



ESTUDO NUMÉRICO-EXPERIMENTAL DA GASEIFICAÇÃO DE PELLETS DE  
BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM LEITO FLUIDIZADO CIRCULANTE

Marcelo Ricardo Queiroz Medeiros

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

Orientador(es): Manuel Ernani de Carvalho Cruz  
Albino José Kalab Leiroz

Rio de Janeiro

Julho de 2020

ESTUDO NUMÉRICO-EXPERIMENTAL DA GASEIFICAÇÃO DE PELLETS DE  
BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM LEITO FLUIDIZADO CIRCULANTE

Marcelo Ricardo Queiroz Medeiros

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA MECÂNICA.

Orientadores: Manuel Ernani de Carvalho Cruz

Albino José Kalab Leiroz

Aprovada por: Prof. Manuel Ernani de Carvalho Cruz

Prof. Albino José Kalab Leiroz

Prof. Amaro Gomes Barreto Junior

Prof. Marcelo Colaço

Prof. Paulo Seleglim Júnior

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JULHO DE 2020

Medeiros, Marcelo Ricardo Queiroz

Estudo Numérico-Experimental da Gaseificação de Pellets de Bagaço de Cana-de-Áçúcar em Leito Fluidizado Circulante / Marcelo Ricardo Queiroz Medeiros. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2020.

XXIV, 187 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Manuel Ernani de Carvalho Cruz

Albino José Kalab Leiroz

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2020.

Referências Bibliográficas: p. 130-139.

1. Gaseificação. 2. Bagaço de Cana-de-Açúcar. 3. CFD. 4. Leito Fluidizado Circulante. I. Cruz, Manuel Ernani de Carvalho *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Mecânica. III. Título.

Para minha esposa Jane e meu filho  
João Marcelo, com amor e carinho.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, primeiramente.

À minha esposa Jane, companheira de onze anos, pelo amor e incentivo.

Ao meu filho João Marcelo, por estar sempre presente.

A PETROBRAS, pelo apoio financeiro para realização deste trabalho de Tese.

A ANP, pelo apoio financeiro através da PETROBRAS.

A ANEEL, pelo apoio financeiro através da PETROBRAS.

Aos professores e orientadores Manuel Ernani de Carvalho Cruz e Albino José Kalab Leiroz, pela orientação nas fases de desenvolvimento acadêmico e de pesquisa de Tese.

À Rafaela Frota Reinaldo e ao Arthur José Gerbasi da Silva pelo apoio durante a fase de redação deste trabalho de Tese.

À Renata Porto de Azevedo Tavares pelo apoio na fase de experimentos laboratoriais.

A todos os colegas e amigos que contribuíram direta ou indiretamente nas diversas etapas deste trabalho de doutorado.

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

## ESTUDO NUMÉRICO-EXPERIMENTAL DA GASEIFICAÇÃO DE PELLETS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM LEITO FLUIDIZADO CIRCULANTE

Marcelo Ricardo Queiroz Medeiros

Julho/2020

Orientadores: Manuel Ernani de Carvalho Cruz

Albino José Kalab Leiroz

Programa: Engenharia Mecânica

O objeto desta Tese é o desenvolvimento de um modelo 3-D de escoamento reativo, multifásico, com múltiplas espécies gasosas e sólidas, com transferência de calor e massa e com modelo turbulento  $k-\epsilon$  padrão. O objetivo foi a predição da composição do gás de síntese gerado em um gaseificador de leito fluidizado circulante. Para obtenção destes objetivos foram realizados: testes por análise termogravimétrica (TGA) para a secagem e a devolatilização do bagaço de cana; testes experimentais de gaseificação em uma planta piloto e simulações em CFD, utilizando a formulação de Euler-Euler, para descrever o processo de gaseificação. A metodologia utilizada foi: determinação dos parâmetros de Arrhenius para os processos de secagem e de devolatilização para os pellets através do TGA; a realização de experimentos de gaseificação a 850°C utilizando uma razão de equivalência entre 0,25 a 0,29 e uma razão de vazão de massa vapor / biomassa de 0,8 a 1,2. O modelo cinético proposto continha as reações principais já desenvolvidas na literatura e por dados obtidos nesta tese. As condições de contorno das simulações foram as condições operacionais dos testes de gaseificação não triviais. Quatro modelos de gaseificação foram investigados neste trabalho. Os dados numéricos obtidos foram comparados a dados gerados nesta tese e a dados da literatura. Utilizou-se o modelo de gaseificação com menor desvio em relação a dados experimentais preliminares para simular os demais testes de gaseificação. Os resultados apresentam a avaliação das espécies de interesse do gás de síntese gerado nos experimentos.

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

NUMERICAL-EXPERIMENTAL STUDY OF GASIFICATION OF SUGARCANE  
BAGASSE PELLETS IN CIRCULATING FLUIDIZED BED

Marcelo Ricardo Queiroz Medeiros

July/2020

Advisors: Manuel Ernani de Carvalho Cruz

Albino José Kalab Leiroz

Department: Mechanical Engineering

This Thesis object is the development of a 3-D reactive model, multiphase flow, with multiple gaseous and solid species, with heat and mass transfer and standard turbulent k- $\epsilon$  model. The objective was to predict the syngas composition generated in a circulating fluidized bed gasifier. To achieve these objectives, some activities were done: thermogravimetric analysis (TGA) for sugarcane bagasse drying and devolatilization; experimental gasification tests in a pilot plant; and CFD simulations with Euler-Euler formulation to describe the gasification process. The used methodology were: Arrhenius parameters determination for the pellets drying and devolatilization processes through TGA experiments; and gasification experiments at 850 ° C using an equivalence ratio between 0.25 to 0.29 and a mass flow with steam between biomass ratio of 0.8 to 1.2. The proposed kinetic model contained the main reactions from literature and obtained data in this thesis. The simulations boundary conditions were the non-trivial gasification tests operation conditions. Four gasification models were investigated in this work. The obtained numerical data were compared with experimental data and literature data. The gasification model with the smallest deviation compared to preliminary experimental data was used to simulate the other gasification tests. The results show the evaluation of the interest species of the generated syngas in the gasification experiments.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>XI</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>XV</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS .....</b>	<b>XVIII</b>
<i>Subscrito .....</i>	<i>xx</i>
<i>Letras gregas .....</i>	<i>xxii</i>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>XXIII</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1 <i>MOTIVAÇÃO .....</i>	<i>1</i>
1.2 <i>DIVISÃO DA TESE .....</i>	<i>3</i>
<b>2. CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA .....</b>	<b>6</b>
2.1 <i>OBJETIVOS.....</i>	<i>6</i>
2.2 <i>JUSTIFICATIVA.....</i>	<i>7</i>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>8</b>
3.1 <i>GASEIFICAÇÃO E GASEIFICADORES .....</i>	<i>8</i>
3.1.1 <i>Regime de Fluidização .....</i>	<i>9</i>
3.1.2 <i>Processo de Gaseificação .....</i>	<i>10</i>
3.1.3 <i>Tipos de Gaseificadores .....</i>	<i>12</i>
3.2 <i>REAÇÕES E MODELOS CINÉTICOS APLICADOS À GASEIFICAÇÃO .....</i>	<i>15</i>
3.3 <i>ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA .....</i>	<i>29</i>
3.4 <i>DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS E PSEUDOCINÉTICOS.....</i>	<i>32</i>
3.5 <i>EXPERIMENTOS DE GASEIFICAÇÃO E ANÁLISES COM BIOMASSA.....</i>	<i>35</i>
3.6 <i>DINÂMICA DOS FLUIDOS COMPUTACIONAL APLICADA A PROBLEMAS DE GASEIFICAÇÃO .....</i>	<i>39</i>
3.7 <i>CORRELAÇÕES APLICADAS AO ESCOAMENTO GÁS-SÓLIDO .....</i>	<i>41</i>
3.8 <i>JUSTIFICATIVAS.....</i>	<i>43</i>
<b>4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>46</b>
4.1 <i>PRINCIPIOS FÍSICOS .....</i>	<i>46</i>
4.1.1 <i>Equações de Conservação em Coordenadas Cartesianas.....</i>	<i>46</i>
4.2 <i>CINÉTICA QUIMICA .....</i>	<i>51</i>
4.3 <i>MÉTODOS MATEMÁTICOS .....</i>	<i>52</i>
<b>5. METODOLOGIA.....</b>	<b>58</b>
5.1 <i>INFRAESTRUTURA E MATERIAIS.....</i>	<i>59</i>
5.2 <i>ANÁLISES LABORATORIAIS .....</i>	<i>64</i>



5.3	<i>DETERMINAÇÃO LABORATORIAL DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DE SECAGEM E DEVOLATILIZAÇÃO DE PELLETS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR</i> .....	65
5.4	<i>TESTES EXPERIMENTAIS DE GASEIFICAÇÃO DE PELLETS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM REGIME DE LEITO FLUIDIZADO CIRCULANTE</i> .....	67
5.5	<i>SIMULAÇÃO EM DINÂMICA DOS FLUIDOS COMPUTACIONAL DO GASEIFICADOR EM LEITO FLUIDIZADO CIRCULANTE COM PELLETS DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR</i> .....	72
5.6	<i>COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS</i> .....	76
<b>6.</b>	<b>RESULTADOS</b> .....	<b>77</b>
6.1	<i>RESULTADOS – ANÁLISES LABORATORIAIS</i> .....	77
6.2	<i>RESULTADOS – TAMANHO DE PARTICULAS SÓLIDAS DO LEITO</i> .....	79
6.3	<i>RESULTADOS DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA</i> .....	80
6.4	<i>RESULTADOS – EQUAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA DEVOLATILIZAÇÃO</i> .....	84
6.5	<i>RESULTADOS – MODELO CINÉTICO PROPOSTO</i> .....	85
6.6	<i>RESULTADOS TERMO-FLUIDODINÂMICOS</i> .....	88
6.7	<i>RESULTADOS EXPERIMENTAIS DE GASEIFICAÇÃO</i> .....	93
6.8	<i>RESULTADOS COMPUTACIONAIS</i> .....	100
6.8.1	Resultados Computacionais – Escolha do Modelo.....	100
6.8.2	Resultados Computacionais – Composição do Gás de Síntese.....	104
6.8.3	Resultados Computacionais – Termo-Fluidodinâmica .....	119
6.9	<i>PUBLICAÇÃO DE ARTIGO EM PERIÓDICO INTERNACIONAL</i> .....	120
<b>7.</b>	<b>COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS</b> .....	<b>121</b>
7.1	<i>COMPARAÇÃO – CFD – EXPERIMENTAL – EMPÍRICO</i> .....	121
7.2	<i>COMPARAÇÃO ENTRE AS TENDÊNCIAS DAS CURVAS DAS ESPÉCIES</i> .....	123
7.3	<i>COMPARAÇÃO CFD – EXPERIMENTOS LITERATURA</i> .....	125
7.4	<i>COMPARAÇÃO CFD – EXPERIMENTOS</i> .....	126
<b>8.</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>128</b>
<b>9.</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>130</b>
	<b>ANEXO 1 – DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DA UNIDADE DE GASEIFICAÇÃO</b> .....	<b>140</b>
	<b>ANEXO 2 – ALGORITMO PROPOSTO PARA QUEDA DE VOLÁTEIS</b> .....	<b>146</b>
	<b>ANEXO 3 – ALGORITMO PARA A DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS PSEUDOCINÉTICOS DOS PROCESSOS DE DEVOLATILIZAÇÃO E SECAGEM</b> .....	<b>149</b>
	<b>ANEXO 4 – CÁLCULO DO TAMANHO DE MALHA PARA A SIMULAÇÃO EM CFD</b>	
151		
	<b>ANEXO 5 – MODELOS CINÉTICOS PARA O PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO</b> .....	<b>153</b>

<b>ANEXO 6 – CONFIGURAÇÕES DA SIMULAÇÃO DO MODELO PROPOSTO NO SOFTWARE FLUENT .....</b>	<b>163</b>
<i>A6.1 GEOMETRIA .....</i>	<i>163</i>
<i>A6.2 MODELOS.....</i>	<i>165</i>
A6.2.1 Modelo Multifásico.....	165
A6.2.2 Modelo Viscoso .....	165
<i>A6.3 PROPRIEDADES DOS MATERIAIS .....</i>	<i>166</i>
<i>A6.4 PROPRIEDADES DAS FASES .....</i>	<i>166</i>
<i>A6.5 Condições de zona das células.....</i>	<i>167</i>
<i>A6.6 Condições de contorno.....</i>	<i>168</i>
<i>A6.7 Configurações dos modelos da solução .....</i>	<i>170</i>
<b>ANEXO 7 – RESUMO DOS RESULTADOS DA COMPOSIÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE.....</b>	<b>172</b>
<b>ANEXO 8 – RESUMO DOS RESULTADOS DAS ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS....</b>	<b>175</b>
<b>ANEXO 9 – RESUMO DOS RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES EM CFD.....</b>	<b>182</b>

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1. REGIMES DE FLUIDIZAÇÃO, ADAPTADO DE BASU [8]. .....	9
FIGURA 3.2. ESQUEMA DE GASEIFICADOR DE FLUXO DE ARRASTO, ADAPTADO DE BASU [8]. .....	13
FIGURA 3.3. ESQUEMA DE GASEIFICADOR DE LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE, ADAPTADO DE BASU [8]. .....	14
FIGURA 3.4. ESQUEMA DE GASEIFICADOR DE LEITO FLUIDIZADO CIRCULANTE, ADAPTADO DE BASU [8]. .....	15
FIGURA 3.5 EFEITOS DA TEMPERATURA E PRESSÃO SOBRE A REAÇÃO DE BOUDOUARD, ADAPTADO DE BASU [8]. .....	18
FIGURA 3.6 EFEITOS DA TEMPERATURA E PRESSÃO SOBRE A REAÇÃO DE DESLOCAMENTO DE VAPOR OU <i>SHIFT</i> , ADAPTADO DE BASU [8]. .....	19
FIGURA 3.7 EFEITOS DA TEMPERATURA E PRESSÃO SOBRE A REAÇÃO DE METANAÇÃO, ADAPTADO DE BASU [8]. .....	20
FIGURA 3.8. ESQUEMA DO MODELO DE PIRÓLISE, ADAPTADO DE PARK E OUTROS [19]. .....	21
FIGURA 3.9 ESPÉCIES DE ALCATRÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, ADAPTADO DE KINOSHITA [51]. .....	37
FIGURA 3.10 ESPÉCIES DE ALCATRÃO EM FUNÇÃO DE $\Delta$ , ADAPTADO DE KINOSHITA [51]. .....	38
FIGURA 3.11 – FORMAÇÃO/DESTRUIÇÃO DAS ESPÉCIES DE ALCATRÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, ADAPTADO DE HERNÁNDEZ ET AL [52]. .....	38
FIGURA 5.1. TGA-DSC, RETIRADO DE METTELER TOLEDO [76]. .....	59
FIGURA 5.2. MICRO GC – AGILENT, RETIRADO DE AGILENT [77]. .....	60
FIGURA 5.3. FOTOGRAFIA DA PLANTA DE GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA DA PETROBRAS. ....	61
FIGURA 5.4. FOTOGRAFIA DOS <i>PELLETS</i> DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS DE GASEIFICAÇÃO. ....	63
FIGURA 5.5. ESQUEMA DE FORNO DE UM TGA/DSC ADAPTADO DE METTLER-TOLEDO [76]. .....	66
FIGURA 5.6. ESQUEMA DA PLANTA PILOTO DE GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA PETROBRAS INDICANDO OS PONTOS DE MEDIÇÃO DE PRESSÃO E TEMPERATURA. ..	69
FIGURA 5.7. ESQUEMA DO SISTEMA DE AMOSTRAGEM DE GÁS. ....	70

A FIGURA 5.8 APRESENTA A SERINGA DE COLETA DE GÁS QUENTE PARA A MEDIÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ALCATRÃO NA CORRENTE DE GÁS DE SINTESE PRODUZIDO NO GASEIFICADOR.....	70
FIGURA 5.8. SERINGA DE COLETA PARA MEDIÇÃO DO ALCATRÃO.....	70
FIGURA 5.9. GEOMETRIA DO <i>RISER</i> DO GASEIFICADOR.....	74
FIGURA 6.1. EXPERIMENTO TGA DE <i>PELLETS</i> DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	80
FIGURA 6.2. COMPARAÇÃO ENTRE A CURVA DE PERDA DE MASSA POR TGA E AS CURVAS DE SECAGEM E DE DEVOLATILIZAÇÃO DOS <i>PELLETS</i> DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	84
FIGURA 6.3 PARÂMETROS ADIMENSIONAIS DO EXPERIMENTO. ....	88
FIGURA 6.4 TEMPERATURA NO INTERIOR DO <i>RISER</i> . ....	89
FIGURA 6.5 TEMPERATURA NO INTERIOR DO <i>RISER</i> EM FUNÇÃO DA VAZÃO DE AGENTE GASEIFICANTE.....	90
FIGURA 6.6 PRESSÃO DIFERENCIAL E ALTURA DE SÓLIDOS NA VÁLVULA-L. .91	
FIGURA 6.7 PRESSÕES NO <i>RISER</i> E NA PLACA POROSA.....	92
FIGURA 6.8. TEMPERATURA EXPERIMENTAL MÉDIA NO GASEIFICADOR EM FUNÇÃO DO SB E DA VAZÃO DE OXIGÊNIO. ....	94
FIGURA 6.9. ALCATRÃO EXPERIMENTAL EM FUNÇÃO DO SB E DA VAZÃO DE OXIGÊNIO. ....	95
FIGURA 6.10. DIÓXIDO DE CARBONO EXPERIMENTAL EM FUNÇÃO DO SB E DA VAZÃO DE OXIGÊNIO. ....	96
FIGURA 6.11. METANO EXPERIMENTAL EM FUNÇÃO DO SB E DA VAZÃO DE OXIGÊNIO. ....	97
FIGURA 6.12. MONÓXIDO DE CARBONO EXPERIMENTAL EM FUNÇÃO DO SB E DA VAZÃO DE OXIGÊNIO. ....	98
FIGURA 6.13. HIDROGÊNIO EXPERIMENTAL EM FUNÇÃO DO SB E DA VAZÃO DE OXIGÊNIO. ....	99
FIGURA 6.14. TEMPERATURA NUMÉRICA EM FUNÇÃO DO SB E DA VAZÃO DE OXIGÊNIO. ....	105
FIGURA 6.15. ALCATRÃO NUMÉRICO EM FUNÇÃO DO SB E DA VAZÃO DE OXIGÊNIO. ....	106
FIGURA 6.16. METANO NUMÉRICO EM FUNÇÃO DO SB E DA VAZÃO DE OXIGÊNIO. ....	107

FIGURA 6.17. DIÓXIDO DE CARBONO NUMÉRICO EM FUNÇÃO DO SB E DA VAZÃO DE OXIGÊNIO. ....	108
FIGURA 6.18. MONÓXIDO DE CARBONO NUMÉRICO EM FUNÇÃO DO SB E DA VAZÃO DE OXIGÊNIO. ....	109
FIGURA 6.19. HIDROGÊNIO NUMÉRICO EM FUNÇÃO DO SB E DA VAZÃO DE OXIGÊNIO. ....	110
FIGURA 6.20. ALCATRÃO AO LONGO DO <i>RISER</i> EM FUNÇÃO DO SB. ....	112
FIGURA 6.21. ALCATRÃO AO LONGO DO <i>RISER</i> EM FUNÇÃO DA VAZÃO DE OXIGÊNIO. ....	112
FIGURA 6.22. MONÓXIDO DE CARBONO AO LONGO DO <i>RISER</i> EM FUNÇÃO DO SB. ....	113
FIGURA 6.23. MONÓXIDO DE CARBONO AO LONGO DO <i>RISER</i> EM FUNÇÃO DA VAZÃO DE OXIGÊNIO. ....	113
FIGURA 6.24. HIDROGÊNIO AO LONGO DO <i>RISER</i> EM FUNÇÃO DO SB. ....	114
FIGURA 6.25. HIDROGÊNIO AO LONGO DO <i>RISER</i> EM FUNÇÃO DA VAZÃO DE OXIGÊNIO. ....	114
FIGURA 6.26. METANO AO LONGO DO <i>RISER</i> EM FUNÇÃO DO SB. ....	115
FIGURA 6.27. METANO AO LONGO DO <i>RISER</i> EM FUNÇÃO DA VAZÃO DE OXIGÊNIO. ....	115
FIGURA 6.28. DIÓXIDO DE CARBONO AO LONGO DO <i>RISER</i> EM FUNÇÃO DO SB. ....	116
FIGURA 6.29. DIÓXIDO DE CARBONO AO LONGO DO <i>RISER</i> EM FUNÇÃO DA VAZÃO DE OXIGÊNIO. ....	116
FIGURA 6.30 PERFIL DE FRAÇÃO MOLAR DAS ESPÉCIES GASOSAS QUE COMPÕEM O GÁS DE SÍNTESE BRUTO AO LONGO DO <i>RISER</i> . ....	117
FIGURA 6.31 PERFIL DE FRAÇÃO MOLAR DO ALCATRÃO E DA TEMPERATURA AO LONGO DO <i>RISER</i> . ....	118
FIGURA 6.32. PERFIS DE PRESSÃO ABSOLUTA E TEMPERATURA NO <i>RISER</i> OBTIDOS ATRAVÉS DE SIMULAÇÃO EM CFD. ....	119
FIGURA 6.33 PERFIL DE FRAÇÃO DE VOLUME DE SÓLIDOS E DA VELOCIDADE DOS GASES NO <i>RISER</i> . ....	120
FIGURA 7.1. PERFIL DE TEMPERATURA AO LONGO DO <i>RISER</i> . ....	127
FIGURA A1.1. DIAGRAMA DE GRACE, ADAPTADO DE GRACE [89]. ....	144

<b>FIGURA A6.1. GEOMETRIA DO <i>RISER</i> DA PLANTA PILOTO DA PETROBRAS - GABI-1.</b> .....	<b>163</b>
<b>FIGURA A6.2. CORTE TRANSVERSAL DA MALHA DO <i>RISER</i> DA PLANTA PILOTO DA PETROBRAS - GABI-1.</b> .....	<b>164</b>
<b>FIGURA A8.1 EXPERIMENTO 1 – TGA.</b> .....	<b>175</b>
<b>FIGURA A8.2 EXPERIMENTO 2 – TGA.</b> .....	<b>176</b>
<b>FIGURA A8.3 EXPERIMENTO 3 – TGA.</b> .....	<b>176</b>
<b>FIGURA A8.4 EXPERIMENTO 4 – TGA.</b> .....	<b>177</b>
<b>FIGURA A8.5 EXPERIMENTO 5 – TGA.</b> .....	<b>177</b>
<b>FIGURA A8.6 EXPERIMENTO 6 – TGA.</b> .....	<b>178</b>
<b>FIGURA A8.7 EXPERIMENTO 7 – TGA.</b> .....	<b>178</b>
<b>FIGURA A8.8 EXPERIMENTO 8 – TGA.</b> .....	<b>179</b>
<b>FIGURA A8.9 EXPERIMENTO 9 – TGA.</b> .....	<b>179</b>
<b>FIGURA A8.10 EXPERIMENTO 10 – TGA.</b> .....	<b>180</b>
<b>FIGURA A8.11 EXPERIMENTO 11 – TGA.</b> .....	<b>180</b>
<b>FIGURA A8.12 EXPERIMENTO 12 – TGA.</b> .....	<b>181</b>
<b>FIGURA A8.13 EXPERIMENTO 13 – TGA.</b> .....	<b>181</b>
<b>FIGURA A9.1 SIMULAÇÃO CFD S-1.</b> .....	<b>182</b>
<b>FIGURA A9.2 SIMULAÇÃO CFD S-2.</b> .....	<b>183</b>
<b>FIGURA A9.3 SIMULAÇÃO CFD S-3.</b> .....	<b>183</b>
<b>FIGURA A9.4 SIMULAÇÃO CFD S-4.</b> .....	<b>184</b>
<b>FIGURA A9.5 SIMULAÇÃO CFD S-5.</b> .....	<b>184</b>
<b>FIGURA A9.6 SIMULAÇÃO CFD S-6.</b> .....	<b>185</b>
<b>FIGURA A9.7 SIMULAÇÃO CFD S-7.</b> .....	<b>185</b>
<b>FIGURA A9.8 SIMULAÇÃO CFD S-8.</b> .....	<b>186</b>
<b>FIGURA A9.9 SIMULAÇÃO CFD S-9.</b> .....	<b>186</b>
<b>FIGURA A9.10 TEOR DE ALCATRÃO.</b> .....	<b>187</b>

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1. OFERTA INTERNA DE ENERGIA BEN 2018 [7].	2
TABELA 3.1. PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO DE CARVÃO PROPOSTO POR BILBA E OUTROS [15].	16
TABELA 3.2. REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO MONÓXIDO DE CARBONO RETIRADO DE WESTLEY [18].	21
TABELA 3.3. PARÂMETROS CINÉTICOS DO MODELO DE PARK E OUTROS [19].	22
TABELA 3.4. MODELO DE REAÇÕES QUÍMICAS PARA O PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO, USHIMA [20].	23
TABELA 3.5. MODELO CINÉTICO DE GASEIFICAÇÃO PROPOSTO POR SIEDLECKI [22].	24
TABELA 3.6. COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DE SIEDLECKI [22].	25
TABELA 3.7. MODELO DE GASEIFICAÇÃO APRESENTADO POR NAKOD [27].	27
TABELA 3.8. CRAQUEAMENTO DO ALCATRÃO POR LEDESMA E OUTROS [1].	29
TABELA 3.9. RESULTADOS DAS ANÁLISES REALIZADAS NAS BIOMASSAS IN NATURA, VIEIRA [49].	35
TABELA 3.10. RESULTADOS DAS ANÁLISES REALIZADAS NAS BIOMASSAS CARBONIZADAS, VIEIRA [49].	36
TABELA 3.11. RESULTADOS DA ANÁLISE ELEMENTAR REALIZADA NAS BIOMASSAS, GOMES E OUTROS [50].	36
TABELA 3.12. FAIXA DE VALORES DOS PARÂMETROS PSEUDOCINÉTICOS PARA O BAGAÇO ENCONTRADOS NA LITERATURA.	44
TABELA 5.1. CARACTERÍSTICAS E COMPOSIÇÃO DO LEITO DE SÓLIDOS DO GASEIFICADOR.	64
TABELA 5.2. EXPERIMENTOS NO TGA REALIZADOS COM <i>PELLETS</i> DE BAGAÇO.	67
TABELA 5.3. PROGRAMAÇÃO PARA A REALIZAÇÃO DE TESTES EXPERIMENTAIS.	72
TABELA 6.1. CARACTERIZAÇÃO DOS <i>PELLETS</i> DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR – ANÁLISE ELEMENTAR.	78
TABELA 6.2. CARACTERIZAÇÃO DOS <i>PELLETS</i> DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR – ANÁLISE IMEDIATA	78
TABELA 6.3. DIÂMETRO MÉDIO DE PARTÍCULAS DO LEITO.	79

TABELA 6.4. PARÂMETROS DE SECAGEM DE <i>PELLETS</i> DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	81
TABELA 6.5. PARÂMETROS DE DEVOLATILIZAÇÃO DE <i>PELLETS</i> DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	82
TABELA 6.6. PARÂMETROS PSEUDOCINÉTICOS PARA A SECAGEM E A DEVOLATILIZAÇÃO PARA <i>PELLETS</i> DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR.....	83
TABELA 6.7. EQUAÇÕES ESTEQUIOMÉTRICAS DO MODELO CINÉTICO PROPOSTO (M1).....	86
TABELA 6.8. PARÂMETROS CINÉTICOS E PSEUDOCINÉTICOS DO MODELO PROPOSTO (M1).....	87
TABELA 6.9. RESULTADOS EXPERIMENTAIS – COMPOSIÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE BRUTO E PARÂMETROS OPERACIONAIS. ....	93
TABELA 6.10. TENDÊNCIAS EXPERIMENTAIS DE FORMAÇÃO DAS ESPÉCIES. ....	100
TABELA 6.11 CARACTERÍSTICAS DO EXPERIMENTO DE GASEIFICAÇÃO.....	101
TABELA 6.12 – COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES PRELIMINARES.....	102
TABELA 6.13. DESVIOS NUMÉRICOS PERCENTUAIS EM RELAÇÃO AOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS. ....	103
TABELA 6.14. ESPÉCIES ADICIONADAS DEVIDO AO MODELO BASEADO EM LESDESMA E OUTROS [1].....	103
TABELA 6.15. TEMPERATURA E COMPOSIÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE BRUTO EM BASE SECA E ISENTA DE N <sub>2</sub> OBTIDAS POR CFD. ....	104
TABELA 6.16. TENDÊNCIAS NUMÉRICAS DE FORMAÇÃO DAS ESPÉCIES.....	111
TABELA 7.1 COMPARAÇÃO ENTRE RESULTADOS NUMÉRICOS, EXPERIMENTAIS E EMPÍRICOS.....	121
TABELA 7.2 COMPARAÇÃO ENTRE RESULTADOS DE TEMPERATURA: NUMÉRICOS E EXPERIMENTAIS.....	123
TABELA 7.3. COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS DA SIMULAÇÃO S1 COM DADOS DA LITERATURA [26]. ....	125
TABELA A5.1. EQUAÇÕES ESTEQUIOMÉTRICAS DO MODELO CINÉTICO PROPOSTO.....	154
TABELA A5.2. PARÂMETROS CINÉTICOS E PSEUDOCINÉTICOS DO MODELO PROPOSTO.....	155
TABELA A5.3. EQUAÇÕES ESTEQUIOMÉTRICAS DA 2ª. SIMULAÇÃO.....	156



TABELA A5.4. PARÂMETROS CINÉTICOS E PSEUDOCINÉTICOS DA 2ª. SIMULAÇÃO.....	157
TABELA A5.5. EQUAÇÕES ESTEQUIOMÉTRICAS DO MODELO CINÉTICO DA 3ª. SIMULAÇÃO.....	158
TABELA A5.6. PARÂMETROS CINÉTICOS E PSEUDOCINÉTICOS DA 3ª. SIMULAÇÃO.....	159
TABELA A5.7. EQUAÇÕES ESTEQUIOMÉTRICAS DO MODELO DA 4ª. SIMULAÇÃO.....	160
TABELA A5.8. PARÂMETROS CINÉTICOS E PSEUDOCINÉTICOS DO MODELO DA 5ª. SIMULAÇÃO.....	161
TABELA A6.1. – ESPECIFICAÇÕES PARA A MALHA DA SIMULAÇÃO.....	164
TABELA A6.2. – QUALIDADE DA MALHA DA SIMULAÇÃO.....	165
TABELA A6.3 – PROPRIEDADES DA FASE SÓLIDA DO LEITO.....	166
TABELA A6.4. – PROPRIEDADES DA FASE DA BIOMASSA.....	167
TABELA A6.5. – CONDIÇÕES DE CONTORNO PARA INLET_RISER.....	168
TABELA A6.6. – CONDIÇÕES DE CONTORNO PARA INLET_SOLIDS_1.....	168
TABELA A6.7. – CONDIÇÕES DE CONTORNO PARA INLET_CYCLONE.....	169
TABELA A6.8. – CONDIÇÕES DE CONTORNO PARA L2.....	169
TABELA A6.9. - CONDIÇÕES DE CONTORNO PARA WALL-VALVE.....	169
TABELA A6.10. - MÉTODOS NUMÉRICOS REFERENTES ÀS VARIÁVEIS FÍSICAS.	170
TABELA A6.11. - FATORES DE ATENUAÇÃO DAS VARIÁVEIS FÍSICAS.....	170
TABELA A6.12. CONFIGURAÇÃO DO TEMPO DE SIMULAÇÃO.....	171
TABELA A7.1. RESULTADOS PARA O AJUSTE DO MODELO PROPOSTO.....	172
TABELA A7.2. COMPOSIÇÃO EXPERIMENTAL DO GÁS DE SÍNTESE BRUTO ....	173
TABELA A7.3. COMPOSIÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE BRUTO DAS SIMULAÇÕES EM CFD.....	173
TABELA A7.4. COMPOSIÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE BRUTO DA LITERATURA, LEITE [26].....	174

## LISTA DE SÍMBOLOS

$a$  à  $z$  – Constantes

A à Z – Coeficientes

$A$  – Fator pré-exponencial de Arrhenius  $[\frac{1}{s} \cdot (\frac{mol}{m^3})^{1-n}]$ , área da secção transversal  $[m^2]$

$AR$  – Razão comburente/combustível real  $[\frac{kg O_2}{kg Biomassa}]$

$Arq$  – Número de Arquimedes

$c$  – Célula

$C_p$  – Calor específico  $[\frac{J}{kg \cdot K}]$ , célula da malha

$C_D$  – Função do coeficiente de arrasto

$Cinz$  – Percentual de cinzas [%]

$d$  – Vetor de conexão entre o centro e uma face da célula, diâmetro  $[m]$ , diâmetro das partículas  $[m]$

$D$  – Difusividade  $[\frac{m^2}{s}]$

$d^*$  - Diâmetro adimensional

$E_a$  – Energia de ativação  $[\frac{J}{mol}]$

$e_{ss}$  – Coeficiente de restituição colisional

$f$  – Função do modelo reacional, modelo de força de arrasto, fração mássica

$f_m$  – Fração molar  $[\frac{mol}{mol}]$

$g$  – Distribuição radial, aceleração da gravidade  $[\frac{m}{s^2}]$

$G$  – Geração de energia cinética turbulenta

$H$  – Entalpia [J], altura [m]

$I$  – Transferência de quantidade de movimento nas interfaces entre as fases

$k$  – Fator pré-exponencial de Arrhenius  $[\frac{1}{s} \cdot (\frac{mol}{m^3})^{1-n}]$

$k$  – energia cinética turbulenta  $[\frac{m^2}{s^2}]$ , coeficiente de condutividade de calor por condução  $[\frac{W}{m \cdot K}]$ , coeficiente de arrasto

$m$  – Massa  $[kg]$

$M$  – Massa molar  $[\frac{kg}{kmol}]$

$n$  – ordem da reação

$Nu$  – Número de Nusselt

$P, p$  – Pressão  $[Pa, mbar]$

PCS – Poder calorífico superior  $[\frac{J}{kg}]$

$Pr$  – Número de Prandtl

$Q$  – Vazão mássica  $[\frac{kg}{s}]$

$Q_m$  – Vazão molar  $[\frac{mol}{s}]$

$R$  – Constante universal dos gases  $[\frac{J}{gmol \cdot K}]$ , taxa cinética  $[\frac{kg}{m^2 \cdot s}]$ , resultados

$r$  – Taxa cinética de produção ou consumo de espécies  $[\frac{mol}{s}]$ , taxa de produção de massa  $[\frac{kg}{m^3 \cdot s}]$

$\vec{r}$  – Vetor radial  $[m]$

$Re$  – Número de Reynolds

$SB$  – Razão entre a vazão mássica de vapor e a vazão mássica de biomassa  $[\frac{kg \cdot H_2O}{kg \cdot biomassa}]$

$SR$  – Razão comburente/combustível estequiométrico  $[\frac{kg O_2}{kg Biomassa}]$

$t$  – Tempo [s]

$T$  – Temperatura [ $^{\circ}\text{C}$ ]

$v$  – Velocidade [ $\frac{m}{s}$ ]

$V$  – Volume [ $m^3$ ]

$V^*$ ,  $v^*$  - Velocidade adimensional

$W$  – Transferência de calor nas interfaces

$X$ ,  $w$  – Fração mássica de sólidos [ $\frac{kg}{kg}$ ]

$Y$  – Conversão de massa

$y$  – Distância da parede [ $m$ ]

#### Subscrito

$0$  – Inicial, fim da pirólise, central

$a$  – Ativação, falsa

$b$  – Flutuação de velocidade

$bio$  – Biomassa

$c$  - Carvão

$col$  - Colisional

$D$  – Arrasto

$Exp$  – Experimental

$f$  – Fim, fluido

$g$ , gases – Gás, gases

$gs$  – Interface gás –sólidos

*sl* – Interface sólidos – outras fases

*i* – intermediário, sistema cartesiano de coordenadas, índice da espécie, faixa granulométrica

*ig* – Espécies gasosas

*is, js* – Espécies sólidas

*k* – Gradiente de velocidade

*kin* – Cinética

*m* – Máximo, percentual de corte

*mg* – Média da fase gasosa

*ms* – Média da fase sólida

*mf* – Mínima fluidização

*mts* – Mínimo transporte de sólidos

*n* – Processo real, número de faixas granulométricas

*p* – Partículas

*ret* – Retorno para o *riser*

*s, sólidos* – Sólidos, partícula sólidas

*sec* – Secagem

*Sim* - Simulação

*t* – Turbulenta

*umid* – Umidade

## Letras gregas

$\alpha$  - Fração de perda de massa  $[\frac{kg}{kg}]$ , limite de empacotamento  $[\frac{m^3}{m^3}]$ , porosidade  $[\frac{m^3}{m^3}]$ , fração de volume

$\beta$  - Taxa de aquecimento,  $[\frac{°C}{min}]$

$\varepsilon$  - Porosidade  $[\frac{m^3}{m^3}]$ , Dissipação viscosa turbulenta  $[\frac{m^2}{s^3}]$

$\varphi$  - Variável de interesse, fração de volume  $[\frac{m^3}{m^3}]$

$\varnothing$  - Fator de forma das partículas

$\lambda$  - Razão entre a vazão de oxigênio real e a vazão de oxigênio estequiométrico  $[\frac{kg \cdot O_2}{kg \cdot O_{2e}}]$ ,

$\lambda$  - Viscosidade Bulk [Pa.s]

$\theta$  - Ângulo entre células [°], temperatura granular [°C, K]

$\rho$  - Massa específica  $[\frac{kg}{m^3}]$

$\tau$  - Tensor tensão

$\sigma$  - Número de Prandtl turbulento

$\mu$  - Viscosidade dinâmica [Pa.s]

$\nu$  - Viscosidade cinemática  $[\frac{m^2}{s}]$

**LISTA DE ABREVIATURAS**

AR – Razão entre a quantidade de oxigênio real e a quantidade de combustível livre de cinzas

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM – American Society for Testing and Materials

BEN – Balanço Energético Nacional

BS – British Standards

CFD – *Computational Fluid Dynamics*, “Dinâmica dos fluidos computacional”

CSFMB - *Comprehensive simulator for fluidized and moving bed equipment*

COPPE – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia

DATAGRO – Empresa de consultoria agrícola mundial

DSC – *Differential scanning calorimeter*, “Calorimetria exploratória diferencial”

DTG – *Difference thermo gravimetry*, “Análise por termo gravimetria derivada”

FTIR – *Fourier-transform infrared spectroscopy*, “Espectrometria por infravermelho baseado na transformada de Fourier”

HRIC – *High resolution interface capturing method*

IEA – *International Energy Agency*

M1 – Modelo proposto baseado na literatura e experimentos no TGA

M2 – Modelo baseado em Nakod

M3 – Modelo baseado nas médias da literatura

M4 – Modelo baseado em Ledesma e Outros [1]

MS – *Mass spectroscopy*, “Espectrometria de massa”

NBR – Normas técnicas brasileiras

PETROBRAS – Petróleo Brasileiro S.A.

PIB – Produto interno bruto

RANS – Reynolds Averaged Navier-Stokes

RMS – Root mean square

RUC – Representative unit cell

SR – Razão entre a quantidade de oxigênio estequiométrico e a quantidade de combustível livre de cinzas

TGA – *Thermogravimetric analysis*, “Análise termo gravimétrica”

UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro

UNICAMP – Universidade de Campinas



## 1. INTRODUÇÃO

Com o propósito do aumento da diversificação da matriz energética Brasileira, o estudo da gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar pode levar ao desenvolvimento da produção de energia elétrica a partir da combinação de tecnologias de gaseificação com turbinas a gás [2], ou à produção de biocombustíveis a partir de tecnologias já desenvolvidas como a gaseificação combinada a processos como o de Fischer-Tropsch [3].

Este texto apresenta o trabalho de Tese de doutorado que teve a finalidade de elaborar um modelo computacional tridimensional em escala real do *riser* de um gaseificador que opera em regime de leito fluidizado circulante para avaliar a composição do gás de síntese bruto gerado, tendo como matéria-prima os *pellets* de bagaço de cana-de-açúcar e como agente gaseificante a mistura de oxigênio com vapor. Utilizando ferramentas computacionais como *Lauder* [4] *apud Fluent* [5] para realizar a simulação do processo de gaseificação em um *riser* de um gaseificador tridimensional com escoamento reativo (12 reações: 8 homogêneas e 4 heterogêneas, e 2 processos), multifásico (uma fase de gases, e duas fases sólidas: leito e biomassa), com múltiplas espécies gasosas, com transferência de calor e massa e com o modelo de fechamento turbulento  $k-\epsilon$  padrão, em um equipamento de leito fluidizado circulante. Para validar os resultados computacionais foi realizada campanha de experimentos de gaseificação não trivial em uma planta piloto com capacidade de obtenção de dados capazes de proporcionar o escalonamento para o porte de demonstração e posteriormente para o porte comercial/industrial. A seguir é apresentada a motivação para a realização desta pesquisa.

### 1.1 MOTIVAÇÃO

Baseado em informações do Ministério de Minas e Energia [6], a participação do bagaço de cana-de-açúcar como fonte de energia quantificada era de 3.720 Mtep (milhões de toneladas equivalentes de petróleo) em 1975 e 21.147 Mtep em 2005, de um total de energia de 84.092 Mtep em 1975 e 195.909 Mtep em 2005, apresentando um aumento na participação do bagaço de cana-de-açúcar de 4,4 para 10,8% na matriz energética

brasileira. A projeção da expansão de produção de bagaço de cana-de-açúcar foi de 58 Mt (milhões de toneladas) em 2005 para 154 Mt em 2030. O referido documento mostrou também que em estudos da DATAGRO com a UNICAMP foram apresentadas previsões de investimentos nas cadeias de produção de etanol em torno de US\$ 30 bilhões (trinta bilhões de dólares americanos) sendo US\$ 12 bilhões na etapa agrícola e US\$ 18 bilhões na etapa industrial no período de 2005 a 2030, algo que representa em torno de 2,2% do PIB (produto interno bruto) brasileiro. Também apontou que o potencial de cogeração da indústria de cana-de-açúcar não se encontrava devidamente explorado em sua plenitude, apesar dos enormes atrativos. Indicava também que cabia ao governo investir através de fundos setoriais e a criação de mecanismos de mercado que incentivassem e direcionassem os investimentos prioritariamente em tecnologias que se encontrem nas três etapas de evolução: pesquisa básica, desenvolvimento tecnológico, e projetos demonstrativos. O documento mostra que a gaseificação está entre as três tecnologias citadas na Matriz Energética Nacional 2030 [6] da área de biomassa energética, que é um dos temas prioritários do subsetor de combustíveis da diretriz da política governamental.

Baseado nas informações apresentadas no BEN (Balanço Energético Nacional) 2018, [7] a produção de cana-de-açúcar foi 1,5% superior em relação ao ano anterior, a Tabela 1.1, mostra os dados da participação das fontes renováveis e não renováveis na oferta interna de energia brasileira.

Tabela 1.1. Oferta interna de energia BEN 2018 [7].

Descrição		Participação [%]
Fontes renováveis		
	Derivados da cana	17,0
	Hidráulica	12,0
	Lenha e carvão vegetal	8,0
	Outras renováveis	5,9
	<b>Total</b>	<b>42,9</b>
Fontes não renováveis	Petróleo e derivados	36,4
	Gás natural	13,0
	Carvão mineral e coque	5,7
	Urânio	1,4
	Outras não-renováveis	0,6
	<b>Total</b>	<b>57,1</b>

O balanço mostrou que houve um avanço de 0,46% na participação da biomassa de cana-de-açúcar em 2016, em relação a 2015, e de 25% em relação a 2007. Em relação ao bagaço de cana-de-açúcar houve um aumento de 3,92% na participação como fonte de energia para o consumidor final entre 2015 e 2016, frente ao aumento na participação de gás natural de 0,54%. Porém, houve uma redução na participação do bagaço de cana-de-açúcar de 2016 para 2017, de 2,2%. Apesar desta redução pontual no ano de 2017, o histórico ainda mostra a tendência de crescimento da utilização do bagaço de cana.

