup>				Perry, 1999 <sup>(87)</sup>
(6.104) $R_{p_1} = k_{p_1} \rho_B$	$k_{p_1} = A_{p_1} \exp\left(-\frac{E_{p_1}}{RT_s}\right)$	$1,516 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$	105 kJ/mol	-420 kJ/kg
Di Blasi, 2000 <sup>(71)</sup>				
(6.105) $R_{p_2} = \varepsilon k_{p_2} \rho_T$	$k_{p_2} = A_{p_2} \exp\left(-\frac{E_{p_2}}{RT_g}\right)$	$4,28 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	107 kJ/mol	42 kJ/kg
Di Blasi, 2000 <sup>(71)</sup>				
(6.106) $R_{c_1} = \varepsilon k_{c_1} T_g C_T C_{O_2}$	$k_{c_1} = A_{c_1} \exp\left(-\frac{E_{c_1}}{RT_g}\right)$	$9,2 \cdot 10^6 \text{ m}^3/(\text{kmol} \cdot \text{K} \cdot \text{s})$	80 kJ/mol	-243,0 kJ/kmol
Di Blasi, 2000 in Di Blasi, 2004 <sup>(81)</sup>				
(6.107) $R_{c_2} = \varepsilon k_{c_2} T_g C_{CH_4} C_{O_2}$	$k_{c_2} = A_{c_2} \exp\left(-\frac{E_{c_2}}{RT_g}\right)$	$9,2 \cdot 10^6 \text{ m}^3/(\text{kmol} \cdot \text{K} \cdot \text{s})$	80 kJ/mol	-280,3 kJ/kmol
Di Blasi, 2000 in Di Blasi, 2004 <sup>(81)</sup>				
(6.108) $R_{c_3} = \varepsilon k_{c_3} C_{CO} C_{O_2} C_{H_2O}^{0,5}$	$k_{c_3} = A_{c_3} \exp\left(-\frac{E_{c_3}}{RT_g}\right)$	$1,3 \cdot 10^{11} (\text{m}^3/\text{kmol})^{1,5} \cdot \text{s}^{-1}$	125,6 kJ/mol	-283,1 kJ/kmol
Di Blasi, 2000 in Di Blasi, 2004 <sup>(81)</sup>				
(6.109) $R_{c_4} = \varepsilon k_{c_4} C_{H_2} C_{O_2}$	$k_{c_4} = A_{c_4} \exp\left(-\frac{E_{c_4}}{RT_g}\right)$	$1 \cdot 10^{11} \text{ m}^3/(\text{kmol} \cdot \text{s})$	83 kJ/mol	-288,1 kJ/kmol
Di Blasi, 2000 in Di Blasi, 2004 <sup>(81)</sup>				
(6.110) $R_{w_g} = \varepsilon k_{w_g} \left(C_{CO} C_{H_2O} - \frac{C_{H_2} C_{CO_2}}{K_E}\right)$	$k_{w_g} = A_{w_g} \exp\left(-\frac{E_{w_g}}{RT_g}\right)$	$2,78 \text{ m}^3/(\text{kmol} \cdot \text{s})$	12,6 kJ/mol	-41 kJ/kmol
	$K_E = A_E \exp\left(-\frac{E_E}{RT_g}\right)$	0,0265	65,8 kJ/mol	
Di Blasi, 2000 <sup>(71)</sup>				
(6.111) $R_{g_1} = v_p k_{g_1}^* C_{CO_2}$	$\frac{1}{k_j^*} = \frac{1}{k_j} + \frac{1}{k_m}$ com $k_j = A_j \exp\left(-\frac{E_j}{RT_s}\right)$	$7,92 \cdot 10^4 \text{ m/s}$	218 kJ/mol	172,58 kJ/kmol
(6.112) $R_{g_2} = v_p k_{g_2}^* C_{H_2}$		$79,2 \text{ m/s}$	218 kJ/mol	-74,93 kJ/kmol
(6.113) $R_{g_3} = v_p k_{g_3}^* C_{H_2O}$		$7,92 \cdot 10^4 \text{ m/s}$	218 kJ/mol	131,4 kJ/kmol
(6.114) $R_{c_5} = v_p k_{c_5}^* C_{O_2}$		$5,67 \cdot 10^9 \text{ m/s}$	160 kJ/mol	-252,2 kJ/kmol
Di Blasi, 2000 <sup>(71)</sup>				Di Blasi, 2004 <sup>(81)</sup>

É importante ressaltar que os valores para taxa de reação e, conseqüentemente, fator pré-exponencial, energia de ativação e calor de reação variam bastante de acordo com a referência bibliográfica adotada. Após diversas combinações de inúmeras publicações diferentes, os valores utilizados foram o de Di Blasi 2000 <sup>(71)</sup> e, em alguns casos, de Di Blasi 2000 citado em 2004 <sup>(81)</sup>. Esta última versão apresentava correções com relação ao primeiro artigo.

### III. Condições iniciais e de contorno:

O modelo proposto é formado por um sistema de equações diferenciais parciais no tempo (t) e no espaço (altura do gaseificador, z), o qual necessita de condições de contorno e condições iniciais adequadas. Estas condições são apresentadas na Tabela 17. A modelagem matemática proposta possui 7812 variáveis, 7786 equações e 26 especificações.

**Tabela 17: Condições de contorno para o gaseificador ( $z \in [0, L]$ )**

Posição	Condições de contorno	
	Fase gasosa	Fase sólida
$z = 0$	$\rho_i = 0, \quad i = T, CO_2, CH_4, H_2$	$\rho_B = \rho_{s,0}(1 - x_{M,0})$
	$\rho_i = \rho_{i,0}x_{i,0}, \quad i = O_2, H_2O, CO, N_2$	$\rho_M = \rho_{s,0}x_{M,0}$
	$F_g = F_{g,0} = 27 \text{ kg/h}$	$\rho_C = 0$
	$T_g = T_{g,0} = 300 \text{ K}$	$F_s = F_{s,0} = 18 \text{ kg/h}$
	$P = P_0 = 101,324 \text{ kPa}$	$T_s = T_{s,0} = 300 \text{ K}$
$z = L$	$\frac{\partial \rho_i}{\partial z} = 0, \quad i = T, CO_2, CH_4, CO, O_2, H_2O, H_2, N_2$	
	$\frac{\partial T_g}{\partial z} = \frac{\partial T_s}{\partial z} = 0$	

Alguns pontos merecem ser discutidos sobre as condições de contorno apresentadas. Primeiramente, para a fase gasosa em  $z = 0$ , a entrada deveria ser de ar, com uma pequena concentração de vapor de água. Porém, para que o modelo possa chegar numa resposta, foi necessário manter uma concentração simbólica de CO (0,01%). Um segundo ponto a se observar é que a relação mássica ar/biomassa foi mantida segundo a proposta por Di Blasi<sup>(71)</sup>: 1,5. Sobre a temperatura, assumiu-se que tanto o ar quanto a fase sólida estavam a temperatura ambiente.

### IV. Discretização do modelo

O modelo pode ser discretizado na direção z por diferenças finitas à esquerda resultando em um sistema de equações algébrico-diferenciais<sup>(42)</sup>.

#### Altura do reator

$$z_k = z_{k-1} + dz \quad (6.115) \quad \text{onde } k \in [1; N + 2] \text{ e } dz = \frac{z_{N+2} - z_1}{N + 1}$$

#### Balço material para a fase sólida, por elemento:

$$(6.66) \Rightarrow \frac{\partial \rho_{i,k}}{\partial t} + \frac{\rho_{i,k}U_{s,k} - \rho_{i,k-1}U_{s,k-1}}{z_k - z_{k-1}} = \sum_j v_{i,j}R_{j,k} \quad (6.116)$$

onde  $i = B, M, C$  e  $j = m, p_1$

#### Balço material para a fase gasosa, por elemento:

$$\begin{aligned}
(6.67) &\Rightarrow \varphi \frac{\partial \rho_{i,k}}{\partial t} + \frac{\rho_{i,k} U_{g,k} - \rho_{i,k-1} U_{g,k-1}}{z_k - z_{k-1}} \\
&= \varphi D \frac{(\rho_{g,k} - \rho_{g,k-1})(x_{i,k} - x_{i,k-1}) + \rho_{g,k}(x_{i,k+1} - 2x_{i,k} + x_{i,k-1})}{(z_k - z_{k-1})^2} \\
&\quad + M w_i \sum_j v_{i,j} R_{j,k} + \omega_{i,k} \quad (6.116)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(6.68) &\Rightarrow \varphi \frac{\partial \rho_{H_2O,k}}{\partial t} + \frac{\rho_{H_2O,k} U_{g,k} - \rho_{H_2O,k-1} U_{g,k-1}}{z_k - z_{k-1}} \\
&= \varphi D \frac{(\rho_{g,k} - \rho_{g,k-1})(x_{H_2O,k} - x_{H_2O,k-1}) + \rho_{g,k}(x_{H_2O,k+1} - 2x_{H_2O,k} + x_{H_2O,k-1})}{(z_k - z_{k-1})^2} \\
&\quad + M w_{H_2O} \sum_j v_{H_2O,j} R_{j,k} + \omega_{H_2O,k} + m_{M,k} \quad (6.117)
\end{aligned}$$

onde  $i = T, O_2, H_2, CO_2, CH_4, CO$  e  $j = c_1 - c_4, g_1 - g_3, w g$ .

**Balanco material global para a fase sólida:**

$$(6.72) \Rightarrow \rho_{s,k} \left( \frac{U_{s,k} - U_{s,k-1}}{z_k - z_{k-1}} \right) = \sum_i \sum_j v_{i,j} R_{j,k} - m_{M,k} \quad (6.118)$$

onde  $i = B, M, C$  e  $j = m, p_1, c_5, g_1 - g_3$

**Balanco material global para a fase gasosa:**

$$\begin{aligned}
(6.73) &\Rightarrow \varepsilon \frac{\partial \rho_{g,k}}{\partial t} + \frac{\rho_{g,k} U_{g,k} - \rho_{g,k-1} U_{g,k-1}}{z_k - z_{k-1}} \\
&= \sum_i \sum_j v_{i,j} M w_i R_{j,k} + (1 - v_{C,p_1}) R_{p_1,k} + m_{M,k} \quad (6.119)
\end{aligned}$$

onde  $i = T, O_2, CO_2, H_2, H_2O, CH_4, CO, T, N_2$  e  $j = c_1 - c_5, g_1 - g_3, w g$ .

**Balanco de energia para a fase sólida:**

$$\begin{aligned}
(6.74) &\Rightarrow \frac{\partial (\rho_{s,k} H_{s,k})}{\partial t} = \frac{(\lambda_{s,k}^* - \lambda_{s,k-1}^*)(T_{s,k} - T_{s,k-1}) + \lambda_s^*(T_{s,k+1} - 2T_{s,k} + T_{s,k-1})}{(z_k - z_{k-1})^2} \\
&\quad - \frac{U_{s,k} \rho_{s,k} H_{s,k} - U_{s,k-1} \rho_{s,k-1} H_{s,k-1}}{z_k - z_{k-1}} - \sum_j R_{j,k} \Delta H_{j,k} - Q_{sg,k} + Q_{sw,k} - m_{M,k} \Lambda \quad (6.120)
\end{aligned}$$

onde  $j = c_5, g_1 - g_3, p_1$

**Balço de energia para a fase gasosa:**

$$(6.75) \Rightarrow \varphi \frac{\partial(\rho_{g,k}H_{g,k})}{\partial t} = \frac{(\lambda_{g,k}^* - \lambda_{g,k-1}^*)(T_{g,k} - T_{g,k-1}) + \lambda_{g,k}^*(T_{g,k+1} - 2T_{g,k} + T_{g,k-1})}{(z_k - z_{k-1})^2} - \frac{U_{g,k}\rho_{g,k}H_{g,k} - U_{g,k-1}\rho_{g,k-1}H_{g,k-1}}{z_k - z_{k-1}} - \sum_j R_{j,k}\Delta H_{j,k} + Q_{sg,k} + Q_{gw,k} \quad (6.121)$$

onde  $j = c_1 - c_4, p_2, wg$ .

**Queda de pressõo:**

$$(6.76) \Rightarrow \frac{K_k}{\mu_k} \left( \frac{P_k - P_{k-1}}{z_k - z_{k-1}} \right) = U_{s,k} - U_{g,k} \quad (6.122)$$

**Resultado da Simulaço do Processo**

Com a corrente de entrada entrando a 300 K, primeiramente analisa-se o perfil de temperatura ao longo da altura do reator de gaseificaço (Figura 38). Para isto, o perfil obtido com o modelo proposto neste projeto foi comparado com o perfil predito pelo modelo de Di Blasi (2000)<sup>(71)</sup>.