## 1.2 DIVISÃO DA TESE

Esta Tese está dividida em capítulos que são apresentados a seguir.

O Capítulo 2 apresenta a contribuição científica pretendida no desenvolvimento desta Tese de doutorado.

O Capítulo 3 trata da revisão bibliográfica dos principais temas envolvidos neste estudo numérico-experimental de simulação da gaseificação de biomassa em leito fluidizado circulante. Este faz um breve apanhado sobre a gaseificação, gaseificadores e regimes de fluidização. Depois trata basicamente da cinética do processo de gaseificação, análise termogravimétrica e métodos para determinação dos parâmetros cinéticos de reações químicas e pseudoreações, experimentos de gaseificação realizados em equipamentos que operam em regime de leito fluidizado circulante, simulações computacionais de equipamentos de gaseificação e correlações aplicadas a problemas de escoamento do tipo gás-sólido.

O Capítulo 4 trata da fundamentação teórica, apresentando os fundamentos físicos com as equações de conservação de massa, quantidade de movimento e energia aplicados ao problema tridimensional de escoamento gás-sólido, reativo, multifásico, multiespécie, turbulento, com transferência de calor e massa. Apresenta também as equações de taxa das reações químicas, os métodos matemáticos e os modelos aplicados no trabalho computacional.

O Capítulo 5 apresenta a infraestrutura e a metodologia utilizada para a realização dos trabalhos teóricos, laboratoriais, experimentais e computacionais. Os trabalhos

teóricos tratam da análise dos dados da literatura para a realização da proposição do modelo cinético do processo de gaseificação. Os trabalhos laboratoriais tratam das análises elementar e imediata de amostras de *pellets* de bagaço de cana-de-açúcar, a determinação da curva de perda de massa em função da temperatura por análise termogravimétrica e o posterior tratamento destes dados através de métodos cinéticos. Os trabalhos experimentais foram realizados na unidade piloto da PETROBRAS (Petróleo Brasileiro S.A.) de gaseificação de *pellets* de bagaço de cana-de-açúcar. Os trabalhos computacionais consistem do desenvolvimento de simulações utilizando a técnica de dinâmica dos fluidos computacional para a representação dos experimentos de gaseificação.

O Capítulo 6 apresenta os resultados das análises laboratoriais, análises termogravimétricas, o modelo proposto para a cinética do processo de gaseificação, os resultados dos experimentos de gaseificação, os resultados computacionais e a publicação do artigo com os principais resultados.

O Capítulo 7 apresenta os resultados obtidos por simulações computacionais, por experimentos de gaseificação, por modelos empíricos e por dados experimentais disponibilizados na literatura, fazendo uma comparação entre os resultados desta Tese e os resultados da literatura.

O Capítulo 8 apresenta as conclusões retiradas a partir dos resultados apresentados.

O Item 9 apresenta a lista de referências utilizadas nesta Tese.

O Anexo 1 apresenta o equacionamento da determinação das condições operacionais da unidade de gaseificação de *pellets* de bagaço de cana-de-açúcar.

O Anexo 2 apresenta o algoritmo proposto para a quebra de voláteis e a definição da equação estequiométrica do processo de devolatilização para a biomassa. Este trata de uma modificação do algoritmo de quebra de voláteis para carvão apresentado na literatura.

O Anexo 3 apresenta o cálculo da determinação dos parâmetros pseudocinéticos da secagem e da devolatilização aparentes e o ajuste destes para a determinação dos parâmetros reais.

O Anexo 4 apresenta o cálculo do tamanho da malha para a simulação em dinâmica dos fluidos computacional (CFD), utilizando os fundamentos de mecânica dos fluidos.

O Anexo 5 apresenta os modelos cinéticos para a representação do processo de gaseificação utilizados nas simulações realizadas neste trabalho de Tese.

O Anexo 6 apresenta as configurações utilizadas no *software* de simulação em dinâmica dos fluidos computacional *Fluent*.

O Anexo 7 apresenta o resumo dos resultados da composição do gás de síntese bruto obtidos por simulações numéricas e por experimentos na planta piloto.

O Anexo 8 apresenta as curvas de perda de massa realizadas a partir dos resultados obtidos nos experimentos de análise termogravimétrica (TGA).

O Anexo 9 apresenta as curvas traçadas com os resultados da composição do gás de síntese obtidos através das simulações em CFD.

## 2. CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA

A contribuição científica pretendida por esta Tese trata-se do desenvolvimento de um modelo computacional tridimensional (3-D) do processo de gaseificação de pellets de bagaço de cana-de-açúcar em regime de leito fluidizado circulante. Com a finalidade de se atingir esta contribuição foram necessárias a realização da determinação dos parâmetros pseudocinéticos dos processos de devolatilização e secagem dos pellets, da realização de experimentos de gaseificação em uma planta piloto e da validação dos resultados computacionais com resultados experimentais e resultados da literatura. Os dados apresentados nesta Tese têm o objetivo de prever a composição do gás de síntese bruto produzido a partir da seção de gaseificação da planta piloto utilizada.

### 2.1 OBJETIVOS

Os objetivos específicos para a realização deste trabalho de pesquisa de Tese são relacionados a seguir:

1. Proposição do modelo reativo para o processo de gaseificação, através do estudo da literatura;
2. Determinação dos parâmetros pseudocinéticos dos processos de devolatilização e secagem para os pellets de bagaço de cana-de-açúcar;
3. Realização de simulações tridimensionais em escala real (*riser*), de uma planta piloto de gaseificação de leito fluidizado circulante com capacidade de processamento de 15 kg/h de biomassa, do processo de gaseificação utilizando dinâmica dos fluidos computacional;
4. Realização de experimentos de gaseificação em uma planta piloto;
5. Comparação entre os resultados computacionais e experimentais obtidos neste trabalho de Tese e com resultados obtidos da literatura (dados experimentais e dados empíricos).

## 2.2 JUSTIFICATIVA

Aprimorar o estudo da cinética do processo de gaseificação para as biomassas nacionais, para a realização da predição da composição do gás de síntese bruto, a ser produzido em uma planta de gaseificação, de leito fluidizado circulante.

Estudar os modelos dos processos teóricos de gaseificação, para aplicação ao problema do bagaço de cana-de-açúcar, ajustando a estequiometria do processo de devolatilização de carvão, para a biomassa.

Realizar o estudo experimental dos parâmetros cinéticos dos pseudoprocessos de devolatilização e secagem da biomassa através da análise termogravimétrica.

Estudar a operação de um gaseificador em leito fluidizado circulante operando com *pellets* de bagaço de cana-de-açúcar, oxigênio e vapor.

Proporcionar avanços na fase de projeto de equipamentos, possibilitando a redução de incertezas na parte de limpeza e condicionamento dos gases, a depender de sua finalidade, seja para a produção de combustíveis sintéticos ou a produção de energia elétrica.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo de revisão bibliográfica são apresentados os principais temas envolvidos no desenvolvimento desta pesquisa de Tese.

Os temas abordados foram:

- Gaseificação e Gaseificadores;
- Modelos cinéticos de reações do processo de gaseificação;
- Análise termogravimétrica de biomassa;
- Métodos de determinação de parâmetros cinéticos;
- Experimentos de gaseificação;
- Dinâmica dos Fluidos Computacionais aplicada à gaseificação;
- Correlações aplicadas ao escoamento gás-sólido.

#### 3.1 GASEIFICAÇÃO E GASEIFICADORES

Nesta seção é feita uma rápida explanação sobre os seguintes temas envolvendo a gaseificação: regime de fluidização, processo de gaseificação e tipos de gaseificadores.

Este item é baseado na literatura clássica como Basu [8], Gibilaro [9], Yang [10], Souza-Santos [11]. Geralmente, a gaseificação é aplicada a combustíveis como carvão, biomassa, coque ou óleo pesado, na presença restrita de oxigênio, com a combinação ou não com o vapor.



### 3.1.1 Regime de Fluidização

Os regimes de fluidização dependem diretamente das propriedades físicas e das velocidades de escoamento dos gases e sólidos envolvidos. Sendo o escoamento gás-sólido, o regime de fluidização varia com o tamanho e a massa específica dos sólidos e com a velocidade, a viscosidade e a massa específica dos gases. A Figura 3.1 mostra a evolução da fluidização em função da velocidade do escoamento dos agentes gaseificantes. Quanto maior a velocidade do escoamento, maior é o transporte de sólidos do regime de fluidização.

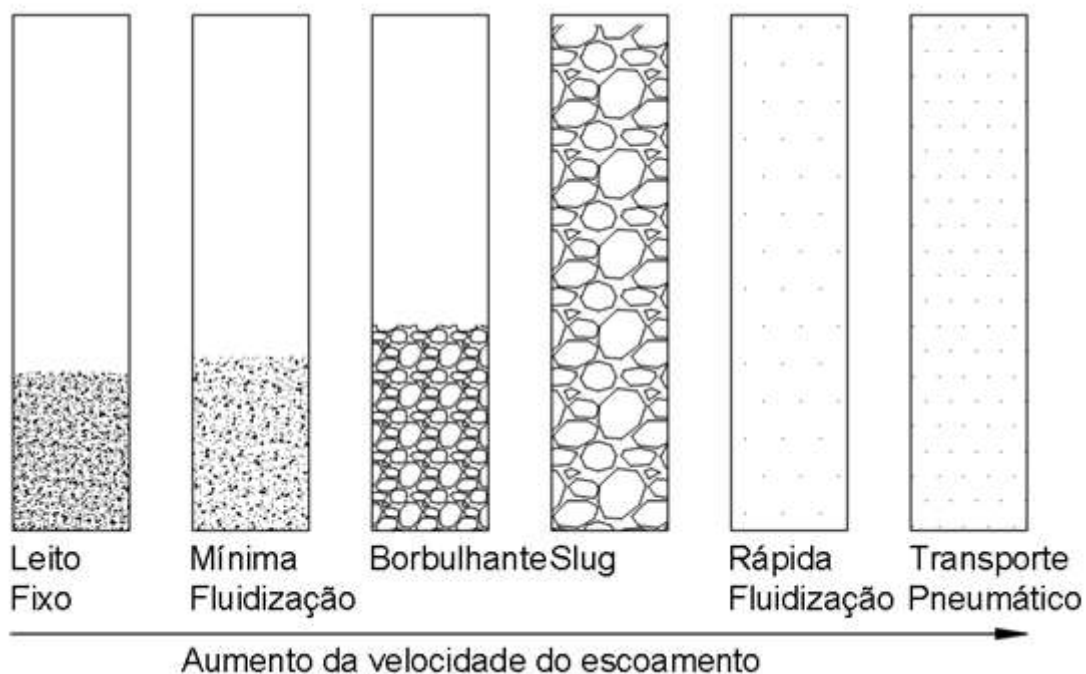


Figura 3.1. Regimes de fluidização, adaptado de Basu [8].

Dependendo da finalidade e/ou equipamento, aplica-se melhor um determinado tipo de regime de fluidização. Por exemplo, para *risers* (reatores ascendentes onde ocorre o processo de gaseificação) de gaseificadores são mais indicados o regime borbulhante, o regime de rápida fluidização e o regime de transporte pneumático, para a realização do transporte de partículas sólidas. Para válvula de retorno de sólidos ou válvula não mecânica de um gaseificador de leito fluidizado circulante o regime de mínima fluidização é mais indicado para se evitar o curto circuito do escoamento. As equações para a determinação do regime de fluidização são apresentadas no Anexo 1.

### 3.1.2 Processo de Gaseificação

A gaseificação é definida como um processo que converte combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos em combustíveis gasosos, com ou sem a presença de leito poroso. Este tema é amplamente abordado na literatura como Basu [8] e Souza-Santos [12].

Dependendo do agente gaseificante, o gás produzido poderá ter um poder calorífico maior ou menor. Na gaseificação com o ar, o poder calorífico final é menor já que o gás de síntese obtido é diluído no nitrogênio do ar, enquanto que com o oxigênio o poder calorífico final será maior, porém necessitando de vapor para o controle da temperatura do processo.

A gaseificação é um processo químico complexo que é constituído por um conjunto de reações homogêneas e heterogêneas. Os sólidos passam pelo processo de secagem a temperaturas entre 100 e 200 °C, conforme mostrado em Pandey [13], devolatilização entre 300 e 550 °C, conforme mostrado em Bridgwater [14]. A pirólise ocorre acima de 500 °C, e as reações de oxidação a temperaturas entre 700 e 1500 °C.

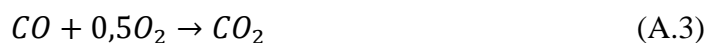
Uma característica da gaseificação é que o calor envolvido nas reações exotérmicas de oxidação dos combustíveis pode manter o processo autoalimentado, necessitando apenas da energia suficiente para iniciar as reações.

Os principais compostos e espécies envolvidos são: combustíveis, voláteis (mistura de gases), H<sub>2</sub> (hidrogênio), H<sub>2</sub>O (umidade da biomassa e vapor), O<sub>2</sub> (oxigênio), CO (monóxido de carbono), CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono), H<sub>2</sub>S (ácido sulfídrico), CH<sub>4</sub> (metano) e alcatrão (mistura de hidrocarbonetos pesados).

Considerando os compostos citados acima, as principais reações envolvidas no processo são:

- Reações Homogêneas:

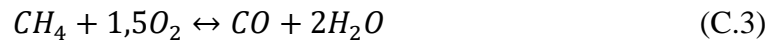
- Oxidação de monóxido de carbono,



- Oxidação de hidrogênio,



- Oxidação de metano,



- Reforma de metano,

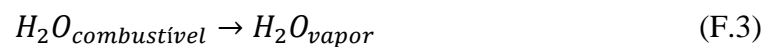


- Conversão de *Shift*,

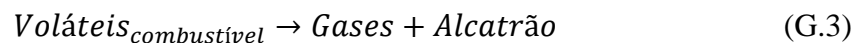


- Reações Heterogêneas:

- Secagem,



- Devolatilização,



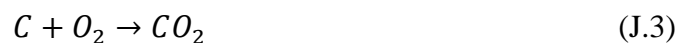
- Combustão parcial de carvão,



- Gaseificação a dióxido de carbono ou reação de Boudouard,



- Combustão de carvão,



- Gaseificação a vapor,



- Metanação,



No Anexo 5 são apresentados os parâmetros cinéticos e pseudocinéticos, e suas respectivas reações e processos utilizados em cada modelo testado nas simulações em CFD.

### 3.1.3 Tipos de Gaseificadores

Os tipos de gaseificadores podem ser classificados conforme as seguintes características:

- Segundo o agente gaseificante:

- Injeção de ar;
- Injeção de oxigênio;
- Injeção de vapor;
- Injeção de misturas gasosas.

- Segundo o meio de contato entre o combustível e o comburente, os gaseificadores são subdivididos em três grupos:

- Fluxo de arrasto: os sistemas de fluxo de arrasto processam o combustível sólido que é injetado em uma corrente de partículas pulverizadas de combustível onde este é gaseificado com oxigênio e vapor. Fabricantes como a Texaco (GE), Shell, Siemens e Koppers-Totzek oferecem aplicações de larga escala comercial. A vantagem deste tipo de gaseificador é a produção de um gás de síntese de alta pureza devido às temperaturas de operação acima de 1000 °C e pressões em torno de 35 bar, o que faz com que haja 100 % de conversão do alcatrão. Uma das limitações deste tipo de gaseificador é que o combustível deve ter um certo teor de cinzas, para a formação de escória, e tamanho de partículas na ordem de 80

$\mu\text{m}$ . Outra limitação é que os materiais do gaseificador devem suportar as temperaturas de operação que são acima dos  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

A Figura 3.2 apresenta o gaseificador de fluxo de arrasto.

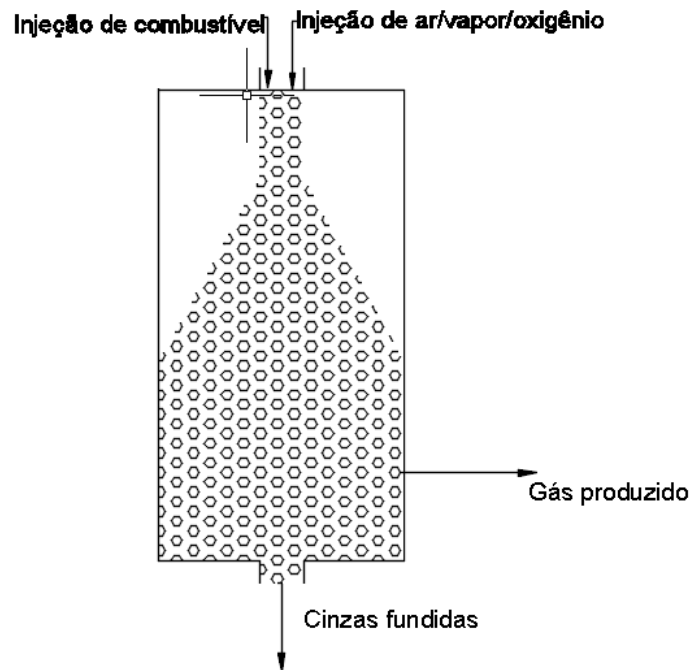


Figura 3.2. Esquema de gaseificador de fluxo de arrasto, adaptado de Basu [8].

- Leito fluidizado: o combustível é injetado em um leito de partículas de pequeno tamanho e operam com agente gaseificante como ar, vapor ou mistura oxigênio com vapor. Este tipo de gaseificador foi inventado em 1929 por Winkler na Alemanha. A crise de energia dos anos 70 influenciou a disparada na fabricação deste tipo de gaseificador. Nos tempos de hoje, ocupa 20% do mercado. Os gaseificadores de leito fluidizado possuem flexibilidade no tocante à alimentação de combustível (carvão, biomassa, resíduos), porém têm a limitação de que o gás produzido precisa passar por um processo de limpeza para a retirada de contaminantes. Dependendo das propriedades dos gases e sólidos e da velocidade de injeção dos mesmos, estes gaseificadores podem ser sub-classificados por:

- Borbulhante: O escoamento do agente gaseificante não atinge plenamente a velocidade necessária para arrastar os sólidos a serem gaseificados. Imprime a formação de bolhas no leito que consegue mover os sólidos, porém não consegue transportá-los verticalmente. A Figura 3.3 apresenta o esquema do gaseificador de leito fluidizado borbulhante.

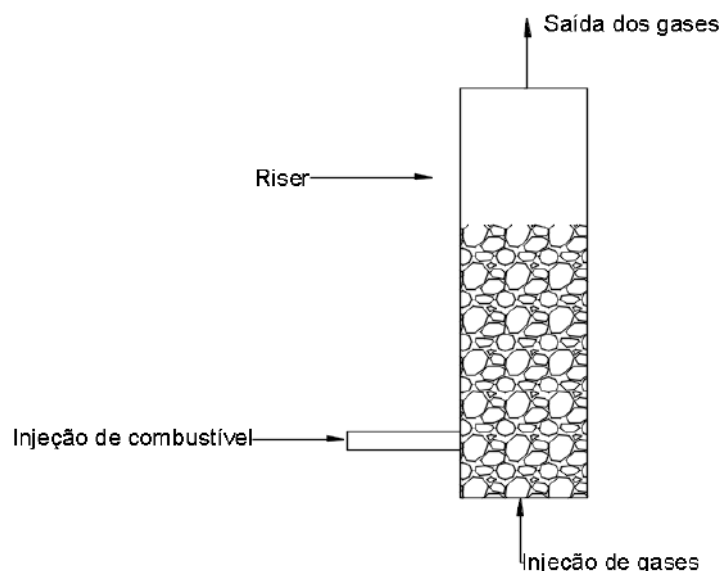


Figura 3.3. Esquema de gaseificador de leito fluidizado borbulhante, adaptado de Basu [8].

- Circulante: O escoamento do agente gaseificante atinge velocidades suficientes para carregar os sólidos verticalmente através do reator (riser), onde os sólidos inertes e os não convertidos são separados por meio de ciclones, separadores mecânicos, e retornam para a base do riser através de uma tubulação chamada perna de retorno ou downcomer. O controle de retorno pode ser feito através de válvulas não mecânicas, que impedem o curto circuito do sistema através de uma coluna de sólidos (leito e combustível não queimado) e a injeção de uma corrente de agente gaseificante suficiente para imprimir a mínima fluidização da coluna de sólidos. Uma das vantagens deste gaseificador é ser escalonável. A Figura 3.4 apresenta o esquema de um gaseificador de leito fluidizado circulante.

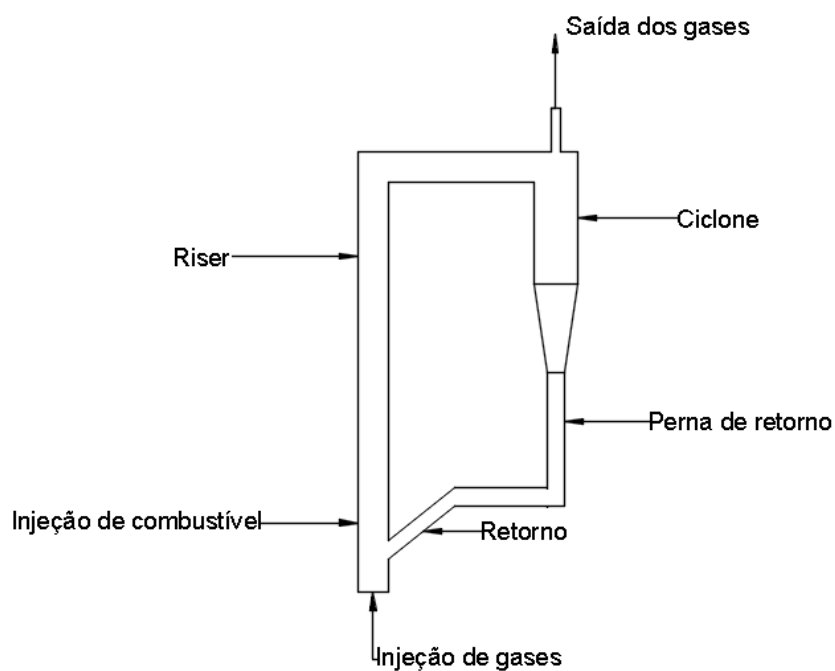


Figura 3.4. Esquema de gaseificador de leito fluidizado circulante, adaptado de Basu [8].

- Leito fixo ou semovente: gaseificadores de leito fixo são sistemas onde escoamentos de médias velocidades entram em contato com as partículas de combustíveis sólidos no leito fixo. A tecnologia para pequenos gaseificadores é bem estabelecida aproximadamente desde de 1900. Foi amplamente utilizado durante a II guerra mundial para operação de caminhões, ônibus, táxis, barcos, trens e outros veículos. O sistema mais amplamente utilizado foi o da Lurgi. Os gaseificadores de leito fixo possuem uma limitação de escala, logo a quantidade de processamento máximo está ligada diretamente ao tamanho máximo projetável.

### 3.2 REAÇÕES E MODELOS CINÉTICOS APLICADOS À GASEIFICAÇÃO

A seguir são apresentados trabalhos cujos autores realizaram estudos sobre a cinética das reações que fazem parte do processo de gaseificação.

Bilba e outros [15] desenvolveram um modelo matemático para descrever a gaseificação de carvão em equipamento de leito fixo pressurizado. O modelo simplificado utilizado considerava os seguintes processos: gaseificação, desgaseificação (devolatilização) e secagem. A Tabela 3.1 apresenta as reações químicas consideradas no trabalho, além dos fatores pré-exponenciais e energia de ativação da taxa de cinética referente as mesmas. Mostraram uma boa aproximação para os resultados comparados aos dados medidos em plantas industriais que justificaria a utilização futura do modelo.

Tabela 3.1. Processo de gaseificação de carvão proposto por Bilba e Outros [15].

Descrição	Reação Química	$A$ [(1/s).(mol/m <sup>3</sup> ) <sup>1-n</sup> ],	$E_a$ , kJ/kmol
Gaseificação a CO <sub>2</sub>	$C + CO_2 \leftrightarrow 2 \cdot CO$	$0,2 \cdot 10^8$	360065
Gaseificação a vapor	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	5,0	121417
Combustão do carbono	$C + O_2 \leftrightarrow CO_2$	$0,75 \cdot 10^7$	221900
Gaseificação a hidrogênio	$C + 2 \cdot H_2 \leftrightarrow CH_4$	$0,6 \cdot 10^4$	230274
Shift	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	$0,1 \cdot 10^8$	12560

onde  $A$  é o fator pré-exponencial e  $E_a$  é a energia de ativação da reação.

Corella e outros [16] realizaram a modelagem de um gaseificador que opera com biomassa em regime de leito fluidizado circulante, no estudo verificaram que existiam vários trabalhos de combustores de leito fluidizado, porém não tantos gaseificadores. Para a realização da modelagem deveriam ser verificada as seguintes características: alimentação da biomassa próxima da parte inferior; alimentação simultânea da biomassa e dos agentes gaseificadores para facilitar a distribuição homogênea no *riser*; um segundo ponto de alimentação de ar para reduzir a produção de alcatrão; o leito deveria ser uma mistura de sílica com dolomita calcinada ou calcário para aumentar a qualidade do gás de síntese produzido; deveria ser realizada a filtragem para retirada das partículas sólidas finas, e retirada das partículas pesadas pela parte inferior do gaseificador. A temperatura de operação era de 800 °C, e utilizaram um modelo cinético básico de 08 reações. Os autores concluíram que havia muitas incertezas. A aproximação final apresentada era composta por vários modelos empíricos para resolver o problema.



Syamlal [17] realizou um estudo em gaseificação de carvão e desenvolveu um modelo de simulação avançada de um gaseificador. Neste estudo é apresentada a cinética das reações químicas envolvidas no processo de gaseificação, inclusive a pseudocinética do processo de secagem para o carvão que é mostrada na Equação (3.1).

$$R_{sec} = 1,1 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{21200}{R \cdot T}} \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho \cdot X \quad (3.1)$$

onde  $R_{sec}$  é a taxa de cinética da secagem do carvão,  $R$  é a constante universal dos gases,  $T$  é a temperatura dos sólidos,  $\varepsilon$  é a porosidade dos sólidos,  $X$  é a fração mássica de sólidos e  $\rho$  é a massa específica.

Como é apresentado na literatura, Basu [8], os efeitos da temperatura e pressão sobre os produtos das reações de Boudouard, de deslocamento de vapor ou *shift* e de metanação são mostrados nas Figuras 3.5 a 3.7 a seguir.

A Figura 3.5 apresenta os efeitos da temperatura e da pressão na produção de CO e de CO<sub>2</sub> da reação de Boudouard.

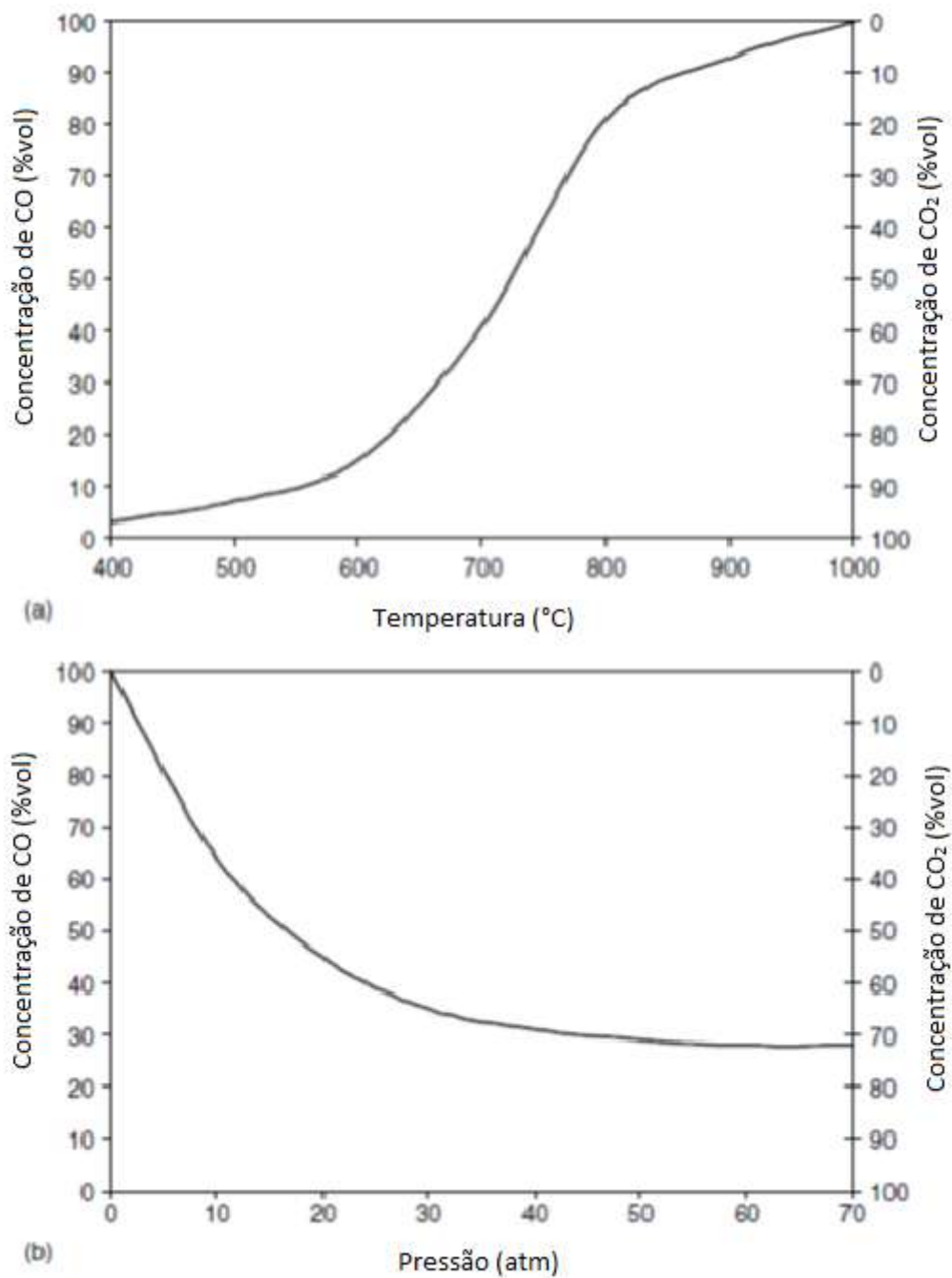


Figura 3.5 Efeitos da temperatura e pressão sobre a reação de Boudouard, adaptado de Basu [8].

A Figura 3.6 apresenta os efeitos da temperatura e da pressão na produção de  $H_2$ ,  $CO$  e vapor ( $H_2O$ ) da reação de deslocamento de vapor (*shift*).

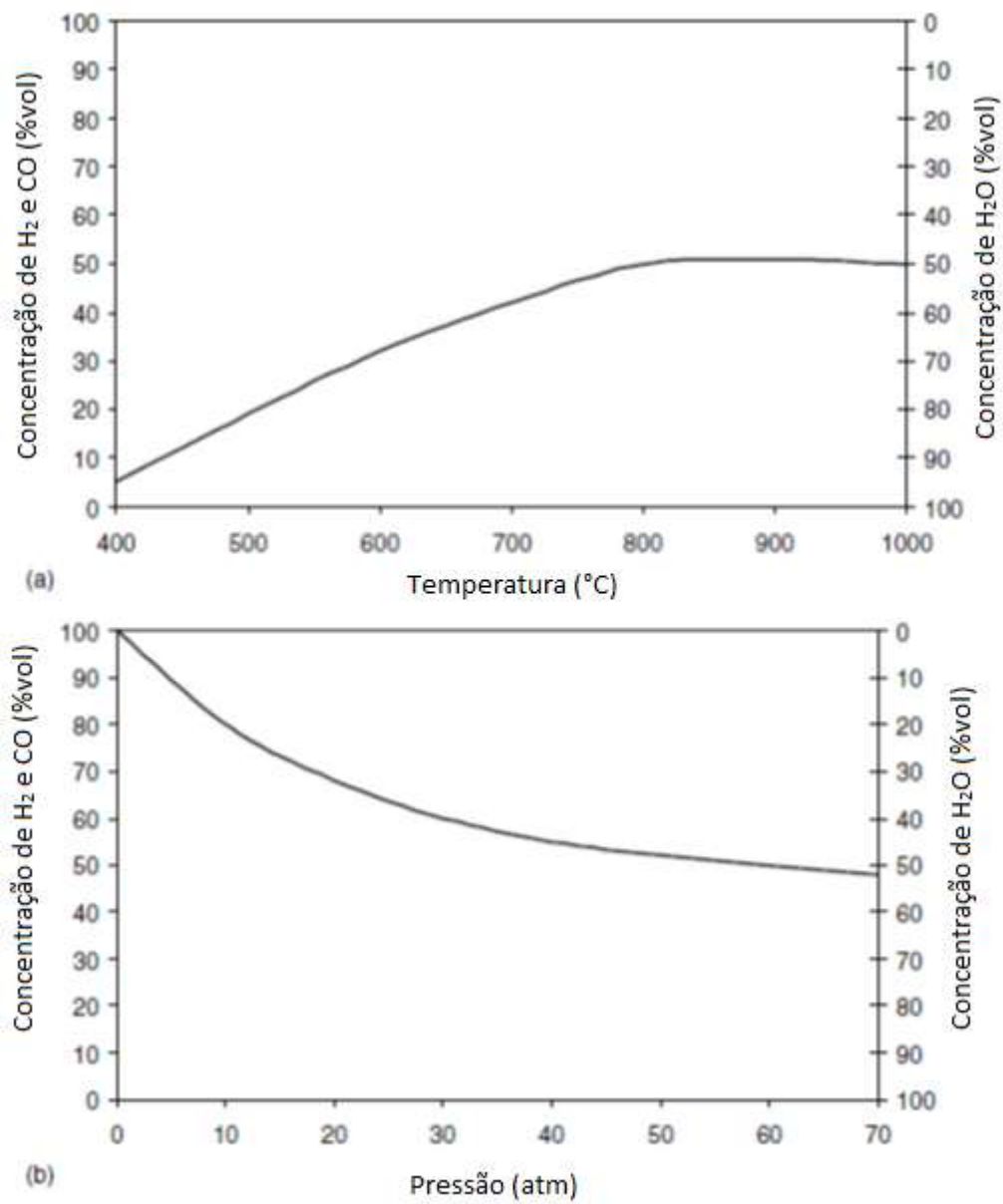


Figura 3.6 Efeitos da temperatura e pressão sobre a reação de deslocamento de vapor ou *shift*, adaptado de Basu [8].

A Figura 3.7 apresenta os efeitos da temperatura e da pressão na produção de  $H_2$  e  $CH_4$  da reação de metanação.

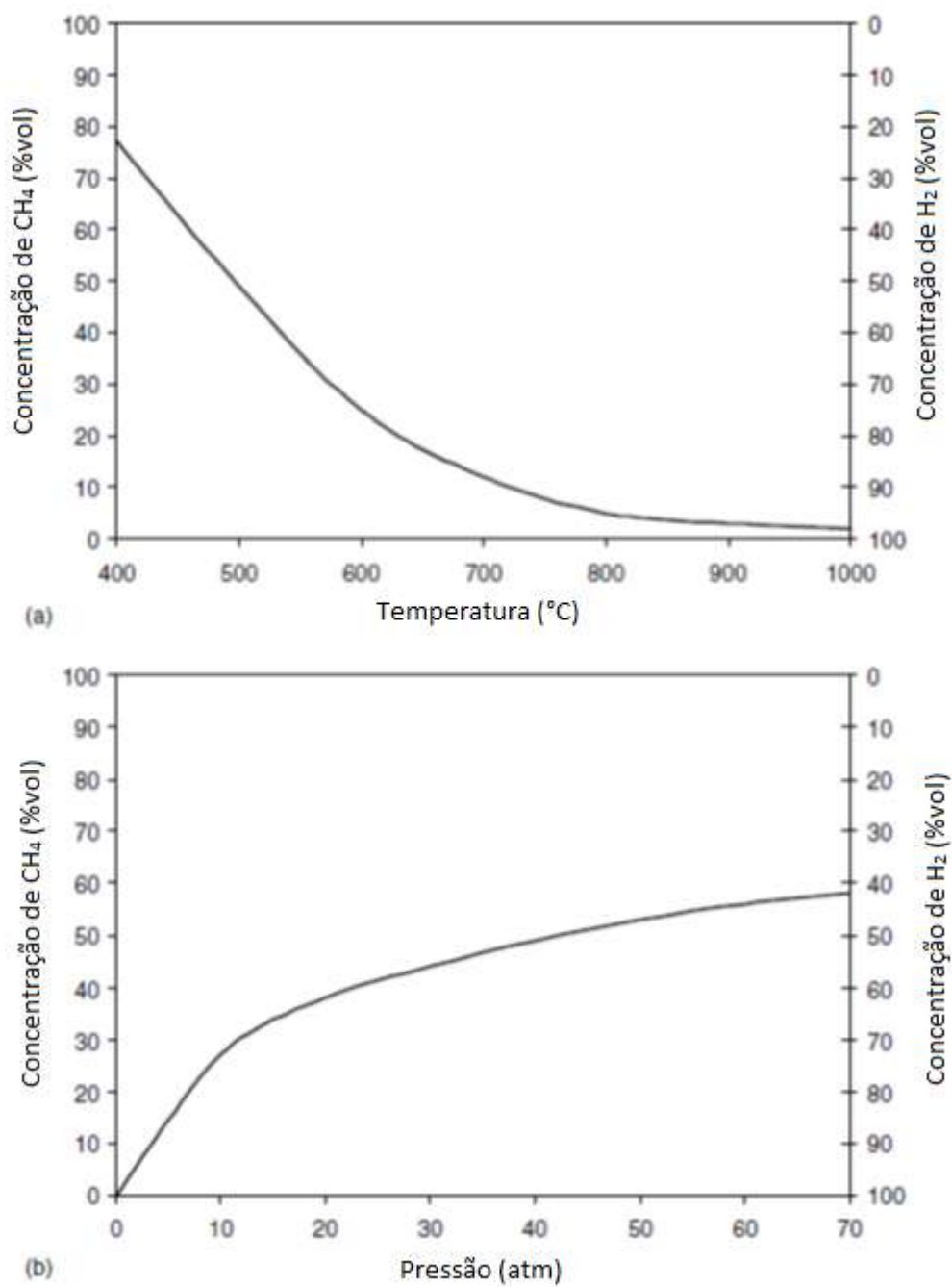


Figura 3.7 Efeitos da temperatura e pressão sobre a reação de metanação, adaptado de Basu [8].

Westley [18] apresentou uma compilação em forma de tabela com parâmetros de Arrhenius de taxas de reações de combustão, oxidação e decomposição de compostos alifáticos saturados, hidrocarbonetos insaturados, oxigenados sulfurados, derivados de aminas, reações com hidrogênio, nitrogênio, enxofre e derivados inorgânicos. Uma das reações apresentadas nesta compilação era a de oxidação do monóxido de carbono apresentada na Tabela 3.2, a qual foi utilizada no modelo proposto por esta Tese.

Tabela 3.2. Reação de oxidação do monóxido de carbono retirado de Westley [18].

Descrição	Reação química	Taxa de cinética
Oxidação do CO	$CO + 0,5 \cdot O_2 \rightarrow CO_2$	$2,5 \cdot 10^{12} \cdot e^{-\frac{3180000}{RT}}$

Park e outros [19] realizaram trabalhos teóricos e experimentais em processos de transferência de calor e massa durante a pirólise da madeira. Como metodologia teórica propuseram o seguinte modelo cinético com reações/processos seriados, paralelos e concorrentes. A Figura 3.8 apresenta o esquema das reações de pirólise do modelo proposto.

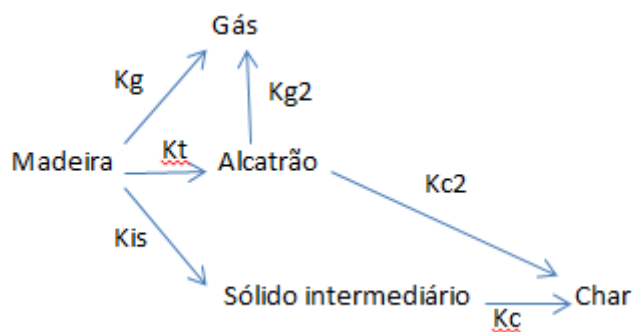


Figura 3.8. Esquema do modelo de pirólise, adaptado de Park e Outros [19].

A Tabela 3.3 apresenta os parâmetros cinéticos dos processos/reações para o modelo proposto por Park e outros.

Tabela 3.3. Parâmetros cinéticos do modelo de Park e outros [19].

Descrição	$A$ [1/s]	$Ea$ [J/mol]
kg	$4,38 \times 10^9$	152700
kg <sub>2</sub>	$4,28 \times 10^6$	108000
kt	$1,08 \times 10^{10}$	148000
kc	$3,27 \times 10^6$	111700
kc <sub>2</sub>	$1,0 \times 10^5$	108000

Os resultados computacionais de fração mássica de sólidos apresentaram bons resultados comparados aos experimentos realizados exceto no caso com temperatura de 638K. E mostraram que quanto maior a temperatura maior a fração de voláteis e menor a fração de carvão.

Ushima [20] realizou estudo em um gaseificador de leito fixo de escoamento cruzado, para a realização da modelagem e simulação da pirólise e secagem de biomassa. Desenvolveu um modelo em 2D para um gaseificador de leito fixo de 3 m de altura com 0,5 m de diâmetro, aplicando as equações de conservação de massa e de energia. A modelagem proposta do processo de gaseificação englobou as etapas de aquecimento, secagem, combustão, gaseificação aplicando o modelo de Souza-Santos [21], que consistia de 6 reações heterogêneas: secagem (processo de mudança de fase), combustão de carbono, gaseificação a vapor, gaseificação a dióxido de carbono, hidrogenação de carbono e pirólise da matéria volátil; e 6 reações homogêneas: reação de gás de água (*shift*), combustão de monóxido de carbono, combustão de hidrogênio, combustão de metano, combustão de etano, combustão de amônia e combustão de ácido sulfídrico.

A Tabela 3.4 mostra o conjunto de reações utilizadas.

Tabela 3.4 Modelo de reações químicas para o processo de gaseificação, Ushima [20].

Descrição	Equação Estequiométrica
Combustão	$CH_bO_cN_dS_e + \left(a + \frac{b}{4} + \frac{c}{2} + \frac{d}{2} + e\right) O_2$ $\rightarrow (2 - 2a)CO + (2a - 1)CO_2 + \frac{b}{2}H_2O$ $+ eSO_2 + dNO$
Gaseificação a vapor	$CH_bO_cN_dS_e + (1 - c)H_2O$ $\rightarrow \left(1 + \frac{b}{2} - c - e\right)H_2 + \frac{d}{2}N_2 + eH_2S$ $+ CO$
Gaseificação a dióxido de carbono	$CH_bO_cN_dS_e + CO_2$ $\rightarrow 2CO + cH_2O + dNH_3 + eH_2S + \left(\frac{b}{2} - c - 1,5d - e\right)H_2$
Hidrogenação	$CH_bO_cN_dS_e + \left(2 - \frac{b}{2} - c + 1,5d + e\right)H_2$ $\rightarrow CH_4 + cH_2O + dNH_3 + eH_2S$
Pirólise de matéria volátil	$Volateis \rightarrow aCO + bCO_2 + cH_2 + dCH_4 + eC_2H_6$ $+ fH_2S + gO_2 + hH_2O + iNH_3 + jNO$ $+ kSO_2 + lAlcatrão$
Secagem	$Biomassa_u \rightarrow Biomassa_s + H_2O$
Reação de <i>Shift</i>	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$
Combustão de CO	$2CO + O_2 \leftrightarrow 2CO_2$
Combustão de hidrogênio	$2H_2 + O_2 \leftrightarrow 2H_2O$
Combustão de metano	$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O$
Combustão do etano	$2C_2H_6 + 7O_2 \leftrightarrow 4CO_2 + 6H_2O$
Combustão da Amônia	$4NH_3 + 5O_2 \leftrightarrow 4NO + 6H_2O$
Combustão do H <sub>2</sub> S	$2H_2S + 3O_2 \leftrightarrow 2SO_2 + 2H_2O$

Siedlecki [22] realizou estudos em um gaseificador de leito fluidizado circulante, utilizando quatro tipos de biomassa distintos, que foram: 2 tipos de madeira, *Miscanthus* e palha. Como agente gaseificante do sistema utilizou ar e uma mistura de oxigênio com vapor que dependia da quantidade de biomassa injetada no gaseificador. Na Tabela 3.5 apresenta o modelo cinético utilizado e as respectivas taxas de cinéticas.