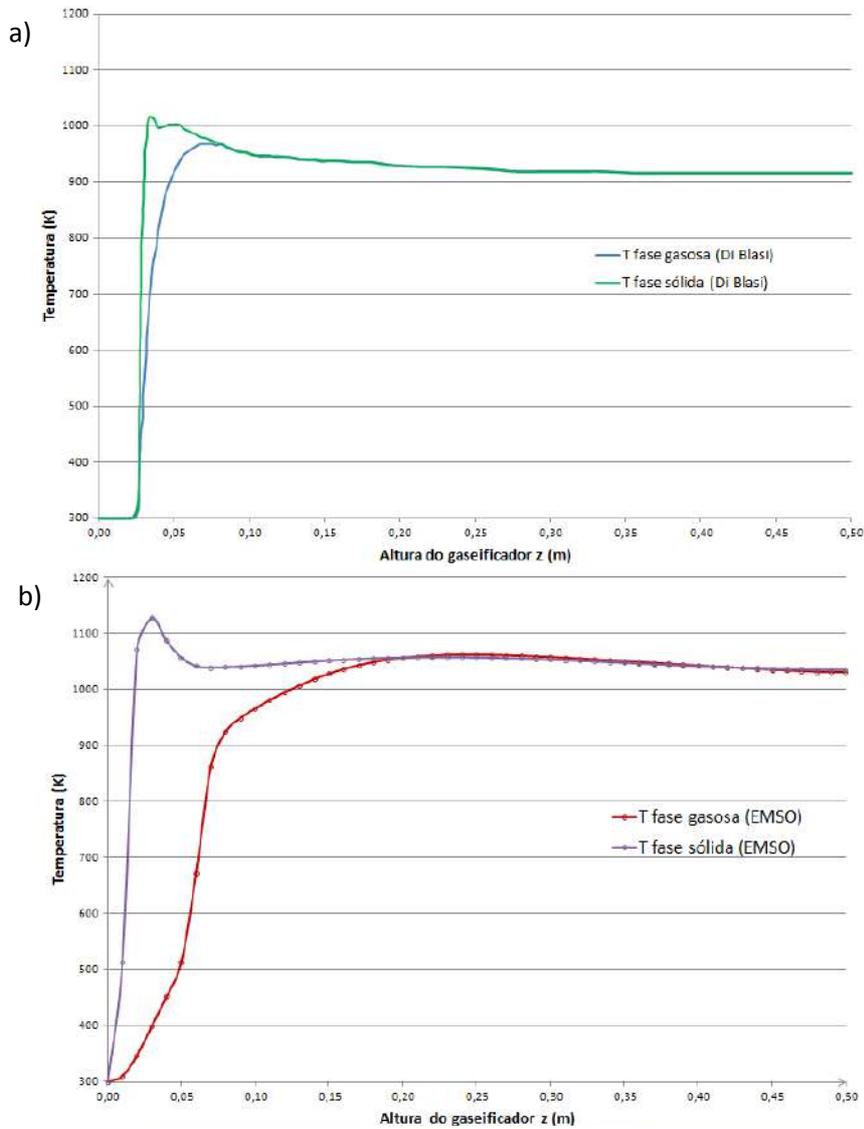


Figura 38: Perfis das temperaturas das fases sólida e gasosa ao longo do reator de gaseificaço. Comparaçõo entre as temperaturas obtidas a) por Di Blasi (2000)<sup>(71; 80)</sup> e b) por este trabalho

Pode-se observar que o perfil das curvas é semelhante. Em ambas as situações, o sólido tem um aumento da temperatura maior que a temperatura do gás até que há uma diminuição, que representa o término da evaporação da umidade. Em seguida, as temperaturas tendem a se igualar, assumindo um valor constante e próximo de 1040 K. Uma diferença importante a ser notada é que, no perfil simulado, o aumento da temperatura do sólido se dá de forma mais acentuada do que o aumento previsto no modelo de Di Blasi<sup>(71)</sup>. Uma das explicações seria o fato de que a biomassa simulada não é a mesma biomassa simulada por Di Blasi, logo, elas possuem poder calorífico diferente, liberando quantidade de calor diferente. Além disso, os perfis deste trabalho foram obtidos com  $\zeta_{sg} = 0,87$  e  $\zeta_w = 0,64$  enquanto que o modelo de Di Blasi<sup>(71)</sup> utilizou ambos os fatores valendo 1. Como citado anteriormente, estes fatores podem ser modificados na faixa 0,02-1 visando otimizar a resposta. Constatou-se que, a medida que se variavam estes fatores, quanto mais alto eram os valores, mais baixa era a temperatura ao longo do reator.

Foi realizada também a análise da fração molar do gás produzido ao longo do reator de gaseificação com a modelagem no EMSO (Figura 39).

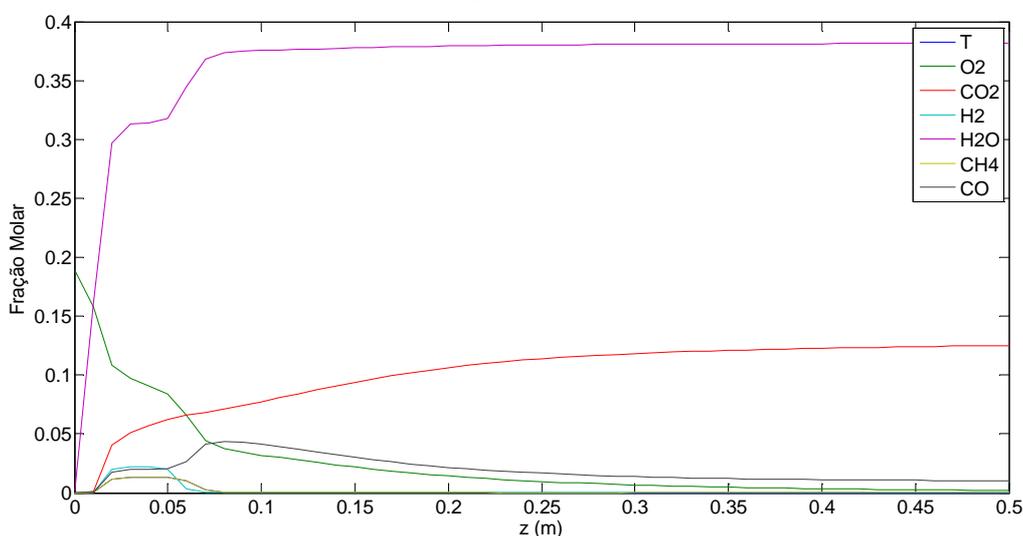


Figura 39: Fração molar dos componentes gasosos ao longo do reator de gaseificação

Conforme esperado para este tipo de reator, a produção de alcatrão foi extremamente baixa, podendo ser considerada como zero. A formação quase que imediata do vapor de água desde o início representa a evaporação da umidade da biomassa. Por outro lado, as outras frações dos outros gases não corresponderam as expectativas. Observando o gráfico, pode-se concluir que, na verdade, houve a combustão completa, produzindo água e gás carbônico com a consumação quase completa do oxigênio. Isto pode estar associado a três principais fatores: tempo de residência muito elevado no reator, as vazões mássicas de ar e biomassa estão muito baixas ou o comprimento do reator está muito grande. Nos primeiros 5 cm do reator, constata-se o desprendimento dos gases durante a pirólise, mas estes são rapidamente consumidos, resultando na ausência do hidrogênio e metano e uma concentração extremamente baixa de monóxido de carbono (0,013). Esta baixa concentração de CO é obtida porque, com a diminuição da fração de oxigênio, ocorre a combustão incompleta.

O objetivo principal do modelo cinético seria comparar a produção real do gás com a produção máxima prevista pelo modelo de equilíbrio. Infelizmente, pelos motivos citados anteriormente, esta comparação não foi possível.

# Capítulo 7: Considerações Finais

---

O setor da gaseificação da biomassa encontra-se em plena expansão. Esta evolução é graças ao maior interesse em tecnologias que utilizam energias renováveis no combate à mudança climática. Embora o processo de gaseificação seja conhecido e utilizado a nível mundial, o foco das pesquisas aumentou consideravelmente para a aplicação deste processo aos diferentes tipos de biomassa.

Até o momento, as instalações são majoritariamente plantas pilotos dedicadas a mostrar se a gaseificação da biomassa é possível técnica e economicamente. Porém, alguns países demonstram a vontade de industrializar a gaseificação da biomassa da mesma forma que a gaseificação do carvão.

Entretanto, a maioria das instalações é orientada para uma produção descentralizada de energia com instalações de pequena capacidade utilizadas para a valorização de energia ou cogeração. Na verdade, a multiplicidade de biomassas, os problemas de estocagem e disponibilidade dos recursos são os principais obstáculos a uma centralização dos sistemas de produção. Cada país escolheu então promover e valorizar tecnologias de valorização diferentes, de acordo com a sua política energética.

Neste trabalho, foram descritas as matérias primas possíveis para realizar a gaseificação. Escolheu-se trabalhar com a madeira da seringueira porque sua árvore tem como habitat natural a Região Amazônica. As principais tecnologias existentes para o aproveitamento do gás produzido foram expostas. Em seguida, o processo foi simulado no EMSO de acordo com as equações que o caracterizam, com seus respectivos dados cinéticos e termodinâmicos. Foram propostos dois modelos: um de equilíbrio e outro cinético. O primeiro modelo apresentou os valores esperados quando comparado com dados da literatura, alcançando resultados satisfatórios. Ele mostrou que trabalhar na faixa de temperatura entre 890 a 1020 K permite a obtenção de uma concentração maior do gás de síntese e a temperatura de 940 K é a temperatura em que se obtém a maior fração deste gás (0,2196 de H<sub>2</sub> e 0,1847 de CO, resultando em um total de 0,4043). Já o modelo cinético apresentou uma combustão completa produzindo água e gás carbônico, o que não era esperado para a gaseificação. Isto indica a necessidade de obter melhores estimativas para os parâmetros cinéticos e de transporte, pois as fontes bibliográficas apresentam valores muito diversificados para estes parâmetros.

A biomassa é uma das mais promissoras fontes de energias renováveis. Entretanto, mais pesquisas são necessárias para provar que a geração de energia é viável tanto tecnicamente quanto economicamente.

## Capítulo 8: Sugestões

---

Poderiam ser citadas como sugestões de melhoria e outras atividades que contribuam para prosseguir, incrementar e refinar este projeto:

- Obtenção de dados experimentais para validar os modelos. Com isso, seria possível ajustar os coeficientes estequiométricos para as reações de pirólise e os parâmetros cinéticos para as reações de evaporação, pirólise primária e secundária e combustão do alcatrão. O modelo apresentado neste projeto é muito simplificado, principalmente para a pirólise secundária, já que foi considerado que a pirólise do alcatrão resulta em CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> enquanto que na realidade pode haver a presença de fenóis e aromáticos, entre outros;
- Otimização dos parâmetros do modelo cinético para alcançar os resultados esperados. As tentativas feitas neste trabalho (mudança no tempo de residência com a mudança nas vazões de entrada de ar e biomassa) não possibilitaram a convergência do programa. Reavaliar com mais atenção a vazão de entrada de ar e a relação com a vazão de sólido;
- Avaliar diferentes condições de operações como teor de umidade, diâmetro de partícula, temperatura de entrada, etc;
- Calcular o PCI dos gases produzidos para avaliar a capacidade como combustível;
- Realização da análise do ciclo de vida para utilização da gaseificação da biomassa;
- Avaliação econômica do processo.

# Referências Bibliográficas

---

1. **U.S.Census Bureau.** U.S. & World Population Clocks. *U.S. Census Bureau*. [Online] [Citado em: 05 de Maio de 2013.] <http://www.census.gov/popclock/>.
2. **HIGMAN, Christopher e VAN DER BURGT, Maarten.** *Gasification*. 2ª edição. Burlington : Elsevier, 2008. ISBN: 978-0-7506-8528-3.
3. **U.S. Department of Energy.** *Gasification - World Database*. Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory. s.l. : NETL, 2007.
4. **STEVENS, Don J.** *Hot Gas Conditioning: Recent Progress With Larger-Scale Biomass Gasification Systems*. National Renewable Energy Laboratory, U.S. Department of Energy Laboratory. Golden : s.n., 2001. Update and Summary of recent Progress. DE-AC36-99-GO10337.
5. **LORDELO, Carlos.** 'Químicos brasileiros deveriam investir na pesquisa em biomassa'. *Estadão.com.br/educação*. [Online] Estadão. [Citado em: 30 de Junho de 2011.] <http://www.estadao.com.br/noticias/vidae,quimicos-brasileiros-deveriam-investir-na-pesquisa-em-biomassa,738539,0.htm>.
6. **Ministério de Minas e Energia.** *Plano Decenal de Expansão Energética*. Brasília : s.n., 2011.
7. **OMER, Abdeen Mustafa.** Energy, environment and sustainable development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2008, Vol. 12, pp. 2265-2300.
8. *ENERGIES...une introduction au module "chimie pour l'énergie"*. **BOULLIS, Bernard**. Paris : s.n., 2011.
9. **LIN, Lin; CUNSHAN, Zhou; VITTAYAPADUNG, Saritporn; XIANGQIAN, Shen; MINGDONG, Dong.** Opportunities and challenges for biodiesel fuel. *AppliedEnergy*. 2011, Vol. 88, pp. 1020-1031.
10. **DEMIRBAS, Ayhan.** Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*. 2009, Vol. 50, pp. 14-34.
11. **U.S. Department of Energy.** Petroleum & other Liquids. *U.S. Energy Information Administration*. [Online] 17 de Agosto de 2012. [Citado em: 17 de Agosto de 2012.] <http://www.eia.gov/dnav/pet/hist/LeafHandler.ashx?n=PET&s=RB RTE&f=D>.
12. **CARNEIRO, Patrícia e FERREIRA, Paula.** The economic, environmental and strategic value of biomass. *Renewable Energy*. Article in Press, 2012, pp. 1-6.
13. **Ministério da Ecologia, Desenvolvimento Durável, Transporte e Abrigo.** Énergies renouvelables. *Énergies et Climat*. [Online] 01 de Setembro de 2010. [Citado em: 15 de Fevereiro de 2012.] <http://www.developpement-durable.gouv.fr/-Energies-renouvelables,3733-.html>.

14. **KIRUBAKARAN, V.; SIVARAMAKRISNAN, V.; NALINI, R.; SEKAR, T.; PREMALATHA, M.; SUBRAMANIAN, P.** A review on gasification of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2009, Vol. 13, pp. 179-186.
15. *Technology challenges in New Energies*. **COCHEVELOU, Gilles**. Paris : s.n., 2011.
16. **BAÑOS, R.; MANZANO-AGUGLIARO, F.; MONTOYA, F.G.; GIL, C.; ALCAYDE, A.; GOMEZ, J.** Optimization methods applied to renewable and sustainable energy: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011, Vol. 15, pp. 1753-1766.
17. **Empresa de Pesquisa Energética**. *Balanço Energético Nacional 2012: Ano base 2011*. Rio de Janeiro : s.n., 2012. CDU 620.9:553.04(81).
18. **AUTOR DESCONHECIDO**. 24 - Carvão mineral. [Online] [Citado em: 11 de Abril de 2012.] <http://www.cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/carvao.html>.
19. **BELL, David A, TOWLER, Brian F e FAN, Maohong**. *Coal Gasification and its Applications*. 1e. Oxford : Elsevier, 2011. ISBN: 978-0-8155-2049-8.
20. **Associação Brasileira do Carvão Mineral**. SOBRE O CARVÃO. [Online] [Citado em: 16 de Abril de 2012.] <http://www.carvaomineral.com.br/abcm/conteudo.asp?d1=38&d2=&d3=5>.
21. —. TIPOS DE CARVÃO. [Online] [Citado em: 16 de Abril de 2012.] <http://www.carvaomineral.com.br/abcm/conteudo.asp?d1=38&d2=&d3=6>.
22. **REDORBIT**. Coal. [Online] 26 de Maio de 2005. [Citado em: 16 de Abril de 2012.] [http://www.redorbit.com/education/reference\\_library/earth/minerals/2575190/coal\\_1/](http://www.redorbit.com/education/reference_library/earth/minerals/2575190/coal_1/).
23. **GUPTA, Rajender**. Advanced Coal Characterization: A Review. *Energy & Fuels*. 2007, Vol. 21, pp. 451-460.
24. **GRILLO CÚNEO, Roberto**. Carvão. [Online] [Citado em: 18 de Abril de 2012.] <http://www.algosobre.com.br/quimica/carvao.html>.
25. **Veja**. Carvão mineral. *Perguntas e Respostas*. [Online] Dezembro de 2008. [Citado em: 16 de Abril de 2012.] [http://veja.abril.com.br/idade/exclusivo/perguntas\\_respostas/carvao-mineral/poluicao-energia-combustiveis-fosseis-eletricidade.shtml](http://veja.abril.com.br/idade/exclusivo/perguntas_respostas/carvao-mineral/poluicao-energia-combustiveis-fosseis-eletricidade.shtml).
26. **NaturalGas.org**. Background. *NaturalGas.org*. [Online] [Citado em: 16 de Maio de 2012.] <http://www.naturalgas.org/overview/background.asp>.
27. **SATYANARAYANA, K. G., MARIANO, A. B. e VARGAS, J. V.C.** A review on microalgae, a versatile source for sustainable energy and materials. *International Journal of Energy Research*. 2011, Vol. 35, pp. 291-311.
28. **Centro Nacional de Referência em Biomassa - CENBIO**. Fontes de Biomassa. [Online] [Citado em: 26 de fevereiro de 2012.] <http://cenbio.iee.usp.br/saibamais/fontes.htm>.
29. —. *Comparação entre tecnologias de gaseificação de biomassa existentes no Brasil e no exterior e formação de recursos humanos na região norte*. São Paulo : s.n., 2002.

30. **VASSILEV, Stanislav V.; BAXTER, David; ANDERSEN, Lars K.; VASSILEVA, Christina G.** An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*. 2010, Vol. 89, pp. 913-933.
31. **RAVEENDRAN, K, GANESH, A e KHILAR, KC.** Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. *Fuel*. 1995, Vol. 74, 12, pp. 1812-1822.
32. **TURARE, Chandrakant.** *Biomass gasification - Technology and Utilisation*. Glucksburg : ARTES Institute, 2002.
33. *Quelles ressources en biomasse pour un système énergétique durable?* **LORNE, Daphné.** Lyon : IFP, Novembro de 2009, Panorama 2010.
34. **CORRÊA, Kenneth.** Análise S.W.O.T. *Planejamento Estratégico*. [Online] 2007. [Citado em: 24 de Junho de 2012.] <http://www.administracaoegestao.com.br/planejamento-estrategico/analise-swot/>.
35. **DASAPPA, S.** Summary of discussion paper on status, potential and challenges of promoting biomass gasification technologies for industrial applications in Africa. *First High-level Biofuels Seminar in Africa*. Addis Ababa, Ethiopia : s.n., 2007.
36. **PUIG-ARNAVAT, Maria, BRUNO, Joan Carles e CORONAS, Alberto.** Review and analysis of biomass gasification models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010, Vol. 14, pp. 2841-2851.
37. **BELGIORNO, V.; DE FEO, G.; DELLA ROCCA, C.; NAPOLI, R.M.A.** Energy from gasification of solid wastes. *Waste Management*. 2003, Vol. 23, pp. 1-15.
38. **GODINHO, Marcelo.** *Gaseificação e Combustão de Resíduos Sólidos da Indústria Calçadista*. Porto Alegre : Tese de Doutorado, 2006.
39. **National Energy Technology Laboratory.** *Gasification 2010 Worldwide Database*. 2010.
40. **BESSIÈRES, Marie e LOPEZ UROZ, Rémi.** *Bilan des Installations de Gazéification de Biomasse en Europe, en Amérique du Nord et en Asie*. Saint-Denis La Plaine : s.n., 2011.
41. **GIOVANNI CONCHA LAZARINOS, José.** *Tratamento de Revestimentos Gastos de Cuba Eletrolítica da Indústria do Alumínio*. Rio de Janeiro : PUC-Rio, 2007. Vol. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais e Metalurgia).
42. **RODRIGUES, Rodolfo.** *Modelagem e Simulação de Um Gaseificador em Leito Fixo para o Tratamento Térmico de Resíduos Sólidos na Indústria Calçadista*. Porto Alegre : Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.
43. **FULLE, Harry.** Chemistry of clean coal. *ZD Net*. [Online] 11 de Novembro de 2009. [Citado em: 16 de Setembro de 2012.] <http://www.zdnet.com/blog/green/chemistry-of-clean-coal/8620>.
44. **BARDEAU, Guillaume.** *Les technologies de transformation de la biomasse*. EDF. 2010.

45. **Ministère des Ressources naturelles et de la Faune.** *Profil des Produits Forestiers*. Québec : s.n., 2011.
46. **Biomass Energy Centre.** Drying techniques after harvesting. [Online] [Citado em: 30 de Setembro de 2012.] [http://www.biomassenergycentre.org.uk/portal/page?\\_pageid=75,17658&\\_dad=portal&\\_schema=PORTAL](http://www.biomassenergycentre.org.uk/portal/page?_pageid=75,17658&_dad=portal&_schema=PORTAL).
47. **VIEIRA DE CARVALHO, Sandra Helena e SOLETTI, João Inácio.** *Geração de Energia Elétrica a Partir de Biomassa*. Maceió : Laboratório de Sistema de Separação e Otimização de Processos (LASSOP).
48. **McKENDRY, Peter.** Energy production from biomass (part 3): gasification technologies. *Bioresource Technology*. 2002, 83, pp. 55-63.
49. **Forestry Department.** 2.3 Types of gasifiers. *FAO Corporate Document Repository*. [Online] [Citado em: 16 de Setembro de 2012.] <http://www.fao.org/docrep/t0512e/T0512e0a.htm>.
50. **BIOS BIOENERGIESYSTEME GmbH.** Description of the biomass CHP technology based on biomass gasification. [Online] GmbH, Graz. [Citado em: 16 de Setembro de 2012.] <http://www.bios-bioenergy.at/en/electricity-from-biomass/biomass-gasification.html>.
51. **DE FÁTIMA PERALTA MUNIZ MOREIRA, Regina.** FLUIDIZAÇÃO. *EQA 5313 - Operações Unitárias de Transferência de Quantidade de Movimento*. [Online] [Citado em: 16 de Setembro de 2012.] <http://www.enq.ufsc.br/disci/eqa5313/Fluidizacao.htm>.
52. **USHIMA, Ademar Hakuo.** GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA: ROTA BTL. [Online] [Citado em: 16 de Junho de 2013.] [http://cenbio.iee.usp.br/download/documentos/seminbioenergia/ademarushima\\_2608.pdf](http://cenbio.iee.usp.br/download/documentos/seminbioenergia/ademarushima_2608.pdf).
53. **FOSTER, Franklin L.** Plasma Gasification. *Heavy Oil Science Centre*. [Online] [Citado em: 16 de Setembro de 2012.] <http://www.lloydminsterheavyoil.com/gasification01.htm>.
54. **National Energy Technology Laboratory.** Gasification in Detail – Types of Gasifiers. *Gasifipedia*. [Online] [Citado em: 16 de Junho de 2013.] [http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/gasification/gasifipedia/4-gasifiers/4-1-2\\_entrainedflow.html](http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/gasification/gasifipedia/4-gasifiers/4-1-2_entrainedflow.html).
55. **Z. Abu El-Rub, E. A. Bramer and G. Brem.** Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, Vol. 43, 6911-6919.
56. **PIRIOU, Bruno.** *Catalytic Biomass Gasification Process in Fluidized Bed Reactor*. Napoli : UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II - DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA, 2008-2009.
57. **David Sutton, Brian Kelleher, Julian R.H. Ross.** Review of literature on catalysts for biomass gasification. *Fuel Processing Technology*. 2001, Vol. 73, 155–173.

58. **ŚWIERCZYŃSKI, Dariusz.** *THESE - Elaboration et développement d'un catalyseur Ni/Olivine pour la production d'hydrogène par gazéification de la biomasse en lit fluidisé.* Strasbourg (França) : UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG, 2004.
59. **TIJMENSENA, Michiel J.A.; FAAIJA, André P.C.; HAMELINCKA, Carlo N.; van HARDEVELD, Martijn R.M.** Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification. *Biomass and Bioenergy*. 2, Agosto de 2002, Vol. 22, pp. 129–152.
60. *Procédés de gazéification et de pyrolyse de la biomasse.* **MAUVIEL, Guillaín, DUFOUR, Anthony e LÉDÉ, Jacques.** Nancy : s.n., 2009. Seminário "Conversion thermochimique de la biomasse".
61. **HUBER, George W., IBORRA, Sara e CORMA, Avelino.** Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chem. Rev.* 2006, Vol. 106, pp. 4044 - 4098.
62. **YUNUS, M. K.; AHMAD, M. M.; INAYAT, A.; YUSUP, S.** Simulation of Enhanced Biomass Gasification for Hydrogen Production using iCON. *Engineering and Technology*. 2010, Vol. 62, pp. 753 - 760.
63. **VIEIRA ANDRADE, Rubenildo.** *Gaseificação de Biomassa: Uma Análise Teórica e Experimental.* Instituto De Engenharia Mecânica - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá . Itajubá : s.n. Tese de Doutorado.
64. **CHUTICHA, B.; TIRASET, S.; ASSABUMRUNGRAT, S.; ARPORNWICHANOP, A.** Analysis of biomass gasification and PEMFC integrated systems for power generation: a combined heat and power approach. *Chemical Engineering Transactions*. 2012, Vol. 29, pp. 283 -288.
65. **FRANÇOIS, J.; ABDELOUAHED, L.; MAUVIEL, G.; FEIDT, M.; ROGAUME, C.; MIRGAUX, O.; PATISSON, F.; DUFOUR, A.** Estimation of the energy efficiency of a wood gasification CHP plant using Aspen Plus. *Chemical Engineering Transactions*. 2012, Vol. 29, pp. 769 - 774.
66. **FERNANDO, S.; ADHIKARI, S.; CHANDRAPAL, C.; MURALI, N.** Biorefineries: Current status, challenges, and future direction. *Energy and Fuels*. 2006, Vol. 20, 1, pp. 1727 - 1737.
67. *EMSO: A New Environment for Modeling, Simulation and Optimization.* **SOARES, R. P., SECCHI, A. R.** Laaperanta, Finlândia : s.n., 2003, Anais do XIII European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE), pp. 947-952.
68. **ALSOC.** EMSO. [Online] 2013. [Citado em: 01 de Março de 2013.] <http://www.enq.ufrgs.br/trac/alsoc/wiki/EMSO>.
69. **RODRIGUES, R.; SOARES, R. P.; SECCHI, A. R.** Coleção de 10 Problemas Numéricos Típicos em Engenharia Química Resolvidos com o Simulador EMSO. *Anais do XVII Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ)*. 756, 2008.
70. **RODRIGUES, R., SOARES, R. P, SECCHI, A.R.** Teaching Chemical Reaction Engineering Using EMSO Simulator. *Computer Application in Engineering Education*. 2010, Vol. 4, 18, pp. 607-618.