Tabela 3.5. Modelo cinético de gaseificação proposto por Siedlecki [22].

Descrição	Reação química	Taxa de cinética
Oxidação do CO	$CO + 0,5 \cdot O_2 \rightarrow CO_2$	$1,3 \cdot 10^8 \cdot e^{-\frac{12600}{R \cdot T}}$
Oxidação do H <sub>2</sub>	$H_2 + 0,5 \cdot O_2 \rightarrow H_2O$	$2,2 \cdot 10^6 \cdot e^{-\frac{109000}{R \cdot T}}$
Oxidação do CH <sub>4</sub>	$CH_4 + 1,5 \cdot O_2 \rightarrow CO + 2 \cdot H_2O$	$1,0 \cdot 10^9 \cdot e^{-\frac{203000}{R \cdot T}}$
Oxidação do C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$C_2H_6 + 2,5 \cdot O_2 \rightarrow 2 \cdot CO + 3 \cdot H_2O$	$1,0 \cdot 10^9 \cdot e^{-\frac{10000}{T}}$
Oxidação do H <sub>2</sub> S	$H_2S + 1,5 \cdot O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$	$1,0 \cdot 10^9 \cdot e^{-\frac{24000}{T}}$
Decomposição do óxido nitroso	$N_2O \rightarrow N_2 + 0,5 \cdot O_2$	$5,2 \cdot 10^9 \cdot e^{-\frac{27000}{T}}$
Formação de nitrogênio a partir de amônia	$NO + \frac{2}{3} \cdot NH_3 \rightarrow \frac{5}{6} \cdot N_2 + H_2O$	$2,45 \cdot 10^{14} \cdot e^{-\frac{27680}{T}}$
Oxidação da Amônia	$NH_3 + \frac{5}{4} \cdot O_2 \rightarrow NO + 1,5 \cdot H_2O$	$2,21 \cdot 10^{14} \cdot e^{-\frac{38160}{T}}$
Oxidação da Biomassa	$C_xH_yO_z + (x + y - z) \cdot O_2 \rightarrow x \cdot CO + \frac{y}{z} \cdot H_2O$	$1,58 \cdot 10^7 \cdot e^{-\frac{201000}{R \cdot T}}$
Reforma do metano	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3 \cdot H_2$	$3,0 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{125000}{R \cdot T}}$
Devolatilização	$C_xH_yO_z \rightarrow \frac{y}{4} \cdot CH_4 + z \cdot CO + (x - z - \frac{y}{4}) \cdot C$	$3,7 \cdot 10^7 \cdot e^{-\frac{145000}{R \cdot T}}$
Combustão do carbono	$C + (1,5 + 0,5 \cdot \phi) \cdot O_2 \rightarrow (\phi - 1) \cdot CO + (2 - \phi) \cdot CO_2$	
Gaseificação a CO <sub>2</sub>	$C + CO_2 \rightarrow 2 \cdot CO$	$7,2 \cdot e^{-\frac{166156}{R \cdot T}}$
Gaseificação a vapor	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	



Foram utilizados 4 modelos em simulações da gaseificação da biomassa utilizada: o para combustão em leito fluidizado circulante desenvolvido pelo IEA proposto por Hannes [23], e taxa de cinética apresentadas por Aarsen [24]; uma modificação do IEA, MIEA; o *software* CSFMB (*Comprehensive simulator for fluidized and moving bed equipment*) desenvolvido por Souza-Santos [25] para simular o processo de gaseificação; e uma modificação do CSFMB, MCSFMB. A Tabela 3.6 mostra a comparação dos resultados obtidos através das simulações e dos experimentos de gaseificação realizados com a biomassa denominada de *Miscanthus*.

Tabela 3.6. Comparação entre os resultados de Siedlecki [22].

Espécies	Composição das espécies %vol				
	CSFMB	MCSFMB	IEA	MIEA	Experimental
CO	7,15	10,9	9,1	9,92	11,1
CO <sub>2</sub>	17	12,2	18,3	14,3	11
H <sub>2</sub>	12,9	6,8	21,8	9,4	7,2
Alcatrão	0	0,4	0,148	0,164	0,15
RMS	4,58	0,65	8,22	2,06	

Utilizando o critério RMS (*Root mean square*) a simulação que apresentou o melhor resultado global obtido por Siedlecki foi a MCSFMB.

Leite [26] apresentou estudos experimentais e de simulação computacional em um gaseificador de bagaço de cana-de-açúcar. Foram realizadas simulações nos *softwares* CSFMB para predição da composição do gás de síntese produzido e *Fluent* para o escoamento fluidodinâmico com transferência de calor e massa. A partir dos trabalhos experimentais obteve a composição do gás de síntese em base volumar: 31,3 % de H<sub>2</sub>, 19,3 % de CO, 6,6 % de CH<sub>4</sub>, 39,7 % de CO<sub>2</sub>, 0,001 % de Benzeno, 0,001 % de tolueno e 0,0008 % de xileno. Realizou análises estatísticas sobre os dados obtidos nas corridas e correlacionou a produção dos gases com parâmetros operacionais da planta piloto como é mostrado nas Equações de (3.2) a (3.5), a seguir:

$$H_2 = 42,1 - 44,28 \cdot \lambda \quad (3.2)$$

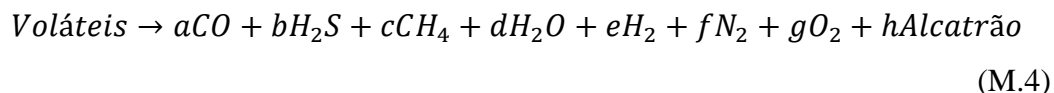
$$CO = 27,63 - 20,10 \cdot \lambda - 6,26 \cdot SB \quad (3.3)$$

$$CO_2 = 22,17 + 64,42 \cdot \lambda + 3,16 \cdot SB \quad (3.4)$$

$$CH_4 = 7,96 - 5,2 \cdot \lambda \quad (3.5)$$

onde  $H_2$  é o percentual de hidrogênio,  $\lambda$  é a razão entre o oxigênio injetado e o oxigênio estequiométrico,  $CO$  é o percentual de monóxido de carbono,  $SB$  é a razão entre a vazão mássica de vapor e a vazão mássica de biomassa,  $CO_2$  é o percentual de dióxido de carbono, e  $CH_4$  é percentual de metano.

Nakod [27] realizou o desenvolvimento de modelagem em CFD de gaseificadores de carvão utilizando ar e/ou oxigênio como oxidante do tipo fluxo de arrasto. Desenvolveu uma aproximação para uma equação estequiométrica para reação de devolatilização do carvão, onde mostrou o passo de conversão da pseudoespécie chamada de voláteis do combustível, que consistia de uma mistura de espécies gasosas mostradas na Equação Estequiométrica (M.4) abaixo:



onde “a”, “b”, “c”, “d”, “e”, “f”, “g” e “h” são os coeficientes estequiométricos, respectivamente de  $CO$ ,  $H_2S$ ,  $CH_4$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  e *Alcatrão*. A metodologia para simulação adotada foi o modelo 3D de um gaseificador de fluxo de arrasto utilizando CFD ANSYS *Fluent*® para as seguintes configurações: modelo euleriano-euleriano, o modelo de fechamento turbulento de *Reynolds Averaged Navier-Stokes* (RANS), equações de quantidade de movimento, energia, conservação de espécies e um modelo cinético contendo 13 reações químicas para representar o processo de gaseificação, apresentadas na Tabela 3.7.

Tabela 3.7. Modelo de gaseificação apresentado por Nakod [27].

Autor	Descrição	Reação	A	$E_a$ (J/kmol) $\times 10^{-8}$
Nakod [27]	Devolatilização	<i>Voláteis</i> $\rightarrow aCO + bH_2S$ $+ cCH_4 + dH_2O$ $+ eH_2 + fN_2 + gO_2$ $+ hAlcatrão$	$2,119 \times 10^{11}$	2,03
	Oxidação do CO	$CO + 0,5O_2 \rightarrow CO_2$	$2,239 \times 10^{12}$	1,7
Bustamante e outros [28]	Shift direta	$CO + H_2O$ $\rightarrow CO_2 + H_2$	$2,235 \times 10^{10}$	2,9
Nakod [27]	Shift reversa	$CO_2 + H_2 \rightarrow CO$ $+ H_2O$	$1,785 \times 10^{12}$	3,3
Apresentada em ANSYS [5]	Oxidação de Hidrogênio	$0,5O_2 + H_2 \rightarrow H_2O$	$9,87 \times 10^8$	0,3
Nakod [27]	Oxidação de Hidrogênio reversa	$H_2O \rightarrow 0,5O_2 + H_2$	$2,06 \times 10^{11}$	2,7
Westbrook and Dryer [29]	Oxidação do metano	$CH_4 + 1,5O_2$ $\rightarrow CO + H_2O$	$5,012 \times 10^{11}$	2,0
Hou and Hughes [30]	Reforma do metano	$CH_4 + H_2O$ $\rightarrow CO + 3H_2$	$5,922 \times 10^8$	2,1
Nakod [27]	Oxidação do alcatrão	$Alcatrão + O_2 \rightarrow CO$	$1,0 \times 10^{15}$	1,0
Wu, e Outros [31]	Combustão do carvão	$C + 0,5O_2 \rightarrow CO$	300	1,3
	Gaseificação a $CO_2$	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	2224	2,2
	Gaseificação a vapor	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	42,5	1,4
	Gaseificação a $H_2$	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	1,62	1,5

Este modelo foi utilizado para a representação do processo de gaseificação a carvão, onde os resultados numéricos alcançados se equipararam aos obtidos experimentalmente em gaseificadores de fluxo de arrasto. O desvio RMS para a

simulação de um gaseificador com capacidade de processamento de 200 ton de carvão foi de 1,92.

Sreejith e outros [32] estudaram um modelo cinético para representar o processo de gaseificação operando em regime de leito fluidizado. A metodologia considerava um modelo com 12 reações contendo apenas os elementos *C*, *H*, *O*, *N*, onde este era tido como inerte sem participação nas reações. A operação era estável com temperatura e pressão uniformes e o gaseificador operava em condições adiabáticas. O campo de char era representado como “*C*”, carbono puro e o tamanho de partícula, a umidade e os efeitos catalíticos eram desconsiderados. Os resultados apontaram que se o craqueamento térmico fosse considerado o modelo não apresentaria bons resultados para o alcatrão e o char.

Conforme citado por Quitete e Souza [33], materiais como a magnesita, calcitas (CaO), dolomitas calcinadas (CaMgO<sub>2</sub>) e zeólitas podem ser utilizadas como catalisadores de leito de guarda em processos de remoção de alcatrão em leitos de gaseificadores, reduzindo a formação de alcatrão em até 90 %, além de serem materiais de baixo custo.

Autores como Kuhn e outros [34] e Guan e outros [35] realizaram estudos de reforma a vapor para a conversão de alcatrão a partir de leitos catalíticos com base em olivinas, magnesitas, óxidos de ferro, níquel e outros. Os resultados alcançados mostraram que as taxas de conversão da reação de reforma aumentavam significativamente em temperaturas a partir de 750 °C.

Ledesma e outros [1] apresentaram uma proposição de cinética para um mecanismo de craqueamento do alcatrão em duas etapas, onde este é convertido em compostos oxigenados e depois craqueado em compostos gasosos e aromáticos. Propuseram inicialmente uma cinética de três reações mais simples e posteriormente uma cinética mais complexa com oito reações utilizando o composto 4-Propylguaiacol para representar o alcatrão.

A Tabela 3.8 apresenta as reações e os parâmetros cinéticos utilizados.

Tabela 3.8. Craqueamento do alcatrão por Ledesma e outros [1].

Reação	Log A [1/s]	$E_a$ [kcal/mol]
<i>Alcatrão</i> → <i>Oxigenados</i>	11,5	41,4
<i>Oxigenados</i> → $CH_4$	2,75	18,8
<i>Oxigenados</i> → $C_2H_4$	2,01	11,4
<i>Oxigenados</i> → $C_2H_2$	7,8	44,5
<i>Oxigenados</i> → $CO$	3,22	17,8
<i>Oxigenados</i> → $C_2 - C_4$	0,488	4,83
<i>Oxigenados</i> → $C_6H_6$	4,39	26
<i>Oxigenados</i> → <i>PAH</i>	5,01	29,9

O modelo proposto para o craqueamento de alcatrão foi comparado com resultados de processos de gaseificação e pirólise e apresentou uma boa aproximação dos resultados experimentais.

### 3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A seguir são apresentados autores que, em suas pesquisas, realizaram experimentos de análise termogravimétrica em diversas biomassas ou combustíveis a fim de se determinar os parâmetros cinéticos da secagem e da devolatilização dos materiais estudados.

Várhegyi e outros [36] realizaram trabalho de modelagem da cinética da pirólise de biomassa. Utilizando um equipamento do tipo TG-DSC, Perkin Elmer TGS-2, para realizar análise termogravimétrica em nove tipos de celulose, lignina, amostras de xilana e dez tipos de plantas ligno-celulósicas. Utilizaram amostras de 0,3 a 3 mg, com taxas de aquecimento de 2, 5, 10, 20, 50 e 80 °C/min e um fluxo de argônio como agente carreador

com vazão de 40 ml/min. Fizeram o aquecimento das amostras da temperatura ambiente até 400 °C. Determinaram que, para os materiais celulósicos, a energia de ativação estava entre 195 – 213 kJ/mol e para materiais hemicelulósicos a energia de ativação estava entre 105 – 111 kJ/mol. Os valores foram bem aproximados aos da literatura, que mostrava valores entre 200 – 240 kJ/mol e 100 – 112 kJ/mol, para materiais celulósicos e hemicelulósicos, respectivamente.

Phillips e outros [37] realizaram estudos, em um reator de duplo estágio, do processo de gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar de Cuba. Utilizaram amostras com umidade de 11%, com tamanho médio de partícula em torno de 0,89 mm e taxa de alimentação de bagaço de 8 g/min. O equipamento de termo gravimetria utilizado foi um TG-DTA Stanton STA-780. O aquecimento ocorreu a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, sob um fluxo de nitrogênio de 70 ml/min até atingir a temperatura de 500 °C. Foi realizado o estudo da pirólise na faixa entre 250 e 500 °C. O resultado obtido foi a predição do gás de síntese produzido: 31,3 % de CO, 31,7 % de H<sub>2</sub>, 0,02 % de CH<sub>4</sub>, 18,5 % de H<sub>2</sub>O e 18,3 % de CO<sub>2</sub>, em base volumar.

Ramajo-Escalera e outros [38] realizaram estudos aplicando o modelo de cinética livre ao processo de combustão do bagaço de cana-de-açúcar. Utilizando técnicas de análise termogravimétrica, determinaram os parâmetros cinéticos das reações de desidratação (secagem), combustão e carbonização do bagaço de cana. Utilizaram um equipamento do tipo TGA/SDTA 851 (medição da perda de massa), um equipamento do tipo DSC 822 (medição de energia e temperatura) e um equipamento do tipo GSD 301T *Thermo Star* (espectrômetro de massa para definição da composição da corrente de gás). Foram realizadas as seguintes etapas: o aquecimento das amostras da temperatura ambiente até 1000 °C, onde até 100 °C era a secagem (1ª. etapa), até 350 °C a devolatilização (2ª. etapa), até 600 °C a pirólise (3ª. etapa) e até 1000 °C a combustão (4ª. etapa) com taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C/min.

O método de cinética livre, aplicado aos dados obtidos nos experimentos, é mostrado na Equação (3.6) a seguir.

$$\frac{\partial \alpha}{\partial T} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \cdot f(\alpha) \quad (3.6)$$

onde  $T$  é a temperatura,  $E_a$  é a energia de ativação,  $R$  é a constante universal dos gases,  $\alpha$  é a conversão da biomassa,  $\beta$  é a taxa de aquecimento e  $f$  é função chamada de modelo

reacional. Foram obtidas as seguintes energias de ativação 76, 333 e 220 kJ/mol para a desidratação, para a carbonização e para a combustão, respectivamente.

Vijayaraj e outros [39] realizaram estudos de secagem de bagaço de cana-de-açúcar em camada tipo filme. Utilizaram amostras com umidade entre 35 e 50 %. Utilizando uma câmara de secagem com controlador de temperatura, o experimento foi realizado a uma temperatura de 160 °C. Foram realizados diversos experimentos onde a vazão de ar de secagem utilizada foi de 0,5 a 2 m/s com temperaturas entre 80 e 120 °C, com umidade entre 9 e 24 gH<sub>2</sub>O/kg.ar, em filmes de 20 a 60 mm de espessura e amostra com massa de 4,9 mg. Foi utilizado um TGA do tipo Perkin-Elmer. Obtiveram o valor de energia de ativação para a secagem de 19,47 kJ/mol e a constante de difusividade de 2,43. 10<sup>-7</sup> m<sup>2</sup>/s.

Erlich e outros [40] realizaram pesquisa na área de gaseificação e pirólise de *pellets* de diversos tipos de bagaço de cana-de-açúcar, inclusive o do Brasil, e madeira. Estudaram a influência do diâmetro dos *pellets* sobre os processos de gaseificação e pirólise. Utilizando um equipamento de TGA verificaram: que quanto maior o diâmetro dos *pellets* maior era o tempo de conversão na gaseificação; e que a madeira era mais reativa que o bagaço na gaseificação.

Lira e outros [41] realizaram estudos do uso de medições não-lineares para estimar os parâmetros cinéticos da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar. Utilizaram técnicas de análise termogravimétrica TGA e termo gravimetria derivada DTG. As amostras utilizadas foram secadas, depois moídas e peneiradas para se obter um tamanho médio inferior a 0,35 mm. As amostras utilizadas tinham massa entre 2 e 4 mg. O equipamento utilizado foi um TGA 50 da Shimadzu. As amostras foram secadas a 378 K por 35 min, e depois aquecidas a 1173 K em três taxas de aquecimento distintas. Foi obtida a energia de ativação da reação de pirólise para as seguintes espécies formadoras do bagaço: hemicelulose de 89 a 97 kJ/mol, celulose de 187 a 216 kJ/mol e lignina 50 a 56 kJ/mol.

Huang e outros [42] realizaram experimentos para a determinação da cinética, tais como os seus parâmetros: fator pré-exponencial e a energia de ativação da pirólise de biomassa. Neste trabalho a biomassa foi definida como composição de celulose, hemicelulose e lignina. Foram utilizadas 04 (quatro) tipos de biomassa: café, bambu, bagaço de cana-de-açúcar e filtro de papel. Usou-se um sistema de TGA-MS (Análise termogravimétrica acoplada a um espectrômetro de massa) para realizar o aquecimento

das amostras da temperatura ambiente até a temperatura de 900 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, sobre um gás de purga (hélio) com uma vazão de 100 ml/min. Aplicando o modelo de cinética de Arrhenius sobre os dados obtidos através dos experimentos foram determinados o fator pré-exponencial com valores entre  $6,33 \times 10^{-2}$  a  $2,3 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$  e para a energia de ativação de 22,68 a 210,78 kJ/mol. Considerando apenas o bagaço de cana, os valores encontrados foram entre  $1,08 \times 10^{-1}$  a  $1,64 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  para o fator pré-exponencial e entre 22,68 a 71,28 kJ/mol para a energia de ativação.

Aboyade e outros [43] realizaram análises de cinética não isotérmica de devolatilização de sabugo de milho e bagaço de cana-de-açúcar em atmosfera inerte. Utilizaram técnicas de termo gravimetria, onde os materiais utilizados foram sabugo de milho e bagaço de cana-de-açúcar moídos em tamanhos médios menores do que 1 mm com massa entre 20 e 50 mg. O equipamento utilizado foi um Netzsch STA 409. As amostras foram aquecidas até 700 °C em taxas de aquecimento de 10 a 50 °C/min. A energia de ativação aparente obtida para o bagaço ficou dentro da faixa de 170 a 225 kJ/mol para o processo de devolatilização.

Santos e outros [44] realizaram estudo comparativo do modelo cinético para a pirólise do bagaço de cana-de-açúcar. Foram realizados experimentos em equipamento de análise termogravimétrica, Shimadzu TGA 50. O material utilizado foi bagaço lignocelulósico. Os métodos estudados foram: o método de Kissinger, de reação de 1 passo, de reações consecutivas e de três reações paralelas independentes. Os resultados apontaram que o modelo de reações independentes (lignina, celulose e hemicelulose) obtiveram a melhor representatividade em relação aos experimentos.

### 3.4 DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS E PSEUDOCINÉTICOS

A seguir são apresentados métodos para a determinação de parâmetros cinéticos a partir de dados obtidos por análise termogravimétrica.

Vovelle e outros [45] e Segal e Fatu [46] apresentaram os métodos para a determinação de parâmetros cinéticos de: Freeman e Carroll, Coats e Redfern, Broido e Método da Razão. Estes métodos são utilizados para a determinação dos parâmetros



aparentes de reações e/ou pseudoreações. O sistema de Equações de (3.7) a (3.11) do método de Freeman e Carroll são apresentadas a seguir:

$$Y = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (3.7)$$

$$\frac{dY}{dT} = \frac{A}{\beta} (1 - Y)^n e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.8)$$

$$\frac{d \log \frac{dY}{dT}}{d \log (1 - Y)} = n - \frac{E_a}{2,3R} \frac{d(\frac{1}{T})}{d \log (1 - Y)} \quad (3.9)$$

$$E_a = n \frac{RT_m^2}{(1 - Y_m)} \frac{dY}{dT_m} \quad (3.10)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n = (1 - Y_m)^{(1-n)} \therefore \text{se } n \neq 1 \\ n = 1 \text{ se } (1 - Y_m) = 1/e \end{array} \right. \text{ou} \quad (3.11)$$

onde  $Y$  é a conversão de massa,  $m$  é a massa [kg],  $T$  é a temperatura [K],  $A$  é o coeficiente pré-exponencial de Arrhenius [(1/s).(mol/m<sup>3</sup>)<sup>1-n</sup>],  $\beta$  é a taxa de aquecimento [K/s],  $E_a$  é a energia de ativação da reação [J/mol],  $R$  é a constante universal dos gases [J/mol.K],  $n$  é a ordem da reação,  $0$ ,  $f$  e  $m$  são os indicadores de início, de fim e de máximo respectivamente.

Koga e outros [47] realizaram estudos sobre a distorção dos parâmetros de Arrhenius no caso de utilização de funções inapropriadas para o modelo cinético. Mostraram que, em geral, a Equação (3.12) da cinética de processos em estado sólido assume a seguinte forma

$$\frac{dY}{dt} = A_a \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \cdot f_a(a) \quad (3.12)$$

onde  $f_a$  é a função inapropriada para a cinética ou pseudocinética e “a” indica o processo aparente. Para realizar a correção dos resultados obtidos, através da utilização de um modelo inapropriado da Equação (3.12), seria necessária a correção para modelo real na forma da Equação (3.13):

$$\frac{dY}{dt} = A_n \cdot e^{-\frac{E_n}{R \cdot T}} \cdot f_n(\alpha) \quad (3.13)$$

onde “n” indica o processo real.

Quando se realiza a razão entre as Equações (3.12) e (3.13) obtém-se a relação entre os parâmetros aparentes (ou distorcidos) em função dos parâmetros reais através da Equação (3.14):

$$\frac{f_a}{j_n} = \frac{A_n}{A_a} e^{\frac{E_a - E_n}{RT}} \quad (3.14)$$

Elder [48], realizou estudo com utilidade geral do modelo de ordem “n” para a determinação da cinética e/ou pseudocinética de reações e/ou pseudoreações do estado sólido. Para a determinação dos parâmetros aparentes utilizou a solução da Equação (3.15), através do método de Freeman e Carroll,

$$\frac{dY}{dt} = A_a \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \cdot (1 - \alpha)^n \quad (3.15)$$

onde  $\frac{dY}{dt}$  [s<sup>-1</sup>] é a taxa da reação, para a correção do valor dos parâmetros aparentes para os valores reais utilizou a solução do sistema de equações (3.16) a (3.19):

$$\frac{dY}{dt} = A_a \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \cdot f_a(\alpha) \quad (3.16)$$

$$\frac{dY}{dt} = A_n \cdot e^{-\frac{E_n}{R \cdot T}} \cdot f_n(\alpha) \quad (3.17)$$

$$\frac{E_a}{E_n} = cte \quad (3.18)$$

$$\ln \frac{A_a}{A_n} = cte \quad (3.19)$$

onde as duas primeiras expressões são obtidas da Equação (3.15) e as duas últimas expressões, onde  $n$  é o conjunto de dados,  $f$  é a função de perda de massa são obtidas de Koga e Outros [47]. Elder concluiu que o modelo empírico de ordem “n” era uma ferramenta que poderia ser utilizada nas simulações de caracterização térmica sob condições não isotérmicas através do DSC (calorimetria exploratória diferencial) e TGA, para o monitoramento de reações em estado sólido. Outro resultado obtido em suas análises foi que para reações unitárias o modelo de ordem N apresentou baixas variações dos seus parâmetros com a taxa de aquecimento.

### 3.5 EXPERIMENTOS DE GASEIFICAÇÃO E ANÁLISES COM BIOMASSA

A seguir é apresentada uma breve revisão bibliográfica a respeito das análises de caracterização que são feitas em biomassa e de experimentos de gaseificação de biomassa em leito fluidizado circulante

Vieira [49] realizou trabalho de caracterização de biomassa proveniente de resíduos agrícolas. Utilizou os seguintes tipos de resíduo: sabugo de milho, casca de arroz, bagaço de cana-de-açúcar e resíduos da soja, tanto *in natura* como carbonizada. Para a determinação das características utilizou as normas brasileiras ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), NBR (Normas Técnicas Brasileira), 8112 e 8663, para análise imediata e para a determinação do poder calorífico superior (PCS), respectivamente.

A Tabela 3.9 apresenta os resultados obtidos nas análises das biomassas *in natura*.

Tabela 3.9. Resultados das análises realizadas nas biomassas *in natura*, Vieira [49].

Biomassa	Umidade, %	Voláteis, %	Cinzas, %	Carbono Fixo, %	PCS, MJ/kg
Bagaço de cana-de-açúcar	46,16	98,59	0,94	0,47	15,54
Resíduo de soja	12,23	89,9	3,29	6,81	16,47
Casca de arroz	11,31	82,09	15,51	2,39	14,67
Sabugo de milho	16,93	98,19	0,7	1,11	16,0

A Tabela 3.10 apresenta os resultados obtidos nas análises das biomassas carbonizadas.

Tabela 3.10. Resultados das análises realizadas nas biomassas carbonizadas, Vieira [49].

Biomassa	Umidade, %	Voláteis, %	Cinzas, %	Carbono Fixo, %	PCS, MJ/kg
Bagaço de cana-de-açúcar	6,98	38,64	4,91	56,42	20,93
Resíduo de soja	13,8	10,86	0,64	88,44	24,84
Casca de arroz	15,3	18,76	0,56	80,68	16,74
Sabugo de milho	5,4	30,74	6,97	62,29	18,93

Os resultados mostram que após o processo de carbonização o valor do poder calorífico aumentou para todas as biomassas testadas, devido ao aumento do percentual de carbono fixo e a redução da umidade.

Gomes e outros [50] realizaram a caracterização físico-química e morfológica de diversas biomassas. As espécies estudadas foram: capim-elefante, capim-mombaça brachiaria, sorgo embrapa e bagaço de cana-de-açúcar. As amostras foram moídas para granulometrias de 30 mesh (0,595 mm) e 140 mesh (0,105 mm), depois passaram por um processo de secagem a 65 °C por um período de 72 h, para a padronização das biomassas. Foram utilizados um equipamento de FTIR (espectrometria por infravermelho baseado na transformada de *Fourier*) para a realização de análise por absorbância de infravermelho e um espectrômetro de massa Perkin-Elmer Spectrum 1000 para a realização de análise elementar CHNS-O.

A Tabela 3.11 apresenta a análise elementar das biomassas estudadas.

Tabela 3.11. Resultados da análise elementar realizada nas biomassas, Gomes e outros [50].

Biomassa	C, %	H, %	N, %	S, %	O, %
Bagaço de cana-de-açúcar	45,05	4,86	0,68	3,05	42,71
Sorgo – colmo	43,0	5,12	0,82	3,57	44,19
Capim mombaça – colmo	43,7	4,93	0,52	3,67	44,95
Capim marandú – colmo	39,36	5,1	0,57	3,91	46,18
Capim elefante colmo	41,38	5,0	1,53	3,53	44,63

Kinoshita e Outros [51], realizaram trabalhos sobre a formação de alcatrão em diferentes condições operacionais no processo de gaseificação de biomassa. Um dos resultados observados foi que em condições onde o  $\lambda$ , razão de equivalência entre o oxigênio operacional e o oxigênio estequiométrico na faixa entre 0,2 e 0,3 em temperaturas na faixa de 700°C e 850°C ocorreria a formação de frações mais pesadas de alcatrão como o naftaleno e o benzeno em paralelo a diminuição das demais frações de alcatrão. A Figura 3.9 apresenta as espécies de alcatrão em função da temperatura. E a Figura 3.10 apresenta as espécies de alcatrão em função de  $\lambda$ .

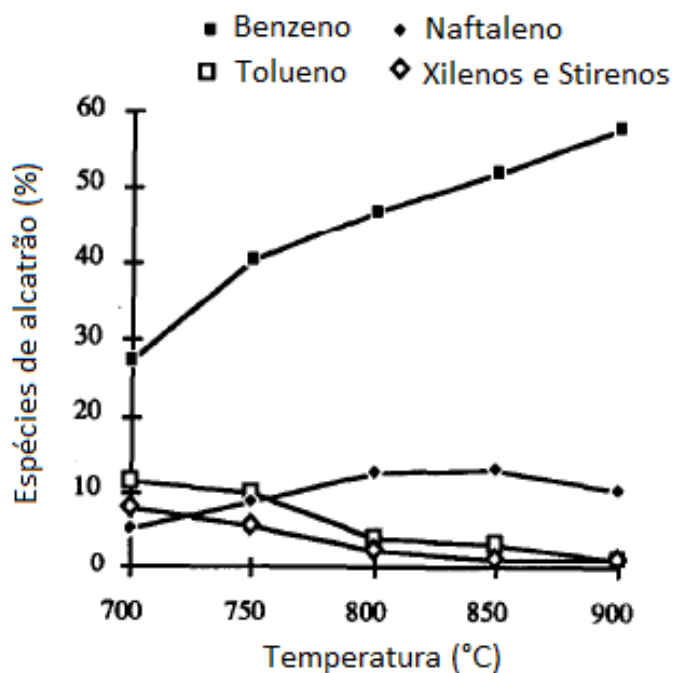


Figura 3.9 Espécies de alcatrão em função da temperatura, adaptado de Kinoshita [51].

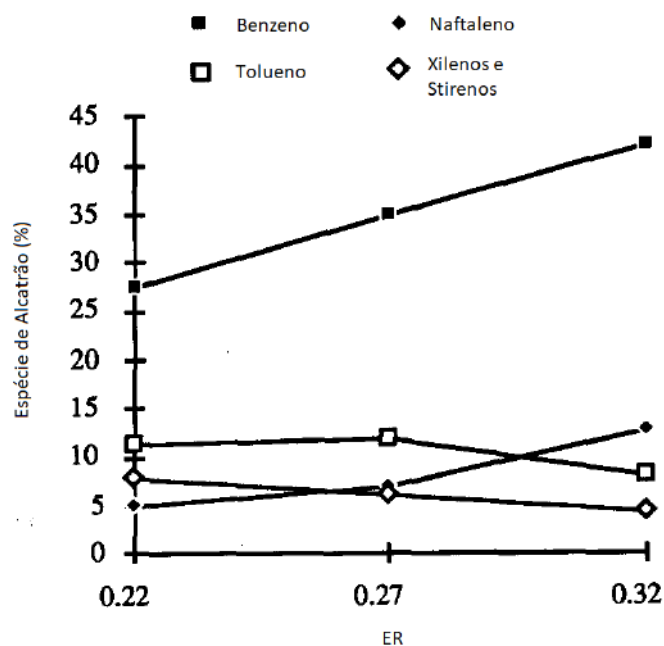


Figura 3.10 Espécies de alcatrão em função de  $\lambda$ , adaptado de Kinoshita [51].

Hernández e Outros [52] realizaram trabalhos para determinar os efeitos das condições operacionais sobre a formação do alcatrão em gaseificadores de biomassa. Um desses resultados foi a observação da curva das espécies de alcatrão em função do agente gaseificante e da temperatura, mostrando que para a gaseificação com a mistura de ar e vapor ocorre a formação de alcatrões pesados e BTEX na faixa de 800°C a 900°C enquanto que ocorre a destruição dos fenóis nesta mesma faixa de temperatura. A Figura 3.11 mostra a curva de formação/destruição das espécies de alcatrões.

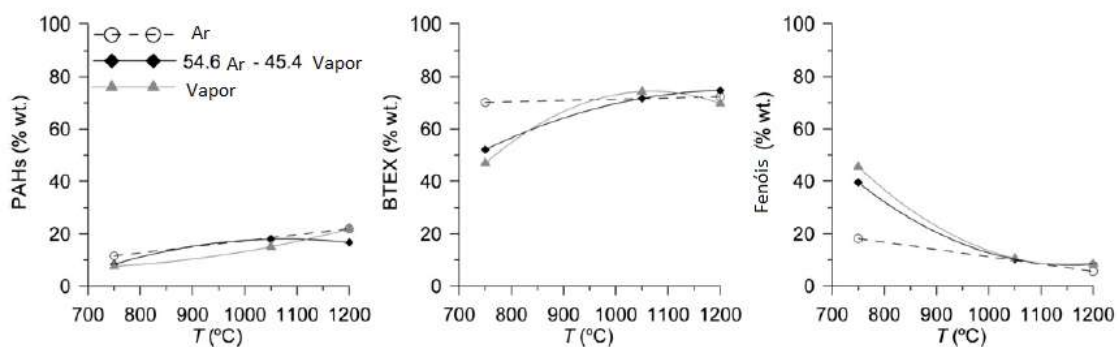


Figura 3.11 – Formação/destruição das espécies de alcatrão em função da temperatura, adaptado de Hernández et al [52].

Leite [26] realizou estudos experimentais em um gaseificador de bagaço de cana-de-açúcar utilizando a mistura de oxigênio e vapor como agente gaseificante. Foram realizados 19 testes experimentais em uma planta piloto de gaseificação em leito fluidizado circulante localizada na Universidade de TU Delft, na Holanda. A partir dos trabalhos experimentais nas condições de operação, de 850 °C de temperatura, vazão de biomassa de 15 kg/h, e com os respectivos valores de  $\lambda$  e SB, de 0,25 e 0,5, obteve a composição do gás de síntese em base volumar: 31,3 % de H<sub>2</sub>, 19,3 % de CO, 6,6 % de CH<sub>4</sub>, 39,7 % de CO<sub>2</sub>, 0,001 % de Benzeno, 0,001 % de tolueno e 0,0008 % de xileno.

Siedlecki [22] realizou estudos em um gaseificador de leito fluidizado circulante, utilizando quatro tipos de biomassa distintos, que foram: 2 tipos de madeira, Miscanthus e palha. Como agente gaseificante do sistema utilizou, ar e uma mistura de oxigênio com vapor, que dependia da quantidade de biomassa injetada no gaseificador. Obteve como resultado a seguinte composição experimental do gás de síntese: 11,1 % de CO, 11 % de CO<sub>2</sub>, 7,2 % de H<sub>2</sub> e 0,15 % de alcatrão, para a gaseificação de *pellets* de madeira.

### 3.6 DINÂMICA DOS FLUIDOS COMPUTACIONAL APLICADA A PROBLEMAS DE GASEIFICAÇÃO

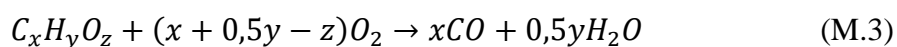
Fletcher e outros [53] apresentaram um trabalho de aplicação de CFD a um modelo de gaseificador de biomassa de fluxo de arrasto. O modelo 2D utilizou o seguinte conjunto de reações químicas para representar o processo de gaseificação: reforma de metano, combustão de metano, oxidação do hidrogênio, oxidação do monóxido de carbono, a reação de *shift*, a reação de gaseificação a vapor, a reação de gaseificação a dióxido de carbono e combustão de carbono. Os resultados mostraram que para o problema abordado as diferenças obtidas utilizando o modelo de fechamento turbulento de Reynolds stress e o modelo de fechamento turbulento k- $\epsilon$  são mínimas.

Xue e Fox [54] implementaram em CFD um modelo 2-D de reator de leito fluidizado a gaseificação de biomassa. O modelo utilizado possuía as seguintes dimensões: 350mm de altura, 38,1mm de diâmetro, com um leito de biomassa de 106,2mm de altura. O processo simulado foi a gaseificação com ar, e o modelo reativo continha 7 reações: a gaseificação a dióxido de carbono, a oxidação de hidrogênio, a

gaseificação a vapor, a metanação, a oxidação de monóxido de carbono, a reforma de metano e a reação de *shift*. O resultado obtido foi a demonstração da simulação de gaseificação de biomassa através de CFD.

Leite [26] realizou estudo preliminar de simulação em CFD utilizando *Fluent* aplicado a um modelo de escoamento turbulento reativo em 3D. Os resultados iniciais não obtiveram sucesso para a predição da composição do gás de síntese, porém mostraram que a técnica poderia ser utilizada em grandes escalas. Concluiu que uma cinética química adequada é extremamente importante para predições mais acuradas da composição do gás de síntese bruto gerado.

Gao e outros [55] desenvolveram um modelo 2D de um gaseificador de fluxo de arrasto com reações químicas, utilizando o modelo de Euler-Lagrange do programa *Fluent*, com rastreamento de partículas. Utilizaram o seguinte conjunto de reações para representar o processo de gaseificação: a oxidação de monóxido de carbono, a oxidação de hidrogênio, a reação de *shift*, a combustão do eteno, e a equação estequiométrica geral da combustão, apresentada na Equação (M.3):



O modelo foi validado através de resultados obtidos em Gao apud Zhao [56].

Li e Outros [57] realizaram a aplicação de CFD a um problema de gaseificação de biomassa em leito fluidizado borbulhante. O problema foi modelado com a biomassa como combustível e o oxigênio com agente gaseificante. O modelo numérico apresentado era multi-espécie envolvendo reações químicas incluindo os processos de decomposição e da gaseificação da biomassa. Os resultados obtidos através das simulações para a composição do gás de síntese produzido apresentaram boa aproximação quando comparados com dados experimentais da literatura. Os resultados apresentaram que as concentrações de CO e H<sub>2</sub> aumentaram enquanto as concentrações de CO<sub>2</sub> e de outros hidrocarbonetos diminuíram com o aumento da temperatura devido as reações endotérmicas serem favorecidas em altas temperaturas. Os resultados mostraram também que o aumento da carga de biomassa aumentava a eficiência da gaseificação.

Kumar e Paul [58] realizaram trabalhos computacionais aplicando CFD ao processo de gaseificação de biomassa em um gaseificador *downdraft* de 20kW. O modelo estudado apresentava as 04 zonas do gaseificador: secagem, pirolise, oxidação e redução.



Proporaram uma aproximação para a quebra de voláteis selecionando reações químicas para tal. A aproximação proposta foi validada através de dados da literatura. O estudo mostrou que o fator ER afetava a temperatura do gaseificador e a composição do gás de síntese.

Luo e Outros [59] realizaram o estudo 3D da fluidodinâmica em um gaseificador que opera no regime de rápida fluidização aplicando os modelos de arrastos de Guidaspow, de Emms/matrix e de Emms/bubbling para a distribuição dos mesmos. Os resultados obtidos indicavam que a circulação e a flutuação do leito aumentava com a carga de sólidos.

### 3.7 CORRELAÇÕES APLICADAS AO ESCOAMENTO GÁS-SÓLIDO

Gunn [60] realizou experimentos de transferência de calor e massa de partículas em leitos do tipo fixo e fluidizados. Como resultado foi apresentada uma expressão de dependência de Nusselt em relação a Reynolds. A expressão foi estendida para a descrição da transferência de calor e massa na interface gás-sólido para leitos fixos e para leitos fluidizados com a porosidade entre 0,35 e 1,0. A Equação (3.20) apresenta a correlação desenvolvida,

$$Nu_s = (7 - 10 \cdot \alpha_f + 5 \cdot \alpha_f^2) \cdot \left(1 + 0.7Re_s^{0.2} \cdot Pr_s^{\frac{1}{3}}\right) + (1.33 - 2.4\alpha_f + 1.2\alpha_f^2) \cdot Re_s^{0.7} \cdot Pr_s^{\frac{1}{3}} \quad (3.20)$$

onde  $\alpha$  é a porosidade,  $Nu$  é o número de Nusselt,  $Re$  é o número de Reynolds,  $Pr$  é o número de Prandtl e “s” indica partículas sólidas. A correlação gerada vale tanto para escoamentos líquido-sólido como gás-sólido, com o valor de Reynolds de até  $10^5$ .

Shih e outros [61] propuseram o desenvolvimento e testes de um novo modelo viscoso turbulento k- $\epsilon$  para valores elevados de número de Reynolds. O modelo foi baseado na equação dinâmica da média quadrática da flutuação da vorticidade em um alto número de Reynolds turbulento. A nova viscosidade turbulenta foi baseada nas restrições factíveis do tensor normal de Reynolds e na inequação de Schwarz para o tensor cisalhante turbulento. A Equação (3.21) apresenta a viscosidade turbulenta.

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (3.21)$$

onde  $\mu_t$  é a viscosidade turbulenta,  $\rho$  é a massa específica do fluido,  $C_\mu$  é uma constante com valor padrão de 0.09,  $k$  é energia cinética turbulenta e  $\varepsilon$  é a dissipação viscosa turbulenta. Os resultados obtidos mostraram que o novo modelo foi melhor que os modelos anteriores para diversos tipos de problema, como escoamentos cisalhantes homogêneos rotacionais, escoamentos cisalhantes com contornos livres, escoamentos estratificados em canais e em placas com ou sem gradiente de pressão.

Shi, e outros [62] realizaram estudos de gaseificação de carvão através de simulação em CFD utilizando o modelo multifásico euleriano-euleriano, que trata as fases sólida e gasosa como contínuas. O modelo tratava a fase gasosa como uma mistura de 11 espécies gasosas; e a fase sólida como uma mistura de 4 espécies: umidade dos sólidos (água), voláteis, carbono sólido e cinzas. O modelo reativo proposto foi expresso por 8 reações homogêneas e 5 reações heterogêneas. O estudo foi baseado no modelo cinético apresentado por Syamlal [17]. Concluíram que o modelo euleriano-euleriano pode ser aplicado a um gaseificador de rápida fluidização com os campos de escoamento, temperatura e composição do gás, onde os resultados numéricos apresentaram boa aproximação em relação aos resultados experimentais.

Lundberg [63] realizou estudos de simulação numérica em CFD 2-D e 3-D de um leito fluidizado borbulhante, com a finalidade de estudar diversos modelos de arrasto sólido-gás, dentre eles os modelos de Syamlal O'Brien, de Guidaspow, de Hill Koch Ladd, de RUC (*representative unit cell*) ou de célula unitária representativa e de Richardson Zaki, também conhecido como modelo iterativo de Syamlal O'Brien.