71. **DI BLASI, Colomba.** Dynamic behaviour of stratified downdraft gasifiers. *Chemical Engineering Science*. 2000, Vol. 55, pp. 2931-2944.
72. *Propriedades Técnicas e Utilização da Madeira da Seringueira.* **ALFONSO LARA PALMA, Hernando.** Botucatu : s.n.
73. **JAYAH, T.H.; AYE, Lu; FULLER, R.J.; STEWART, D.F.** Computer simulation of a downdraft wood gasifier for tea drying. *Biomass and Bioenergy*. 2003, Vol. 25, pp. 459 - 469.
74. **VOS, J.; KNOEF, H.; HAUTH, M.; SEIFERT, U.; HOFBAUER; FUCHS, M.; CUSCO, L.; VÉCHOT, L.; PEDERSEN, T. E.; HUMMELSHOJ, R.M.; IVANOV, Ivan; BUEHLER, R.; OETTEL, E.** *Guideline for Safe and Eco-friendly Biomass Gasification*. 2009.
75. **PERLINGEIRO, Carlos Augusto G.** *Engenharia de Processos: Análise, simulação, otimização e síntese de processos químicos*. São Paulo : Edgard Blucher, 2005.
76. **Forestry Department.** 2.5 Design of downdraught gasifiers. *FAO Corporate Document Repository*. [Online] [Citado em: 22 de Setembro de 2012.] [http://www.fao.org/docrep/t0512e/T0512e0c.htm#2.5 design of downdraught gasifiers](http://www.fao.org/docrep/t0512e/T0512e0c.htm#2.5%20design%20of%20downdraught%20gasifiers).
77. **ZAINAL, Z.A., ALI, R. e SEETHARAMU, K.N.** Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials. *Energy Conversion and Management*. 2001, Vol. 42, pp. 1499 - 1515.
78. **BARMAN, N.S. e GHOSH, S.** Gasification of biomass in a fixed bed downdraft gasifier – A realistic model including tar. *Bioresource Technology*. 2012, Vol. 107, pp. 505 - 511.
79. **SYED, S., JANAJREH, I. e GHENAI, C.** Thermodynamics Equilibrium Analysis within the Entrained Flow Gasifier Environment. *Int. J. of Thermal & Environmental Engineering*. 1, 2012, Vol. 4, pp. 47 - 54.
80. **PINTO, J. C. ; OLIVEIRA, Jackson A de ; GAMBETTA, Rossano.** Pega Ponto Versão 1.0. Rio de Janeiro : s.n., 2006.
81. **DI BLASI, Colomba.** Modeling Wood Gasification in a Countercurrent Fixed-Bed Reactor. *Environmental and Energy Engineering*. 9, Setembro de 2004, Vol. 50, pp. 2306-2319.
82. —. Modeling Chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2008, Vol. 34, pp. 47-90.
83. **PRADO, C.P.C. e MOREIRA, J.R.** Modelo Matematico de Simulação para um gaseificador eletrotérmico - região de pirólise. *Instituto de Física, Universidade de São Paulo*. 1986.
84. **BENKOUSSAS, B.; CONSALVI, J.-L.; PORTERIE, B.; SARDOY, N.; LORAUD, J.-C.** Modelling thermal degradation of woody fuel particles. *International Journal of Thermal Sciences*. 2007, Vol. 46, pp. 319–327.
85. **PURNOMO, D.J. Aerts e RAGLAND, K.W.** Pressurized Downdraft Combustion of Woodchips. *Twenty-Third Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*. 1990, pp. 1025-1032.

86. **FROMENT, Gilbert F., BISCHOFF, Kenneth B. e DE WILDE, Juray.** *Chemical Reactor Analysis and Design*. 3ª Edição. s.l. : John Wiley & Sons, Inc., 2011. ISBN 978-0-470-56541-4.

87. **MALONEY, James O.** *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 8ª edição. s.l. : McGraw-Hill, 2008. DOI: 10.1036/0071511245.

88. **Europe's Energy Portal.** Glossary. *Primary Energy*. [Online] [Citado em: 26 de fevereiro de 2012.] <http://www.energy.eu/dictionary/>.

# Anexo 1 - Códigos dos Modelos

---

## Modelo de Equilíbrio

```
using "types";

Model Componentes

    PARAMETERS
    CH4   as Integer (Default=1);
    H2    as Integer (Default=2);
    CO    as Integer (Default=3);
    CO2   as Integer (Default=4);
    N2    as Integer (Default=5);
    H2O   as Integer (Default=6);           # Agua no estado gasoso
    C     as Integer (Default=7);
    madeira as Integer (Default=8);
    H2O1  as Integer (Default=9);         # Agua no estado liquido

end

Model Equilibrio

    PARAMETERS
    outer NComp as Integer;
    outer C     as Componentes;
    outer T1    as temperature (Brief="Temperatura ambiente",
    Lower=100, Upper=2000);
    R           as Real (Brief="Constante universal dos gases
    perfeitos",Default=8.3144621, final Unit
    ='J/(mol*K)');
    outer MC    as Real (Brief="Teor de umidade por mol de
    madeira
    conhecido",Default=0.2);

    VARIABLES
    T2 as temperature (Brief="Temperatura de gaseificação",
    Lower=100,
    Upper=2000);

    K1 as Real (Brief="Constante de equilibrio de formação de
    metano");
    K2 as Real (Brief="Constante de equilibrio de formação da
    reação de
    deslocamento");

    intCp(NComp) as enth_mol (Brief="Variação de entalpia molar:
    Cp*dT
    integrado entre T1 e T2");
    dH(NComp) as enth_mol (Brief="Entalpia molar: Calor de
    formação +
    variação de entalpia");
```

```

    pA    as enth_mol    (Brief="Parâmetro A do balanço de
energia");
    pB    as enth_mol    (Brief="Parâmetro B do balanço de
energia");
    pC    as enth_mol    (Brief="Parâmetro C do balanço de
energia");
    pD    as enth_mol    (Brief="Parâmetro D do balanço de
energia");
    pE    as enth_mol    (Brief="Parâmetro E do balanço de
energia");

    x1    as Real        (Brief="H2");
    x2    as Real        (Brief="CO");
    x3    as Real        (Brief="CO2");
    x4    as Real        (Brief="H2O produto");
    x5    as Real        (Brief="CH4");
    m      as Real        (Brief="O2"); # Quantidade de oxigênio por
kmol de
                                madeira
    w      as Real        (Brief="H2O reagente"); # Quantidade de água
por
                                kmol de madeira
    z      as Real        (Brief="N2");

    D1    as fraction    (Brief="Fração molar de H2");
    D2    as fraction    (Brief="Fração molar de CO");
    D3    as fraction    (Brief="Fração molar de CO2");
    D4    as fraction    (Brief="Fração molar de H2O gasosa no
produto");
    D5    as fraction    (Brief="Fração molar de CH4");
    D6    as fraction    (Brief="Fração molar de N2");

EQUATIONS

# Constante de equilibrio
"Calculo da constante de equilibrio de formação de metano"
K1=exp(7082.848*( 'K' /T2)-6.567*ln(T2/'K')+3.733e-3*(T2/'K')-
1/6*2.164e-6*(T2/'K')^2+35050*( 'K' /T2)^2+32.541);

"Calculo da constante de equilibrio de formação da reação de
deslocamento"
K2=exp(5872.461*( 'K' /T2)+1.860*ln(T2/'K')-2.690e-4*(T2/'K')-
58200*( 'K' /T2)^2-18.014);

# Variação de entalpia molar: Cp*dT integrado entre T1 e T2
"Calculo da variação de entalpia molar do hidrogenio"
intCp(C.H2)=(29.11*(T2/'K'-T1/'K')-1/2*0.1916e-2*((T2/'K')^2-
(T1/'K')^2)+1/3*0.4003e-5*((T2/'K')^3-
(T1/'K')^3)-
1/4*0.8704e-9*((T2/'K')^4-(T1/'K')^4))*'J/mol';

"Calculo da variação de entalpia molar do monoxido de
carbono"
intCp(C.CO)=(28.16*(T2/'K'-T1/'K')+1/2*0.1675e-2*((T2/'K')^2-
(T1/'K')^2)+1/3*0.5372e-5*((T2/'K')^3-
(T1/'K')^3)-
1/4*2.222e-9*((T2/'K')^4-(T1/'K')^4))*'J/mol';

```

```

"Calculo da variaçao de entalpia molar do dióxido de carbono"
intCp(C.CO2)=(22.26*(T2/'K'-T1/'K')+1/2*5.981e-2*((T2/'K')^2-
(T1/'K')^2)-1/3*3.501e-5*((T2/'K')^3-
(T1/'K')^3)-
1/4*7.469e-9*((T2/'K')^4-(T1/'K')^4))*'J/mol';

"Calculo da variaçao de entalpia molar da agua"
intCp(C.H2O)=(32.24*(T2/'K'-T1/'K')+1/2*0.1923e-
2*((T2/'K')^2-
(T1/'K')^2)+1/3*1.055e-5*((T2/'K')^3-
(T1/'K')^3)-
1/4*3.595e-9*((T2/'K')^4-(T1/'K')^4))*'J/mol';

"Calculo da variaçao de entalpia molar do metano"
intCp(C.CH4)=(19.89*(T2/'K'-T1/'K')+1/2*5.204e-2*((T2/'K')^2-
(T1/'K')^2)+1/3*1.269e-5*((T2/'K')^3-
(T1/'K')^3)-
1/4*11.01e-9*((T2/'K')^4-(T1/'K')^4))*'J/mol';

"Calculo da variaçao de entalpia molar do nitrogenio"
intCp(C.N2)=(28.90*(T2/'K'-T1/'K')-1/2*0.1571e-2*((T2/'K')^2-
(T1/'K')^2)+1/3*0.8081e-5*((T2/'K')^3-
(T1/'K')^3)-
1/4*2.973e-9*((T2/'K')^4-(T1/'K')^4))*'J/mol';

"Calculo da variaçao de entalpia molar do carbono"
intCp(C.C)=(-6.7555*(T2/'K'-T1/'K')+1/2*6.6253e-
2*((T2/'K')^2-
(T1/'K')^2)-1/3*5.8148e-5*((T2/'K')^3-(T1/'K')^3)+
1/4*2.4113e-8*((T2/'K')^4-(T1/'K')^4)-1/5*3.812e-
12*
((T2/'K')^5-(T1/'K')^5))*'J/mol'; # Syed et al.

"Calculo da variaçao de entalpia molar da agua liquida"
intCp(C.H2O1)=(32.24*(T2/'K'-T1/'K')+1/2*0.1923e-
2*((T2/'K')^2-
(T1/'K')^2)+1/3*1.055e-5*((T2/'K')^3-
(T1/'K')^3)-
1/4*3.595e-9*((T2/'K')^4-(T1/'K')^4))*'J/mol';

"Calculo da variaçao de entalpia molar da madeira"
intCp(C.madeira)=10*'J/mol'; # valor arbitrario porque não é
utilizado depois

# Entalpia molar: Calor de formação + variaçao de entalpia
"Calculo da entalpia molar do carbono"
dH(C.C)=0*'kJ/kmol'+ intCp(C.C); # valor não é utilizado
depois

"Calculo da entalpia molar do metano"
dH(C.CH4)=-74520*'kJ/kmol'+ intCp(C.CH4);

"Calculo da entalpia molar do hidrogenio"
dH(C.H2)= intCp(C.H2);

"Calculo da entalpia molar do monóxido de carbono"
dH(C.CO)=-110525*'kJ/kmol'+ intCp(C.CO);

```

```

"Calculo da entalpia molar do dióxido de carbono"
dH(C.CO2)=-393509*'kJ/kmol'+ intCp(C.CO2);

"Calculo da entalpia molar do nitrogênio"
dH(C.N2)= intCp(C.N2);

"Calculo da entalpia molar da água líquida"
dH(C.H2O1)=-285830*'kJ/kmol';      # obtido em Zainal et al.,
2001

"Calculo da entalpia molar da água gasosa"
dH(C.H2O)=-241818*'kJ/kmol'+ intCp(C.H2O);

"Calculo da entalpia molar da madeira"
dH(C.madeira)=-114072*'kJ/kmol'; # obtido com Comgas

# Parametros do balanço de energia
"Calculo de A"
pA=dH(C.H2)-dH(C.H2O)-1.88*dH(C.N2);

"Calculo de B"
pB=dH(C.CO)+2*dH(C.H2O)-dH(C.CH4)+5.64*dH(C.N2);

"Calculo de C"
pC=dH(C.CO2)+2*dH(C.H2O)-dH(C.CH4)+7.52*dH(C.N2);

"Calculo de D"
pD=dH(C.H2O)-dH(C.H2O1);

"Calculo de E"
pE=dH(C.CH4)-1.24965*dH(C.H2O)-dH(C.madeira)-(3.49278+
z/2)*dH(C.N2);

# Sistema de equações a resolver

"Quantidade de água por kmol de madeira"
w=24*MC/(18*(1-MC));

"Balanço de energia"
pA*x1+pB*x2+pC*x3+pD*w+pE=0*'kJ/kmol';

"Balanço de massa"
K1*x1^2+x2+x3-1=0;
-K2*x1*x2+(w-1.24965)*K2*x2+2*K2*x2^2-x1*x3+2*K2*x2*x3=0;
x5=1-x2-x3;
x4=w+0.76535-x1-2*x5;
m=0.5*(x2+2*x3+x4-0.6231-w);
z=0.00339; #especificado pois é o que veio da biomassa

# Frações molares dos produtos

"Fração molar de hidrogenio"
D1=(x1)/(x1+x2+x3+x4+x5+3.76*m+z/2);

"Fração molar de monóxido de carbono"
D2=(x2)/(x1+x2+x3+x4+x5+3.76*m+z/2);

"Fração molar de dióxido de carbono"

```

```

D3=(x3)/(x1+x2+x3+x4+x5+3.76*m+z/2);

"Fração molar de vapor de agua"
D4=(x4)/(x1+x2+x3+x4+x5+3.76*m+z/2);

"Fração molar de metano"
D5=(x5)/(x1+x2+x3+x4+x5+3.76*m+z/2);

"Fração molar de nitrogenio"
D6=1-(D1+D2+D3+D4+D5);

```

end

FlowSheet Resolucao

```

PARAMETERS
NComp      as Integer(Default=9);
C          as Componentes;
T1         as temperature;
MC         as Real;

VARIABLES
Ei         as Equilibrio;

SET
T1 = 298.15 * 'K';
MC = 0.185; #teor de umidade da biomassa

SPECIFY
Ei.T2 = time* 'K/s';

OPTIONS
Dynamic=true;
TimeStart=800;
TimeEnd=1200;
TimeStep=10;
TimeUnit = 's';

```

end

## Modelo Cinético

```
##*-----
* Downdraft gasifier model
*-----
*
* Description:
* Biomass gasification in a concurrent (downdraft) reactor
based
* in the model of Di Blasi (2000).
* It is considered several processes that take place: moisture
* evaporation, biomass pyrolysis, char combustion and
gasification,
* combustion of the gases and thermal cracking of the tars.
*
* Assumptions:
* * unsteady-state
* * one-dimensional
* * heat and mass transfer across the bed
* * species considered: oxygen, nitrogen, hydrogen,
* steam, carbon dioxide and monoxide, methane and
* hydrocarbons (which also include tars)
*
* Implementation
* * stream gas-phase model
* * stream solid-phase model
* * gasifier model
* * discreted model in relation to length
*
* Specify:
* * the inlet stream
* * the boundary conditions
* * the gasifier geometry
* * the kinetic parameters
*
* References:
* * C. Di Blasi, Dynamic behaviour of stratified downdraft
* gasifiers, Chem. Eng. Sci., 55(15), pp.2931-2944
(2000).
* * C. Di Blasi, Modeling wood gasification in a
countercurrent
* fixed-bed reactor, AIChE J., 50(9), pp.2306-2319
(2004).
* * D. Purnomo, D. J. Aerts and K. W. Ragland, Pressurized
* downdraft combustion of woodchips, 23th Symposium
(International)
* on Combustion, The Combustion Institute, pp.1025-1032
(1990).
* * R. Rodrigues, Modelagem e Simulação de um Gaseificador
em
* Leito Fixo para o Tratamento Térmico de Resíduos
Solidos da
* Industria Calçadista, Dissertação de Mestrado, UFRGS,
* Departamento de Engenharia Química (2008).
*
*-----
* Author: Rodolfo Rodrigues and Argimiro R. Secchi
* Adapted by: Renata Nohra Chaar de Souza
*-----*#
```

```

using "types";
#*-----
* Gas-phase components (NCG)
*   1: Tar                               5: Steam
*   2: Oxygen                             6: Methane
*   3: Carbon dioxide                     7: Carbon monoxide
*   4: Hydrogen                           8: Nitrogen
*
* Solid-phase components (NCS)
*   1: Biomass
*   2: Moisture
*   3: Char
*
* Solid-phase reactions
*   1: Moisture evaporation (me)
*   1: Primary pyrolysis (p1)
*   2: Secondary pyrolysis (p2)
*
* Gas-phase reactions
*   1: Tar combustion (c1)                6: CO2 gasification (g1)
*   2: CH4 combustion (c2)               7: H2 gasification (g2)
*   3: CO combustion (c3)                8: Steam gasification (g3)
*   4: H2 combustion (c4)                9: Char combustion (c5)
*   5: Water gas shift (wg)
*-----*#

```

```

Model streamBasic
PARAMETERS
  To      as temperature   (Brief="Reference temperature",
Default=300);

VARIABLES
  F      as flow_mass     (Brief="Mass flow rate");
  F_mol  as flow_mol     (Brief="Molar flow rate");
  F_vol  as flow_vol     (Brief="Volumetric flow rate", Lower=-
1e-6);

  U      as velocity     (Brief="Velocity", Default=0.05);
  T      as temperature  (Brief="Temperature", Lower=250,
Default=298,
Upper=2000);
  rhom   as dens_mass    (Brief="Total concentration");
  cpm    as cp_mass      (Brief="Average specific heat",
Lower=0);
  Hm     as enth_mass    (Brief="Specific enthalpy", Default=0);
  Hm_mol as enth_mol    (Brief="Molar stream enthalpy",
Default=0,
Upper=1e10);
  Mwm    as molweight    (Brief="Stream molecular
weight", Lower=-1e-6,
Default=25);

EQUATIONS
"Mass flow rate"
F = rhom*F_vol;

"Molar flow rate"

```

```

Mwm*F_mol = F;

"Molar stream enthalpy"
Hm_mol = Hm*Mwm;

end

#*-----
----
*   Model of stream gas-phase
*-----
--*#

Model streamGas as streamBasic
  PARAMETERS
    outer NCG  as Integer (Brief="Number of gas-phase
components",
                                Default=8);
    Mw(NCG)    as molweight  (Brief="Molecular weight");
    cp(NCG)    as cp_mass    (Brief="Average specific heat");

    Rg  as Real  (Brief="Universal gas constant",
Default=8.314,
                                Unit='kJ/kmol/K');

  VARIABLES
    F_Nm3h    as flow_vol  (Brief="Normal flow rate");
    rho(NCG)  as conc_mass (Brief="Mass concentration (mass/gas
                                volume)", Lower=-1e-6, Default=1);
    P         as pressure  (Brief="Pressure",
DisplayUnit='kPa');

    C(NCG)    as conc_mol  (Brief="Molar concentration", Lower=-
1e-6);
    Y(NCG)    as fraction  (Brief="Product yield",
Unit='kg/kg');
    Y_mol(NCG) as fraction (Brief="Molar fraction",
Unit='kmol/kmol');
    H(NCG)    as enth_mass (Brief="Specific species enthalpy",
                                Default=0, Upper=1e9);

    Lambda as conductivity (Brief="Thermal conductivity",
Lower=1e-10);
    mu     as viscosity    (Brief="Viscosity", Default=0.01,
Upper=1);
    D     as diffusivity  (Brief="Diffusion coefficient",
DisplayUnit=
                                'm^2/s', Upper=1e5);

  SET
    Mw = [95, 31.999, 44.0095, 2.016, 18.0155, 16.0425, 28.010,
28.013]*'kg/kmol';
    cp = [2.50, 0.95, 1.09, 14.66, 2.06, 3.45, 1.11,
1.09]*'kJ/kg/K'; # (DiBlasi,2000);(Zainal,2001)

  EQUATIONS
    "Normal flow rate"

```

```

F_Nm3h*(1*'atm'/273.15/'K') = F_vol*(P/T);
                                # volume at 0°C and 1atm
[PV/T=nR]

"Mass concentration"
C*Mw = rho;

"Product yield"
Y*rhom = rho;

"Molar fraction"
Y_mol*sum(C) = C;

"Specific species enthalpy"
H = cp*(T - To); # (DiBlasi,2000)

"Total gas concentration"
rhom = sum(rho);

"Stream specific heat"
cpm = sum(Y*cp);

"Stream enthalpy"
Hm = sum(Y*H);

"Stream molecular weight"
Mwm = sum(Y*Mw);

"Thermal conductivity"
lambda = 4.8e-4*(T/'K')^0.717*'W/m/K'; # (Purnomo,1990)

"Viscosity"
mu = 1.98e-5*(T/300/'K')^(2/3)*'kg/m/s'; # (Purnomo,1990)

"Diffusion coefficient"
D = 1.78e-5*(T/300/'K')^(7/4)*'m^2/s'; # (Purnomo,1990)

end

#*-----
*   Model of stream solid-phase
*-----*#

Model streamSolid as streamBasic
PARAMETERS
  outer NCS as Integer (Brief="Number of solid-phase
components", Default=3);
  Mw(NCS) as molweight (Brief="Molecular weight");
  cp(NCS) as cp_mass (Brief="Average specific heat");

VARIABLES
  rho(NCS) as dens_mass (Brief="Apparent density (mass/total
mass)", Lower=-1e-6, Default=1);
  C(NCS) as conc_mol (Brief="Molar concentration", Lower=-
1e-6);
  Y(NCS) as fraction (Brief="Product yield",
Unit='kg/kg');

```

```

    Y_mol(NCS) as fraction (Brief="Molar fraction",
Unit='kmol/kmol');
    H(NCS) as enth_mass (Brief="Specific species enthalpy",
Default=0);

    SET
    Mw = [23.5706, 18.0155, 12.0105]*'kg/kmol';
    cp = [1.34, 2.06, 1.34]*'kJ/kg/K';
                                     # (Di Blasi, 2000),(Zainal, 2001)

    EQUATIONS
    "Mass concentration"
    C*Mw = rho;

    "Product yield"
    Y*rhom = rho;

    "Molar fraction"
    Y_mol*sum(C) = C;

    "Specific species enthalpy"
    H = cp*(T - To); # (DiBlasi,2000)

    "Total gas concentration"
    rhom = sum(rho);

    "Stream specific heat"
    cpm = sum(Y*cp);

    "Stream enthalpy"
    Hm = sum(Y*H);

    "Stream molecular weight"
    Mwm = sum(Y*Mw);

end

##-----
*   Model of stratified downdraft gasifier
*-----*#

Model gasifier
PARAMETERS
NCG  as Integer (Brief="Number of gas-phase components");
NCS  as Integer (Brief="Number of solid-phase components");
NRG  as Integer (Brief="Number of gas-phase reactions");
NRS  as Integer (Brief="Number of solid-phase reactions");

NComp as Integer (Brief="Total number of components");
NReac as Integer (Brief="Total number of reactions");
NPhas as Integer (Brief="Number of phases: gas (1) or solid
(2)",
                    Default=2);
N      as Integer (Brief="Number of discrete points",
Default=499,
                    Lower=2);

```

```

    stoic(NComp,NReac) as Real (Brief="Stoichiometric
coefficients");
    kstoic(NReac) as Real (Brief="Key stoichiometric
coefficients");

    Uc    as fraction(Brief="Total moisture content, d.b.",
                    Unit='kg/kg');
    Kb    as Real    (Brief="Permeability of biomass to gas flow",
                    Unit='m^2');
    Kc    as Real    (Brief="Permeability of char to gas flow",
                    Unit='m^2');

    sigma as Real    (Brief="Stephan-Boltzmann constant",
                    Default=5.67051e-8, Unit='W/m^2/K^4');
    zetasg as Real   (Brief="Correction factor for the solid/gas
heat transfer coefficient", Default=1);
    zetaw as Real   (Brief="Correction factor for the bed to wall
heat transfer coefficient", Default=1);
    Rg    as Real    (Brief="Universal gas constant",
                    Default=8.314,
                    Unit='kJ/kmol/K');
    pi    as Real    (Brief="Number pi", Default=3.14159);

    Tw    as temperature (Brief="Wall temperature",
                    Default=298.15);

    eps   as fraction(Brief="Bed void fraction");
    em    as Real    (Brief="Biomass emissivity");
    phi   as Real    (Brief="Porosity, vol/vol");
    chi   as fraction(Brief="Ash content of the biomass, % of
initial dry mass");
    Rp    as length  (Brief="Initial particle radius");
    Dia   as length  (Brief="Reactor diameter");
    L     as length  (Brief="Reactor height");

    dH_g_ref(NRG) as enth_mol (Brief="Reference gas-phase
reaction enthalpy", Symbol="\Delta
H_{G,ref}",
                    DisplayUnit='kJ/mol',
                    Default=0);
    dH_s_ref(NRS) as enth_mass (Brief="Reference solid-phase
reaction enthalpy", Symbol="\Delta
H_{S,ref}");
    Lambda_ref as enth_mass (Brief="Reference moisture
(evaporation) enthalpy",
                    Symbol="\Lambda_{ref}");

    D     as diffusivity (Brief="Diffusion coefficient",
                    DisplayUnit='m^2/s', Default=0.2);
    # [1e-5 to 3e-4]

    A_g(NRG) as Real (Brief="Gas-phase pre-exponential factor");