O modelo de arrasto de Syamlal O'Brien [64] considera que, em um sistema sem tensão sobre os sólidos, o número de Arquimedes é o mesmo para um sistema de mono partícula e um sistema de múltiplas partículas esféricas. Este é dado pela Equação (3.22) a seguir,

$$k_{sg} = \frac{3 \cdot \alpha_g \cdot \alpha_s}{4 \cdot d_s \cdot v_r^2} \cdot C_D \cdot (\vec{v}_s - \vec{v}_g) \quad (3.22)$$

onde  $k_{sg}$  é o coeficiente de arrasto,  $\alpha_s$  é a fração de volume de sólidos,  $\alpha_g$  é a fração de volume de gases,  $d_s$  é o diâmetro das partículas da fase sólida,  $v_r$  é a velocidade relativa entre a fase sólida e a fase gasosa,  $C_D$  é o coeficiente de arrasto do sistema de múltiplas

partículas ou de única partícula,  $v_s$  é a velocidade dos sólidos e  $v_g$  é a velocidade dos gases. O modelo de Guidaspow é formulado pela união de dois modelos de arrasto gás-sólido, onde um age sobre a região de regime denso e outro na região de regime diluído. Para o regime denso é utilizado o modelo de ERGUN [10], que é apresentado na Equação (3.23) e para o regime diluído é utilizado o modelo de Wen Yu, que é apresentado na Equação (3.24):

$$k_{sg} = \frac{150 \cdot \mu_g \cdot (1 - \alpha_g)^2}{\alpha_g \cdot (d_s \cdot \phi)^2} + 1,75 \cdot \frac{\rho_g \cdot (\vec{v}_s - \vec{v}_g) \cdot (1 - \alpha_g)}{d_s \cdot \phi} \quad (3.23)$$

onde  $\mu_g$  é a viscosidade dinâmica da fase gasosa,  $\phi$  é o fator de forma das partículas, e  $\rho_g$  é a massa específica da fase gasosa,

$$k_{sg} = \frac{3 \cdot \alpha_g \cdot \alpha_s \cdot (1 - \alpha_g)}{4 \cdot d_p} \cdot CD \cdot (\vec{v}_s - \vec{v}_g) \quad (3.24)$$

O modelo de RUC é baseado na perda de carga através do meio poroso, tratando-se de uma modificação do modelo de Ergun. A Equação (3.25) apresenta o modelo de RUC:

$$k_{sg} = \frac{26,8 \cdot \alpha_g^3 \cdot \mu_g \cdot (1 - \alpha_g)^{1,33}}{(1 - (1 - \alpha_g)^{1/3}) \cdot ((1 - (1 - \alpha_g)^{2/3})^2 \cdot \alpha_g \cdot d_s^2)} + \frac{\alpha_g^2 \cdot \rho_g \cdot (\vec{v}_s - \vec{v}_g) \cdot (1 - \alpha_g)}{((1 - (1 - \alpha_g)^{2/3})^2 \cdot d_s)} \quad (3.25)$$

O modelo de Hill Koch Ladd é bastante preciso, porém para uma faixa limitada de fração de vazios e de números de Reynolds. A Equação (3.26) mostra a sua função:

$$k_{sg} = \frac{3 \cdot \alpha_g \cdot \alpha_s}{4 \cdot d_p} \cdot \rho_g \cdot CD \cdot (\vec{v}_s - \vec{v}_g) \quad (3.26)$$

Um dos resultados obtidos por Lundberg mostraram que os modelos de Syamlal O'Brien e de Guidaspow apresentaram os melhores resultados, quando comparados com os valores experimentais de fração de volume de sólidos.

### 3.8 JUSTIFICATIVAS

Com base na revisão bibliográfica, os trabalhos apresentaram diversos modelos de cinética para o processo de gaseificação, que caracterizavam a busca por um modelo ideal, ainda não encontrado ou apresentado. Logo, estes serviram de base para o modelo

proposto nesta pesquisa. O modelo proposto, para a gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar, foi composto por reações homogêneas e heterogêneas com seus respectivos parâmetros cinéticos apresentados na literatura; pelo processo de secagem apresentado na literatura; e pelo processo de devolatilização, modelado através de modificação do modelo de devolatilização para o carvão apresentado por Nakod [27]. Para os processos de secagem e de devolatilização, os parâmetros pseudocinéticos foram determinados através do tratamento dos dados experimentais obtidos, através de análise termogravimétrica pelo método cinético de ordem N como o método de Freeman e Carroll [45] e [46], e depois ajustado pelo método apresentado em Koga e Outros [47] e Elder [48].

Com base nos trabalhos para a determinação da pseudocinética dos processos de secagem e devolatilização, estes mostraram que, para o bagaço de cana-de-açúcar, os parâmetros apresentados na literatura se encontram em uma grande faixa de valores, logo necessitando a determinação dos parâmetros de Arrhenius especificamente para a matéria-prima utilizada nesta pesquisa de Tese.

A Tabela 3.12 apresenta a faixa de valores encontrados na literatura para os parâmetros pseudocinéticos para a biomassa – bagaço de cana-de-açúcar.

Tabela 3.12. Faixa de valores dos parâmetros pseudocinéticos para o bagaço encontrados na literatura.

Processo	Fonte	$k_0$	$E_A$ [kJ/mol]
Secagem bagaço de cana	Huang e Outros [42]	0,108 – 1,64 10 <sup>4</sup>	22,68 – 71,28
Devolatilização bagaço de cana	Aboyade e Outros (2011)		170-225
Pirólise de Bagaço de cana	Santos e Outros (2012)	9,6E+05	97,3

Poucos autores apresentam resultados de gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar em regime de leito fluidizado circulante, com base em trabalhos experimentais. Logo, a realização de novos experimentos de gaseificação para a obtenção de resultados de composição de gás de síntese bruto é relevante para a validação dos resultados obtidos em simulações numéricas. Dados experimentais de gaseificação de bagaço de cana-de-

açúcar apresentados na literatura, com Leite [26], também serão utilizados na comparação dos resultados numéricos obtidos neste trabalho de Tese.

Com base nos trabalhos computacionais desta revisão, a literatura apresenta trabalhos de simulação em 2-D e 3-D aplicados a gaseificadores de leito de fluxo de arrasto e de leito fluidizado, os quais utilizavam escalas laboratoriais de pequeno porte e poucos em escala piloto. Logo, a presente pesquisa de Tese realizando simulações do processo de gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar em escala piloto, com a realização de experimentos de gaseificação para comparação dos resultados representa uma contribuição nos estudos de gaseificação de biomassa.

## 4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo é abordada a fundamentação matemática utilizada na simulação em CFD mostrando os princípios de conservação de espécies, quantidade de movimento e energia, métodos e modelos utilizados.

### 4.1 PRINCIPIOS FÍSICOS

Os princípios físicos que norteiam esta pesquisa computacional são: os princípios de conservação de espécies, que inclui a conservação das espécies de cada fase, conservação de quantidade de movimento e conservação de energia. Estes princípios são normalmente encontrados na literatura clássica como Aris [65], Slatery [66], Pannala e outros [67].

#### 4.1.1 Equações de Conservação em Coordenadas Cartesianas

A seguir são apresentadas as Equações, (4.1) a (4.15), de conservação de espécies de quantidade de movimento e de energia para sistema multicomponente utilizadas no problema abordado nesta pesquisa em coordenadas cartesianas. As considerações realizadas foram a utilização de uma malha não estruturada, apesar da geometria cilíndrica, e as propriedades das espécies e da mistura variando no tempo e espaço.

As Equações (4.1) e (4.2) apresentam as Equações do princípio da conservação das espécies das fases gasosa e sólidas (leito e biomassa):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha_{ig} \rho_{ig}}{\partial t} = & - \left( \frac{\partial \alpha_{ig} \rho_{ig} v_{igx}}{\partial x} + \frac{\partial \alpha_{ig} \rho_{ig} v_{igy}}{\partial y} + \frac{\partial \alpha_{ig} \rho_{ig} v_{igz}}{\partial z} \right) + \\ & D_{ig} \frac{\partial}{\partial x} \left( \rho_{ig} \frac{\partial w_{ig}}{\partial x} \right) + D_{ig} \frac{\partial}{\partial y} \left( \rho_{ig} \frac{\partial w_{ig}}{\partial y} \right) + D_{ig} \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho_{ig} \frac{\partial w_{ig}}{\partial z} \right) + r_{ig} \end{aligned} \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial \alpha_{is} \rho_{is}}{\partial t} = - \left( \frac{\partial \alpha_{is} \rho_{is} v_{isx}}{\partial x} + \frac{\partial \alpha_{is} \rho_{is} v_{isy}}{\partial y} + \frac{\partial \alpha_{is} \rho_{is} v_{isz}}{\partial z} \right) + r_{is} \quad (4.2)$$

onde  $x$ ,  $y$  e  $z$  são as direções dos eixos cartesianos,  $\alpha$  é a fração volumétrica,  $\rho$  é a massa específica, “ig” e “is” refere-se às espécies gasosas e sólidas respectivamente,  $D$  é o coeficientes de difusividade,  $w$  é a fração mássica das espécies gasosas,  $rg$  refere-se as taxas cinéticas de consumo/formação das espécies gasosas,  $r$  refere-se as taxas cinéticas e pseudocinéticas de consumo e formação das espécies ou componentes das fases,  $v$  é velocidade e  $t$  é o tempo.

As Equações (4.3), (4.4) apresentam a fração de volume das fases. E a Equação (4.5) apresenta o balanço de volume entres todas as fases:

$$\alpha_g = \sum_{i=1}^N \alpha_{ig} \quad (4.3)$$

$$\alpha_{js} = \sum_{i=1}^N \alpha_{is} \quad (4.4)$$

$$\alpha_g + \sum_{j=1}^N \alpha_{js} = 1 \quad (4.5)$$

onde  $g$  indica a mistura da fase gasosa,  $js$  indica a mistura de cada fase sólida e  $N$  é o número de espécies em cada fase.

As Equações (4.6) e (4.7) apresentam as Equações do princípio da conservação de massa das fases gasosa e sólidas:

$$\frac{\partial \alpha_g \rho_{mg}}{\partial t} = - \left( \frac{\partial \alpha_g \rho_{mg} v_{gx}}{\partial x} + \frac{\partial \alpha_g \rho_{mg} v_{gy}}{\partial y} + \frac{\partial \alpha_g \rho_{mg} v_{gz}}{\partial z} \right) + \sum_{i=1}^N r_{ig} \quad (4.6)$$

$$\frac{\partial \alpha_s \rho_{ms}}{\partial t} = - \left( \frac{\partial \alpha_s \rho_{ms} v_{sx}}{\partial x} + \frac{\partial \alpha_s \rho_{ms} v_{sy}}{\partial y} + \frac{\partial \alpha_s \rho_{ms} v_{sz}}{\partial z} \right) + \sum_{j=1}^N r_{js} \quad (4.7)$$

onde “ $mg$ ” refere-se à média da fase gasosa, “ $ms$ ” refere-se à média de cada fase sólida,  $r$  é a taxa de formação/consumo de cada espécie envolvida nas fases sólidas e gasosa.

As Equações (4.8) a (4.9) apresentam as Equações do princípio de conservação de quantidade de movimento na direção  $x$  das fases gasosa e sólidas:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha_g \rho_{mg} v_{gx}}{\partial t} = & - \left( \frac{\partial \alpha_g \rho_{mg} v_{gx} v_{gx}}{\partial x} + \frac{\partial \alpha_g \rho_{mg} v_{gx} v_{gy}}{\partial y} + \frac{\partial \alpha_g \rho_{mg} v_{gx} v_{gz}}{\partial z} \right) \\ & + \left( \frac{\partial \tau_{mgxx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{mgxy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{mgxz}}{\partial z} \right) - \frac{\partial \alpha_g P_{mg}}{\partial x} - \sum_{s=1}^N I_{gs} \end{aligned} \quad (4.8)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha_s \rho_{ms} v_{sx}}{\partial t} = & - \left( \frac{\partial \alpha_s \rho_{ms} v_{sx} v_{sx}}{\partial x} + \frac{\partial \alpha_s \rho_{ms} v_{sx} v_{sy}}{\partial y} + \frac{\partial \alpha_s \rho_{ms} v_{sx} v_{sz}}{\partial z} \right) \\ & + \left( \frac{\partial \tau_{msxx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{msxy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{msxz}}{\partial z} \right) - \frac{\partial \alpha_s P_{ms}}{\partial x} - \sum_{l=1}^N I_{sl} \end{aligned} \quad (4.9)$$

onde o termo da esquerda da equação representa a aceleração local, o primeiro termo da direita a aceleração convectiva que se trata de um termo não linear, o segundo é a difusão da quantidade de movimento, o terceiro termo é a pressão e o quarto termo representa as forças de interação entre as fases.  $P$  é a pressão,  $\tau$  é o tensor tensão,  $I$  é a transferência de quantidade de movimento entre as fases, que é função do coeficiente de arrasto, “ $gs$ ” indica a interface gás-sólido e “ $sl$ ” indica a interface sólido-outras fases.

As Equações (4.10) a (4.11) apresentam as Equações do princípio de conservação de quantidade de movimento na direção  $y$  das fases gasosa e sólidas:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha_g \rho_{mg} v_{gy}}{\partial t} = & - \left( \frac{\partial \alpha_g \rho_{mg} v_{gy} v_{gx}}{\partial x} + \frac{\partial \alpha_g \rho_{mg} v_{gy} v_{gy}}{\partial y} + \frac{\partial \alpha_g \rho_{mg} v_{gy} v_{gz}}{\partial z} \right) \\ & + \left( \frac{\partial \tau_{mgyx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{mgyy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{mgyz}}{\partial z} \right) - \frac{\partial \alpha_g P_{mg}}{\partial y} - \sum_{s=1}^N I_{gs} + \alpha_g \rho_{mg} g_y \end{aligned} \quad (4.10)$$



$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha_s \rho_{ms} v_{sy}}{\partial t} = & - \left( \frac{\partial \alpha_s \rho_{ms} v_{sy} v_{sx}}{\partial x} + \frac{\partial \alpha_s \rho_{ms} v_{sy} v_{sy}}{\partial y} + \frac{\partial \alpha_s \rho_{ms} v_{sy} v_{sz}}{\partial z} \right) \\ & + \left( \frac{\partial \tau_{msyx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{msyy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{msyz}}{\partial z} \right) - \frac{\partial \alpha_s P_{ms}}{\partial y} - \sum_{l=1}^N I_{sl} + \alpha_s \rho_{ms} g_y \end{aligned} \quad (4.11)$$

onde o quinto termo do lado direito representa as forças gravitacionais, e  $g_y$  é a gravidade.

As Equações (4.12) a (4.13) apresentam as Equações do princípio de conservação de quantidade de movimento na direção z das fases gasosa e sólida:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha_g \rho_{mg} v_{gz}}{\partial t} = & - \left( \frac{\partial \alpha_g \rho_{mg} v_{gz} v_{gx}}{\partial x} + \frac{\partial \alpha_g \rho_{mg} v_{gz} v_{gy}}{\partial y} + \frac{\partial \alpha_g \rho_{mg} v_{gz} v_{gz}}{\partial z} \right) \\ & + \left( \frac{\partial \tau_{mgzx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{mgzy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{mgzz}}{\partial z} \right) - \frac{\partial \alpha_g P_{mg}}{\partial z} - \sum_{s=1}^N I_{gsi} \end{aligned} \quad (4.12)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha_s \rho_{ms} v_{sz}}{\partial t} = & - \left( \frac{\partial \alpha_s \rho_{ms} v_{sz} v_{sx}}{\partial x} + \frac{\partial \alpha_s \rho_{ms} v_{sz} v_{sy}}{\partial y} + \frac{\partial \alpha_s \rho_{ms} v_{sz} v_{sz}}{\partial z} \right) \\ & + \left( \frac{\partial \tau_{mszx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{mszy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{mszz}}{\partial z} \right) - \frac{\partial \alpha_s P_{ms}}{\partial z} - \sum_{l=1}^N I_{sl} \end{aligned} \quad (4.13)$$

As Equações (4.14) e (4.15) apresentam as Equações do princípio de conservação de energia:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha_g \rho_{mg} C_{pmg} T_{mg}}{\partial t} = & - \left( v_{gx} \frac{\partial \alpha_g \rho_{mg} C_{pmg} T_{mg}}{\partial x} + v_{gy} \frac{\partial \alpha_g \rho_{mg} C_{pmg} T_{mg}}{\partial y} + v_{gz} \frac{\partial \alpha_g \rho_{mg} C_{pmg} T_{mg}}{\partial z} \right) \\ & - \left( \frac{\partial}{\partial x} \left( k_{mg} \frac{\partial T_{mg}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( k_{mg} \frac{\partial T_{mg}}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k_{mg} \frac{\partial T_{mg}}{\partial z} \right) \right) \\ & - \left( \frac{\partial \alpha_g P_{mg}}{\partial t} + v_{mgx} \frac{\partial \alpha_g P_{mg}}{\partial x} + v_{mgy} \frac{\partial \alpha_g P_{mg}}{\partial y} + v_{mgz} \frac{\partial \alpha_g P_{mg}}{\partial z} \right) - \sum_{s=1}^N W_{gs} - \sum \Delta H_g \end{aligned} \quad (4.14)$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \alpha_s \rho_{ms} C_{pms} T_{ms}}{\partial t} = & - \left( v_{sx} \frac{\partial \alpha_s \rho_{ms} C_{pms} T_{ms}}{\partial x} + v_{sy} \frac{\partial \alpha_s \rho_{ms} C_{pms} T_{ms}}{\partial y} + v_{sz} \frac{\partial \alpha_s \rho_{ms} C_{pms} T_{ms}}{\partial z} \right) \\
& - \left( \frac{\partial}{\partial x} \left( k_{ms} \frac{\partial T_{ms}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( k_{ms} \frac{\partial T_{ms}}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( k_{ms} \frac{\partial T_{ms}}{\partial z} \right) \right) \\
& - \left( \frac{\partial \alpha_s P_{ms}}{\partial t} + v_{msx} \frac{\partial \alpha_s P_{ms}}{\partial x} + v_{msy} \frac{\partial \alpha_s P_{ms}}{\partial y} + v_{msz} \frac{\partial \alpha_s P_{ms}}{\partial z} \right) - \sum_{l=1}^N W_{sl} - \sum \Delta H_s
\end{aligned} \tag{4.15}$$

onde o termo da esquerda é a taxa de energia, o primeiro termo é a taxa de entrada e saída de energia por convecção, o segundo termo é a taxa de transferência de calor por condução, o terceiro termo é a transferência de calor entre as fases, o quarto termo é a taxa de trabalho devido as forças gravitacionais, e o quinto termo é a energia gerada ou consumida devido as reações. “ $W$ ” é o termo de transferência de calor nas interfaces entre as fases, que é função da correlação de Gunn [60],  $k$  é a condutividade térmica,  $H$  é a entalpia e  $C_p$  é o calor específico.

Em Prausnitz e Outros [68] é apresentada as relações entre a Entalpia ( $H$ ) e a Energia de ativação ( $E_a$ ) ou energia livre de Gibbs ( $G$ ), conforme mostrado nas Equações (4.16) a (4.18) abaixo,

$$dH = TdS + VdP \tag{4.16}$$

$$dG = -SdT + VdP \tag{4.17}$$

$$dG = dG_0 + R \cdot T \cdot \ln(k) \tag{4.18}$$

Onde  $H$  é a entalpia,  $T$  é a temperatura,  $S$  é a entropia,  $V$  é o volume,  $P$  é a pressão,  $G$  é a energia livre de Gibbs,  $R$  é a constante universal dos gases, e  $k$  é a taxa cinética de Arrhenius.

As expressões (4.19) a (4.29) apresentam as condições de contorno do problema abordado nesta pesquisa:

$$v_{gy} = 0, v_{sy} = 0 \therefore y = \pm \sqrt{R^2 - x^2} \tag{4.19}$$

$$v_{gx} = 0, v_{sx} = 0 \therefore x = \pm \sqrt{R^2 - y^2}; z \neq z_{ent} \tag{4.20}$$

$$v_{gz} = v_{gases} \therefore z = 0 \tag{4.21}$$

$$P_{mg} = P_{ms} = P \therefore z = 0 \tag{4.22}$$

$$T_{mg} = T_{ms} = T_{parede} \therefore R = \pm\sqrt{x^2 + y^2} \quad (4.23)$$

$$T_{mg} = T_{ms} = T_{gases} \therefore z = 0 \quad (4.24)$$

$$T_{ms} = T_{sólidos} \therefore z = z_{ent} \therefore x = -R \quad (4.25)$$

$$v_{sx} = v_{sólidos} \therefore x = -R; z = z_{ent} \quad (4.26)$$

$$H_{sólidos} = z_{leito} \therefore z = z_{leito} \quad (4.27)$$

$$T_{mgr} = T_{msr} = T_{retorno} = T_{saída} \therefore \text{retorno} \quad (4.28)$$

$$v_{solidosr} = v_{gasesr} = v_{mf} \therefore \text{retorno} \quad (4.29)$$

onde  $T_{sólidos}$  é a temperatura de entrada dos sólidos, em K,  $T_{gases}$  é a temperatura de entrada dos agentes gaseificantes em, K,  $P$  é a pressão de injeção dos gases, em Pa,  $v_{gases}$  é a velocidade de entrada dos agentes gaseificantes, em m/s,  $v_{sólidos}$  é a velocidade de entrada dos sólidos, m/s e  $H_{sólidos}$  é a altura inicial do leito de sólidos no *riser*, em m. E no retorno as temperaturas de gás e sólidos  $T_r$  e a velocidade de gases e sólidos  $v_r$ , onde esta última é equivalente a velocidade de mínima fluidização dos sólidos  $v_{mf}$ .

## 4.2 CINÉTICA QUIMÍCA

Na literatura clássica sobre reações químicas, como Fogler [69], estudou-se a taxa de cinética básica das reações químicas de forma que estas pudessem ser expressas através da Equação (4.30):

$$-r_A = k_A \cdot C_A \cdot C_B \quad (4.30)$$

onde  $r_A$  é a taxa de formação ou consumo da substância A,  $k_A$  é a taxa cinética da reatividade da substância A,  $C_A$  é a concentração da substância A, e  $C_B$  é a concentração da substância B.

Para uma dada reação química expressa pela Equação Estequiométrica (O.4) a seguir:



onde A e B são os reagentes, e C e D são os produtos.

A taxa cinética  $k$  é definida pela equação de Arrhenius expressa pela Equação (4.31) abaixo:

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (4.31)$$

onde  $T$  é a temperatura da reação,  $A$  é o fator de frequência ou fator pré-exponencial,  $E_a$  é a energia de ativação da reação e  $R$  é a constante universal dos gases.

Para representação do efeito catalítico do material do leito de magnésita referenciado por Quitete e Souza [33], a simulação em CFD considerou a ocorrência de reações e pseudoreações tanto no volume quanto na superfície das partículas sólidas.

### 4.3 MÉTODOS MATEMÁTICOS

Nesta seção são apresentados os modelos matemáticos disponíveis no simulador *Fluent* [5], que foram utilizados no desenvolvimento do modelo computacional, que foi aplicado ao problema de gaseificação.

Os modelos matemáticos utilizados foram selecionados utilizando as seguintes premissas: aplicabilidade em problemas de escoamentos do tipo gás-sólido, visando a maior acurácia dos resultados com o menor custo computacional.

Os modelos utilizados para cálculo das propriedades dos sólidos são os seguintes:

- Modelo algébrico para a temperatura granular ( $\theta$ ): A temperatura granular para a fase sólida é proporcional à energia cinética do movimento aleatório das partículas conforme Dixon-Lewis [70]. A Equação (4.32) apresenta o modelo:

$$\theta = \frac{1}{3} v_{s,i} v_{s,i} \quad (4.32)$$

onde  $v_{s,i}$  é a flutuação da velocidade dos sólidos na direção  $i$  do sistema cartesiano de coordenadas.

- Coeficiente de restituição colisional ( $e_{ss}$ ): valor estipulado em  $e_{ss} = 0.9$ , considerando que o choque entre as partículas sólidas seja quase elástico, onde  $e_{ss} = 1$ . A

Equação (4.33) mostra a expressão para a determinação do coeficiente para colisão entre duas partículas é apresentada abaixo:

$$e_{ss} = \frac{v'_b - v'_a}{v_a - v_b} \quad (4.33)$$

onde  $v_a$  é a velocidade inicial da partícula a,  $v_b$  é a velocidade inicial da partícula b,  $v'_a$  é a velocidade final da partícula a e  $v'_b$  é a velocidade final da partícula b.

-Distribuição radial ( $g_{0,kl}$ ): o modelo utilizado foi o de Syamlal-O'brien [71] para melhor se ajustar às demais formulações utilizadas também foram de Syamlal O'brien. A Equação (4.34) apresenta o modelo:

$$g_{0,kl} = \frac{1}{(1-\alpha_s)} + \frac{3\left(\sum_{k=1}^N \frac{\alpha_k}{d_k}\right)}{(1-\alpha_s)^2(d_j+d_k)} \quad (4.34)$$

- Modelo de Syamlal-O'brien [64] para viscosidade granular: Este modelo considera tanto a viscosidade cinemática como a viscosidade colisional para escoamentos granulares.

A expressão para a viscosidade ( $\mu_s$ ) é apresentada na Equação (4.35):

$$\mu_s = \mu_{s,col} + \mu_{s,kin} \quad (4.35)$$

onde  $\mu_s$  é a viscosidade dos sólidos, e  $\mu_{s,col}$  é a viscosidade colisional,  $\mu_{s,kin}$  é a viscosidade devido a energia cinética.

A Equação (4.36) apresenta a viscosidade cinemática ( $\mu_{s,kin}$ ):

$$\mu_{s,kin} = \frac{\alpha_s d_s \rho_s \sqrt{\theta_s \pi}}{6(3-e_{ss})} \left[ 1 + \frac{2}{5} (1 + e_{ss})(3e_{ss} - 1) \alpha_s g_{0,ss} \right] \quad (4.36)$$

A Equação (4.37) mostra a viscosidade colisional ( $\mu_{s,col}$ ):

$$\mu_{s,col} = \frac{4}{5} \alpha_s \rho_s d_s g_{0,ss} (1 + e_{ss}) \left( \frac{\theta_s}{\pi} \right)^{1/2} \alpha_s \quad (4.37)$$

onde  $\alpha_s$  é o limite de empacotamento,  $d$  é o diâmetro das partículas,  $e_{ss}$  é o coeficiente de restituição colisional ajustado para cada par de interação de fases.

- Modelo para a viscosidade bulk (volumar -  $\lambda_s$ ): aplicável para meio granular ou sólido que leva em consideração a resistência das partículas granulares de compressão e

expansão. O modelo utilizado foi formulado por Lun e Outros [72]. A Equação (4.38) apresenta o modelo:

$$\lambda_s = \frac{4}{3} \cdot \alpha_s \cdot \rho_s \cdot d_s \cdot g_{0,ss} \cdot (1 + e_{ss}) \cdot \left( \frac{\theta_s}{\pi} \right)^2 \quad (4.38)$$

- Modelo de Syamlal-O'brien [64] para a pressão de sólidos ( $p_s$ ): modelo utilizado para a pressão dos sólidos granulares ( $p_s$ ) para melhor se ajustar as demais formulações utilizadas de Syamlal O'brien. A Equação (4.39) apresenta o modelo:

$$p_s = 2\rho_s(1 + e_{ss})\alpha_s^2 g_{0,ss}\theta_s \quad (4.39)$$

- Modelo de Syamlal-Obrien [64] para o coeficiente de arraste ( $C_D$ ): Um dos modelos desenvolvidos para trabalhar em escoamentos densos do tipo gás sólido. A seguir são apresentadas as expressões da força ( $f$ ) e coeficiente de arrasto ( $C_D$ ) nas Equações (4.40) e (4.41):

$$f = \frac{C_D Re_s \alpha_s}{24 \cdot v_r^2} \quad (4.40)$$

onde  $f$  é o modelo de força de arrasto,  $Re_s$  é o número de Reynolds das partículas sólidas e  $v_r$  é a velocidade relativa entre as fases sólidas e a fase gasosa:

$$C_D = \left( 0.63 + \frac{4.8}{\sqrt{\frac{Re_s}{v_r}}} \right)^2 \quad (4.41)$$

onde  $C_D$  é a função do coeficiente de arrasto derivada por Dalla Valle [73].

- Modelo de Gunn [60] para a transferência de calor sólido-gás: Para escoamentos granulares com porosidade entre 0,35 e 1,0 e com número de Reynolds até  $10^5$  a correlação de Nusselt já apresentada na Equação (3.20).

Os modelos utilizados na solução das Equações de princípios de conservação foram:

- Modelo multifásico Euleriano-Euleriano com três fases, apresentado em Shi e Outros [62]: Este modelo é o mais complexo que trata ambas as fases de gás e de sólidos como meios contínuos interpenetrantes, utilizando o método de solução implícita dos problemas de conservação de massa, quantidade de movimento e energia, para cada fase, onde para escoamentos granulares as propriedades são obtidas da teoria cinética. Além

de poder ser utilizado para qualquer faixa do número de Stokes (relação entre o tempo de resposta das partículas e o tempo de resposta do sistema).

- Modelo viscoso: O modelo utilizado foi o k-ε padrão, de Launder e Shima [74]. Este é um modelo de 2 equações diferenciais de transporte de propriedades turbulentas. Este tipo de modelo aborda a energia cinética turbulenta,  $k$  é a taxa de dissipação de energia cinética turbulenta ou dissipação viscosa turbulenta,  $\varepsilon$ . Este modelo considera a combinação da relação de Boussinesq, mostrada na Equação (4.42) que mostra a definição da viscosidade turbulenta,  $\mu_t$ , onde esta não é uma propriedade do fluido e sim do escoamento. Este modelo é tido como robusto, econômico, e com acurácia razoável para uma grande faixa de escoamentos turbulentos [5],

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (4.42)$$

onde  $\mu_t$  é a viscosidade turbulenta,  $\rho$  é a massa específica do fluido,  $C_\mu$  é uma constante com valor padrão de 0,09,  $k$  é energia cinética turbulenta e  $\varepsilon$  é a dissipação viscosa turbulenta.

As Equações de transporte do modelo turbulento são apresentadas nas Equações (4.43) e (4.44):

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} (\alpha_g \rho_{mg} k_g) + \frac{\partial}{\partial x} (\alpha_g \rho_{mg} k_g v_{gx}) + \frac{\partial}{\partial y} (\alpha_g \rho_{mg} k_g v_{gy}) + \frac{\partial}{\partial z} (\alpha_g \rho_{mg} k_g v_{gz}) = \\ & \frac{\partial \alpha_g \mu_{mg}}{\partial x} + \frac{\partial \alpha_g \mu_{mg}}{\partial y} + \frac{\partial \alpha_g \mu_{mg}}{\partial z} + \frac{\partial^2 (\frac{\alpha_g \mu_{mg} t k_g}{\sigma_k})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 (\frac{\alpha_g \mu_{mg} t k_g}{\sigma_k})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 (\frac{\alpha_g \mu_{mg} t k_g}{\sigma_k})}{\partial z^2} + \alpha_g G_k + G_b + \\ & \alpha_g \rho \varepsilon - Y_m \end{aligned} \quad (4.43)$$

Onde o primeiro termo é o termo transiente de energia cinética turbulenta, o segundo termo é o advectivo não linear, o terceiro termo é o difusivo, o quarto termo contendo,  $G_k$ , é a geração de energia cinética turbulenta devido aos gradientes de velocidade, Equação (4.45), o quinto termo contendo,  $G_b$ , é a geração de energia cinética turbulenta devido às flutuações de velocidade, Equação (4.46), o sexto termo é a destruição de energia cinética turbulenta e o sétimo termo contendo  $Y_m$  é a contribuição da geração devido a dilatação da flutuação em turbulência compressiva,  $\sigma_k=1,0$  é o número de Prandtl turbulento,

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial}{\partial t} (\alpha_g \rho_{mg} \epsilon_g) + \frac{\partial \alpha_g \rho_{mg} \epsilon_g v_{gx}}{\partial x} + \frac{\partial \alpha_g \rho_{mg} \epsilon_g v_{gy}}{\partial y} + \frac{\partial \alpha_g \rho_{mg} \epsilon_g v_{gz}}{\partial z} = \frac{\partial \alpha_g \mu_{mg}}{\partial x} + \frac{\partial \alpha_g \mu_{mg}}{\partial y} + \\
& \frac{\partial \alpha_g \mu_{mg}}{\partial z} + \frac{\partial^2 (\frac{\alpha_g \mu_{mg} t \epsilon_g}{\sigma_\epsilon})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 (\frac{\alpha_g \mu_{mg} t \epsilon_g}{\sigma_\epsilon})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 (\frac{\alpha_g \mu_{mg} t \epsilon_g}{\sigma_\epsilon})}{\partial z^2} + \frac{\alpha_g \epsilon_g C_{\epsilon 1}}{k_g} (G_k + C_{\epsilon 3} G_b) - \\
& \alpha_g C_{\epsilon 2} \rho_{mg} \frac{\epsilon_g^2}{k_g}
\end{aligned} \tag{4.44}$$

Onde  $\sigma_\epsilon = 1,3$  é o número de Prandtl turbulento,  $C_{\epsilon 1} = 1,44$ ,  $C_{\epsilon 2} = 1,92$ ,  $C_{\epsilon 3} = 1,3$  são constantes [5]. Os termos  $G_k$  e  $G_b$  são apresentados através das Equações (4.45 a 4.47):

$$G_k = -\overline{\rho u'_i(x,t) u'_j(x,t)} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \tag{4.45}$$

$$G_b = \beta g_i \frac{\mu_t}{Pr_d} \frac{\partial T}{\partial x_i} \tag{4.46}$$

$$\beta = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \tag{4.47}$$

Os modelos a seguir foram apresentados no manual da Ansys [5].

- Método iterativo SIMPLE foi utilizado para o acoplamento pressão – velocidade para realizar a obtenção do campo de pressão através do campo de massa. Esquema iterativo para: 1- Cálculo da pressão a partir dos campos de velocidade; 2- Correção do campo de velocidades a partir do campo de pressões; 3- atualização dos dados de pressão e velocidade; 4- Verificação da convergência dos campos de pressão e velocidade.

- Método de mínimos quadrados baseado nas células para o campo de gradientes (*Least Squares Cell-Based Gradient Evaluation* [75]): Utilizando este método assume-se que a solução varia linearmente. A expressão do método é mostrada na Equação (4.48):

$$(\nabla \varphi)_{c_0} \cdot \Delta r_i = (\varphi_{c_i} - \varphi_{c_0}) \tag{4.48}$$

onde  $c_0$  é a célula central,  $c_i$  são as células adjacentes,  $\Delta r_i$  é a variação espacial entre as células e  $\varphi$  é a variável a ser solucionada.

- Método de 2ª. Ordem para as equações de quantidade de movimento, energia, transporte de espécies gasosas e transporte de espécies sólidas, a expressão para o método é apresentada na Equação (4.49):

$$\varphi_{f,Sou} = \varphi + \nabla \varphi \cdot \vec{r} \tag{4.49}$$



onde as quantidades na face das células são computadas usando a reconstrução por aproximação linear multidimensional.

## 5. METODOLOGIA

Neste capítulo é apresentada a metodologia adotada nesta pesquisa de Tese. Esta engloba a realização dos seguintes trabalhos: estudos teóricos, laboratoriais, experimentais em planta piloto e computacionais. Nesta seção também é apresentada a infraestrutura utilizada na realização de todas as atividades.

O trabalho teórico consistiu da proposição de um modelo cinético para o processo de gaseificação composto por reações químicas apresentadas por autores da literatura, como Aarsen [24], Bustamante e outros [28], Nakod [27] e outros, e outros apresentados no Capítulos 3.

A partir do estudo teórico dos modelos cinéticos de gaseificação foi proposta uma modificação do modelo de devolatilização para carvão, proposto por Nakod [27], para aplicá-lo ao problema do bagaço de cana-de-açúcar.

Os trabalhos laboratoriais consistiram da realização de análises em amostras de *pellets* de bagaço de cana-de-açúcar e em amostra do leito de sólido.

Foram realizadas as análises imediata e elementar em amostras de *pellets* de biomassa, para determinação da composição e experimentos termogravimétricos para a determinação de parâmetros pseudocinéticos dos processos de secagem e de devolatilização. Também foi realizada a determinação do tamanho médio de partículas do leito de sólidos.

Os trabalhos experimentais consistiram da realização de experimentos de gaseificação em planta piloto que opera em regime de leito fluidizado circulante.

Os trabalhos computacionais realizados consistiram de simulações utilizando a técnica de dinâmica dos fluidos computacional (CFD), utilizando a geometria do reator (*riser*) do gaseificador da planta piloto e proposições de modelos dos processos de gaseificação, contendo a modificação do modelo de devolatilização citada anteriormente, para representação numérica do processo de gaseificação. O Anexo 6 mostra os modelos utilizados nas simulações.

## 5.1 INFRAESTRUTURA E MATERIAIS

Os materiais utilizados para a realização desta pesquisa foram:

- Equipamentos de laboratório:

- Equipamento de análise termogravimétrica TGA-DSC 1 StarE Mettler Toledo: com taxa de aquecimento de até 100 K/min, resolução de 0,0002 K, precisão de 0,5 °C e temperatura máxima de 1600 °C, faixa de medição de massa de 1 g, com resolução de 1µg. A Figura 5.1 apresenta o TGA-DSC da Mettler Toledo utilizado nos trabalhos experimentais;



Figura 5.1. TGA-DSC, retirado de Mettler Toledo [76].

- Cromatografo MicroGC 490 da Agilent [77], para a medição da composição do gás de síntese bruto, o cromatógrafo apresenta uma precisão de medição entre 0,05 a 0,1 ±5% em moles dependendo da espécie gasosa. A Figura 5.2 apresenta o cromatógrafo Micro GC utilizado;



Figura 5.2. Micro GC – Agilent, retirado de Agilent [77].

- MasterSizer 2000 da Malvern *Instruments* [78], para a determinação do diâmetro médio de partículas, o equipamento possui medição de 0,02 a 2000 microns;
- Sistema de coleta de dados contínuo desenvolvido pela Zeton, empresa que realizou a construção da planta piloto, integrado ao *software PI Process Book*;
- Equipamentos dos experimentos da planta piloto:
  - Unidade piloto de gaseificação de biomassa composta por: reator ascendente com diâmetro de 77 mm e 5,6 m de altura, as reações de gaseificação ocorrem nesta parte do gaseificador; ciclone, dispositivo que realiza a separação do gás produzido dos sólidos não queimados; perna de retorno com diâmetro de 54 mm, os sólidos não queimados retornam para a parte inferior por intermédio deste componente; válvula-L (válvula não mecânica que tem a função de controle de recirculação de sólidos) com diâmetro interno de 54 mm, este dispositivo controla o retorno dos sólidos não queimados para a parte inferior do reator; sistema de alimentação de sólidos (biomassa e leito), que é composto por um silo de armazenagem e conjunto de parafusos transportadores com capacidade de 15 kg/h de bagaço de cana-de-açúcar.

A Figura 5.3 apresenta a fotografia da planta de gaseificação utilizada nos experimentos;



Figura 5.3. Fotografia da planta de gaseificação de biomassa da PETROBRAS.

- Instrumentos: os sensores de medição utilizados na planta piloto de gaseificação estão descritos a seguir:

- Pressão: foram utilizados medidores de pressão absoluta (modelo DS266NSH – M de 6,0 bar, fabricante ABB, erro de  $\pm 0,28\%$ ) no topo e na base do *riser* do gaseificador e medidores diferenciais (modelo DS266DSH – E de

160mbar, fabricante ABB, erro de  $\pm 0,1\%$ ) ao longo do *riser* e do *downcomer* do gaseificador;

- Temperatura: os termopares utilizados foram do tipo K (NiCr-Ni) em corpo de aço inoxidável, com faixa de medição entre 0 e 1260°C, do fabricante WIKA;

- Medidor de vazão de gases: os medidores de vazão de gás utilizados foram o Promass 83F, do tipo Coriolis (faixa de vazão mássica de gas de 32kg/h, com erro de 0,5%).

- Equipamentos utilizados nas simulações computacionais

- *Cluster* de computadores com 512 núcleos disponíveis para processamento em paralelo.

- Ferramentas computacionais: os programas utilizados foram o *Design Modeler Ansys®* para a confecção da geometria, o *Mesh Ansys®* para a geração da malha, o *Fluent Ansys®* para realizar a simulação em CFD do problema do processo de gaseificação de *pellets* de bagaço de cana-de-açúcar no interior do *riser* e o *CFD Post Ansys®* para visualizar os resultados gerados nas simulações.

- Materiais:

- Biomassa: *pellets* de bagaço de cana-de-açúcar, a georeferenciação do Bagaço de cana-de-açúcar é dada por: nome científico de *Saccharum officinarum* L. da família das *Poaceae*s, em forma *pellets*, e com proveniência da localidade de Rio das Pedras, Estado de São Paulo, País Brasil. Latitude: 22 ° 50 ' 36 "S. Longitude: 47 ° 36 ' 22 "W. Altitude: 625 m. O fabricante dos *pellets* é a empresa COSAN Biomassa S.A..

A Figura 5.4 apresenta os *pellets* utilizados nos experimentos de gaseificação na planta piloto;



Figura 5.4. Fotografia dos *pellets* de bagaço de cana-de-açúcar utilizados nos experimentos de gaseificação.

- Gases: oxigênio e vapor (gaseificação), nitrogênio (início da operação do gaseificador e testes realizados no TGA).

- Leito do gaseificador: leito de magnesita formado predominantemente de óxido de magnésio do fabricante Intocast, com especificação M-85, de procedência eslovena.

A Tabela 5.1 apresenta a composição e as características do leito utilizado.

Tabela 5.1. Características e composição do leito de sólidos do gaseificador.

Descrição	M85
Fabricante	Intocast
Procedência	Eslovaca
Composição, % em massa	
MgO	86,65
CaO	4,76
SiO <sub>2</sub>	0,26
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,18
Densidade aparente média, g/cm <sup>3</sup>	1,09
Tamanho médio de partículas (µm)	86

## 5.2 ANÁLISES LABORATORIAIS

Para a realização das análises imediata e elementar foram utilizados os métodos ASTM (*America Society for Testing Materials*) D5373 (CNH) e ASTM D4239 (S). Estes métodos fazem parte da ASTM 3176 [79], para a realização da análise elementar, a fração de oxigênio é determinada pela diferença dos demais elementos. Para a medição da umidade foi utilizado o método ASTM D3173 [80], para a medição do percentual das cinzas foi utilizado o método ASTM D3174 [81], para a medição do percentual de matéria volátil foi utilizado o método ASTM D3175 [82], e para a medição da fração de carbono sólido foi utilizado o método ASTM D3172 [83]. Estas análises foram realizadas em laboratórios do CENPES, centro de pesquisas da PETROBRAS.

Para a determinação da distribuição granulométrica dos sólidos do leito utilizado no gaseificador, foi utilizado o método BS (*British Standards*) 2955:1993. Para calcular o diâmetro médio de partícula utiliza-se a Equação (5.1):

$$d_p = \left[ \frac{\sum V_i \cdot d_i^{m-3}}{\sum V_i \cdot d_i^{n-3}} \right]^{\frac{1}{m-n}} \quad (5.1)$$



onde  $d_p$  é o diâmetro médio de partícula, [m],  $V_i$  é o percentual em volume,  $d_i$  é o diâmetro médio de uma faixa [ $\mu\text{m}$ ] e  $i$  é uma faixa granulométrica,  $n$  é o número de faixas granulométricas consideradas e  $m$  indica o percentual de corte.

Estas informações foram utilizadas para a determinação das condições operacionais dos experimentos de gaseificação, através do procedimento matemático apresentado no Anexo 1, e para a determinação da equação estequiométrica da devolatilização, através da modificação arbitrária, apresentada no Anexo 2, do modelo de devolatilização de carvão de Nakod [27].