```

```

    A_s(NRS) as Real (Brief="Solid-phase pre-exponential
factor");
    Ae      as Real (Brief="Pre-exponential factor of
equilibrium");

    E_g(NRG) as energy_mol (Brief="Gas-phase activation energy",
DisplayUnit='kJ/mol');
    E_s(NRS) as energy_mol (Brief="Solid-phase activation energy",
DisplayUnit='kJ/mol');
    Ee      as energy_mol (Brief="Activation energy of
equilibrium",
DisplayUnit='kJ/mol');

    pref as pressure (Brief="Reference pressure",
Symbol="p_{ref}", Default=1);
    Tref as temperature (Brief="Reference temperature",
Symbol="T_{ref}", Default=373.15);
    To   as temperature (Brief="Ambient temperature",
Default=298.15);

VARIABLES
InletG      as streamGas; # Gas-phase inlet # Top
InletS      as streamSolid; # Solid-phase inlet # Top

OutletG     as streamGas; # Gas-phase outlet # Bottom
OutletS     as streamSolid; # Solid-phase outlet # Bottom

streamG(N+2) as streamGas; # Discreted gas-phase stream
streamS(N+2) as streamSolid; # Discreted solid-phase stream

lambda(N+2,NPhas) as conductivity (Brief="Thermal
conductivity", Lower=1-8);
lambda_eff(N+2,NPhas) as conductivity (Brief="Effective
thermal
conductivity", Lower=1-8);
lambda_rad(N+2,NPhas) as conductivity (Brief="Effective
radiative
thermal conductivity", Lower=1-
8);

mu(N+2) as viscosity (Brief="Viscosity", Lower=1e-5,
Default=0.01, Upper=1);

hsg(N+2) as heat_trans_coeff (Brief="Solid/gas heat transfer
coefficient", DisplayUnit='W/m^2/K', Upper=1e20);
hsw(N+2) as heat_trans_coeff (Brief="Solid/wall heat transfer
coefficient", DisplayUnit='W/m^2/K', Upper=1e15);
hgw(N+2) as heat_trans_coeff (Brief="Gas/wall heat transfer
coefficient", DisplayUnit='W/m^2/K', Upper=1e15);
hw(N+2) as heat_trans_coeff (Brief="Bed-to-wall heat transfer
coefficient", DisplayUnit='W/m^2/K');

km(N+2) as Real (Brief="Mass transfer coefficient",
Unit='m/s',
Lower=1e-6, Default=0.01, Upper=0.5);

Qsg(N+2) as Real (Brief="Heat transfer for solid/gas",

```

```

Unit='kJ/m^3/s'); # heat_rate
Qsw(N+2) as Real (Brief="Heat transfer for solid/wall",
Unit='kJ/m^3/s'); # heat_rate
Qgw(N+2) as Real (Brief="Heat transfer for gas/wall",
Unit='kJ/m^3/s'); # heat_rate

Re(N+2) as Real (Brief="Particle Reynolds number",
Lower=1e-6,
Default=48, Upper=1e3);
Pr(N+2) as Real (Brief="Particle Prandtl number",
Lower=1e-6,
Default=0.65, Upper=1e2);
Sc(N+2) as Real (Brief="Particle Schmidt number",
Lower=1e-6,
Default=0.85, Upper=1e2);

dp(N+2) as length (Brief="Current particle diameter",
Default=0.05, Upper=0.5);

R_g(N+2,NRG) as reaction_mol (Brief="Gas-phase reaction
rate",
DisplayUnit='kmol/m^3/s', Upper=1e5);
R_s(N+2,NRS) as reaction_mass (Brief="Solid-phase reaction
rate",
DisplayUnit='kg/m^3/s', Upper=1e5);
m(N+2) as reaction_mass (Brief="Moisture evaporation
rate",
DisplayUnit='kg/m^3/s', Lower=-1e5,
Upper=1e9);

omega(N+2,NCG) as reaction_mass (Brief="Rate of species
production (devolatilization)",
DisplayUnit='kg/m^3/s',
Upper=1e5, Lower=-1e5);

k_g(N+2,NRG) as Real (Brief="Gas-phase specific rate of
reaction");
k_s(N+2,NRS) as Real (Brief="Solid-phase specific rate of
reaction");

Ke(N+2) as Real (Brief="Equilibrium constant", Lower=1e-
8);

dH_g(N+2,NRG) as enth_mol (Brief="Gas-phase reaction
enthalpy",
Symbol="\Delta H_G", DisplayUnit='kJ/mol',
Default=0);
dH_s(N+2,NRS) as enth_mass (Brief="Solid-phase reaction
enthalpy",
Symbol="\Delta H_S");
Lambda(N+2) as enth_mass (Brief="Moisture (evaporation)
enthalpy",
Symbol="\Lambda");

ups_p(N+2) as Real (Brief="Particle density number",
Unit='1/m',
Lower=0, Upper=1e10);

```

```

K(N+2)      as Real (Brief="Permeability to gas flow",
Unit='m^2');

z(N+2)      as length      (Brief="Length gasifier");
dz          as length_delta (Brief="Length increment");

# Routine to calculation of heat transfer coefficients
lambda_rad0(N+2) as conductivity (Brief="Static effective
radial
conductivity", Lower=1e-6, Upper=1e3);
hrad(N+2,NPhas) as heat_trans_coeff (Brief="Radiation heat
transfer coefficient", Lower=1e-6);
kappa(N+2) as Real (Brief="Conduction ratio", Lower=1e-6);

SET

#*-----
* Gas-phase components (NCG)
*   1: Tar                5: Steam
*   2: Oxygen             6: Methane
*   3: Carbon dioxide     7: Carbon monoxide
*   4: Hydrogen           8: Nitrogen
*
* Solid-phase components (NCS)
*   1: Biomass
*   2: Moisture
*   3: Char
*
* Solid-phase reactions
*   1: Moisture evaporation (me)
*   1: Primary pyrolysis (p1)
*   2: Secondary pyrolysis (p2)
*
* Gas-phase reactions
*   1: Tar combustion (c1)      6: CO2 gasification (g1)
*   2: CH4 combustion (c2)     7: H2 gasification (g2)
*   3: CO combustion (c3)      8: Steam gasification (g3)
*   4: H2 combustion (c4)      9: Char combustion (c5)
*   5: Water gas shift (wg)
*-----*#

NComp = 11; # Total number of components (NCG + NCS)
NReac = 11; # Total number of reactions (NRG + NRS)

NCG = 8; # Number of gas-phase components
NCS = 3; # Number of solid-phase components
NRG = 9; # Number of gas-phase reactions
NRS = 2; # Number of solid-phase reactions

#*-----
* Moisture evaporation
*   (me) M -> H2O
*
* Pyrolysis
*   (p1) B -> Char + T + G1 (G1=CO,CO2,H2,CH4,H2O)
*   (p2) T -> G2 (G2=CO,CO2,CH4)
*

```

```

* Gas-phase combustion
*   (c1) T  + O2 -> CO + H2O
*   (c2) CH4 + O2 -> CO + H2O
*   (c3) CO  + O2 -> CO2
*   (c4) H2  + O2 -> H2O
*
* Gas-phase water gas shift
*   (wg) CO + H2O <-> CO2 + H2
*
* Heterogeneous reactions of char
*   (c5) Char + O2 -> CO2
*   (g1) Char + CO2 -> CO
*   (g2) Char + H2 -> CH4
*   (g3) Char + H2O -> CO + H2
*-----*#

#           T      O2      CO2      H2      H2O      CH4      CO N2 B M
C
stoic(:,1) = [ 0.14,      0,0.186,0.005,0.405,0.023,0.062,0,-
1,0,0.179];
# p1 (Estimated by Rodrigues)
stoic(:,2) = [-0.14,      0,0.083,      0,      0,0.013,0.044,0, 0,0,
0];
# p2 (Estimated by Rodrigues)
stoic(:,3) = [ -1,-0.867,      0,      0,0.761,      0,      1,0, 0,0,
0];
# c1
stoic(:,4) = [ 0, -1.5,      0,      0,      2, -1,      1,0, 0,0,
0];
# c2
stoic(:,5) = [ 0, -1,      2,      0,      0,      0, -2,0, 0,0,
0];
# c3
stoic(:,6) = [ 0, -1,      0, -2,      2,      0,      0,0, 0,0,
0];
# c4
stoic(:,7) = [ 0,      0,      1,      1, -1,      0, -1,0, 0,0,
0];
# wg
stoic(:,8) = [ 0,      0, -1,      0,      0,      0,      2,0, 0,0, -
1];
# g1
stoic(:,9) = [ 0,      0,      0, -2,      0,      1,      0,0, 0,0, -
1];
# g2
stoic(:,10)= [ 0,      0,      0,      1, -1,      0,      1,0, 0,0, -
1];
# g3
stoic(:,11)= [ 0, -1,      1,      0,      0,      0,      0,0, 0,0, -
1];
# c5

#           p1      p2  c1  c2  c3  c4  wg  g1  g2  g3  c5
kstoic = [-1, -0.14, -1, -1, -2, -2, -1, -1, -2, -1, -1];
#           B           T      T CH4  CO  H2 H2O CO2  H2 H2O O2

```

```

#*-----
*      Kinetic data
*-----*#

```

```

A_g(1) = 9.2e6;           # (Di Blasi,2000 by 2004)
A_g(2) = A_g(1);        # (Di Blasi,2000 by 2004)
A_g(3) = 1.3e11;        # (Di Blasi,2000 by 2004)
A_g(4) = 1e11;          # (Di Blasi,2000 by 2004)
A_g(5) = 2.78;          # (Di Blasi,2000)

```

```

Ae = 0.0265;            # (Di Blasi,2000)

```

```

A_g(6) = 7.92e4;        # (Di Blasi,2000)
A_g(7) = 1e-3*A_g(6);  # (Di Blasi,2000)
A_g(8) = A_g(6);        # (Di Blasi,2000)
A_g(9) = 5.67e9;        # (Di Blasi,2000)

```

```

A_s(1) = 1.516e3;       # (Di Blasi,2000)
A_s(2) = 4.28e6;        # (Di Blasi,2000)

```

```

E_g(1) = 80*'kJ/mol';   # (Di Blasi,2000 by 2004)
E_g(2) = E_g(1);        # (Di Blasi,2000 by 2004)
E_g(3) = 125.6*'kJ/mol'; # (Di Blasi,2000 by 2004)
E_g(4) = 83*'kJ/mol';   # (Di Blasi,2000 by 2004)
E_g(5) = 12.6*'kJ/mol'; # (Di Blasi,2000)

```

```

Ee = 65.8*'kJ/mol';     # (Di Blasi,2000)

```

```

E_g(6) = 218*'kJ/mol';  # (Di Blasi,2000)
E_g(7) = E_g(6);        # (Di Blasi,2000)
E_g(8) = E_g(6);        # (Di Blasi,2000)
E_g(9) = 160*'kJ/mol';  # (Di Blasi,2000)

```

```

E_s(1) = 105*'kJ/mol';  # (Di Blasi,2000)
E_s(2) = 107*'kJ/mol';  # (Di Blasi,2000)

```

```

dH_g_ref(1) = -243.0*'kJ/mol'; # (Di Blasi,2000 by 2004,
                                massa normalizada tar)
dH_g_ref(2) = -280.3*'kJ/mol'; # (Di Blasi,2000 by 2004)
dH_g_ref(3) = -283.1*'kJ/mol'; # (Di Blasi,2000 by 2004)
dH_g_ref(4) = -288.1*'kJ/mol'; # (Di Blasi,2000 by 2004)
dH_g_ref(5) = -41*'kJ/mol';     # (Di Blasi,2000)
dH_g_ref(6) = 172.58*'kJ/mol';  # (Di Blasi,2004)
dH_g_ref(7) = -74.93*'kJ/mol';  # (Di Blasi,2004)
dH_g_ref(8) = 131.4*'kJ/mol';   # (Di Blasi,2004)
dH_g_ref(9) = -252.2*'kJ/mol';  # (Di Blasi,2004)

```

```

dH_s_ref(1) = -420*'kJ/kg';     # (Di Blasi,2000)
dH_s_ref(2) = 42*'kJ/kg';       # (Di Blasi,2000)

```

```

Lambda_ref = 2269.7*'kJ/kg';    # (Perry,1999)

```

```

#*-----
*      Biomass characterization (Jayah,2003) : Rubber Wood

```

```

*
*      Formula:  C      H      O      N
*                1.000 1.5307 0.6231 0.003390
*
*      Molecular Weight: 23.5706 kg/kmol
*
*      Immediate analysis (d.b.)
*                moisture  18.5%
*
*                volatiles 80.1%
*                ash       0.7%
*                fix carbon 19.2%
*
*      Elemental analysis (d.b.)
*                C          50.6%
*                H          6.5%
*                O          42.0%
*                N          0.2%
*                Ash        0.7%
*
*-----*#
      Uc = 0.185; # Initial total moisture content, d.b.
      chi = 0.007; # Ash content of the biomass, % of initial dry
mass
*-----*#
*      Reactor characterization
*-----*#
      Dia = 0.45*'m'; # Reactor diameter (Di Blasi,2000)
      # L = 0.5*'m'; # Reactor height (Di Blasi,2000)
*-----*#
*-----
*      Bed characterization
*-----*#
--*#
# Bed void fraction, void vol./bed vol.
      eps = 0.5; # (Di Blasi,2000)
# Biomass emissivity
      em = 0.9; # (Rodrigues,2008)
# Porosity, vol./vol.
      phi = 0.75; # (Rodrigues,2008)
# Permeability to gas flow
      Kb = 1e-6*'m^2'; # (Rodrigues,2008)
      Kc = 5e-6*'m^2'; # (Rodrigues,2008)
# Gas diffusivity
      D = 2e-5*'m^2/s'; # (Di Blasi,2000)
*
      EQUATIONS
*-----*#
*      Inlet discreted variables (TOP)
*-----*#

```

```

# Gas phase
"Inlet gas flow rate"
InletG.F = streamG(1).F;

"Inlet gas mass concentration"
InletG.rho = streamG(1).rho;

"Inlet gas velocity"
InletG.U = streamG(1).U;

"Inlet gas temperature"
InletG.T = streamG(1).T;

"Inlet gas pressure"
InletG.P = streamG(1).P;

# Solid phase
"Inlet solid flow rate"
InletS.F = streamS(1).F;

"Inlet solid mass concentration"
InletS.rho = streamS(1).rho;

"Inlet solid velocity"
InletS.U = streamS(1).U;

"Inlet solid temperature"
InletS.T = streamS(1).T;

#*-----*#
*   Outlet discreted variables (BOTTOM)
*-----*#

# Gas phase
"Outlet gas flow rate"
OutletG.F = streamG(N+2).F;

"Outlet gas mass concentration"
OutletG.rho = streamG(N+2).rho;

"Outlet gas velocity"
OutletG.U = streamG(N+2).U;

"Outlet gas temperature"
OutletG.T = streamG(N+2).T;

"Outlet gas pressure"
OutletG.P = streamG(N+2).P;

# Solid phase
"Outlet solid flow rate"
OutletS.F = streamS(N+2).F;

"Outlet solid mass concentration"
OutletS.rho = streamS(N+2).rho;

"Outlet solid velocity"
OutletS.U = streamS(N+2).U;

```

```
"Outlet solid temperature"
OutletS.T = streamS(N+2).T;
```

```
#####
```

```
"Discrete interval"
dz = (z(N+2) - z(1))/(N+1);
```

```
##*-----
* Gas-phase mass balance (Di Blasi,2000)(Di Blasi,2004)
*-----*#
```

```
for k in [2:(N+1)] do
```

```
"Tar gas-phase NCG#1"
phi*diff(streamG(k).rho(1))
+ (streamG(k).rho(1)*streamG(k).U - streamG(k-1).rho(1)*
streamG(k-1).U)/(z(k) - z(k-1))
= phi*D*((streamG(k).rhom - streamG(k-1).rhom)*
(streamG(k).Y(1) - streamG(k-1).Y(1)) + streamG(k).rhom*
(streamG(k+1).Y(1) -2*streamG(k).Y(1) + streamG(k-
1).Y(1)))/
(z(k) - z(k-1))^2 + streamG(k).Mw(1)*sumt(stoic(1,3:11)*
R_g(k,1:9) + omega(k,1));
```

```
"Oxygen gas-phase NCG#2"
phi*diff(streamG(k).rho(2))
+ (streamG(k).rho(2)*streamG(k).U - streamG(k-1).rho(2)*
streamG(k-1).U)/(z(k) - z(k-1))
= phi*D*((streamG(k).rhom - streamG(k-1).rhom)*
(streamG(k).Y(2) - streamG(k-1).Y(2)) + streamG(k).rhom*
(streamG(k+1).Y(2) -2*streamG(k).Y(2) + streamG(k-
1).Y(2)))/
(z(k) - z(k-1))^2 + streamG(k).Mw(2)*sumt(stoic(2,3:11)*
R_g(k,1:9)) + omega(k,2));
```

```
"Carbon dioxide gas-phase NCG#3"
phi*diff(streamG(k).rho(3))
+ (streamG(k).rho(3)*streamG(k).U - streamG(k-1).rho(3)*
streamG(k-1).U)/(z(k) - z(k-1))
= phi*D*((streamG(k).rhom - streamG(k-1).rhom)*
(streamG(k).Y(3) - streamG(k-1).Y(3)) + streamG(k).rhom*
(streamG(k+1).Y(3) -2*streamG(k).Y(3) + streamG(k-
1).Y(3)))/
(z(k) - z(k-1))^2 + streamG(k).Mw(3)*sumt(stoic(3,3:11)*
R_g(k,1:9)) + omega(k,3));
```

```
"Hydrogen gas-phase NCG#4"
phi*diff(streamG(k).rho(4))
+ (streamG(k).rho(4)*streamG(k).U - streamG(k-1).rho(4)*
streamG(k-1).U)/(z(k) - z(k-1))
= phi*D*((streamG(k).rhom - streamG(k-1).rhom)*
(streamG(k).Y(4) - streamG(k-1).Y(4)) + streamG(k).rhom*
(streamG(k+1).Y(4) -2*streamG(k).Y(4) + streamG(k-
1).Y(4)))/
(z(k) - z(k-1))^2 + streamG(k).Mw(4)*sumt(stoic(4,3:11)*
```

```

R_g(k,1:9)) + omega(k,4);

"Steam NCG#5"
phi*diff(streamG(k).rho(5))
+ (streamG(k).rho(5)*streamG(k).U - streamG(k-1).rho(5)*
streamG(k-1).U)/(z(k) - z(k-1))
= phi*D*((streamG(k).rhom - streamG(k-1).rhom)*
(streamG(k).Y(5) - streamG(k-1).Y(5)) + streamG(k).rhom*
(streamG(k+1).Y(5) - 2*streamG(k).Y(5) + streamG(k-
1).Y(5)))/
(z(k) - z(k-1))^2 + streamG(k).Mw(5)*sumt(stoic(5,3:11)*
R_g(k,1:9)) + omega(k,5) + m(k);

"Methane gas-phase NCG#6"
phi*diff(streamG(k).rho(6))
+ (streamG(k).rho(6)*streamG(k).U - streamG(k-1).rho(6)*
streamG(k-1).U)/(z(k) - z(k-1))
= phi*D*((streamG(k).rhom - streamG(k-1).rhom)*
(streamG(k).Y(6) - streamG(k-1).Y(6)) + streamG(k).rhom*
(streamG(k+1).Y(6) - 2*streamG(k).Y(6) + streamG(k-
1).Y(6)))/
(z(k) - z(k-1))^2 + streamG(k).Mw(6)*sumt(stoic(6,3:11)*
R_g(k,1:9)) + omega(k,6);

"Carbon monoxide gas-phase NCG#7"
phi*diff(streamG(k).rho(7))
+ (streamG(k).rho(7)*streamG(k).U - streamG(k-1).rho(7)*
streamG(k-1).U)/(z(k) - z(k-1))
= phi*D*((streamG(k).rhom - streamG(k-1).rhom)*
(streamG(k).Y(7) - streamG(k-1).Y(7)) + streamG(k).rhom*
(streamG(k+1).Y(7) - 2*streamG(k).Y(7) + streamG(k-
1).Y(7)))/
(z(k) - z(k-1))^2 + streamG(k).Mw(7)*sumt(stoic(7,3:11)*
R_g(k,1:9)) + omega(k,7);

#*-----
*      Energy balance (Di Blasi,2000)(Di Blasi,2004)
*-----*#
"Gas-phase energy"          # T,N2,O2,H2,CO,CO2,CH4,H2O
phi*diff(streamG(k).rhom*streamG(k).Hm)
= ((lambda_eff(k,1) - lambda_eff(k-1,1))*(streamG(k).T -
streamG(k-1).T) + lambda_eff(k,1)*(streamG(k+1).T -
2*streamG(k).T + streamG(k-1).T))/(z(k) - z(k-1))^2
- (streamG(k).U*streamG(k).rhom*streamG(k).Hm -
streamG(k-1).U*streamG(k-1).rhom*streamG(k-1).Hm)/(z(k)
-
z(k-1)) - (sumt(R_g(k,1:5)*dH_g(k,1:5)) +
R_s(k,2)*dH_s(k,2))
+ Qsg(k) + Qgw(k);          #
c1,c2,c3,c4,wg,p2

"Solid-phase energy"      # B,C,M
diff(streamS(k).rhom*streamS(k).Hm)
= ((lambda_eff(k,2) - lambda_eff(k-1,2))*(streamS(k).T -
streamS(k-1).T) + lambda_eff(k,2)*(streamS(k+1).T -
2*streamS(k).T + streamS(k-1).T))/(z(k) - z(k-1))^2
- (streamS(k).U*streamS(k).rhom*streamS(k).Hm -

```

```

        streamS(k-1).U*streamS(k-1).rhom*streamS(k-1).Hm)/(z(k)
-
        z(k-1)) - (sumt(R_g(k,6:9)*dH_g(k,6:9)) +
R_s(k,1)*dH_s(k,1))
        - Qsg(k) - m(k)*Lambda(k) + Qsw(k);      #
c5,g1,g2,g3,p1

"Discrete length"
        z(k) = z(k-1) + dz;

end

##-----
*   Solid-phase mass balance
*-----*#

for k in [2:(N+2)] do

"Biomass NCS#1"          # (Benkoussas,2007)
        diff(streamS(k).rho(1))+ (streamS(k).rho(1)*streamS(k).U
-
        streamS(k-1).rho(1)*streamS(k-1).U)/(z(k) - z(k-1))
= stoic(9,1)*R_s(k,1);

"Moisture NCS#2"        # (Di Blasi,2000)(Di Blasi,2004)
        diff(streamS(k).rho(2)) +
(streamS(k).rho(2)*streamS(k).U -
        streamS(k-1).rho(2)*streamS(k-1).U)/(z(k) - z(k-1))
= -m(k);

"Char NCS#3"           # (Di Blasi,2000)(Di Blasi,2004)
        diff(streamS(k).rho(3)) + InletS.U*(streamS(k).rho(3) -
streamS(k-1).rho(3))/(z(k) - z(k-1)) # Us0
= stoic(11,1)*R_s(k,1);

"Total solid continuity" # equation attributed to Us
                        (Rodrigues,2008)
        InletS.rhom*(streamS(k).U - streamS(k-1).U)/(z(k) - z(k-
1))
+
        = sumt(streamS(k).Mw*sumt(stoic(9:11,8:11)*R_g(k,6:9)))
+
        sumt(stoic(9:11,1)*R_s(k,1)) - m(k); # m,p1,g1-g3,c5

"Total gas continuity" # equation attributed to Ug
                        (Di Blasi,2000)(Di Blasi,2004)
        phi*diff(streamG(k).rhom) +
(streamG(k).rhom*streamG(k).U -
        streamG(k-1).rhom*streamG(k-1).U)/(z(k) - z(k-1))
= sumt(streamG(k).Mw*sumt(stoic(1:8,3:11)*R_g(k,:)))
+ (1 - stoic(11,1))*R_s(k,1) + m(k);

##-----
*   Pressure drop (Di Blasi,2000)(Di Blasi,2004)
*-----*#

"Modified Darcy law"   # equation attributed to P
        (K(k)/mu(k))*(streamG(k).P - streamG(k-1).P)/(z(k) -
z(k-1))