### 5.3 DETERMINAÇÃO LABORATORIAL DOS PARÂMETROS CINÉTICOS DE SECAGEM E DEVOLATILIZAÇÃO DE *PELLETS* DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Através da análise termogravimétrica e métodos como o de Freemann e Carroll [45] e [46], e métodos que propõem a correção dos parâmetros cinéticos apresentados por Elder [48] e Koga e Outros [47], foram determinados os parâmetros pseudocinéticos de Arrhenius para o processo de secagem e de devolatilização para os pellets de bagaço de cana-de-açúcar. O método matemático para a determinação destes parâmetros é apresentado no Anexo 3.

O procedimento utilizado para realizar as medições dos parâmetros de Arrhenius segue os seguintes passos:

- 1- Medição da massa das amostras (10 mg) no próprio TGA;
- 2- Realização de aquecimento das amostras até 800 °C no TGA, sob uma corrente de nitrogênio de 40 ml/min, valor selecionado com base nos trabalhos apresentados na revisão bibliográfica [36];
- 3- Realização de experimentos com taxas de aquecimento distintas: 5, 10, 15 e 20 °C/min (para verificar a influência da taxa de aquecimento sobre os resultados);
- 4- Realização de experimentos de aquecimento do cadinho vazio (ou experimento branco). Para a minimização da influência do aquecimento do cadinho no processo;
- 5- Obtenção das curvas de perda de massa em função da temperatura;

- 6- Tratamento dos dados de massa x temperatura através dos modelos apresentados em Vovelle e outros [45], Elder [48], Segal e Fatu [46] e Koga e Outros [47], para a determinação dos parâmetros pseudocinéticos de Arrhenius, dos processos de secagem e de devolatilização.

Em um equipamento tipo TGA-DSC, foram colocados dois cadinhos, um contendo a amostra de biomassa, posicionado sob o disco termelétrico que também age como balança. Desta forma foi possível medir a transferência de calor. Para cada condição de taxa de aquecimento foi realizado um experimento com o cadinho vazio (referência) de maneira que possa ser retirada matematicamente as influências do cadinho vazio.

A Figura 5.5 apresenta o esquema de um forno de equipamento tipo TGA/DSC, adaptado de Mettler-Toledo [76].

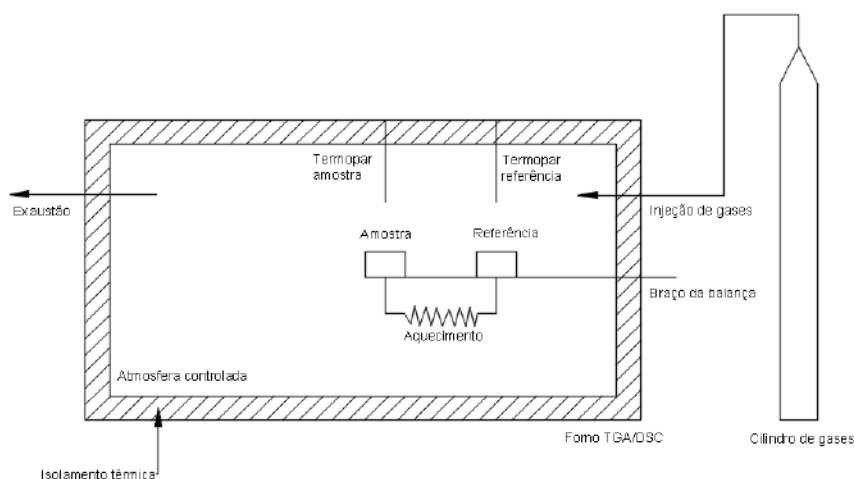


Figura 5.5. Esquema de forno de um TGA/DSC adaptado de Mettler-Toledo [76].

A Tabela 5.2 abaixo apresenta as condições dos experimentos de análise termogravimétrica em *pellets* de bagaço de cana-de-açúcar realizados.

Tabela 5.2. Experimentos no TGA realizados com *pellets* de bagaço.

Exp.	Taxa de aquecimento [°C/min]
1	5
2	5
3	5
4	5
5	10
6	10
7	10
8	15
9	15
10	15
11	20
12	20
13	20

A vazão do gás de arraste para todos os experimentos foi de 40 ml/min.

#### 5.4 TESTES EXPERIMENTAIS DE GASEIFICAÇÃO DE *PELLETS* DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR EM REGIME DE LEITO FLUIDIZADO CIRCULANTE

Utilizando os resultados das análises elementar e imediata e as condições operacionais determinadas através da metodologia de cálculo apresentada no Anexo 1, realizou-se os experimentos de gaseificação na planta piloto apresentada na Figura 5.1, que opera em regime de leito fluidizado circulante.

O gaseificador de leito fluidizado circulante opera com uma carga de 15 kg/h de pellets de bagaço de cana, e com uma injeção de 15 kg/h de vapor super-aquecido e 4,5 kg/h de oxigênio.

A injeção de biomassa (durante a fase de operação) e do leito de sólidos (durante a fase de partida) são realizadas a temperatura ambiente, a uma altura de 350 mm, e a injeção de gases é realizada na base do gaseificador, com o vapor a uma temperatura em torno de 400 °C e o oxigênio a temperatura ambiente. Os gases são distribuídos através de uma placa sinterizada, que torna o escoamento homogêneo no *riser*.

A energia inicial do gaseificador é fornecida através de resistências elétricas que impõem uma temperatura inicial de 650 °C no interior do reator (*riser*).

No processo, a biomassa com tamanho em torno de 2 mm borbulha no fundo do *riser* até ser consumida, de forma que o seu tamanho diminui a ponto de ser arrastada pelos gases, juntamente com o leito de sólidos.

O conjunto de reações eleva a temperatura do gaseificador em torno de 850 °C, de maneira que as resistências elétricas podem ser desligadas.

Os sólidos não queimados (biomassa) e o leito de Magnesita que alcançam o topo do *riser* são separados pelo ciclone dos gases. Os gases são encaminhados para a seção de medição dos gases e os sólidos pesados retornam pela perna de retorno (*downcomer*), os sólidos leves carregados pelos gases são retidos no filtro quente de particulados.

Os sólidos pesados formam uma coluna no fundo do *downcomer*, de forma que impedem o curto circuito do gaseificador, onde os gases gerados nas reações ascenderiam através da perna de retorno e não seriam separados pelo ciclone, já que este componente é mecânico e depende do ponto de entrada no ciclone para que haja a separação devido a força centrípeta imposta pelo escoamento.

A coluna de sólidos é sistematicamente retornada para o fundo do *riser* por uma injeção de nitrogênio em torno de 0,1 kg/h.

O Esquema de medição das temperaturas e pressão na planta de gaseificação utilizada é mostrado na Figura 5.6, onde os pontos de 1 a 9 com linhas pontilhadas, são os pontos de medição de pressão, os pontos de T0 a T6 são os pontos de medição de temperatura e os pontos L1 e L2 são os pontos de injeção de nitrogênio na válvula-L.

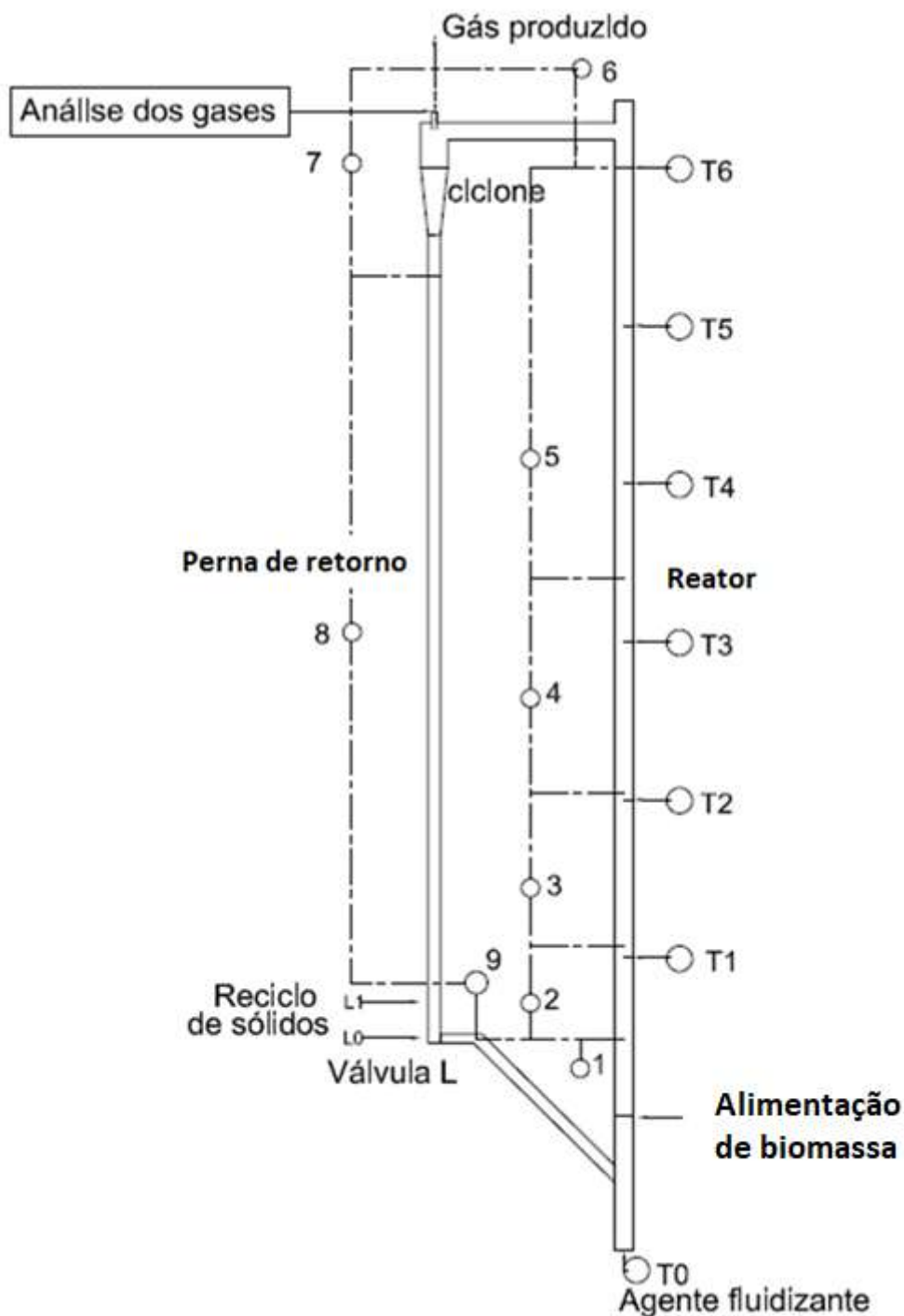


Figura 5.6. Esquema da planta piloto de gaseificação de biomassa PETROBRAS indicando os pontos de medição de pressão e temperatura.

A Figura 5.7 apresenta o esquema do sistema de amostragem utilizado para a medição da composição do gás de síntese bruto. Os gases saem pelo topo do ciclone. Durante os experimentos existem dois tipos de medição de gás de síntese: a 1ª. É a quente em torno de 350°C, utilizando a seringa apresentada na Figura 5.8, para medição da concentração de alcatrão através do método SPA apresentado em Brage e Outros [84], o trabalho destes indicava que a acuracidade deste método era de 94% e possuía uma precisão de 1,7%. O método SPA capturava o gás através da adsorção em uma pastilha de amina. A 2ª. Forma de medição era a frio, onde a corrente de gás era resfriada por um conjunto de condensadores e depois injetada em um micro cromatógrafo para medição das demais espécies contidas no gás de síntese.

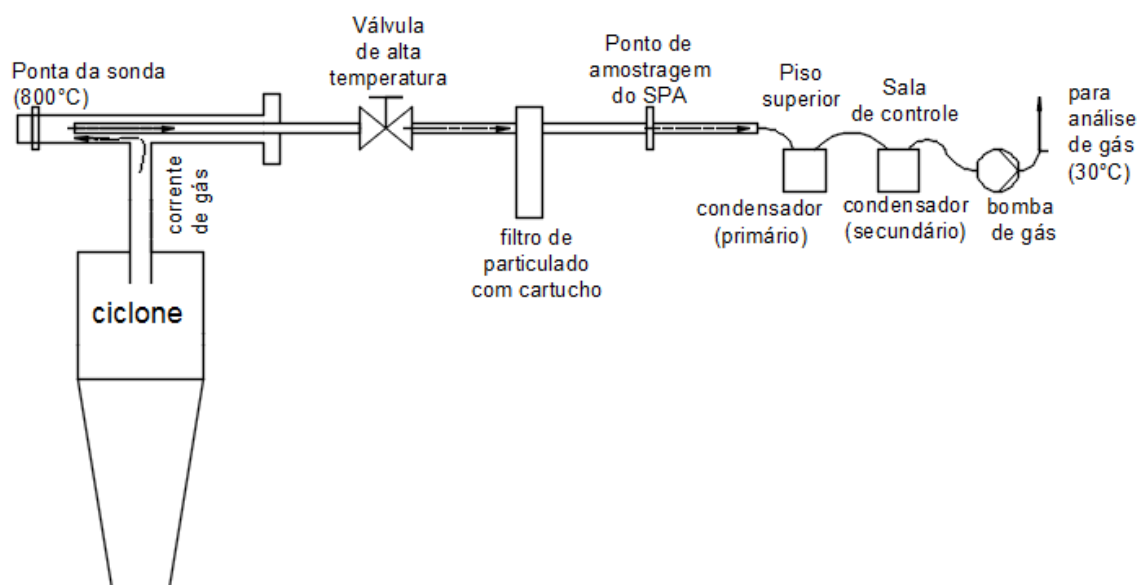


Figura 5.7. Esquema do sistema de amostragem de gás.

A Figura 5.8 apresenta a seringa de coleta de gás quente para a medição da concentração de alcatrão na corrente de gás de síntese produzido no gaseificador.



Figura 5.8. Seringa de coleta para medição do alcatrão.

O procedimento experimental utilizado para a realização dos testes de gaseificação na unidade piloto utiliza os passos a seguir:

- 1- Pré-Aquecimento da Planta na temperatura de 650 °C (através de resistências elétricas ao longo das paredes) necessária para fluidizar o leito com nitrogênio;
- 2- Injeção de nitrogênio a uma temperatura de 400 °C (aquecido através de um pré-aquecedor de passagem) para imprimir o regime de leito borbulhante sobre o leito;
- 3- Injeção do leito de sólidos através do sistema de parafusos transportadores;
- 4- Mudança do regime de fluidização do leito através do aumento da vazão de gás, para o regime de leito fluidizado circulante;
- 5- Mudança do agente gaseificante de nitrogênio para vapor com o aquecimento da planta para a temperatura de 700 °C necessária para fluidizar o leito com vapor;
- 6- Injeção de biomassa (*pellets* de bagaço de cana-de-açúcar) através do sistema de parafusos transportadores;
- 7- Injeção de oxigênio sem pré-aquecimento;
- 8- Estabilização da operação (temperatura e pressão estáveis no regime de rápida fluidização ou regime de leito fluidizado circulante), temperatura entre 800 e 850 °C e pressão relativa em torno de 0,5 bar;
- 9- Circulação dos sólidos: biomassa em regime borbulhante na base do gaseificador. Quando o tamanho de partícula da biomassa diminui devido às reações de gaseificação, esta é arrastada pelo fluxo de gases (rápida fluidização). Os gases e sólidos são separados no ciclone, onde os sólidos pesados retornam pelo *downcomer*, os leves são separados no filtro a quente, e os gases são direcionados para os sistemas de medição.
- 10- Início da medição da composição dos gases: retirada de amostra a quente para medição do alcatrão através do método SPA (Adsorção em fase sólida) [84] e depois do resfriamento da corrente de gás enviada para análise em equipamento de cromatografia gasosa.

A Tabela 5.3 apresenta a programação para a realização dos testes experimentais de gaseificação com *pellets* de bagaço de cana-de-açúcar. Com a variação de  $\lambda$  entre 0,25 e 0,29 e com o SB variando em 0,8 e 1,2.

Tabela 5.3 Programação para a realização de testes experimentais.

Plano de operação de gaseificação					
Descrição	Vazão de biomassa (kg/h)	$\lambda$	Vazão de oxigênio (kg/h)	SB	Vazão de vapor (kg/h)
Teste 1 (S7)	15	0,25	3,9	1	15
Teste 2 (S9)	15	0,27	4,3	1	15
Teste 3 (S1)	15	0,29	4,6	1	15
Teste 4	15	0,25	3,9	0,8	12
Teste 5	15	0,27	4,3	0,8	12
Teste 6	15	0,29	4,6	0,8	12
Teste 7 (S2)	15	0,25	3,9	1,2	18
Teste 8	15	0,27	4,3	1,2	18
Teste 9 (S3)	15	0,29	4,6	1,2	18

onde  $\lambda$  é a razão entre a vazão de oxigênio real e a vazão de oxigênio estequiométrico e SB é a razão entre a vazão de vapor e a vazão de biomassa. Entre parênteses mostram-se as respectivas simulações em CFD realizadas.

### 5.5 SIMULAÇÃO EM DINÂMICA DOS FLUIDOS COMPUTACIONAL DO GASEIFICADOR EM LEITO FLUIDIZADO CIRCULANTE COM *PELLETS* DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

Foi realizada a modelagem em CFD do escoamento turbulento reativo tridimensional multifásico, com múltiplas espécies, com transferência de calor e de massa do processo de gaseificação de biomassa em leito de regime fluidizado circulante.



A geometria simulada foi o *riser* do gaseificador contendo a entrada inferior de agente gaseificante, a entrada lateral de sólidos, o retorno de sólidos não queimados na parte inferior e a saída de sólidos e gases para o ciclone na parte superior. A simulação apenas do *riser*, reator ascendente, é justificada visto que a região onde ocorre o processo de gaseificação com todas as reações e pseudoreações (secagem e devolatilização) é o *riser*, e devido ao alto custo computacional da simulação numérica do escoamento com reações químicas.

A simulação tridimensional em CFD proposta utilizou a geometria do *riser* da planta de gaseificação de biomassa em leito fluidizado circulante, em escala real, com diâmetro de 77 mm, altura de 5600 mm, e tubulações acessórias de 54 mm.

O tamanho de elemento de malha desenvolvida foi de  $7,0 \cdot 10^{-4}$ m, e se baseou no cálculo da altura da camada limite adimensional de parede,  $y^+$  igual a 35, para tentar capturar os efeitos da zona de transição e a zona de escoamento turbulento compreender as subcamadas viscosas [85], apresentada no Anexo 4.

A malha 3-D não estruturada, com elementos poliédricos, foi realizada no programa *Mesh* e ficou com qualidade ortogonal mínima final de 0,63, uma razão de aspecto de 19,8, uma quantidade de 1686542 nós e uma quantidade de 295741 células. O menor volume das células da malha era de  $6,04 \cdot 10^{-10}$ m<sup>3</sup>, a partícula do leito tinha o diâmetro médio de  $86 \cdot 10^{-5}$ m e a partícula da biomassa tinha o diâmetro médio de  $5 \cdot 10^{-3}$ m.

As condições de contorno configuradas nas simulações são as mesmas condições operacionais aplicadas aos experimentos de gaseificação, realizados na planta piloto, apresentadas na Tabela 5.3. Estas foram definidas em função da temperatura e pressão de operação para os testes experimentais, e das características da biomassa.

A Figura 5.9 mostra o esquema do *riser* simulado como volume de controle. Esta geometria foi realizada no gerador de geometria *Design Modeller*.

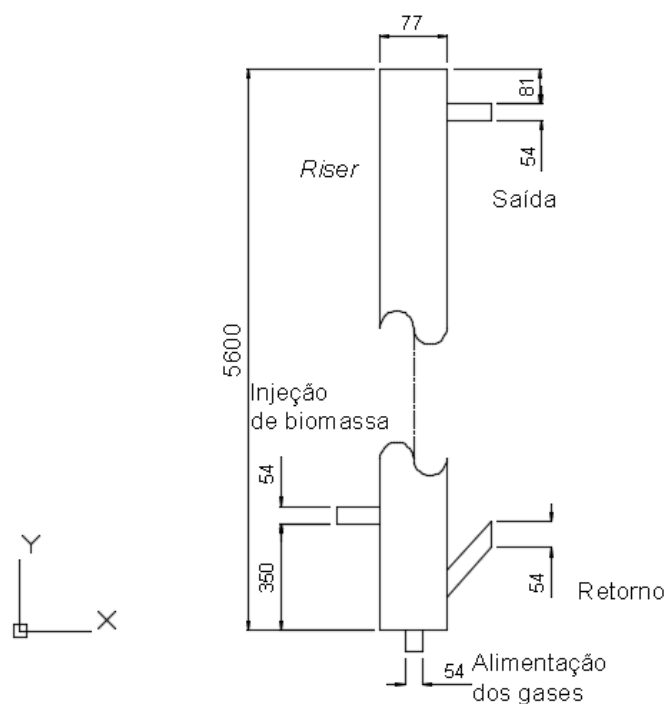


Figura 5.9. Geometria do *riser* do gaseificador.

A simulação utilizou os métodos matemáticos estudados no capítulo 4 e o modelo reativo proposto, composto por dados experimentais no que se trata dos processos de secagem e devolatilização dos *pellets* de bagaço de cana-de-açúcar e por dados da literatura técnica, em relação as demais reações do processo de gaseificação.

A simulação utilizou um *cluster* com 512 núcleos de processamento em paralelo, otimizado posteriormente para funcionar com 250, com passo de tempo de até  $4 \times 10^{-5}$  s. Este valor do passo de tempo foi escolhido porque na fase inicial de ajustes das simulações iniciais passos de tempo com valores maiores acarretaram diversas divergências numéricas, que foram solucionadas com o passo de tempo apresentado.

A simulação foi configurada para exportar os resultados em períodos de 10000 passos de tempo no formato do *software Fluent*, para que pudessem ser tratados posteriormente e comparados aos resultados experimentais, resultados da literatura e comparadas entre as simulações com modelos reativos diferentes.

Apesar do material do leito de sólidos do gaseificador, magnesita [33], ter efeito catalítico, nas simulações não foram consideradas as interações catalíticas, mas

consideraram que as reações e pseudoreações ocorreram tanto no volume do reator como nas superfícies dos sólidos do leito.

O tempo computacional das simulações realizadas variou entre 30 (modelo ajustado) e 90 (modelo inicial) dias, para a realização do tempo aproximado de 9 s reais, que equivale a aproximadamente 6 tempos de residência no riser do gaseificador.

Os trabalhos computacionais realizados consistiram das seguintes simulações:

- M1, Simulação do modelo proposto, com a cinética de gaseificação para bagaço de cana-de-açúcar que será apresentada na Tabela 6.7, modelo baseado em alterações propostas no Modelo de Nakod [27], para adequação da Equações Estequiométrica da devolatilização do carvão para a biomassa com base no ajuste da composição das espécies do hidrogênio e do monóxido de carbono;

- M2, Simulação baseada no modelo de gaseificação para carvão apresentado por Nakod [27], apresentado na Tabela A5.3, com o processo de secagem apresentado por Syamlal [17];

- M3, Simulação do modelo cinético proposto com a cinética dos processos de secagem e de devolatilização obtidas da média dos valores apresentados na literatura, como Huang e outros [42], Aboyade e outros [43] e Santos e outros [44], apresentado na Tabela A5.5;

- M4, Simulação com o modelo proposto substituindo a reação de oxidação do alcatrão pelo modelo de craqueamento do alcatrão baseado no modelo de Ledesma e outros [1], apresentado na Tabela A5.7.

Os modelos cinéticos para o processo de gaseificação utilizados nas simulações são apresentados no Anexo 5.

## 5.6 COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS

Os trabalhos computacionais, desta pesquisa de Tese, foram comparados a dados experimentais gerados no mesmo, a dados experimentos e dados empíricos disponíveis na literatura [26], gerados a partir de experimentos em um gaseificador de biomassa em leito fluidizado circulante semelhante ao gaseificador utilizado nesta pesquisa de tese.

## 6. RESULTADOS

Nesta seção são apresentados os seguintes resultados:

- Análises laboratoriais: Determinação da composição CNHSO e das frações de umidade, voláteis, cinzas e carbono sólido dos *pellets* de bagaço de cana-de-açúcar;
- Determinação do tamanho médio de partículas dos sólidos do leito;
- Análise termogravimétrica: Determinação dos parâmetros cinéticos de Arrhenius para os processos de secagem e de devolatilização dos *pellets* de bagaço de cana-de-açúcar;
- Teóricos: Proposição do modelo cinético para a representação do processo de gaseificação, que foi utilizado nos trabalhos computacionais;
- Experimentais: Determinação da composição experimental do gás de síntese bruto da planta piloto de gaseificação, que opera em regime de leito fluidizado circulante;
- Computacional: Resultados de todas as simulações em CFD realizadas com o modelo reativo computacional para a gaseificação.

O resumo dos resultados da composição do gás de síntese obtidos por simulações computacionais, experimentos de gaseificação e dados da literatura utilizadas nas comparações, são apresentados no Anexo 7.

### 6.1 RESULTADOS – ANÁLISES LABORATORIAIS

Com base nas análises elementar e imediata, realizadas nos *pellets* de bagaço de cana-de-açúcar, foram determinadas a sua composição elementar (CNHSO) e as suas frações de umidade, voláteis, cinzas, e carbono sólido. As Tabelas 6.1 e 6.2 apresentam os resultados da caracterização dos *pellets* utilizados nos experimentos de gaseificação e resultados obtidos da literatura como Gomes e outros [50] e Vieira [49].

Tabela 6.1 Caracterização dos pellets de bagaço de cana-de-açúcar – Análise elementar.

Descrição	%	%
Análise Elementar		
	Experimental	Bagaço de cana Gomes e Outros [50]
C	42,9	45,05
N	0,4	0,68
H	5,5	4,86
S	0,3	3,05
O	50,9	42,71

Tabela 6.2 Caracterização dos pellets de bagaço de cana-de-açúcar – Análise imediata

Análise Imediata			
	Experimental	Bagaço in natura Vieira [49]	Bagaço carbonizado Vieira [49]
Carbono fixo	10,22	0,47	56,42
Voláteis	76,54	52,43	38,64
Cinzas	6,97	0,94	4,91
Umidade	6,27	46,16	6,98

A Tabela 6.1 apresenta o resultado da análise elementar comparada a resultados da literatura, mostrando que os pellets possuem uma composição semelhante ao bagaço in natura. Porém a variação da composição do bagaço de cana-de-açúcar se deve a diversos fatores como forma de cultivo, localidade, composição do solo e outros.

A Tabela 6.2 mostra que os pellets possuem menor quantidade de carbono fixo que a biomassa carbonizada, onde autores como Spanhol e Outros [86] mostraram que menores quantidades de carbono favoreceriam a velocidade da queima. Além de possuir um teor de voláteis superior às biomassas carbonizadas e in natura.

Conforme autores como Spanhol e Outros [86], e Garcia [87], o processo de peletização aumenta o teor de voláteis de uma maneira geral. O teor de voláteis está

relacionado ao comportamento da decomposição térmica acelerando a combustão do combustível.

Sendo os pellets uma biomassa com maior teor de voláteis e menor teor de carbono sólido, esta favoreceria ao processo de gaseificação acelerando o processo de decomposição térmica e queima. Esperando assim reações mais rápidas do que o bagaço in natura ou carbonizado.

## 6.2 RESULTADOS – TAMANHO DE PARTICULAS SÓLIDAS DO LEITO

A seguir são apresentados os resultados obtidos na determinação do tamanho de partículas que posteriormente foi utilizado para a determinação das condições operacionais do gaseificador e das condições de contorno das simulações numéricas.

A Tabela 6.3 mostra os cálculos para o diâmetro médio de partículas do leito de magnesita, utilizando a Equação (5.1) apresentada anteriormente.

Tabela 6.3. Diâmetro médio de partículas do leito.

$d_i, \mu m$	$V_i$	$d_i^{(m-3)}$	$V_i d_i^{(m-3)}$	$d_i^{(n-3)}$	$V_i d_i^{(n-3)}$
1	5,80E-03	1,00E+00	5,80E-03	1,00E+00	5,80E-03
20	1,28E-01	5,59E-04	7,17E-05	1,60E+05	2,05E+04
40	1,18E-01	9,88E-05	1,17E-05	2,56E+06	3,02E+05
80	2,17E-01	1,75E-05	3,80E-06	4,10E+07	8,90E+06
105	1,22E-01	8,85E-06	1,08E-06	1,22E+08	1,49E+07
149	1,67E-01	3,69E-06	6,15E-07	4,93E+08	8,21E+07
564	2,42E-01	1,32E-07	3,20E-08	1,01E+11	2,44E+10
Somatório, $V_i d_i^{(m-3)}$	5,89E-03				
Somatório, $V_i d_i^{(n-3)}$	2,45E+10				
Diâmetro, $d(0,5), \mu m$	85,93				

O tamanho médio das partículas do leito de Magnesita utilizado na simulação em CFD do gaseificador de leito fluidizado circulante de biomassa foi de  $85,93 \mu m$ .

### 6.3 RESULTADOS DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Abaixo são mostrados os resultados obtidos através de análise termogravimétrica, utilizando o equipamento de TGA-DSC.

Conforme apresentado no capítulo 3, a faixa de secagem está em torno de 100 a 225 °C [13], e indica que a faixa de devolatilização se encontra entre 225 e 550 °C [14]. Quando ocorre a mudança de inclinação na curva isso indica a mudança de processo que está ocorrendo.

As Figuras 6.1 apresenta a curva de perda de massa em função da temperatura, traçada a partir de um conjunto de dados obtidos durante um dos experimentos de análise termogravimétrica, com taxa de aquecimento de 5 °C/min. A partir da temperatura em torno de 115 °C inicia-se a perda de massa através da secagem. Quando ocorre a mudança de inclinação da curva isto indica a mudança do mecanismo da perda de massa., indicando a transição da secagem para o processo de devolatilização.

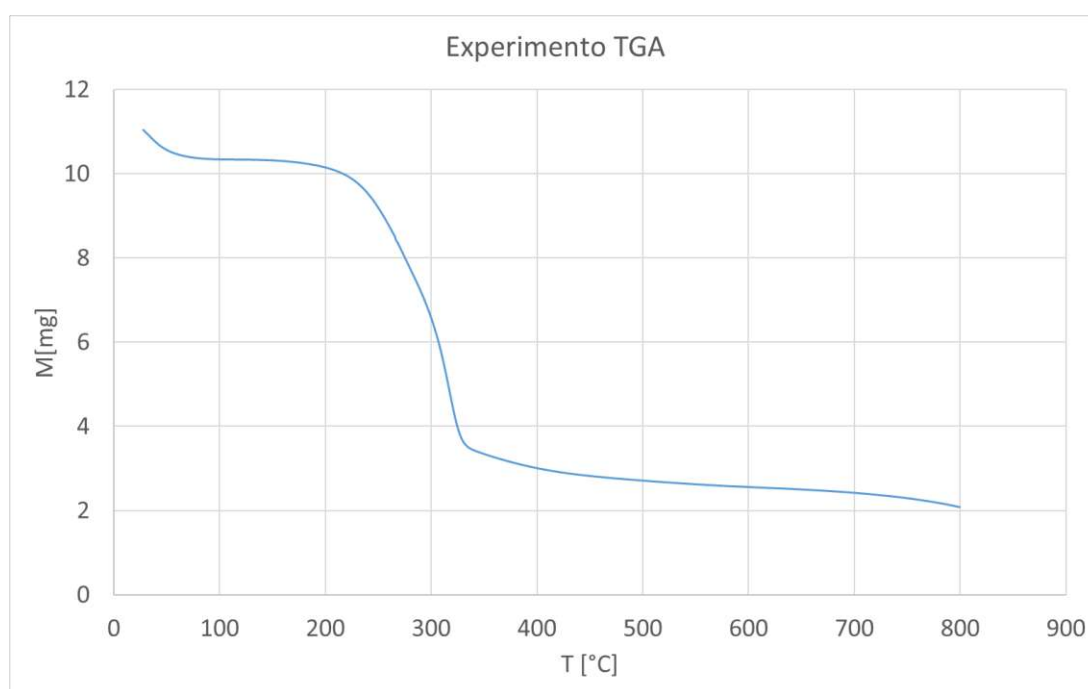


Figura 6.1. Experimento TGA de *pellets* de bagaço de cana-de-açúcar.



A Tabela 6.4 mostra os resultados da cinética do processo de secagem dos *pellets* de bagaço de cana-de-açúcar.

Tabela 6.4. Parâmetros de Secagem de *pellets* de bagaço de cana-de-açúcar.

Cinética de secagem					
Experimento	Taxa de aquecimento [°C/min]	$\ln(k_0)$	$k_0$	$E_a$ [kJ/mol]	n
1	5	11,6	$1,1 \cdot 10^5$	59,4	1,3
2	5	10,7	$4,4 \cdot 10^4$	55,4	1,4
5	10	12,3	$2,2 \cdot 10^5$	55,8	1,6
6	10	8,9	$7,0 \cdot 10^3$	45,8	1,4
7	10	16,0	$9,2 \cdot 10^6$	66,1	1,5
8	15	13,6	$8,2 \cdot 10^5$	59,6	1,5
9	15	13,6	$7,8 \cdot 10^5$	59,4	1,5
10	15	13,5	$7,0 \cdot 10^5$	59,2	1,5
11	20	15,2	$4,1 \cdot 10^6$	64,2	1,5
12	20	15,6	$5,8 \cdot 10^6$	65,4	1,4
13	20	14,5	$1,9 \cdot 10^6$	63,1	1,5
Média		13,2	$2,2 \cdot 10^6$	59,4	1,4
Desvio Padrão		2,2	$2,8 \cdot 10^6$	5,5	0,1
Média + 3 desvio padrão		19,5	$1,1 \cdot 10^7$	75,8	1,6
Média - 3 desvio padrão		6,9	$-6,4 \cdot 10^6$	42,9	1,2

$k_0$  ou  $A$  são calculados pelo exponencial do  $\ln[k_0]$ . Os valores apresentados mostram os resultados numéricos válidos.

A Tabela 6.5 mostra os resultados da cinética da devolatilização de *pellets* de bagaço de cana-de-açúcar.

Tabela 6.5. Parâmetros de devolatilização de *pellets* de bagaço de cana-de-açúcar.

Parâmetros de Arrhenius devolatilização					
Experimento	Taxa de aquecimento [°C/min]	$\ln(k_0)$	$k_0$	$E_a$ [kJ/mol]	n
1	5	48,7	$1,4 \cdot 10^{21}$	238,6	0,1
2	5	16,3	$1,2 \cdot 10^7$	113,4	0,6
4	5	15,9	$8,0 \cdot 10^6$	112,3	0,3
5	10	19,1	$2,1 \cdot 10^8$	115,2	0,5
6	10	44,9	$3,1 \cdot 10^{19}$	260,0	1,0
7	10	55,9	$1,8 \cdot 10^{24}$	319,3	1,0
8	15	18,7	$1,4 \cdot 10^8$	116,2	1,1
9	15	47,8	$5,8 \cdot 10^{20}$	262,6	1,9
10	15	19,9	$4,6 \cdot 10^8$	122,6	1,0
11	20	18,7	$1,3 \cdot 10^8$	116,4	1,1
12	20	17,1	$2,8 \cdot 10^7$	108,6	1,0
13	20	17,9	$6,1 \cdot 10^7$	112,9	1,0
Média		26,6	$3,6 \cdot 10^{11}$	158,1	0,8
Desvio Padrão		15,7	$6,6 \cdot 10^6$	78,0	0,4
Média + 3desvio padrão		73,7	$1,0 \cdot 10^{32}$	392,2	2,0
Média - 3desvio padrão		-20,5	$1,2 \cdot 10^{-9}$	-76,1	-0,4

Apesar da variação dos dados obtidos, quando se considera o intervalo entre a média acrescido de 3 desvios padrões e a média decrescida de 3 desvios padrões, todos os valores encontrados foram considerados no cálculo das médias.

A Tabela 6.6 apresenta os resultados obtidos após tratamento numérico dos dados gerados através dos experimentos com o TGA e a média dos valores, encontrados na literatura (Tabela 3.12).

Tabela 6.6. Parâmetros pseudocinéticos para a secagem e a devolatilização para *pellets* de bagaço de cana-de-açúcar.

Processo pseudocinético	$A$ [(1/s).(mol/m <sup>3</sup> ) <sup>1-n</sup> ]	$E_a$ MJ/mol	$n$
Secagem - experimental	2,2 10 <sup>6</sup>	59,4	1,4
Secagem - média da literatura	8,2 10 <sup>3</sup>	46.98	1
Devolatilização - experimental	3,6 10 <sup>11</sup>	158,1	0,8
Devolatilização - média da literatura	9,6 10 <sup>5</sup>	161.15	1

Comparando os valores experimentais calculados a energia de ativação dos processos de secagem e devolatilização são em torno de 25% e 1%, respectivamente, superiores em relação a média dos valores da literatura e os coeficientes pré-exponenciais possuem valores de desvios absolutos de 10<sup>3</sup> para a secagem e 10<sup>6</sup> para a devolatilização. Apesar dos valores de energia de ativação estarem dentro da faixa da literatura, o fato dos coeficientes pré-exponenciais serem superiores aos valores da literatura, se deve ao fato de que os pellets por se tratarem de uma biomassa torrada, moída e prensada com um teor de voláteis, conforme apresentado por Spanhol e Outros [86] e Garcia [87], o maior teor de voláteis aumenta a velocidade do processo de decomposição térmica, ou seja liberação das frações de voláteis e de umidade.

A Figura 6.2 apresenta a comparação entre a curva de perda de massa dos pellets de bagaço de cana-de-açúcar durante o experimento do TGA e a curva traçada através dos parâmetros pseudocinéticos médios, obtidos através do tratamento dos dados do TGA através do método cinético de ordem  $n$  apresentados em Elder [48] e Koga e Outros [47], para os processos de secagem e de devolatilização.

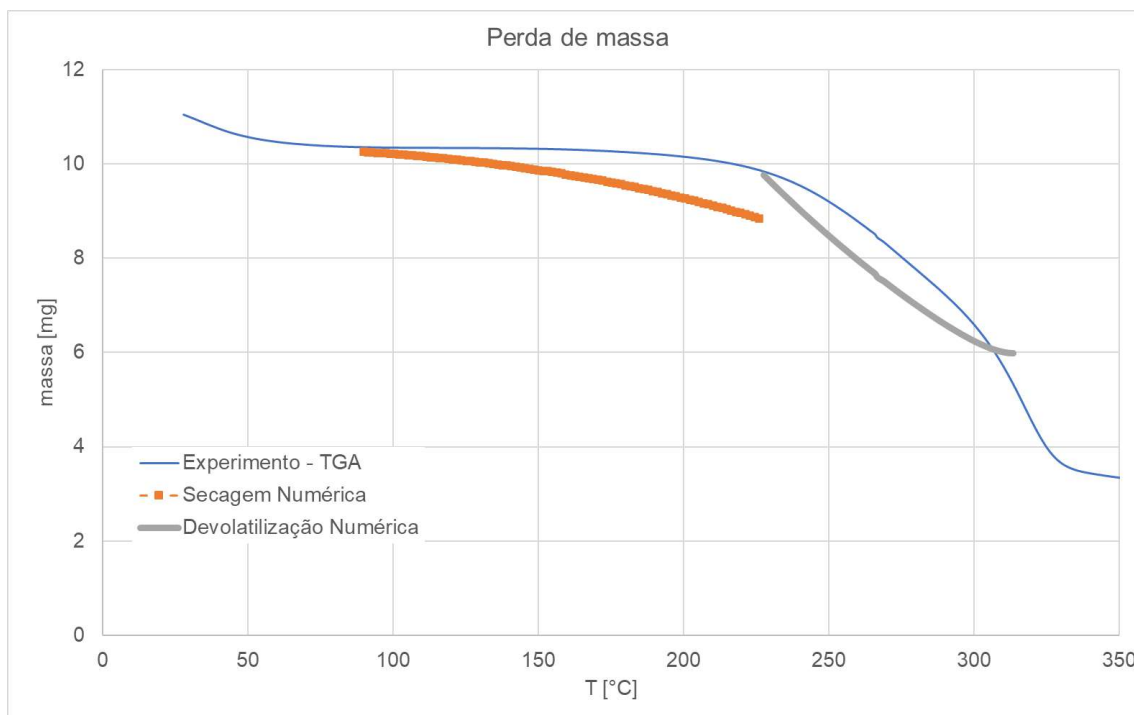


Figura 6.2. Comparação entre a curva de perda de massa por TGA e as curvas de secagem e de devolatilização dos *pellets* de bagaço de cana-de-açúcar.

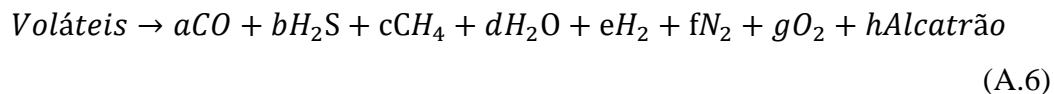
Para a realização das simulações do processo de gaseificação foram desconsideradas as diferenças entre a moagem dos pellets de bagaço de cana-de-açúcar para os experimentos no TGA em laboratório e a moagem dos pellets realizada pelo sistema de alimentação de biomassa da planta piloto de gaseificação.

#### 6.4 RESULTADOS – EQUAÇÃO ESTEQUIOMÉTRICA DEVOLATILIZAÇÃO

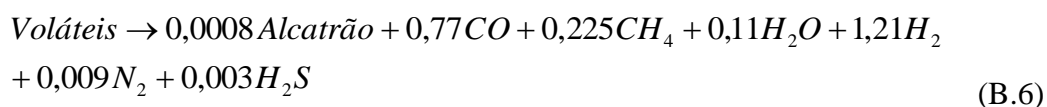
Durante os trabalhos de simulação surgiu a necessidade de se ajustar a equação estequiométrica para devolatilização, que era um modelo proposto para o carvão, de maneira que esta também pudesse ser utilizada para biomassa.

O processo pseudocinético da devolatilização apresentado foi uma modificação proposta no cálculo dos coeficientes da Equação estequiométrica (A.6), apresentada por Nakod [27], mostrada no Anexo 2, Equação (A2.9). A modificação foi realizada para ajustar a formação de hidrogênio e monóxido de carbono, formados no processo de

gaseificação, para bagaço de cana-de-açúcar. A Equação estequiométrica (A.6) é mostrada a seguir:



Com base na composição dos *pellets* de bagaço de cana-de-açúcar, a equação estequiométrica do processo de devolatilização foi ajustada, conforme modificação proposta, obtendo a Equação (B.6), utilizada no modelo proposto de cinética para representar o processo de gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar:



## 6.5 RESULTADOS – MODELO CINÉTICO PROPOSTO

Após extensa pesquisa relacionada à cinética do processo de gaseificação, a proposição de modelo é composta por 4 reações heterogêneas, 8 reações homogêneas e 2 processos pseudocinéticos.

A seguir é apresentado o modelo proposto, M1, para representar o processo de gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar, nas simulações, utilizando o método de dinâmica dos fluidos computacional (CFD).

A Tabela 6.7 apresenta as equações estequiométricas envolvidas e suas fontes do modelo proposto (M1). Os demais modelos simulados são apresentados no Anexo 5.

Tabela 6.7. Equações estequiométricas do modelo cinético proposto (M1).