```

```

        = (streamS(k).U - streamG(k).U);

end

#####

"Ideal gas law"          # equation attributed to rhog(8)
streamG.P*streamG.Mwm = streamG.rhom*Rg*streamG.T;

"Solid flow rate"
streamS.F = streamS.rhom*streamS.U*pi*(Dia/2)^2;

"Gas flow rate"
streamG.F = streamG.rhom*streamG.U*pi*(Dia/2)^2;

#*-----
*   Heat transfer (DiBlasi,2000)
*-----*#
    "Heat transfer for solid/gas"
    Qsg = hsg*ups_p*(streamS.T - streamG.T);

    "Heat transfer for solid/wall"
    Qsw = 4*hsw*(Tw - streamS.T)/Dia;

    "Heat transfer for gas/wall"
    Qgw = 4*hgw*(Tw - streamG.T)/Dia;

#*-----
*   Heat of reaction (Rodrigues,2008)
*-----*#
    for j in [1:NRS] do
        "Solid-phase reaction enthalpy"
        dH_s(:,j) = dH_s_ref(j) +
            sumt(stoic(9:11,j)*streamS.cp)/
            abs(kstoic(j))*(streamS.T - To);
    end

    for j in [1:NRG] do
        "Gas-phase reaction enthalpy"
        dH_g(:,j) = dH_g_ref(j) +
            sumt(stoic(1:8,j+2)*streamG.cp*
                streamG.Mw)/abs(kstoic(j+2))*(streamG.T - To);
    end

    "Moisture (evaporation) enthalpy"
    Lambda = Lambda_ref + streamG.cp(5)*(streamS.T - To);

#####
#   PROPERTIES
#####

#*-----
*   Dimensionless numbers
*-----*#

```

```

"Reynolds number"
Re = dp*streamG.U*streamG.rhom/mu;

"Prandtl number"
Pr = streamG.cpm*mu/lambda(:,1);

"Schmidt number"
Sc*(streamG.rhom) = mu/D;

#*-----
*   Heat and mass transfer coefficient
*-----*#
    "Solid-to-gas heat transfer coefficient"
                                # (Di Blasi,2000)(Di Blasi,2004)
    hsg = zetasg*2.06*streamG.cpm*streamG.rhom*streamG.U/
    (phi*Re^0.575*Pr^(2/3));

    "Gas-to-wall heat transfer coefficient"      #
(Rodrigues,2008)
    hgw = hw*lambda_rad(:,1)/(lambda_rad(:,1) + lambda_rad(:,2));

    "Solid-to-wall heat transfer coefficient"    #
(Rodrigues,2008)
    hsw = hw*lambda_rad(:,2)/(lambda_rad(:,1) + lambda_rad(:,2));

    "Bed-to-wall heat transfer coefficient"      #
(Rodrigues,2008)
    hw = zetaw*(2.44*lambda_rad0/Dia^(4/3)*'m^(1/3)' +
    0.033*lambda(:,1)*Pr*Re/dp);

    "Void-to-void radiation heat transfer coefficient" #
(Purnomo,1990)
    hrad(:,1) = 4*sigma/(1 + 0.5*eps*(1-em)/(em*(1-
eps)))*streamG.T^3;

    "Surface-to-surface radiation heat transfer coefficient"
                                # (Purnomo,1990)
    hrad(:,2) = 4*sigma*em/(2-eps)*streamS.T^3;

    "Static effective radial conductivity" # (Rodrigues,2008)
    lambda_rad0/lambda(:,1) = eps*(1 + dp*hrad(:,1)/lambda(:,1))
+
    (1-eps)/(1/(1/phi + dp*hrad(:,2)/lambda(:,1)) + 2/3/kappa);

    "Thermal conductivity ratio"              # (Rodrigues,2008)
    kappa = lambda(:,2)/lambda(:,1);

    "Mass transfer coefficient"                # (Di Blasi,2004)
    km = 2.06*streamG.U/(phi*Re^0.575*Sc^(2/3));

#*-----
*   Gas-phase properties
*-----*#
    "Effective thermal conductivity" # (Di Blasi,2000)(Di
Blasi,2004)
    lambda_eff(:,1) = phi*lambda(:,1);

```

```

"Effective radial conductivity" # (Froment,2011)
lambda_rad(:,1) = lambda(:,1)*0.14*Pr*Re/(1 + 46*(dp/Dia)^2);

"Thermal conductivity" # (Purnomo,1990)
lambda(:,1) = 4.8e-4*(streamG.T/'K')^0.717*'W/m/K';

"Viscosity of gas-phase" # (Purnomo,1990)
mu = 1.98e-5*(streamG.T/300/'K')^(2/3)*'kg/m/s';

#*-----*#
* Solid-phase properties
*-----*#

"Effective thermal conductivity" # (Rodrigues,2008)
lambda_eff(:,2) = lambda(:,2)*(2/3 + (1-eps)/(1 +
lambda(:,2)/
dp/hrad(:,2))+ dp*hrad(:,1)/lambda(:,2)));

"Effective radial conductivity" # (Rodrigues,2008)
lambda_rad(:,2) = lambda(:,1)*(1-eps)/(1/(1/phi +
dp*hrad(:,1)/
lambda(:,1)) + 2/3/kappa);

"Thermal conductivity" # (Rodrigues,2008)
lambda(:,2) = (0.13 + 3e-4*(streamS.T -
273*'K')/'K')*'W/m/K';

#*-----*#
* Vapor pressure and bed permeability
*-----*#

"Permeability to gas flow" # (Rodrigues, 2008)
K = streamS.rho(1)/InletS.rho(1)*Kb + (1-streamS.rho(1)/
InletS.rho(1))*Kc;

#*-----*#
* Particle properties
*-----*#

"Current particle diameter" # (Di Blasi,2000)(Di
Blasi,2004)
(dp/2/Rp)^3 = (1 - chi)*streamS.U/InletS.U + chi;

"Particle density number" # (Di Blasi,2000)(Di
Blasi,2004)
ups_p*dp = 6*(1 - phi);

#####
# KINETICS
#####

#*-----*#
* Evaporation/condensation
* (me) M -> H2O
*-----*#

```

```

    "Moisture evaporation rate" #
(Benkoussas,2007)
    m = streamS.rho(2)*6e5/'s'/sqrt(streamS.T/'K')
    *exp(-48.22*'kJ/mol'/Rg/streamS.T);

##-----
* Pyrolysis
* (p1) B -> Char + G1 + T (G1=CO,CO2,H2,CH4,H2O)
* (p2) T -> G2 (G2=CO,CO2,CH4)
*-----*#
    "Reaction rate of primary pyrolysis #p1" # (Di
Blasi,2000)
    R_s(:,1) = k_s(:,1)*streamS.rho(1)/'s';

    "Reaction rate of secondary pyrolysis #p2" # (Di
Blasi,2000)
    R_s(:,2) = phi*k_s(:,2)*streamG.rho(1)/'s';

##-----
* Gas-phase combustion
* (c1) T + O2 -> CO + H2O (-)
* (c2) CH4 + O2 -> CO + H2O (-)
* (c3) CO + O2 -> CO2 (-)
* (c4) H2 + O2 -> H2O (-)
*-----*#
    "Reaction rate of tar combustion #c1" # (Di Blasi,2000 by
2004)
    R_g(:,1) = phi*k_g(:,1)*streamG.T*streamG.C(1)*streamG.C(2)*
'm^3/kmol/K/s';

    "Reaction rate of methane combustion #c2" # (Di Blasi,2000 by
2004)
    R_g(:,2) = phi*k_g(:,2)*streamG.T*streamG.C(6)*streamG.C(2)*
'm^3/kmol/K/s';

    "Reaction rate of carbon monoxide combustion #c3" # (Di
Blasi,2000 by 2004)
    R_g(:,3) = phi*k_g(:,3)*streamG.C(7)*streamG.C(2)*
sqrt(streamG.C(5))*'(m^3/kmol)^1.5/s';

    "Reaction rate of hydrogen combustion #c4" # (Di Blasi,2000
by 2004)
    R_g(:,4) =
phi*k_g(:,4)*streamG.C(4)*streamG.C(2)*'m^3/kmol/s';

##-----
* Gas-phase water gas shift
* (wg) CO + H2O <-> CO2 + H2 (-)
*-----*#
    "Reaction rate of water gas shift #wg" # (Di Blasi,2000)
    R_g(:,5) = phi*k_g(:,5)*(streamG.C(7)*streamG.C(5) -
streamG.C(3)*streamG.C(4)/Ke)*'m^3/kmol/s';

    "Equilibrium constant of water gas shift"# (Di Blasi,2000)
    Ke = Ae*exp(Ee/Rg/streamG.T);

##-----
* Heterogeneous reactions of char

```

```

*      (g1) C + CO2 -> CO      (+)
*      (g2) C + H2  -> CH4     (-)
*      (g3) C + H2O -> CO      (+)
*      (c5) C + O2  -> CO2     (-)
*-----*#
      "Reaction rate of Boudouard reaction #g1"      # (Di
Blasi,2000)
      R_g(:,6) = ups_p*streamG.C(3)/(km +
k_g(:,6)*'m/s')*km*k_g(:,6)*
      'm/s';

      "Reaction rate of methanation reaction #g2"    # (Di
Blasi,2000)
      R_g(:,7) = ups_p*streamG.C(4)/(km +
k_g(:,7)*'m/s')*km*k_g(:,7)*
      'm/s';

      "Reaction rate of steam gasification #g3"      # (Di
Blasi,2000)
      R_g(:,8) = ups_p*streamG.C(5)/(km +
k_g(:,8)*'m/s')*km*k_g(:,8)*
      'm/s';

      "Reaction rate of char combustion #c5"         # (Di
Blasi,2000)
      R_g(:,9) = ups_p*streamG.C(2)/(km +
k_g(:,9)*'m/s')*km*k_g(:,9)*
      'm/s';

#*-----
* Specific rate of reaction
*-----*#
      "Solid-phase specific rate of reaction #1"     # (Di
Blasi,2000)
      k_s(:,1) = A_s(1)*exp(-E_s(1)/Rg/streamS.T);

      "Solid-phase specific rate of reaction #2"     # (Di
Blasi,2000)
      k_s(:,2) = A_s(2)*exp(-E_s(2)/Rg/streamG.T);

      for j in [1:(NRG-4)] do
      "Gas-phase specific rate of reaction #1-5"
                                     # (Di Blasi,2000 by
                                     2004)
          k_g(:,j) = A_g(j)*exp(-E_g(j)/Rg/streamG.T);
      end

      for j in [6:NRG] do
      "Gas-phase specific rate of reaction #6-9"     # (Di
Blasi,2000)
          k_g(:,j) = A_g(j)*exp(-E_g(j)/Rg/streamS.T);
      end

#*-----
* Rate of species production in devolatilization # (Rodrigues,2008)
*-----*#
      for i in [1:NCG] do
      "Rate of species production (devolatilization)"

```

```

        omega(:,i) = sumt(stoic(i,1:2)*R_s);
    end
end

FlowSheet mid_reactor as gasifier
    VARIABLES
        airfrac      as Real      (Brief="Air-to-fuel ratio", Lower=0);

    EQUATIONS
        "Air-to-fuel ratio"
        airfrac = InletG.F/InletS.F;

    SET

    #*-----*#
    *      Model adjust
    *-----*#

        zetasg = 0.87;
        # zetasg = 1;      # (Di Blasi,2000)

        zetaw = 0.64;
        # zetaw = 1;      # (Di Blasi,2000)

        N = 49;          # Number of discrete points

    #*-----*#
    *      Reactor parameter
    *-----*#

        Rp = 3.3*'cm';   # Initial particle radius (Jayah,2003)
        Tw = 850*'K';    # Wall temperature (Di Blasi,2000)
        L = 0.5*'m';     # Reactor height (Di Blasi,2000)

    SPECIFY

    #*-----*#
    *      Boundary conditions
    *-----*#

        # Top (z=0)
        # Lower boundary limit
        z(1) = 0*'m';

        # Inlet gas flow rate
        InletG.F = 27*'kg/h';

        # Inlet gas density (T,O2,CO2,H2,H2O,CH4,CO,N2)
        InletG.Y(1:7) = [0,0.21,0,0,0.001,0,0.0001];

        # Inlet gas temperature
        InletG.T = 300*'K';

        # Inlet gas pressure
        InletG.P = 101.324*'kPa';

        # Inlet solid flow rate
        InletS.F = 18*'kg/h';

        # Inlet solid density (B,M,C)
        InletS.Y(1:2) = [1-Uc,Uc];

```

```

# Inlet solid density
InletS.rhom = 360*'kg/m^3';

# Inlet solid temperature
InletS.T = 300*'K';

# Bottom (z=L)
# Upper boundary limit
z(N+2) = L; # Reactor length

# Outlet solid temperature
streamS(N+2).T = streamS(N+1).T; # d(streamS.T)/dz(z=L) = 0

# Outlet gas temperature
streamG(N+2).T = streamG(N+1).T; # d(streamG.T)/dz(z=L) = 0

# Outlet gas density
streamG(N+2).rho(1:7) = streamG(N+1).rho(1:7); #
d(streamG.rho)/dz(z=L) = 0

INITIAL
"Solid density"
streamS(2:N+2).Y = InletS.Y;

"Solid temperature"
streamS(2:N+1).T = InletS.T;

"Gas density"
streamG(2:N+1).Y(1:7) = InletG.Y(1:7);

"Gas velocity"
streamG(2:N+2).U = InletG.U;

"Gas temperature"
streamG(2:N+1).T = InletG.T;

OPTIONS
Dynamic = false;
NLASolver(
    File = "nlasolver",
    RelativeAccuracy = 1e-3,
    AbsoluteAccuracy = 1e-6,
    MaxIterations = 100
);

GuessFile = "mid_reactor_meio_v39.rlt";
end

```