Descrição	Autor	Equação Estequiométrica
Secagem		$H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)}$
Devolatilização	Modificação proposta	$Voláteis \rightarrow 0,0008Alcatrão + 0,77CO + 0,225CH_4 + 0,11H_2O + 1,21H_2 + 0,009N_2 + 0,003H_2S$
Oxidação do Alcatrão	Modificação Proposta	$Alcatrão + 3,5O_2 \rightarrow 7CO + 4H_2$
Deslocamento de vapor	Bustamante e outros [28]	$CO + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_2 + H_2$
Deslocamento de vapor reversa	Equilíbrio	$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O_{(g)}$
Gaseificação a vapor	Wu et. al [31]	$C + H_2O_{(g)} \rightarrow CO + H_2$
Gaseificação a CO <sub>2</sub>		$C + CO_2 \rightarrow 2CO$
Reação de Boudouard		$C + 0,5O_2 \rightarrow CO$
Combustão parcial		$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$
Metanação		
Formação de vapor	<i>Fluent</i> [5]	$0,5O_2 + H_2 \rightarrow H_2O_{(g)}$
Formação de vapor – reversa	Equilíbrio	$H_2O_{(g)} \rightarrow 0,5O_2 + H_2$
Combustão de metano	Westbrook and Dryer [29]	$CH_4 + 1,5O_2 \rightarrow CO + 2H_2O_{(g)}$
Gaseificação de metano	Hou and Hughes [30]	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$
Oxidação de CO	Westley [18]	$CO + 0,5O_2 \rightarrow CO_2$

A espécie alcatrão utilizou as propriedades do composto tolueno (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>).

A Tabela 6.8 apresenta os parâmetros estequiométricos das reações e pseudoreações utilizadas no modelo proposto (M1) para representar o processo de gaseificação de biomassa.

Tabela 6.8. Parâmetros cinéticos e pseudocinéticos do modelo proposto (M1).

Descrição	Autor	Ea [J/mol]	A[(1/s).(mol/m <sup>3</sup> )(1-n)]	N1	N2
Secagem	Experimental	$5,94 \cdot 10^7$	$2,15 \cdot 10^6$	0,8	
Devolatilização	Experimental	$1,58 \cdot 10^8$	$3,6 \cdot 10^{11}$	1,4	
Oxidação do Alcatrão	Nakod [27]	$1,0 \cdot 10^8$	$1,0 \cdot 10^{15}$	0,5	
Deslocamento de vapor	Bustamante et al. [28]	$2,88 \cdot 10^8$	$2,35 \cdot 10^{10}$	0,5	1,0
Deslocamento de vapor reversa	Nakod [27]	$3,26 \cdot 10^8$	$1,785 \cdot 10^{12}$	1,0	0,5
Gaseificação a vapor	Wu et. al [31]	$1,42 \cdot 10^8$	42,5	0,4	
Gaseificação a CO <sub>2</sub>		$2,2 \cdot 10^8$	2224	0,6	
Reação de Boudouard					
Combustão		$1,3 \cdot 10^8$	300	0,65	
Metanação		$1,5 \cdot 10^8$	1,62	1,0	
Formação de vapor	Nakod [27]	$3,1 \cdot 10^7$	$9,87 \cdot 10^8$	1,0	1,0
Formação de vapor – reversa	Nakod [27]	$2,06 \cdot 10^{11}$	$2,728 \cdot 10^8$	1,0	
Combustão de metano	Westbrook and Dryer [29]	$2,0 \cdot 10^8$	$5,012 \cdot 10^{11}$	0,7	0,8
Gaseificação de metano	Hou and Hughes [30]	$2,09 \cdot 10^8$	$5,922 \cdot 10^8$	0,5	1,0
Oxidação de CO	Westley [18]	$3,18 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^{12}$	0,25	0,5

## 6.6 RESULTADOS TERMO-FLUIDODINÂMICOS

Esta seção apresenta os resultados de temperatura e pressão durante o funcionamento do gaseificador, mostrando que o mesmo apresentou um funcionamento fluidodinâmico estável.

As Figuras de 6.3 a 6.7 apresentam o funcionamento fluidodinâmico do gaseificador com uma massa de leito de sólidos inicial com 9kg de magnesita.

A Figura 6.3 apresenta as curvas de velocidades adimensionais e diâmetros adimensionais que são utilizadas para a determinação do regime de fluidização através do diagrama de Grace (Figura A1.1) [88], além de mostrar um funcionamento estável durante a operação do gaseificador durante o experimento ao longo do dia (tempo em horas). Para diâmetros adimensionais em torno de 1,5 e com velocidades adimensionais de operação em torno de 1,5, o ponto operacional no diagrama de Grace se aproxima da região de rápida fluidização.

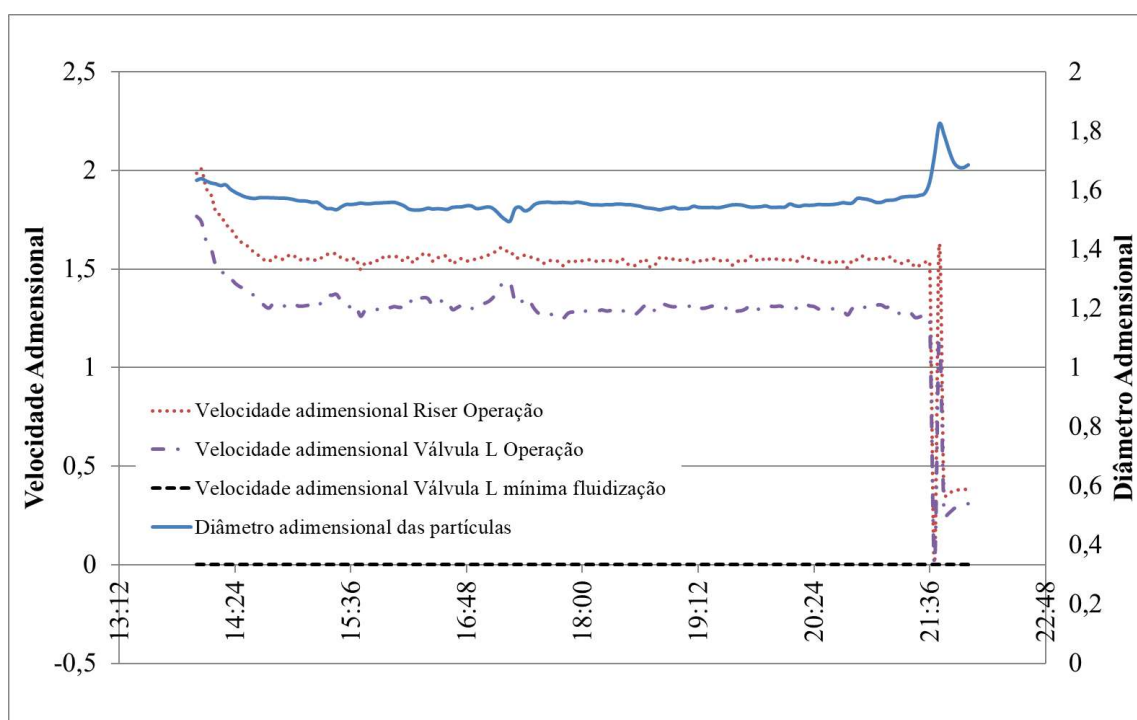


Figura 6.3 Parâmetros adimensionais do experimento.



A Figura 6.4 apresenta as curvas de temperatura ao longo do *riser*, mostrando que estas oscilam entre 830 °C e 840 °C durante a operação do gaseificador. As curvas mostram também que a diferença de temperatura entre o topo e a base é inferior a 10 °C, devido às reações exotérmicas. E que a temperatura de injeção dos agentes gaseificantes (mistura de oxigênio com vapor) oscila em torno de 300 °C. Logo mostrando que as temperaturas se mantiveram devido as reações do processo de gaseificação ao longo do dia (tempo em horas), visto que a configuração de aquecimento das paredes era entre 650 e 700°C.

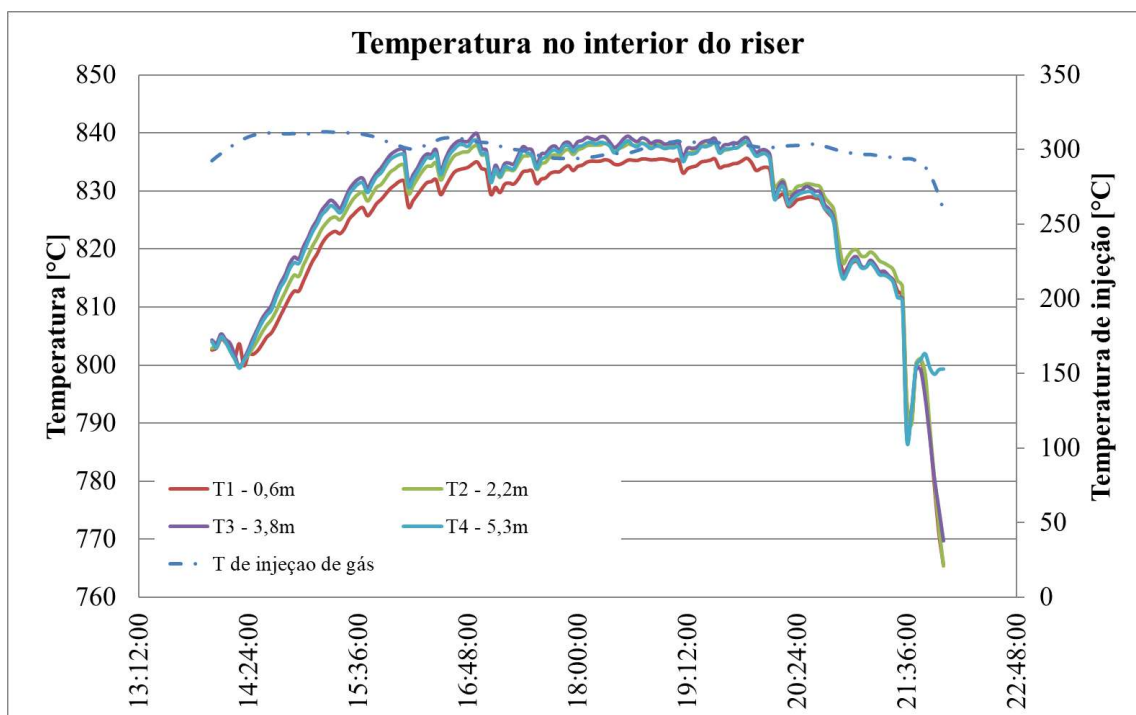


Figura 6.4 Temperatura no interior do *riser*.

A Figura 6.5 apresenta a temperatura no interior do *riser* em função das vazões de vapor e oxigênio. As curvas mostram o funcionamento do gaseificador ao longo do dia (tempo em horas), com uma vazão de vapor em torno de 15 kg/h, temperatura próxima dos 850°C e uma vazão de oxigênio em torno de 4,5kg/h.

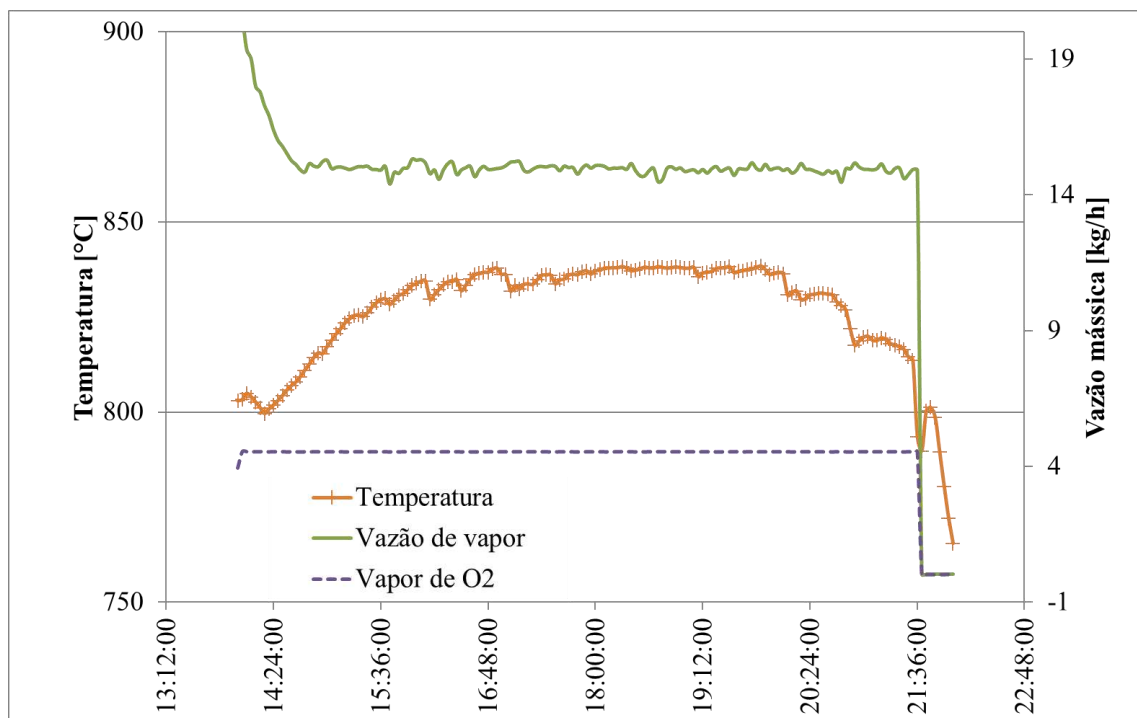


Figura 6.5 Temperatura no interior do *riser* em função da vazão de agente gaseificante.

A Figura 6.6 apresenta a pressão diferencial no selo mecânico e a altura do selo mecânico na válvula-L. Estas mostram o funcionamento do gaseificador ao longo do dia (tempo em horas), onde o selo mecânico é dinâmico oscilando entre 50 e 90 mbar e com altura aproximada entre 200 e 400mm, sendo a perda de carga no selo proporcional a altura de sólidos na base da perna de retorno (*downcomer*). Para aumentar a estabilidade do selo mecânico foi aumentada a massa de leito de magnesita de 8 para 9 kg durante os experimentos realizados.

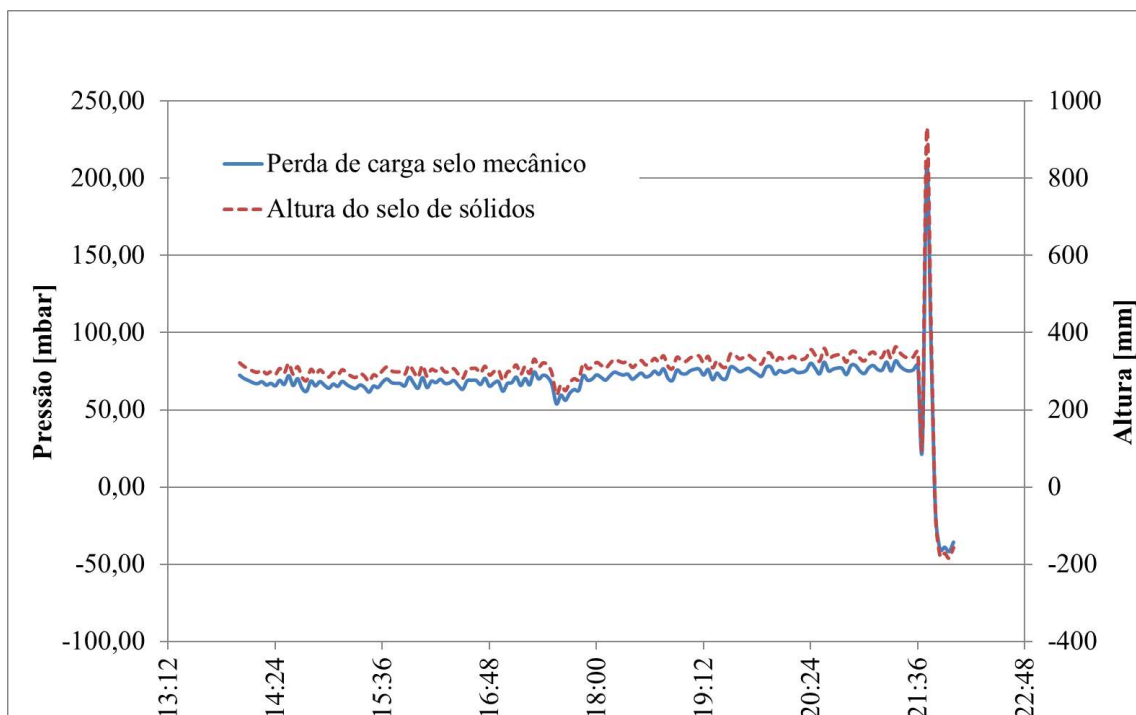


Figura 6.6 Pressão diferencial e altura de sólidos na válvula-L.

A Figura 6.7 apresenta as pressões de topo e de base do *riser*, a pressão de saída do ciclone e a perda de carga na placa porosa (injeção do agente gaseificante). O comportamento oscilatório das pressões, ao longo do dia (tempo em horas), se deve ao fato da continua alteração do tamanho de partículas no interior do *riser*, devido a injeção dos *pellets* de biomassa. Visto que as partículas da biomassa são consumidas ao longo do tempo e quando seu tamanho se reduz, passam do regime borbulhante para o regime circulante, onde as partículas são arrastadas ao longo do *riser*, separadas no ciclone e retornam para a base através do *downcomer*.

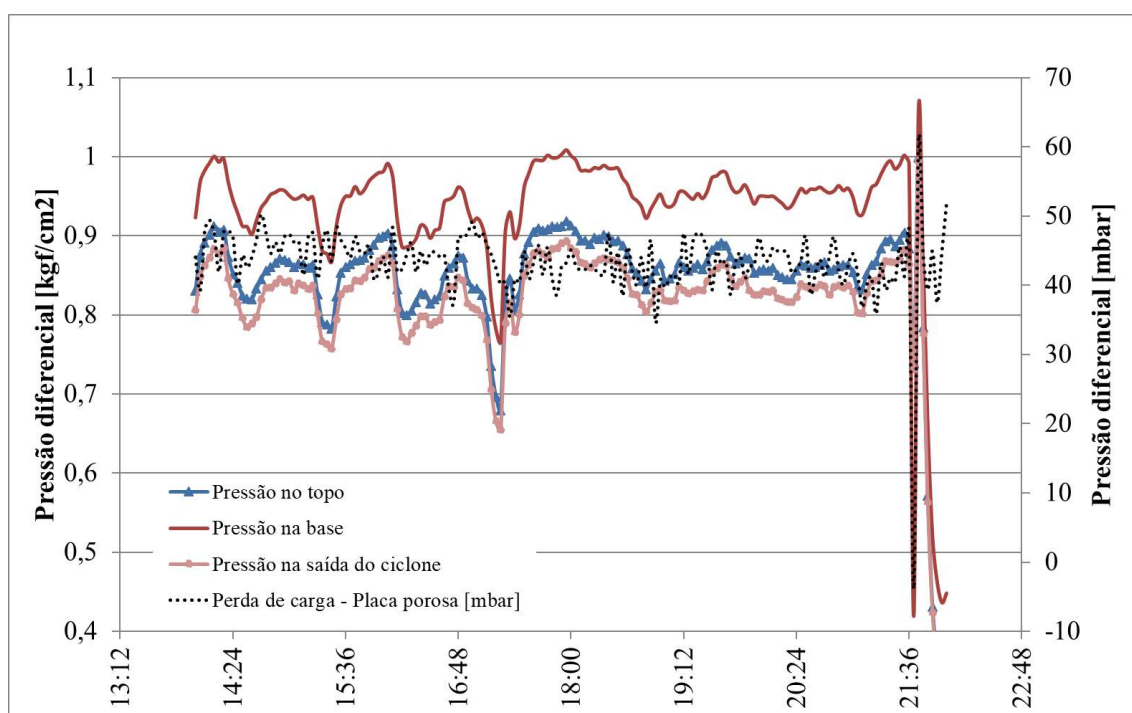


Figura 6.7 Pressões no *riser* e na placa porosa.

## 6.7 RESULTADOS EXPERIMENTAIS DE GASEIFICAÇÃO

Conforme a Tabela 5.3, planejou-se a realização de experimentos de gaseificação na planta piloto Petrobras, para a realização da validação das simulações em CFD.

A Tabela 6.9 apresenta os resultados da composição experimental do gás de síntese bruto, em base seca e isenta de nitrogênio, dos experimentos 1, 2, 3, 7 e 9 realizados.

Tabela 6.9. Resultados experimentais – composição do gás de síntese bruto e parâmetros operacionais.

Descrição da espécie	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 7	Teste 9
Temperatura, °C	839	849	850	839	850
Vazão Real de vapor, kg/h	14,2	15,05	14,1	15,1	14,18
Vazão Real de O <sub>2</sub> , kg/h	4,1	4,2	4,5	4,1	4,5
O <sub>2</sub> , % molar	0,28	0,24	0,00	1,01	0,00
CO <sub>2</sub> , % molar	40,63	34,50	42,14	30,76	41,67
CH <sub>4</sub> , % molar	8,90	9,25	8,31	6,17	8,44
Hidrocarbonetos, % molar	2,48	5,04	6,32	-	6,21
H <sub>2</sub> , % molar	28,70	25,13	19,92	38,25	20,04
CO, % molar	19,01	25,85	23,31	20,36	23,64
Alcatrão, % molar (g/Nm <sup>3</sup> )	-	0,00333 (9,8)	0,00584 (17,2)	0,0025 (7,4)	0,00345 (10,2)
H <sub>2</sub> /CO	1,51	0,97	0,85	1,88	0,85

Valores em % molar. O alcatrão e seus componentes são medidos através do método SPA (Solid phase adsorption) [84]. Os valores totais obtidos encontram-se na faixa entre 8 a 15 g/Nm<sup>3</sup> citado por Corella e outros [16].

Durante os experimentos, devido a problemas operacionais durante a fase de testes de gaseificação, não foi possível a obtenção de resultados de composição do gás de síntese para os testes 4, 5, 6 e 8.

Com base nestes resultados experimentais, foram realizadas curvas das espécies estudadas em função do SB e em função da vazão de oxigênio, para a operação normal do gaseificador.

A Figura 6.8 mostra a média da temperatura no gaseificador em função da vazão de oxigênio e da razão SB. Como é apresentado, a temperatura se eleva com o aumento da vazão de oxigênio. E a mudança da vazão de vapor do SB=1 (15kg/h de vapor) para SB=1,2 (18 kg/h de vapor) não influenciou diretamente na temperatura de maneira significativa (pelo fato das resistências elétricas só serem desativadas em condições estáveis de operação). Porém, influenciou nas reações por promover um teor de vapor maior nas reações químicas do processo de gaseificação. E este nível de vapor foi suficiente para evitar que as reações atingissem níveis mais altos de temperatura no gaseificador.

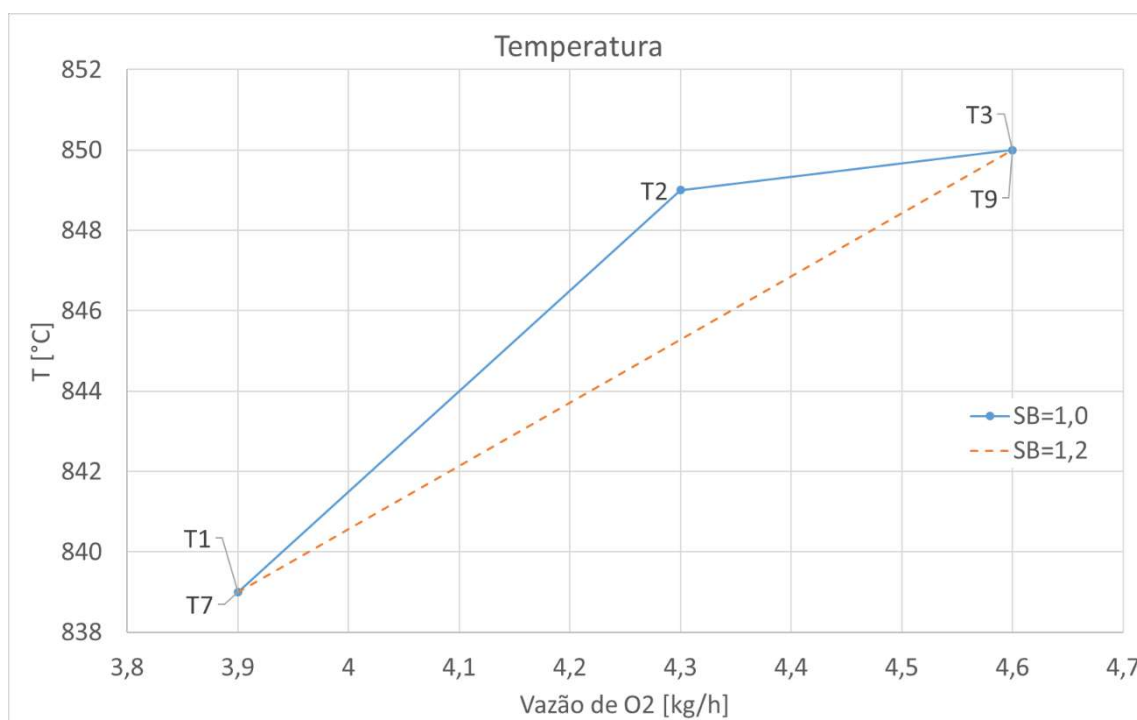


Figura 6.8. Temperatura experimental média no gaseificador em função do SB e da vazão de oxigênio.

A Figura 6.9 apresenta a curva experimental de variação da formação de alcatrão em função do SB e da vazão de oxigênio. A tendência dos dados experimentais obtidos foi o aumento de formação de alcatrão com o aumento da vazão de oxigênio, e a redução do mesmo com o aumento da vazão de vapor. Conforme apresentado por Guan e outros [35], catalisadores a base de ferro, que é o caso do leito utilizado na planta piloto de gaseificação, apresentam alta atividade de reforma a vapor de alcatrão de biomassa, logo, com o aumento da presença de vapor ocorreria a diminuição da concentração de alcatrão na corrente de gases formada. Conforme é apresentado por autores como Kinoshita e Outros [51] e Hernández e Outros [52] existe a formação de espécies de alcatrões mais pesados nas condições em torno de 850°C com valores de  $\lambda$  entre 0,2 e 0,3, o que poderia explicar o aumento da formação de alcatrão.

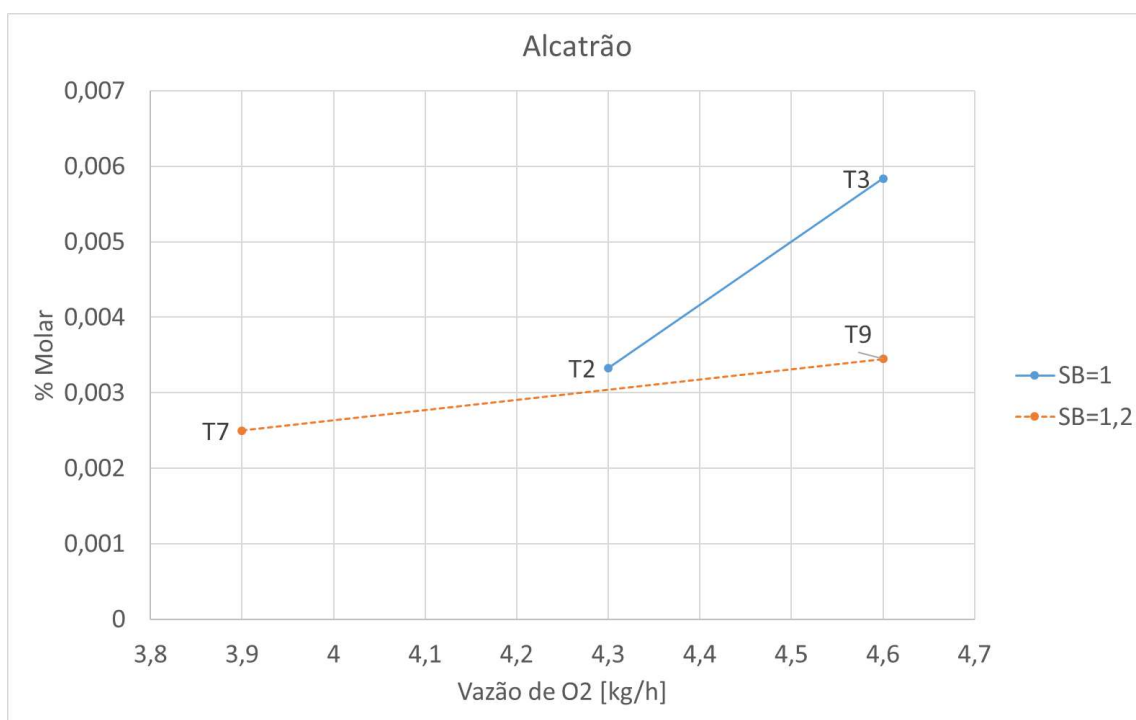


Figura 6.9. Alcatrão experimental em função do SB e da vazão de oxigênio.

A Figura 6.10 apresenta a curva experimental de variação da formação de  $\text{CO}_2$  em função do SB e da vazão de oxigênio. A tendência dos dados experimentais obtidos foi o aumento de formação de dióxido de carbono com o aumento da vazão de oxigênio, e a redução do mesmo com o aumento da vazão de vapor. Considerando o aumento da vazão de  $\text{O}_2$ , que conseqüentemente eleva a temperatura, pode se verificar que: a reação de Boudouard (Figura 3.5 [8]) reduz a concentração de  $\text{CO}_2$ , a reação de deslocamento de vapor ou *shift* (Figura 3.6 [8]) e a reação de oxidação de monóxido de carbono aumentam a formação de  $\text{CO}_2$ . E considerando o aumento da vazão de vapor, que conseqüentemente reduz a temperatura, mostra-se que: a reação de Boudouard consome menos  $\text{CO}_2$ , e as reações de *shift* e de oxidação de CO produzem mais  $\text{CO}_2$ . Logo, as reações de *shift* com a de oxidação de CO devem predominar sobre a reação de Boudouard, produzindo  $\text{CO}_2$ .

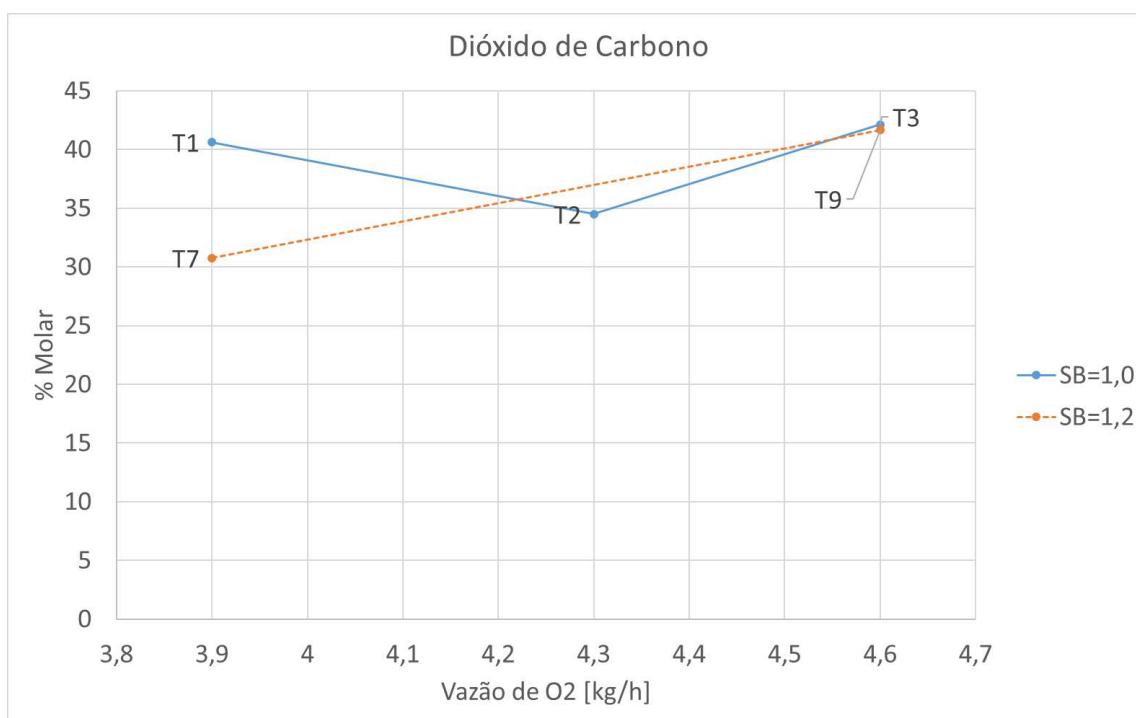


Figura 6.10. Dióxido de Carbono experimental em função do SB e da vazão de oxigênio.



A Figura 6.11 apresenta a curva experimental de variação da formação de  $\text{CH}_4$  em função do SB e da vazão de oxigênio. A tendência dos dados experimentais obtidos. Considerando o aumento da vazão de  $\text{O}_2$ , que conseqüentemente eleva a temperatura, pode se verificar que: a reação de metanação (Figura 3.7 [8]), combustão e gaseificação de metano aumentam o consumo do mesmo, conseqüentemente reduzindo sua concentração. Considerando o aumento da vazão de vapor, com conseqüente redução da temperatura, as reações de metanação e de combustão de metano passam a consumir menos metano, porém a reação de gaseificação de metano passa a consumir mais metano proporcionalmente. Logo, a tendência de redução do metano é válida tanto para o aumento de oxigênio como o aumento de vapor.

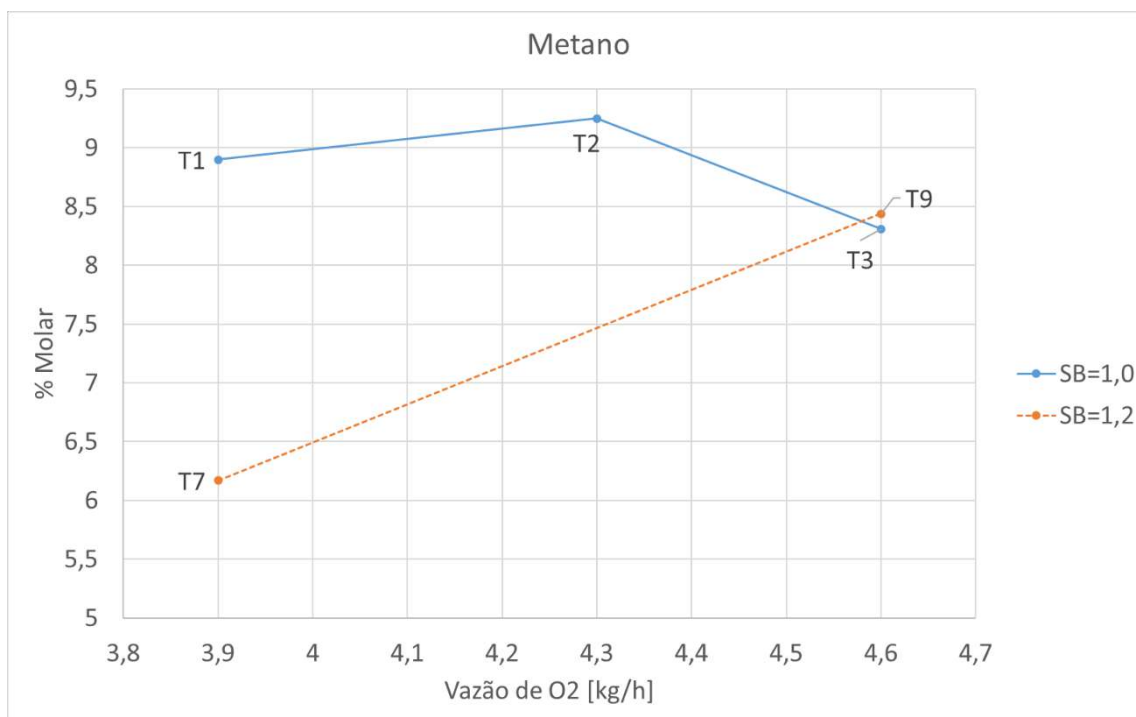


Figura 6.11. Metano experimental em função do SB e da vazão de oxigênio.

A Figura 6.12 apresenta a curva experimental de variação da formação de CO em função do SB e da vazão de oxigênio. Considerando o aumento da vazão de  $O_2$ , que conseqüentemente eleva a temperatura, pode se verificar que: a oxidação de alcatrão, combustão parcial, combustão de metano, reação de Boudouard (Figura 3.5 [8]) e gaseificação a metano e a vapor produzem CO, e as reações de oxidação de CO e de *Shift* (Figura 3.6 [8]) consomem CO. E considerando que o aumento da vazão de vapor reduz a temperatura pode se verificar que: as reações de Boudouard, devolatilização, craqueamento do alcatrão, combustão parcial, combustão de metano, gaseificação de metano e de vapor e a reação de *shift* (que passa a produzir mais do que consome) produzem o CO, e a reação de oxidação de CO passa a consumir menos CO. Logo, existe uma tendência de aumento do CO com o aumento da vazão de vapor.

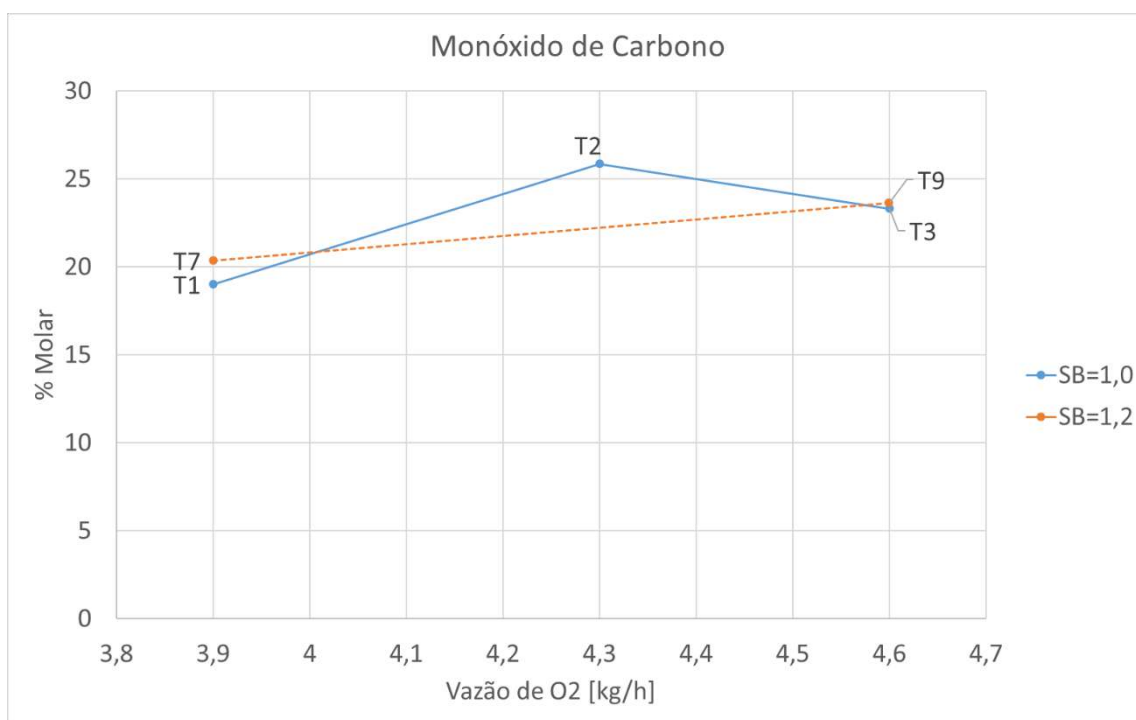


Figura 6.12. Monóxido de carbono experimental em função do SB e da vazão de oxigênio.

A Figura 6.13 apresenta a curva experimental de variação da formação de  $H_2$  em função do SB e da vazão de oxigênio. Considerando o aumento da vazão de  $O_2$ , que conseqüentemente eleva a temperatura, pode se verificar que: a reação de devolatilização, oxidação de alcatrão, gaseificação a metano e a vapor produzem hidrogênio, e a reação de metanação (Figura 3.7) consome menos hidrogênio e a reação de *shift* (Figura 3.6) consome mais hidrogênio. E considerando que o aumento da vazão de vapor reduz a temperatura pode se verificar que: as reações de devolatilização, de oxidação do alcatrão, de gaseificação de metano e de vapor e a reação de *shift* (que passa a produzir mais do que consome) produzem o  $H_2$ , e a reação de metanação passa a consumir mais  $H_2$ . Logo, existe uma tendência de aumento do  $H_2$  com o aumento da vazão de vapor e uma tendência de redução de  $H_2$  com o aumento da vazão de  $O_2$ . Onde a redução da concentração devido a vazão do  $O_2$  é mais acentuada do que o aumento devido a vazão de vapor.

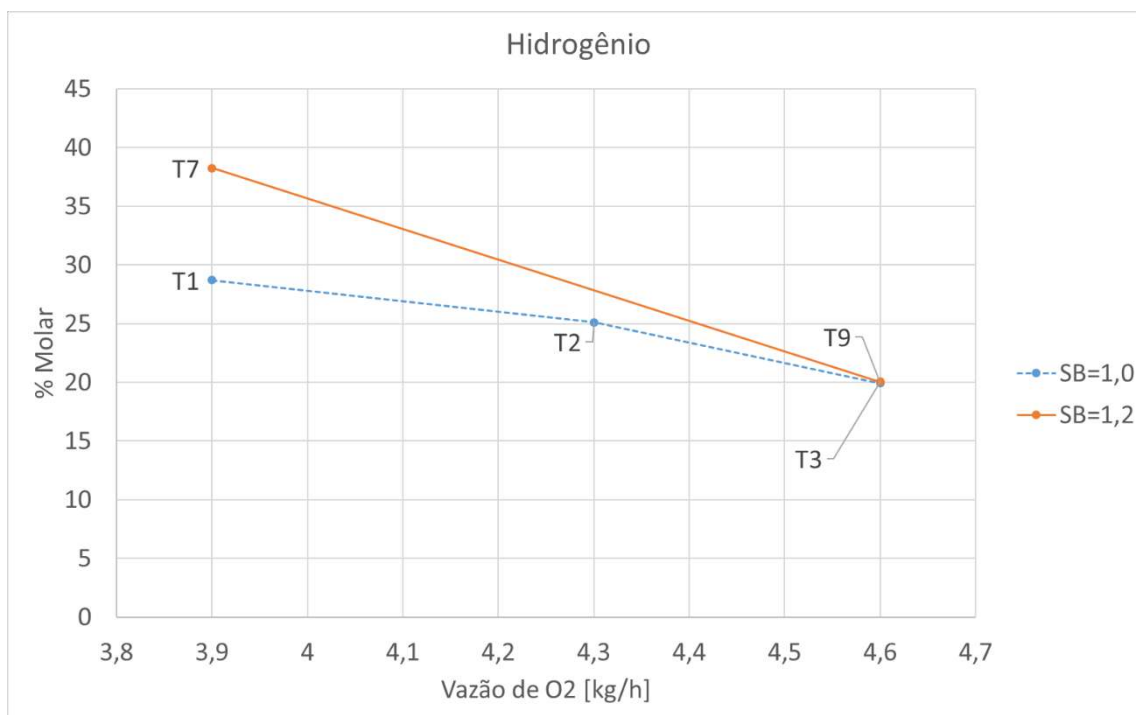


Figura 6.13. Hidrogênio experimental em função do SB e da vazão de oxigênio.

A Tabela 6.10 apresenta um quadro resumo com as tendências observadas nas curvas das espécies realizadas, com os dados experimentais obtidos nos trabalhos de gaseificação realizados nesta Tese.

Tabela 6.10. Tendências experimentais de formação das espécies.

Descrição da variável	Vazão de O <sub>2</sub>	Vazão de vapor
CO	Redução com o aumento da vazão	Aumento com o aumento da vazão
CO <sub>2</sub>	Aumento com o aumento da vazão	Redução com o aumento da vazão
H <sub>2</sub>	Redução com aumento da vazão	Aumento com o aumento da vazão
CH <sub>4</sub>	Redução com o aumento da vazão	Redução com o aumento da vazão
Alcatrão	Aumento com o aumento da vazão	Redução com o aumento da vazão
Temperatura	Aumento com o aumento da vazão	Sem variação aparente

## 6.8 RESULTADOS COMPUTACIONAIS

Os resultados computacionais apresentados são:

- Ajuste do modelo preliminar proposto com a comparação de seus resultados com os outros modelos simulados;
- Simulação dos experimentos de gaseificação descritos na Tabela 5.3.

### 6.8.1 Resultados Computacionais – Escolha do Modelo

Um conjunto de simulações em dinâmica dos fluidos computacional foi realizado para a verificação do modelo ajustado dos resultados de predição da composição do gás

de síntese e a realização da busca por um modelo que melhor representasse a predição da composição do gás de síntese gerado pelo gaseificador em leito fluidizado circulante, utilizando o bagaço de cana-de-açúcar como combustível.

Estas simulações foram baseadas em um teste experimental de gaseificação de *pellets* de bagaço de cana-de-açúcar, realizado na planta piloto PETROBRAS de gaseificação de biomassa em leito fluidizado circulante. As características do experimento de gaseificação são descritas na Tabela 6.11.

Tabela 6.11 Características do Experimento de gaseificação

Descrição	Valor
Temperatura do reator, °C	850
Pressão relativa, bar	1,3
Vazão de biomassa, kg/h	15
SB	1
Vazão de oxigênio, kg/h	4,1
Composição do gás de síntese bruto, % molar	
O <sub>2</sub>	1,008
H <sub>2</sub>	38,24
CO	20,35
CO <sub>2</sub>	30,75
CH <sub>4</sub>	6,17
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	2,75
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,332
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,372
Alcatrão	0,0025
Razão H <sub>2</sub> /CO	1,87

A Equação (6.1) mostra o cálculo do desvio numérico em relação aos resultados experimentais,

$$Desvio = Abs\left(\frac{R_{Sim} - R_{Exp}}{R_{Exp}}\right) \cdot 100 \quad (6.1)$$

onde  $R$  são os resultados,  $Sim$  indicada as simulações e  $Exp$  indica os resultados experimentais.

A Equação (6.2) mostra o cálculo do RMS (*Root mean square*), utilizado para comparar a acuracidade dos resultados das simulações em relação aos resultados experimentais.

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (X_n^{Num} - X_n^{Exp})^2} \quad (6.2)$$

onde  $X_n^{Num}$  e  $X_n^{Exp}$  são as frações molares obtidas nas simulações e nos experimentos, respectivamente. O subscrito  $n$  indica as espécies químicas.

A partir dos dados apresentados na Tabela 6.11 foram realizadas as simulações descritas na metodologia. Os resultados destas simulações são apresentados na Tabela 6.12, inclusive os respectivos valores de RMS em relação ao experimento de gaseificação utilizado como referência. Os valores apresentados na coluna do modelo empírico de Leite [26] utilizam os valores de SB e de  $\lambda$  apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 6.12 – Comparação entre os resultados das simulações preliminares.

Descrição	Simulações					
	EXP	M1	M2	M3	M4	Empírico
CO <sub>2</sub>	30,7	31,8	25,5	75,03	31,1	45,8
CH <sub>4</sub>	6,1	6,9	3,7	2,54	7,0	1,7
H <sub>2</sub>	38,2	37,3	32,6	13,67	37,8	28,5
CO	20,4	23,6	28,2	8,68	23,9	13,9
Alcatrão	0,002	0,0025	8,4	0,007	0,0025	-
RMS[%]		1,8	5,6	23,3	1,8	9,8

Os valores apresentados são expressos em percentagem de fração molar. Onde M1 foi o modelo proposto baseado na alteração do modelo de gaseificação para carvão de Nakod [27], M2 que foi baseado no modelo de gaseificação para carvão de Nakod [27] e Syamlal [64], M3 que foi baseado nos valores médios dos parâmetros cinéticos de devolatilização e secagem da literatura apresentados na Tabela 6.6 e o M4 foi baseado no modelo de creaqueamento de alcatrão de Ledesma e Outros [1].

A Tabela 6.13 apresenta os desvios numéricos dos dados da Tabela 6.12.

Tabela 6.13. Desvios numéricos percentuais em relação aos resultados experimentais.

Simulação / Espécies	H <sub>2</sub>	CO	Alcatrão	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
M1	2,4	16,1	1,1	11,8	3,4
M2	14,7	38,4	3,4.10 <sup>5</sup>	39,4	17,1
M3	64	57	192	59	144
M4	1,15	17,7	0,3	13,2	1,1
Leite [26]	25,6	31,8	-	72,9	49,0

A Tabela 6.14 apresenta os resultados obtidos com a simulação M4, para as espécies adicionadas, ou seja, os demais hidrocarbonetos adicionados ao modelo de predição.

Tabela 6.14. Espécies adicionadas devido ao modelo baseado em Lesdesma e Outros [1].

Simulação/ Espécies	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
EXP	2.75	0.33	0.37
M4	0	0	0

A seleção do modelo cinético foi baseado na comparação dos resultados numéricos com o experimento com as seguintes características: SB=1, lambda=0,25 e vazão de biomassa = 15kg/h.

Os resultados apresentaram que os modelos M1 (proposto) e M4 (com modelo de craqueamento de alcatrão baseado em Ledesma) apresentaram os menores desvios globais RMS de 1,8. Mostraram também o modelo M2, gaseificação de carvão, baseado em Nakod [27] e Syamlal [17], apresentou um resultado de RMS aproximadamente 3 vezes maior que o modelo M1. E que o Modelo M3 (dados médios da literatura para a secagem e devolatilização do bagaço de cana), como era esperado apresentou um desvio RMS aproximadamente 13 vezes maior que o do modelo M1. Além de mostrar que o modelo Empírico da literatura utilizado apresentou um resultado de RMS aproximadamente 5,4 vezes superior ao resultado do modelo M1 – Proposto.

Comparando os Modelos M1 e M4, mostraram que estas simulações apresentaram os menores valores globais de RMS em torno de 1,8, (Tabela 6.12), e que mesmo adicionando o modelo de craqueamento de alcatrão com 07 reações químicas baseadas no modelo de craqueamento de Ledesma e Outros [1], houve um aumento do custo computacional sem incrementos significativos nos resultados em relação ao modelo proposto (M1), onde as três espécies de hidrocarbonetos (Tabela 6.14) acrescentadas não apresentaram resultados significativos para as novas espécies.

De forma que o modelo proposto (M1) apresentado nas Tabelas 6.7 e 6.8 foi adotado como o modelo cinético para aplicação nas simulações cujos resultados foram comparados com os resultados experimentais e com dados disponíveis na literatura.

### 6.8.2 Resultados Computacionais – Composição do Gás de Síntese

Com base no modelo cinético do processo de gaseificação proposto ajustado (M1) foram realizadas 09 simulações, S1 a S9, em CFD utilizando as condições de contorno apresentadas na Tabela 5.3. A Tabela 6.15 apresenta os resultados da temperatura (°C) e da composição do gás de síntese bruto em base seca e isenta de nitrogênio obtidos através das simulações computacionais realizadas.

Tabela 6.15. Temperatura e composição do gás de síntese bruto em base seca e isenta de N<sub>2</sub> obtidas por CFD.

Descrição	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
T, °C	841	844	842	842	845	844	838	843	842
O <sub>2</sub>	0,21	0,04	0,32	0,11	0,04	0,06	0,71	0,25	0,38
CO <sub>2</sub>	32,1	33,29	38,11	28,48	32,45	41,05	31,09	38,54	38,81
CH <sub>4</sub>	6,86	6,79	6,25	7,27	6,87	5,98	6,93	6,20	6,15
H <sub>2</sub>	37,1	36,59	33,80	39,20	37,09	32,30	37,42	33,62	33,43
CO	23,6	23,21	21,43	24,85	23,45	20,53	23,75	21,31	21,14
Alcatrão	2,44 .10 <sup>-3</sup>	2,41 .10 <sup>-3</sup>	2,23 .10 <sup>-3</sup>	2,58 .10 <sup>-3</sup>	2,44 .10 <sup>-3</sup>	2,13 .10 <sup>-3</sup>	2,46 .10 <sup>-3</sup>	2,21 .10 <sup>-3</sup>	2,19 .10 <sup>-3</sup>
H <sub>2</sub> /CO	1,56 7	1,576	1,577	1,577	1,581	1,573	1,575	1,577	1,581

Valores expressos em % molar.



As temperaturas apresentadas na Tabela 6.15 são as temperaturas médias calculadas em cada simulação no *riser*.

Com base nestes resultados foram realizadas curvas das espécies estudadas em função do SB e em função da vazão de oxigênio, considerado o ponto de operação normal do gaseificador.

A Figura 6.14 apresenta a curva numérica de variação de temperatura em função do SB e da vazão de oxigênio. Com o aumento da vazão de oxigênio favorece as reações de oxidação que liberam mais energia, esta energia liberada pode ser absorvida pelas reações de reforma, que conseqüentemente reduzem a temperatura por serem endotérmicas. As simulações realizadas considerando as menores vazões de vapor atingem as maiores temperaturas. O aumento da vazão de oxigênio proporcionaria o aumento da temperatura, porém os pontos com vazão de 4,6 kg/h de oxigênio apresentaram uma redução de até 2 °C, em torno de 0,1% do valor total, o que pode ser considerado uma incerteza numérica da simulação em CFD.

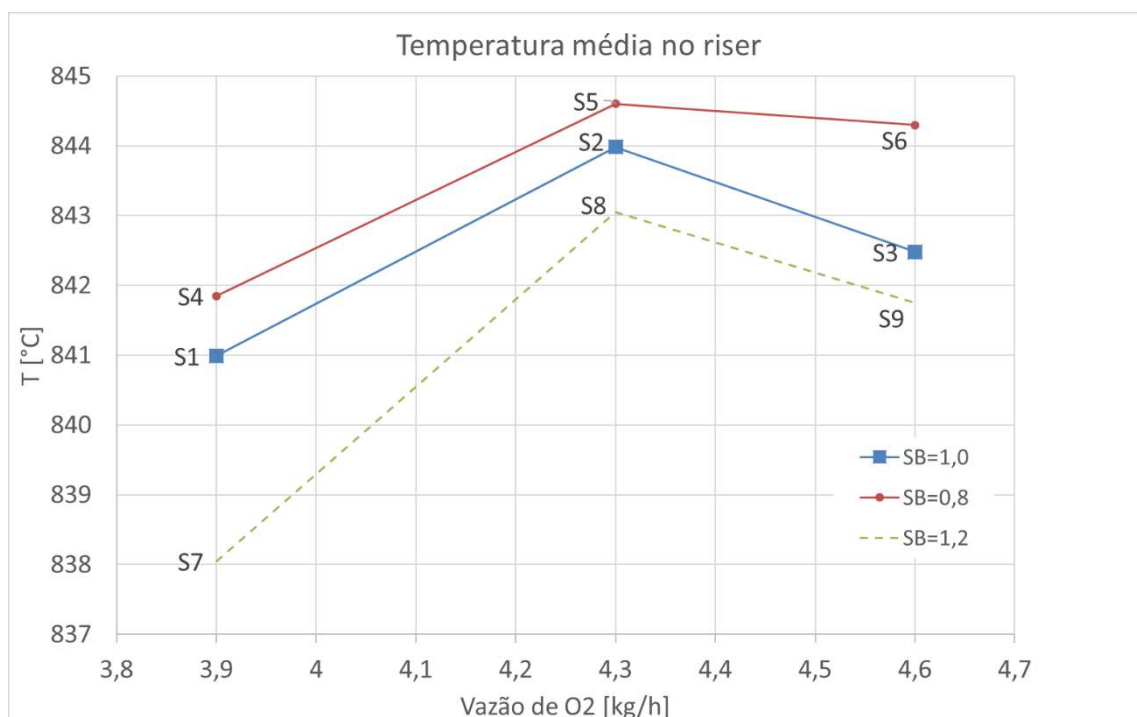


Figura 6.14. Temperatura numérica em função do SB e da vazão de oxigênio.

A Figura 6.15 apresenta a curva numérica de variação da formação de alcatrão em função do SB e da vazão de oxigênio. As curvas mostram uma tendência de redução da formação de alcatrão com o aumento da vazão de oxigênio e aumento da vazão de vapor. Esta tendência é coerente com a tendência apresentada em Guan e outros [35], que mostrou que a reforma a vapor de alcatrão aumenta com a temperatura e com a presença de vapor, mesmo que o mecanismo de reforma de alcatrão não tenha sido considerado na simulação. Pode ser observado que com o aumento do oxigênio, que conseqüentemente aumenta a temperatura, a redução do alcatrão é mais acentuada do que com o aumento do vapor, visto que com menos vapor e mais oxigênio é uma situação onde se daria a maior temperatura com o menor teor de alcatrão.

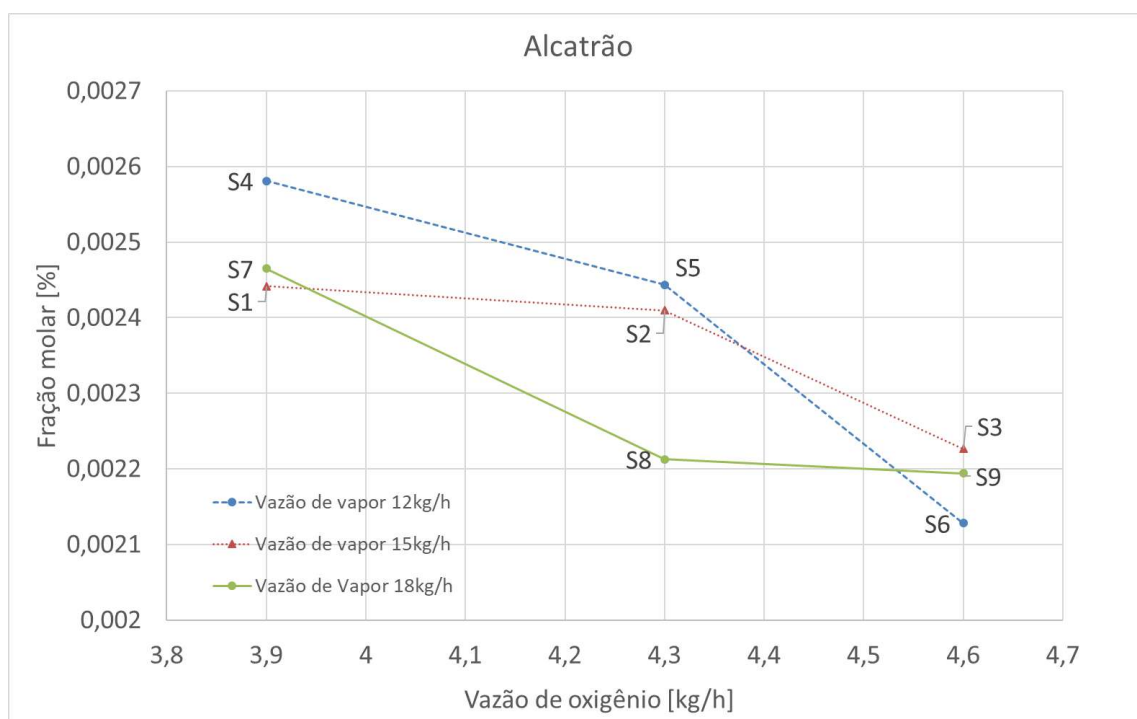


Figura 6.15. Alcatrão numérico em função do SB e da vazão de oxigênio.

A Figura 6.16 apresenta a curva numérica de variação da formação de CH<sub>4</sub> (Metano) em função do SB e da vazão de oxigênio. As curvas mostram uma tendência de redução da formação de metano tanto com o aumento da vazão de oxigênio como com o aumento da vazão de vapor. Esta tendência é coerente com Basu [8], que mostrou que com o aumento da temperatura ocorre a diminuição da concentração de CH<sub>4</sub> (Figura 3.7) e que o aumento de vapor reduz a concentração de CH<sub>4</sub> através da reação de reforma a vapor de metano.

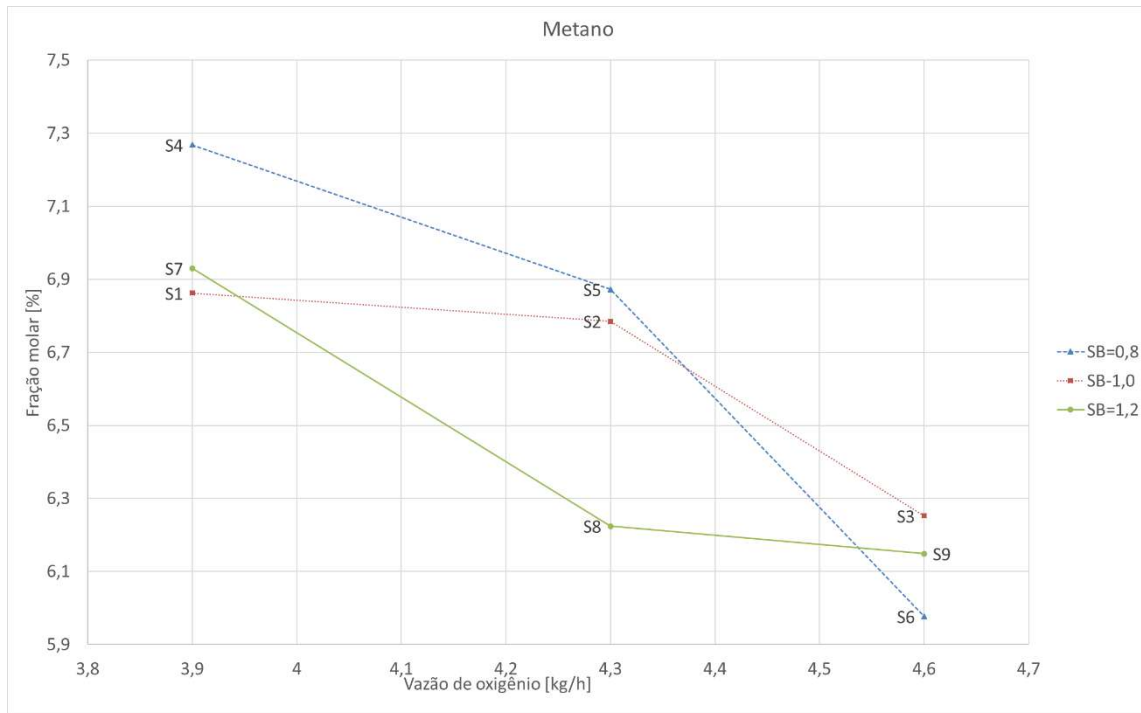


Figura 6.16. Metano numérico em função do SB e da vazão de oxigênio.

A Figura 6.17 apresenta a curva numérica de variação da formação de CO<sub>2</sub> (Dióxido de carbono) em função do SB e da vazão de oxigênio. As curvas mostram uma tendência de aumento da formação de CO<sub>2</sub> tanto com o aumento da vazão de oxigênio como com o aumento da vazão de vapor. Esta tendência é coerente com Basu [8], que mostra que com o aumento de temperatura aumenta a formação de CO<sub>2</sub>, pois as reações de gaseificação se aproximam mais da reação de combustão.

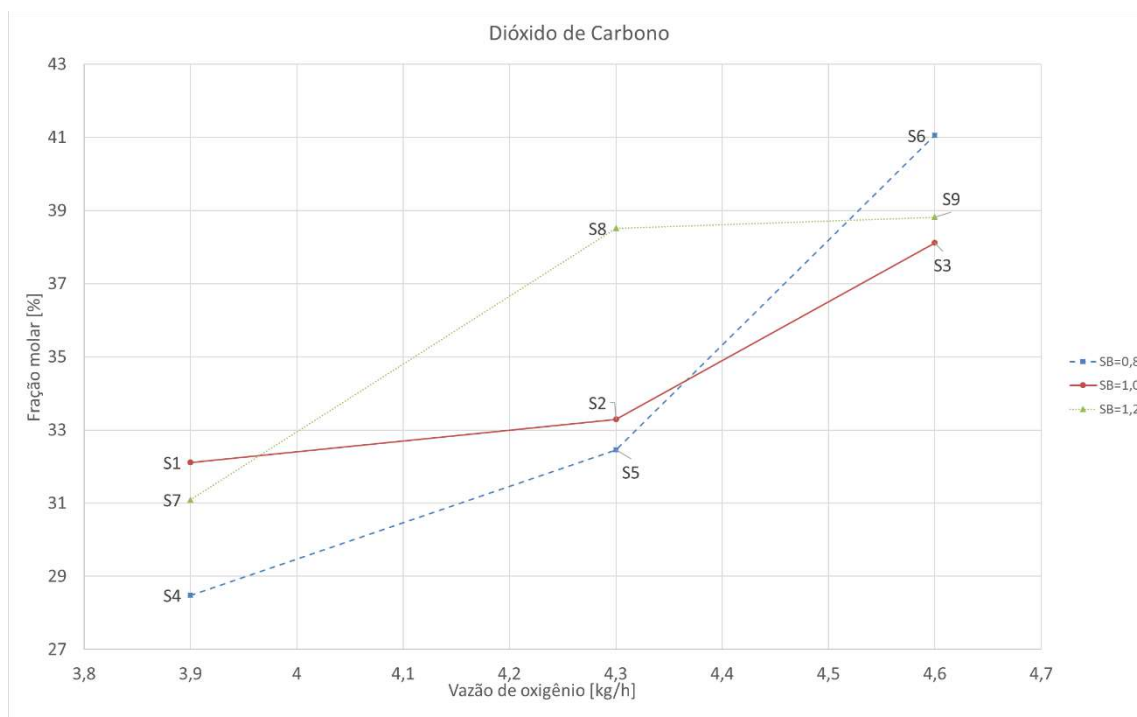


Figura 6.17. Dióxido de Carbono numérico em função do SB e da vazão de oxigênio.

A Figura 6.18 apresenta a curva numérica de variação da formação de CO em função do SB e da vazão de oxigênio. As curvas mostram uma tendência de redução da formação de CO tanto com o aumento da vazão de oxigênio. A concentração numérica de CO aparentemente apresenta um comportamento não linear em função da vazão de vapor.

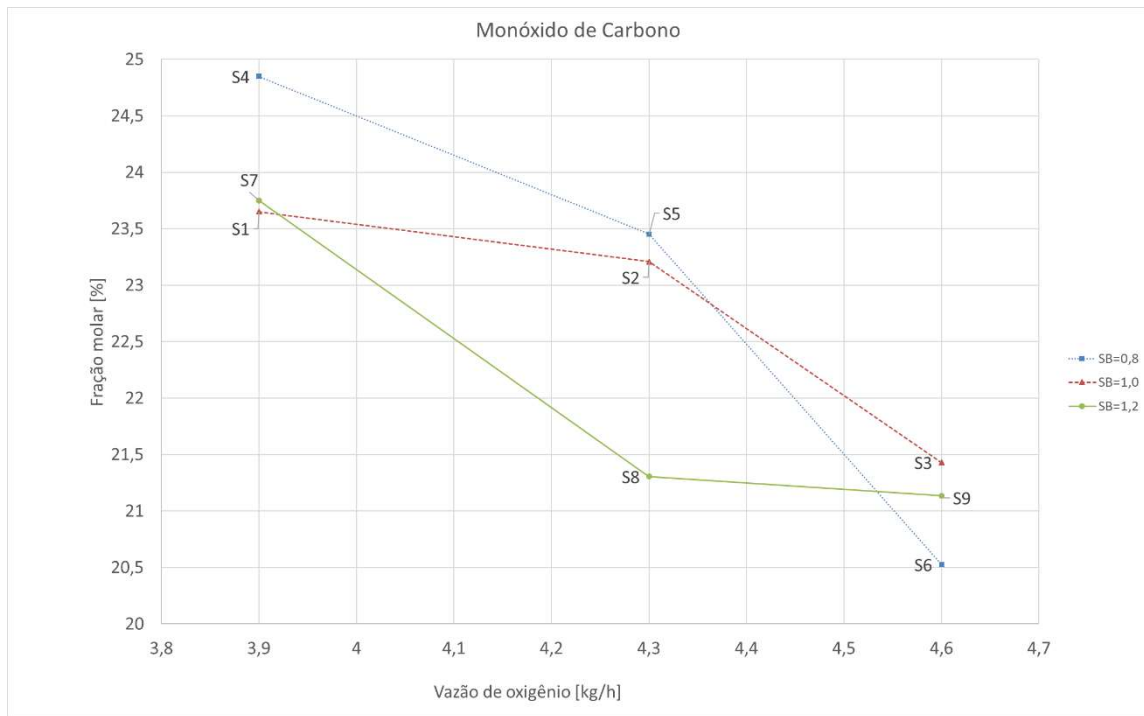


Figura 6.18. Monóxido de carbono numérico em função do SB e da vazão de oxigênio.

A Figura 6.19 apresenta a curva numérica de variação da formação de  $H_2$  em função do SB e da vazão de oxigênio. Onde esta mostra uma tendência de redução da formação de  $H_2$  tanto com o aumento da vazão de oxigênio. A concentração numérica de  $H_2$  aparentemente apresenta um comportamento não linear em função da vazão de vapor. Isso se deve ao fato de que no modelo de gaseificação possui 06 reações produzindo hidrogênio e 02 reações consumindo.

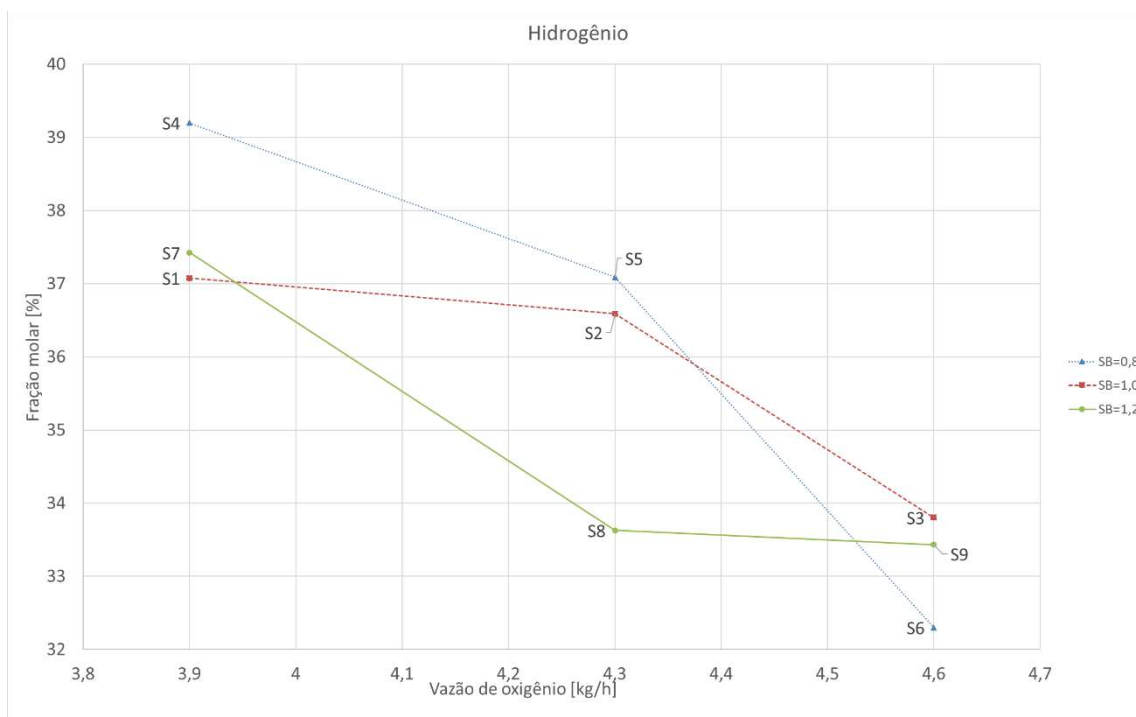


Figura 6.19. Hidrogênio numérico em função do SB e da vazão de oxigênio.

A Tabela 6.16 apresenta um quadro resumo, com as tendências observadas nas curvas das espécies realizadas, com os dados numéricos obtidos, nas simulações de gaseificação realizados nesta Tese.

As divergências observadas entre as tendências experimentais e numéricas foram:

Tabela 6.16. Tendências numéricas de formação das espécies.

Descrição da variável / Espécie	Vazão de O <sub>2</sub>	Vazão de vapor
CO	Redução com o aumento da vazão	Não Linear
CO <sub>2</sub>	Aumento com o aumento da vazão	Aumento com o aumento da vazão
H <sub>2</sub>	Redução com aumento da vazão	Não linear
CH <sub>4</sub>	Redução com o aumento da vazão	Redução com o aumento da vazão
Alcatrão	Redução com o aumento da vazão	Redução com o aumento da vazão
Temperatura	Aumento com o aumento da vazão	Redução com o aumento da vazão

A seguir são apresentadas as curvas das espécies principais do gás de síntese em base úmida, em função da vazão de oxigênio e da razão SB ao longo da altura do *riser*.

As Figuras 6.20 e 6.21 apresentam a curva da formação de alcatrão ao longo do *riser* em função do SB e da vazão de oxigênio, respectivamente. Como pode ser observado na Figura 6.20, quanto maior a vazão de vapor menor o teor de alcatrão ao final do *riser*, e considerando o ponto final do *riser* na Figura 6.21, quanto maior a vazão de oxigênio menor o teor de alcatrão formado.

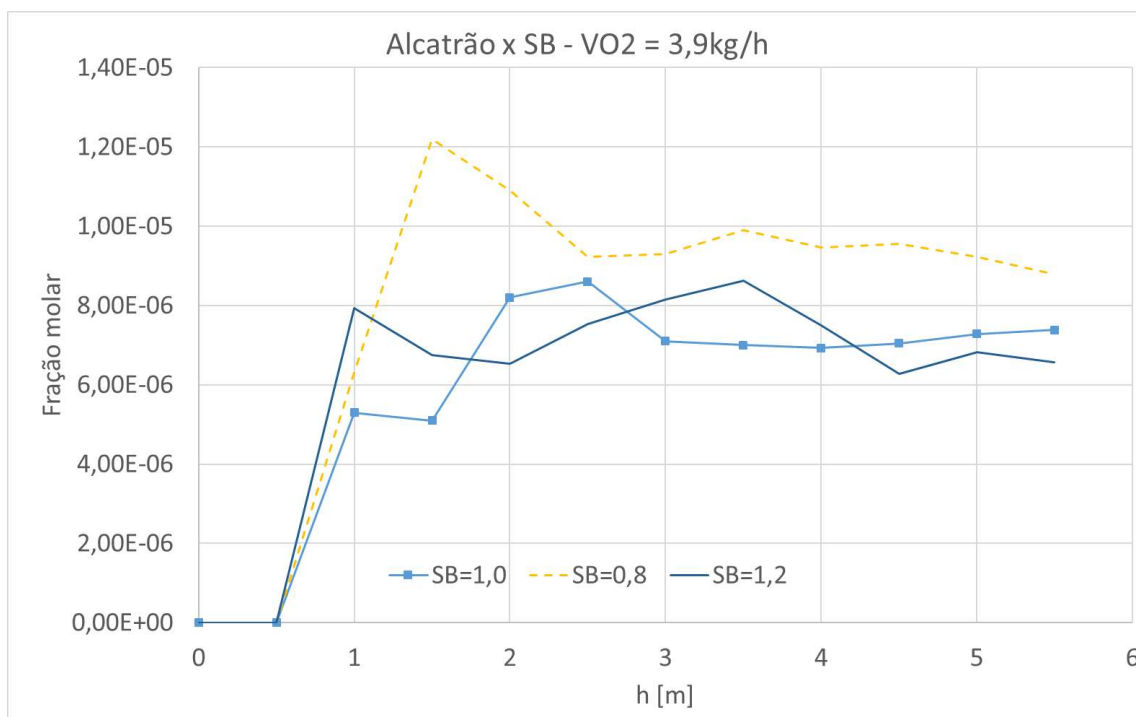


Figura 6.20. Alcatrão ao longo do *riser* em função do SB.

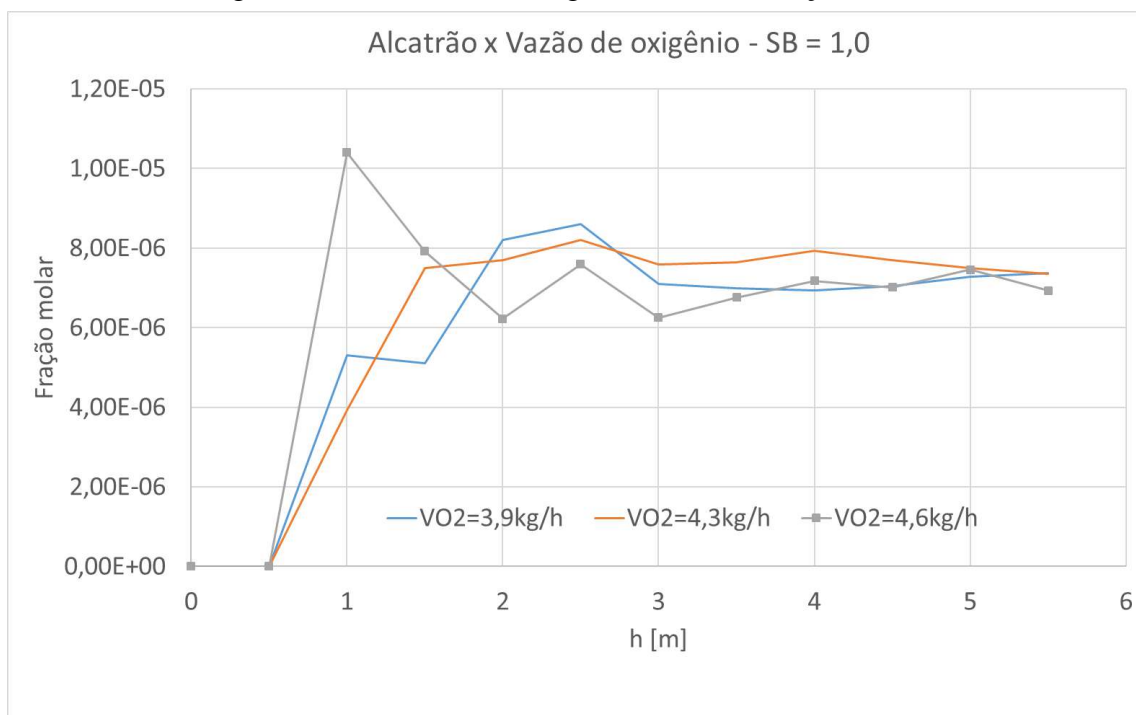


Figura 6.21. Alcatrão ao longo do *riser* em função da vazão de oxigênio.



As Figuras 6.22 e 6.23 apresentam a curva da formação de CO ao longo do *riser* em função do SB e da vazão de oxigênio, respectivamente. Como pode ser observado na Figura 6.22, quanto maior a vazão de vapor menor o teor de CO ao final do *riser*, e considerando o ponto final do *riser* na Figura 6.23, quanto maior a vazão de oxigênio menor o teor de CO formado.

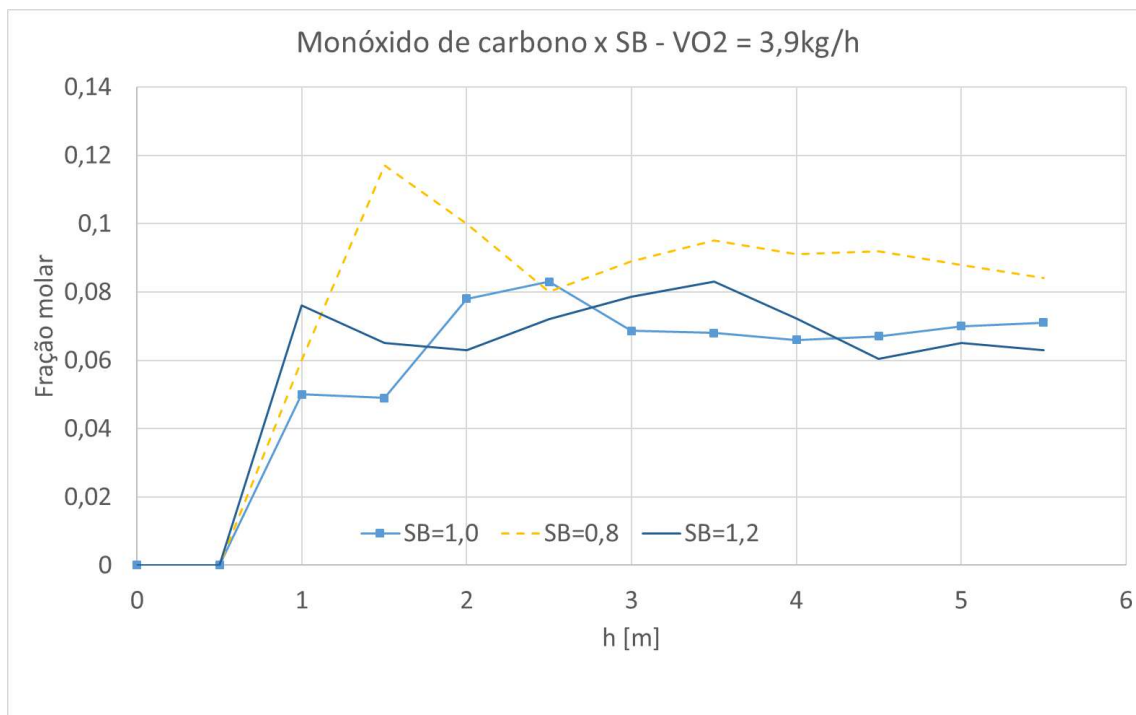


Figura 6.22. Monóxido de carbono ao longo do *riser* em função do SB.

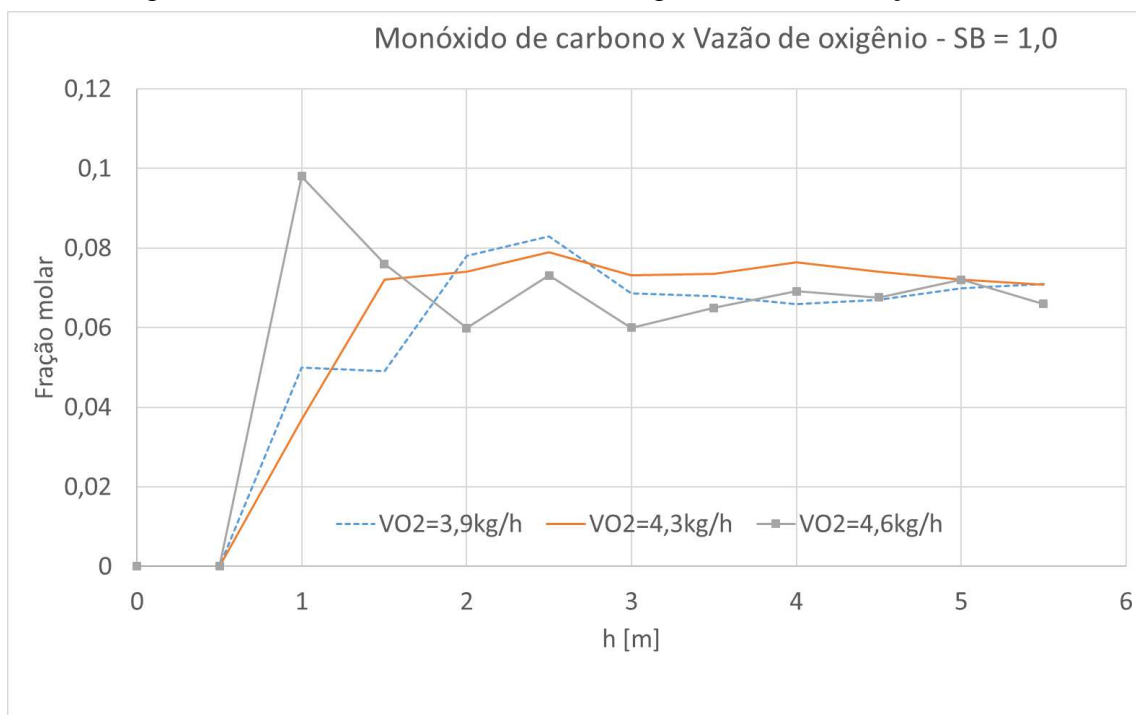


Figura 6.23. Monóxido de carbono ao longo do *riser* em função da vazão de oxigênio.

As Figuras 6.24 e 6.25 apresentam a curva da formação de hidrogênio ao longo do *riser* em função do SB e da vazão de oxigênio, respectivamente. Como pode ser observado na Figura 6.24, quanto maior a vazão de vapor menor o teor de  $H_2$  ao final do *riser*, e considerando o ponto final do *riser* na Figura 6.24, quanto maior a vazão de oxigênio menor o teor de CO formado.

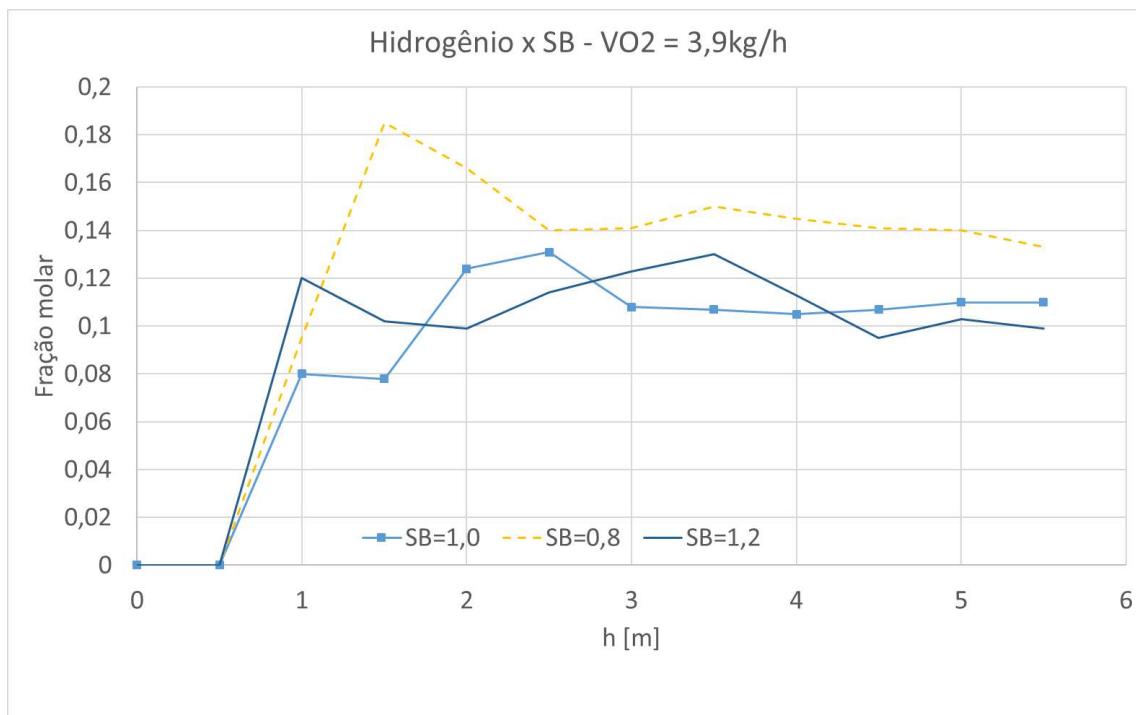


Figura 6.24. Hidrogênio ao longo do *riser* em função do SB.

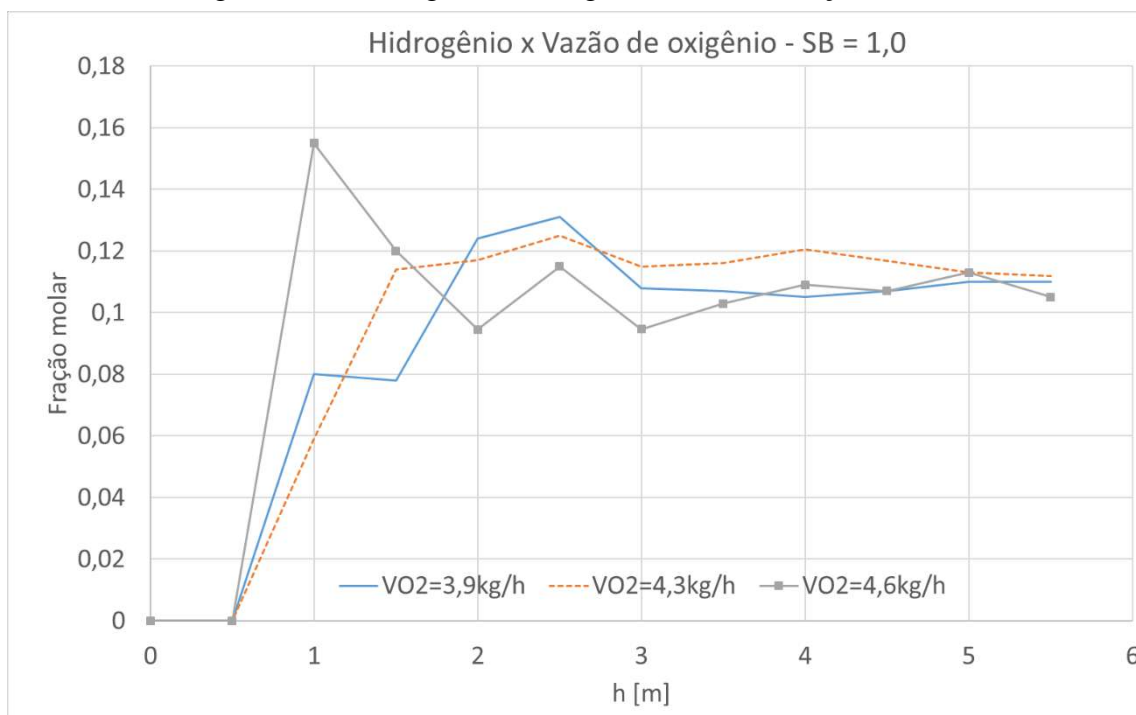


Figura 6.25. Hidrogênio ao longo do *riser* em função da vazão de oxigênio.

As Figuras 6.26 e 6.27 apresentam a curva da formação de  $\text{CH}_4$  ao longo do *riser* em função do SB e da vazão de oxigênio, respectivamente. Como pode ser observado na Figura 6.26, quanto maior a vazão de vapor menor o teor de  $\text{CH}_4$  ao final do *riser*, e considerando o ponto final do *riser* na Figura 6.27, quanto maior a vazão de oxigênio menor o teor de CO formado.

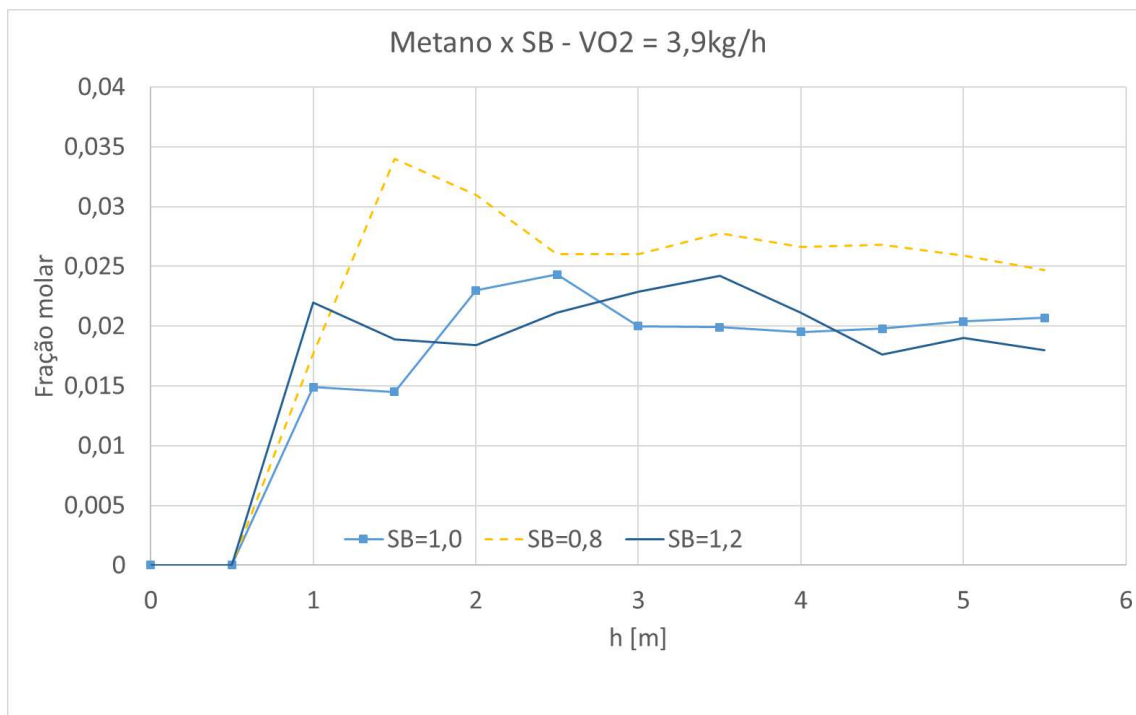


Figura 6.26. Metano ao longo do *riser* em função do SB.

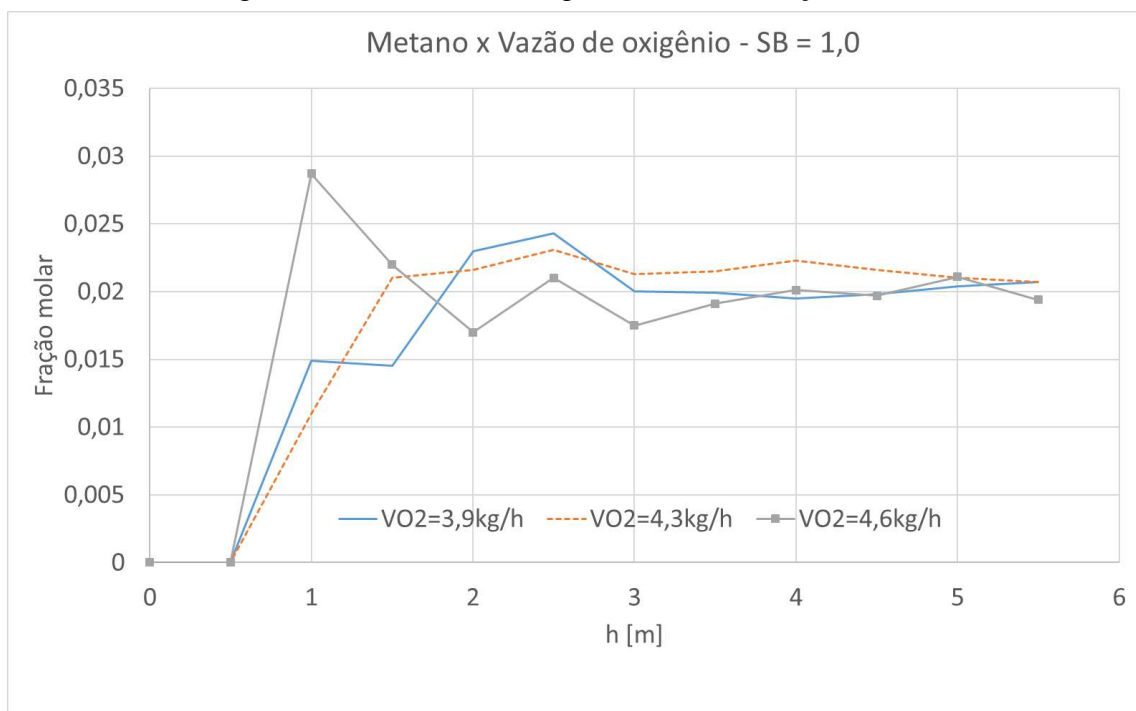


Figura 6.27. Metano ao longo do *riser* em função da vazão de oxigênio.

As Figuras 6.28 e 6.29 apresentam a curva da formação de  $\text{CO}_2$  ao longo do *riser* em função do SB e da vazão de oxigênio, respectivamente. Como pode ser observado na Figura 6.28, quanto maior a vazão de vapor menor o teor de  $\text{CO}_2$  ao final do *riser*, e considerando o ponto final do *riser* na Figura 6.29, quanto maior a vazão de oxigênio maior o teor de  $\text{CO}_2$  formado.

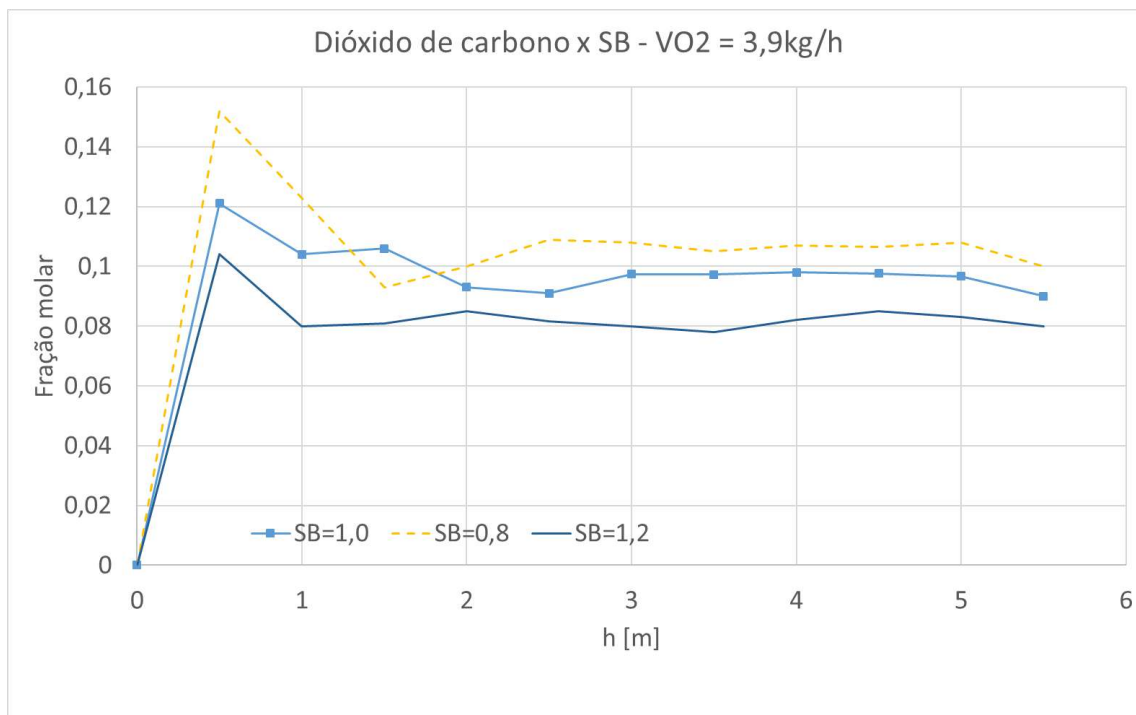


Figura 6.28. Dióxido de carbono ao longo do *riser* em função do SB.

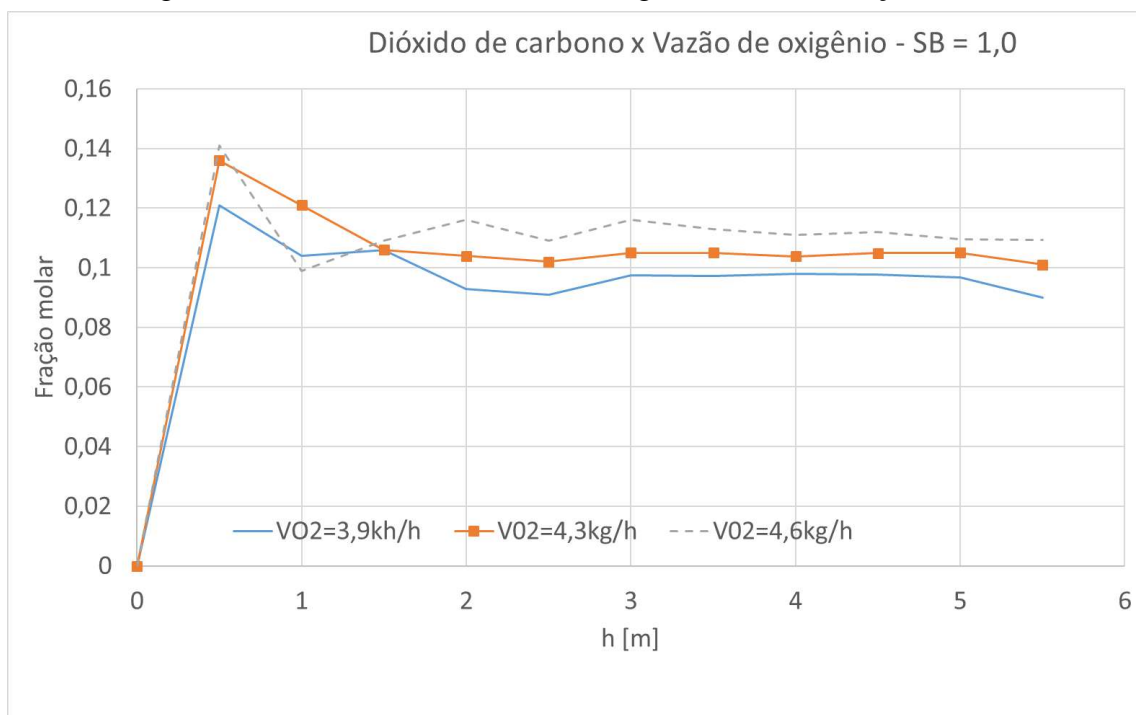


Figura 6.29. Dióxido de carbono ao longo do *riser* em função da vazão de oxigênio.

A Figura 6.30 apresenta os perfis de fração molar das espécies gasosas. O gráfico mostra que há uma tendência de estabilização da concentração das espécies no final superior do *riser*. A redução na formação de hidrogênio em torno de 2,5m de altura se deve ao equilíbrio das reações de *Shift*, formação de vapor e metanação. Enquanto a redução de CO pode ser devido às reações de *shift* e de oxidação de CO.

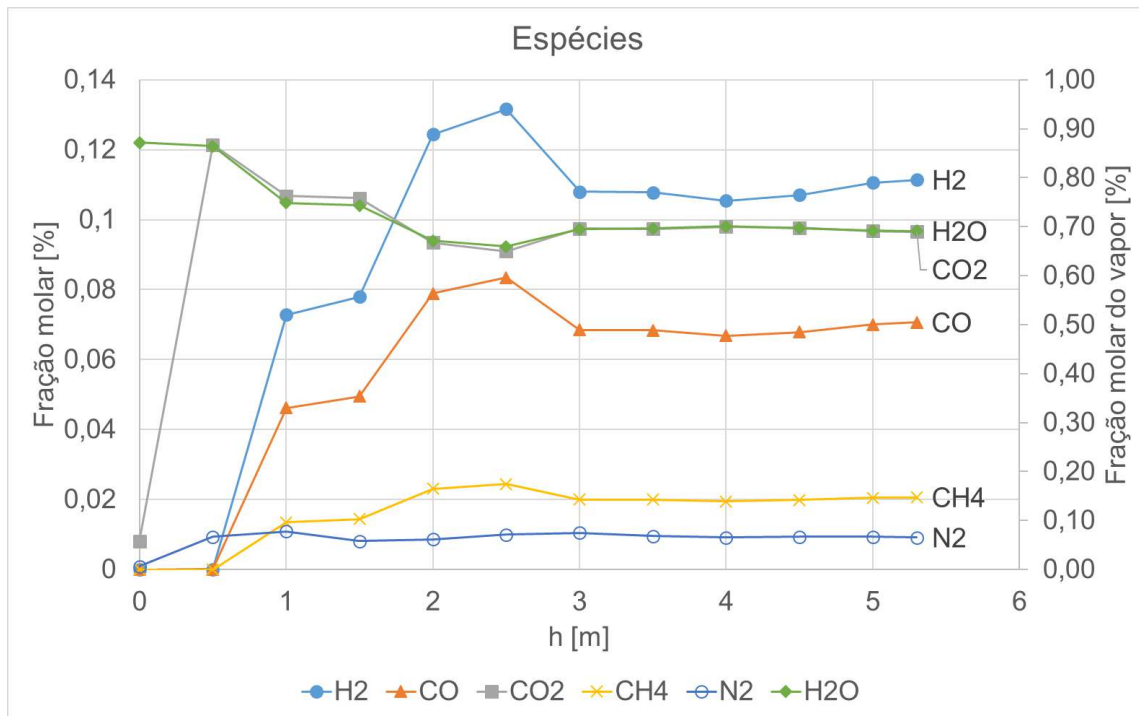


Figura 6.30 Perfil de fração molar das espécies gasosas que compõem o gás de síntese bruto ao longo do *riser*.

A Figura 6.31 apresenta o perfil da fração molar do alcatrão. O gráfico mostra há uma tendência de estabilização da concentração do alcatrão no final superior do *riser*. A redução na formação do alcatrão em torno de 2,5m de altura se deve às reações de reforma a vapor e craqueamento do alcatrão, que ocorrem em temperaturas mais elevadas [35]. A redução da temperatura em torno da cota de 1,0m é devido ao ponto de injeção da biomassa. E a temperatura alta na base do riser se deve ao retorno dos sólidos não queimados separados no ciclone. E o pico acima de 900°C se deve ao primeiro impacto da entrada do oxigênio no gaseificador.

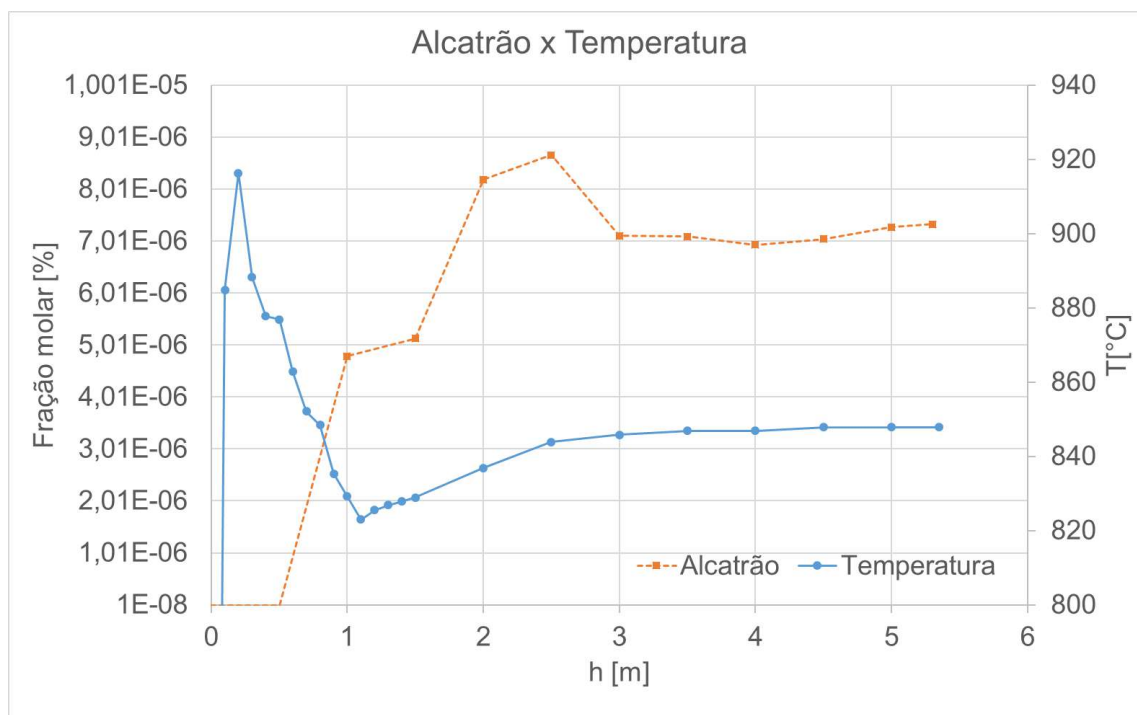


Figura 6.31 Perfil de fração molar do alcatrão e da temperatura ao longo do riser.

As demais curvas de formação dos compostos do gás de síntese, em base úmida, ao longo do *riser* são apresentadas no Anexo 9.

### 6.8.3 Resultados Computacionais – Termo-Fluidodinâmica

A seguir são apresentadas curvas de temperatura, pressão, fração molar das espécies e fração de volume das fases, obtidas através da simulação computacional.

A Figura 6.32 apresenta os perfis de pressão absoluta e temperatura ao longo do *riser*. A zona de diminuição de temperatura é aproximadamente a região de entrada de biomassa no gaseificador. A perda de carga no *riser* foi de aproximadamente 4700 Pa (47 mbar) entre o topo e a base. Acima do ponto de injeção de biomassa, as temperaturas das fases são praticamente as mesmas, em torno de 850°C.

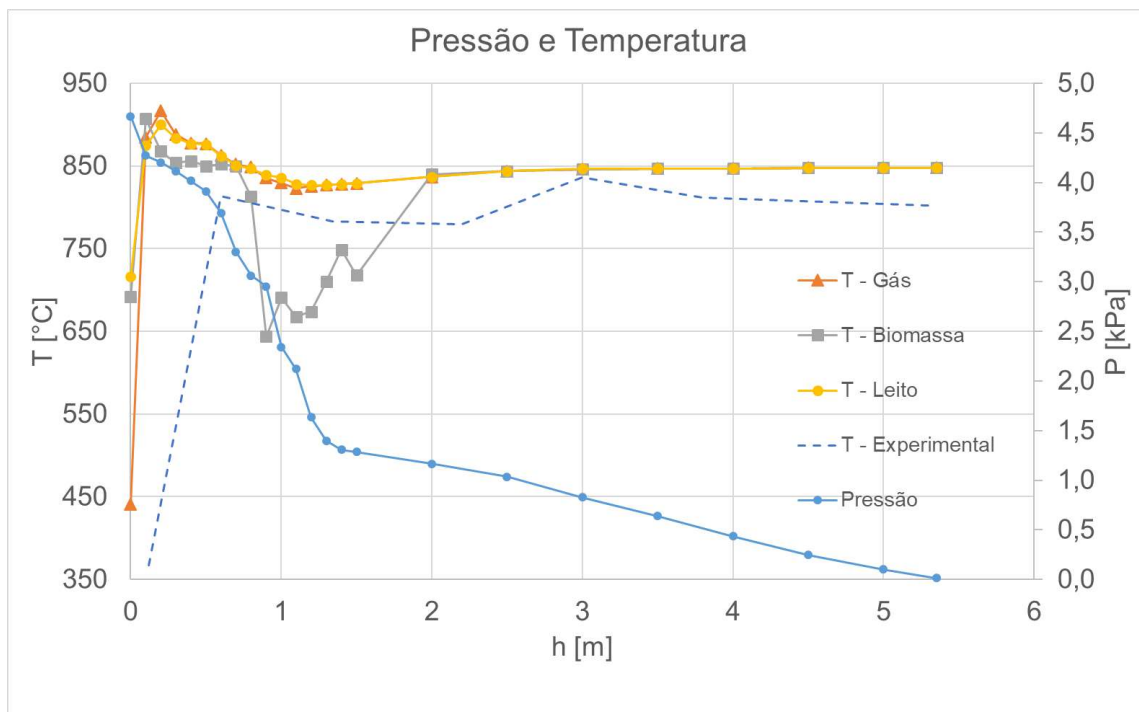


Figura 6.32. Perfis de pressão absoluta e temperatura no *riser* obtidos através de simulação em CFD.

A Figura 6.33 apresenta os perfis da fração de volume de sólidos de biomassa (pellets) e de magnésita, e da velocidade dos gases ao longo do *riser*. O gráfico mostra a fração de biomassa que é arrastado pelo *riser*. As partículas de biomassa apresentam o regime borbulhante na base, enquanto são consumidas pelas reações. Quando o seu tamanho diminui o suficiente são arrastadas pela corrente de agente gaseificante. O gráfico mostra a fração de leito sendo arrastada através do *riser*, porém mantendo uma maior concentração na base. Mostra também que a velocidade dos gases tem uma tendência a se estabilizar na parte superior do *riser*.

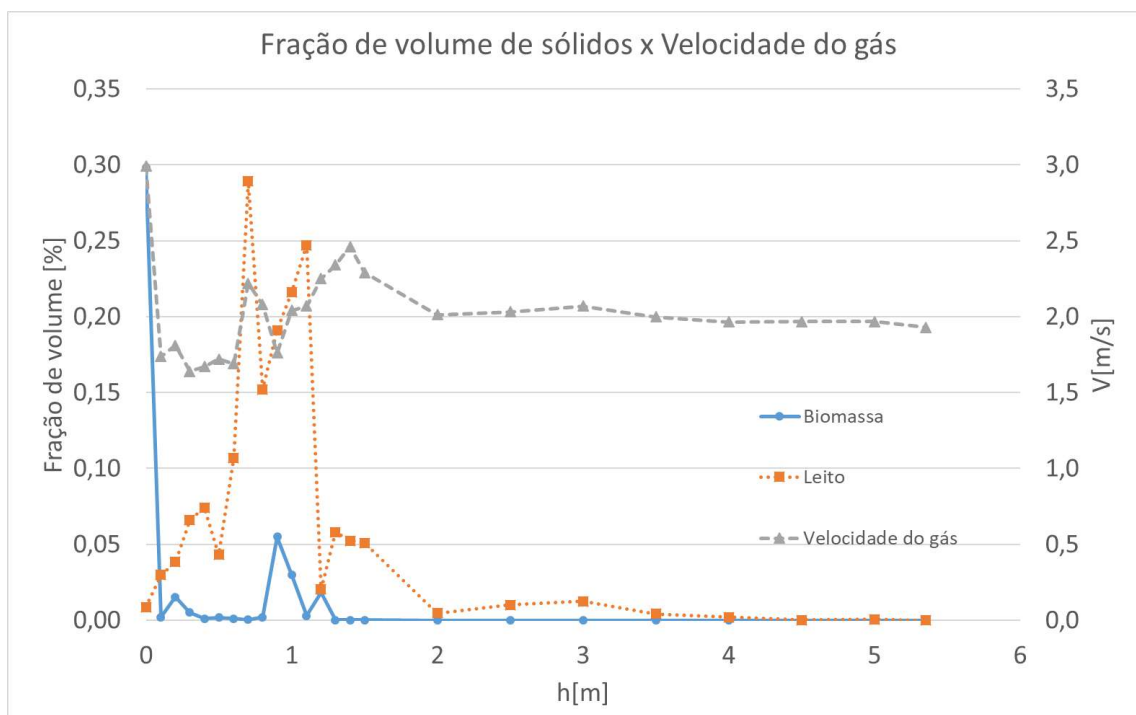


Figura 6.33 Perfil de fração de volume de sólidos e da velocidade dos gases no *riser*.

## 6.9 Publicação de Artigo em Periódico Internacional

Outro resultado gerado por esta pesquisa de tese foi a publicação do seguinte artigo em um periódico internacional:

- Medeiros, M. R. Q., Cruz, M. E., Leiroz, A. J. K., Reinaldo, R. F., Verissimo, G. L., "Numerical modeling of the sugarcane bagasse gasification in a fast fluidized bed reactor", *Journal of Renewable and Sustainable Energy* 12, 043101 (2020); <https://doi.org/10.1063/5.0008120>.



## 7. COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS

Nesta seção são apresentadas as seguintes comparações entre os resultados obtidos no Capítulo 6:

- Resultados numéricos e experimentais da Tese e resultados empíricos da literatura;
- Tendências das curvas numéricas e experimentais;
- Resultados numéricos da Tese e resultados experimentais e empíricos da literatura.

### 7.1 COMPARAÇÃO – CFD – EXPERIMENTAL – EMPÍRICO

A Tabela 7.1 apresenta a comparação entre os resultados obtidos por CFD com o modelo M1, obtidos através dos experimentos, 1, 2, 3, 7 e 9, onde as condições operacionais foram apresentadas na Tabela 5.3, realizados no gaseificador e obtidos através do modelo empírico da literatura (Leite [26]), além de apresentar os desvios numéricos, calculados pela Equação (6.1) entre os modelos mostrados e os valores experimentais.

Tabela 7.1 Comparação entre resultados numéricos, experimentais e empíricos.

Descrição			
Teste 1	Experimental	S7	Empírico
CO <sub>2</sub>	30,8	31,1	26,0
CH <sub>4</sub>	6,2	6,9	1,7
H <sub>2</sub>	38,2	37,4	42,1
CO	20,4	23,7	20,1
Alcatrão	0,00000	0,00244	0,0
RMS		1,6	3,8

Teste 2	Experimental	S9	Empírico
CO <sub>2</sub>	41,7	38,8	44,6
CH <sub>4</sub>	8,4	6,1	1,7
H <sub>2</sub>	20,0	33,4	29,3
CO	23,6	21,1	14,3
Alcatrão	0,00341	0,00241	0,0
RMS		6,3	7,5

Teste 3	Experimental	S1	Empírico
CO <sub>2</sub>	40,6	32,1	41,4
CH <sub>4</sub>	8,9	6,9	2,8
H <sub>2</sub>	28,7	37,1	31,0
CO	19,0	23,6	16,3
Alcatrão	0,005989	0,002227	0,0
RMS		6,5	3,6

Teste 7	Experimental	S2	Empírico
CO <sub>2</sub>	34,5	33,3	42,7
CH <sub>4</sub>	9,2	6,8	2,8
H <sub>2</sub>	25,1	36,6	30,1
CO	25,8	23,2	16,0
Alcatrão	0,00256	0,00246	0,0
RMS		5,4	7,6

Teste 9	Experimental	S3	Empírico
CO <sub>2</sub>	42,1	38,1	25,3
CH <sub>4</sub>	8,36	6,2	2,8
H <sub>2</sub>	19,9	33,8	42,1
CO	23,3	21,4	21,4
Alcatrão	0,00354	0,00219	0,0
RMS		6,6	14,2

Valores expressos em % molar.

Comparando os resultados das simulações realizadas, os resultados dos experimentos de gaseificação executados na planta piloto e os resultados do modelo empírico [26] utilizando as condições operacionais, os resultados numéricos realizados nesta Tese, utilizando o modelo proposto (M1) apresentaram o resultado global médio de RMS de 5,28 enquanto que o modelo empírico apresentou o valor médio de RMS de 7,34.

A Tabela 7.2 apresenta a comparação das temperaturas médias calculadas nas simulações e medidas nos experimentos.

Tabela 7.2 Comparação entre resultados de temperatura: numéricos e experimentais.

Descrição			Módulo Desvio (%)
Teste 1	Experimental	S7	
T, °C	839	841	0,23
Teste 2	Experimental	S9	
T, °C	849	844	0,58
Teste 3	Experimental	S1	
T, °C	850	842	0,94
0,9Teste 7	Experimental	S2	
T, °C	838	839	0,11
Teste 9	Experimental	S3	
T, °C	850	842	0,94

Os desvios numéricos para a temperatura média no *riser* do gaseificador são inferiores a 1% para todos os testes.

## 7.2 COMPARAÇÃO ENTRE AS TENDÊNCIAS DAS CURVAS DAS ESPÉCIES

Considerando os pontos experimentais obtidos e os pontos numéricos calculados obtivemos as seguintes considerações:

- Para a temperatura, os dados numéricos e experimentais têm a tendência de aumentar com a vazão de oxigênio e apesar dos dados numéricos apresentarem uma

tendência a diminuir com o aumento da vazão de vapor o desvio é inferior a 2 %, enquanto que os dados experimentais praticamente não mostram diferença, quando comparadas condições de contorno com a mesma vazão de oxigênio que poderia ser explicada pela variação de até 10°C entre o topo e a base do riser.

- Para o alcatrão, os dados numéricos e experimentais seguem a tendência da literatura como Guan e Outros [35] quando ocorre o aumento da vazão de vapor, que ocasiona o aumento da taxa da reação de reforma a vapor de alcatrão, mesmo este mecanismo não tendo sido considerado na simulação em CFD. Quando ocorre o aumento da vazão de O<sub>2</sub>, a tendência numérica segue a literatura reduzindo a concentração de alcatrão considerando que o alcatrão fosse formado predominantemente por tolueno, enquanto que a tendência experimental mostra um aumento do teor de alcatrão com o aumento de O<sub>2</sub>, que poderia ser explicado através de trabalhos como o de Kinoshita e Outros [51] e Hernández e Outros [52] que mostraram que em determinadas condições operacionais, acima de 800°C e valores de  $\lambda$  entre 0,2 e 0,3, que é o caso desta pesquisa de tese, poderia haver a formação de espécies de alcatrões mais pesadas como naftaleno e benzeno em paralelo a destruição de frações mais leves de alcatrão, onde estes mecanismos não foram contemplados nas simulações.

- Para o dióxido de carbono, tanto os dados numéricos quanto os experimentais seguem a tendência da literatura quando ocorre o aumento da vazão de O<sub>2</sub>, que ocasiona o aumento da concentração de CO<sub>2</sub>. Devido ao número de reações envolvidas no processo de gaseificação a tendência de formação do CO<sub>2</sub> devido à variação da concentração de vapor não pôde ser determinada.

- Para o monóxido de carbono, os dados experimentais seguem a tendência da literatura para o aumento da vazão de oxigênio, que é a redução de CO devido ao aumento de O<sub>2</sub>, pois este tende a promover a reação de combustão completa e a reação de oxidação do CO. Quando se trata da variação devido à vazão de vapor, a concentração numérica apresenta uma tendência não linear que poderia ser explicado devido aos mecanismos considerados nas simulações, talvez este comportamento pudesse ter sido observado se todos os experimentos tivessem obtidos medição da composição do gás de síntese.

- Para o hidrogênio, os dados experimentais seguem a tendência da literatura tanto para o aumento da vazão de vapor, que indica o aumento da concentração de hidrogênio, como para o aumento da vazão de oxigênio, que indica a redução da concentração de H<sub>2</sub>.

Quando se trata da variação devido à vazão de vapor, a concentração numérica apresenta uma tendência não linear que poderia ser explicado devido aos mecanismos considerados nas simulações, talvez este comportamento pudesse ter sido observado se todos os experimentos tivessem obtido medição da composição do gás de síntese.

### 7.3 COMPARAÇÃO CFD – EXPERIMENTOS LITERATURA

Foram obtidos dados experimentais, de gaseificação de biomassa em leiteo fluidizado circulante realizados em uma planta piloto semelhante a utilizada nesta pesquisa de tese, da literatura, Leite [26], para serem comparados com os resultados obtidos do CFD.

A Tabela 7.3 apresenta a comparação entre os resultados de uma das simulações realizadas em CFD (S1) com dados experimentais de gaseificação realizadas em uma planta piloto de gaseificação de biomassa da TU Delft (Universidade Técnica de Delft) [26].

Tabela 7.3. Comparação entre os resultados da simulação S1 com dados da literatura [26].

Descrição	Dados Experimentais e Numéricos				
	Corrida 1 [26]	Corrida 2 [26]	Corrida 3 [26]	S1	Emp [26]
CO <sub>2</sub>	42,09	40,80	42,31	32,11	41,44
CH <sub>4</sub>	6,92	6,88	6,04	6,86	2,76
H <sub>2</sub>	33,33	35,60	37,16	37,07	31,03
CO	17,65	16,71	14,48	23,65	16,35
RMS Corrida 1				6,1	2,5
RMS Corrida 2				5,6	3,1
RMS Corrida 3				6,9	3,6

Valores expressos em %molar. RMS1, RMS2 e RMS3 indicam os valores de RMS em relação aos dados presentes da simulação (S1) e dados obtidos através do modelo

empírico em relação ao conjunto de dados experimentais da literatura Corrida 1, Corrida 2 e Corrida 3, respectivamente.

Com a finalidade de testar o modelo proposto utilizado nas simulações, os resultados da simulação realizada nesta pesquisa de tese S1 foi comparada a dados experimentais de três corridas da literatura que foram realizadas nas mesmas condições do Teste 3. Comparando os dados numéricos obtidos desta pesquisa de tese com os resultados empíricos e experimentais obtidos por Leite [26], obteve-se que apesar de que o valor médio de RMS do modelo empíricos de 3,06 ter sido melhor do que o valor médio de RMS obtido pela simulação S1 de 6,2, a simulação S1 apresentou resultados melhores para as espécies de metano e de hidrogênio.

#### 7.4 COMPARAÇÃO CFD – EXPERIMENTOS

A Figura 7.1 apresenta a comparação entre os perfis de temperatura numérico e experimental ao longo do riser. A variação numérica da temperatura é devida ao ponto de injeção da biomassa, que não é pré-aquecida próximo da cota de 1,0 m. A temperatura de injeção de gás é semelhante, sendo em torno de 370 °C para o experimental (curva pontilhada) e em torno de 450 °C para o numérico (curva com o marcador triângulo). E o rápido aquecimento se dá devido à injeção de oxigênio e o retorno de sólidos não queimados separados pelo ciclone.

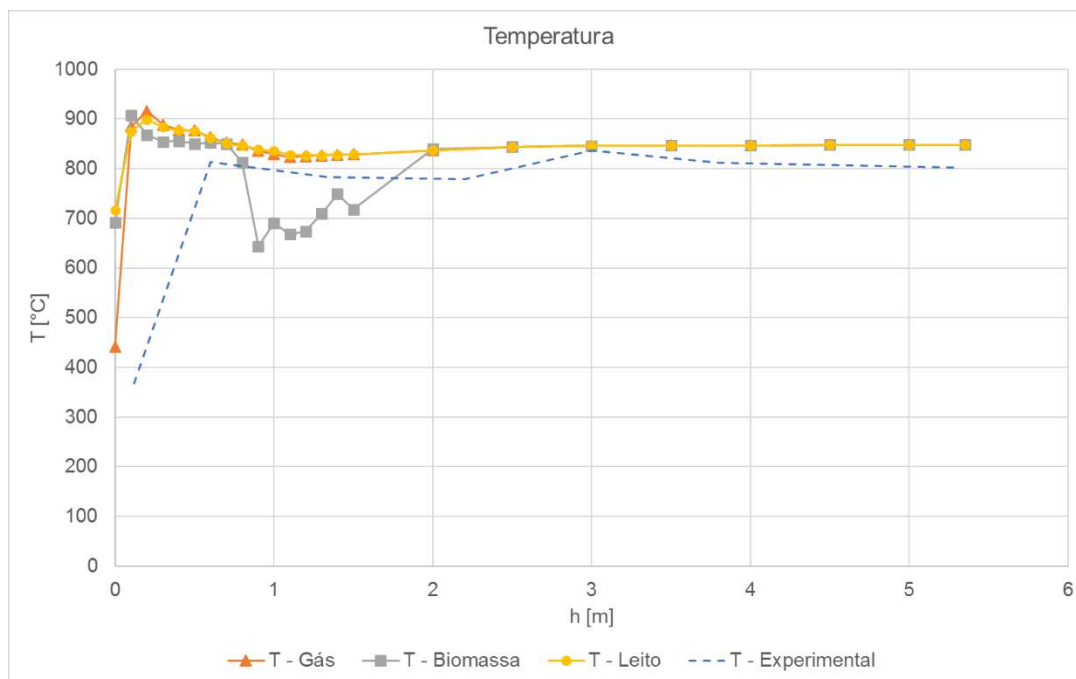


Figura 7.1. Perfil de temperatura ao longo do riser.

## 8. CONCLUSÕES

Após o término desta pesquisa de tese conclui-se que o modelo cinético proposto para a representação do processo de gaseificação de pellets de bagaço de cana-de-açúcar apresentou uma boa aproximação global quando comparado com dados experimentais gerados neste trabalho e com dados obtidos da literatura.

Quando comparados aos dados experimentais da literatura e do modelo empírico gerado através destes experimentos, os resultados obtidos como o modelo M1 apesar de não apresentar os melhores resultados globais de RMS apresentou os melhores resultados para as espécies de hidrogênio e metano.

Para o atingimento deste resultado conclui-se também que os resultados obtidos nas etapas realizadas nesta pesquisa também apresentaram bons resultados.

Quando se tratou da determinação dos parâmetros pseudocinéticos da secagem e de devolatilização para os pellets de bagaço de cana-de-açúcar, obtidos a partir do tratamento dos dados medidos, através da análise termogravimétrica, pelo método cinético de ordem “n”, forneceu os parâmetros utilizados para concluir o modelo cinético para o processo de gaseificação utilizado nas simulações em CFD.

A determinação da equação estequiométrica da devolatilização dos pellets, proporcionado pelo ajuste proposto no método de determinação dos coeficientes estequiométricos para o processo de devolatilização resultou em valores para a concentração de hidrogênio, CO e CH<sub>4</sub> próximos dos resultados experimentais.

Para a realização de trabalhos numéricos envolvendo o processo de gaseificação de biomassas distintas, é necessária a etapa inicial para a determinação dos parâmetros pseudocinéticos dos processos de secagem e de devolatilização. E também a realização de análises imediata e elementar para determinar a estequiometria do processo de devolatilização.

O estudo experimental da planta piloto de gaseificação que gerou dados para comparação com os dados numéricos. Outra observação foi que as análises realizadas foram utilizadas nas etapas tanto teóricas como experimentais.



Durante este trabalho foi observado também que os dados médios da literatura para os parâmetros pseudocinéticos dos processos de secagem e de devolatilização da literatura para biomassa in natura não poderiam ser aplicados a processos de pellets que se trata de biomassa torrada, moída e depois prensada.

Verificou-se que era necessário ampliar as espécies de alcatrão e não utilizar uma espécie representativa para tentar observar a formação de alcatrões mais pesados durante a simulação numérica.

Verificou-se também que o modelo M4 que acrescentava um modelo de craqueamento de alcatrão baseado no modelo de Ledesma e Outros [1] precisaria de mais estudos para fornecer resultados para as espécies adicionais de hidrocarbonetos.

O modelo proposto pode ser aplicado em estudos preliminares de novos equipamentos de gaseificação em fase de projeto, de maneira que poderia gerar informações a respeito do gás de síntese a ser produzido, através de uma simulação em tamanho real.

A partir da predição do gás de síntese bruto a ser produzido em uma planta de gaseificação na etapa de projeto, pode-se minimizar as incertezas na parte de limpeza e condicionamento dos gases a depender da finalidade, seja para a produção de combustíveis sintéticos ou a produção de energia elétrica.

Este tipo de estudo também pode auxiliar no dimensionamento de um novo gaseificador.

## 9. REFERÊNCIAS

- [1] E. B. Ledesma, A. A. Mullery, J. V. Vu e J. N. Hoang, “Lumped kinetics for biomass tar craking using 4-propylguaiacol as a model compound,” *I&EC Research*, pp. 5613 - 5623, 2015.
- [2] W. Lan, G. Chen, X. Zhu, X. Wang, C. Liu e B. Xu, “Biomass gasification-gas turbine combustion for power generation system model based on Aspen Plus,” *Science of the Total Environment*, pp. 1278 - 1286, 2018.
- [3] H. Wei, W. Liu, X. Chen, Q. Yang, J. Li e H. Chen, “Renewable bio-jet fuel production for aviatio: A review,” *Fuel*, vol. 254, 2019.
- [4] B. E. Launder e D. B. Spalding, *Lectures in mathematical models of turbulence*, London: Academic Press, 1972.
- [5] ANSYS, *ANSYS Fluent 13 - Theory Guide Help Document*, 2010.
- [6] Empresa de Pesquisa Energética, “Matriz Energética Nacional 2030,” Ministério de Minas e Energia - Secretária de Planejamento e Desenvolvimento Energético, Brasília, 2007.
- [7] Empresa de Pesquisa Energética, “Balanço Energético 2018 - ano base 2017,” Ministério de Minas e Energia, Brasília, 2018.
- [8] P. Basu, *Combustion and gasification in fluidized bed*, Taylor and Francis Group, 2006.
- [9] L. G. Gibilaro, *Fluidization-dynamics*, Butterworth Heinemann, 2001.
- [10] W. C. Yang, *Handbook of fluidization and fluid-particle systems*, New York: Marcelo Dekker Inc., 2003.

- [11] M. L. Souza-Santos, *Solid fuels combustion and gasification*, Rio de Janeiro: Marcelo Dekker inc., 2004.
- [12] M. L. De Souza-Santos, *Solids Fuels Combustion and Gasification*, New York: CRC Press, 2010.
- [13] A. Pandey, B. T., S. M. e R. Sukumaran, *Recent Advances in thermochemical conversion of biomass*, New York: Elsevier, 2015.
- [14] A. V. Bridgwater, Ed., *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*, Birmingham: Blackwell Science, 2001.
- [15] V. Biba, J. Macak, E. Klose e J. Malecha, "Mathematical model for gaseification of coal under pressure," *Industrial and Engineering Chemical Design and Development*, vol. 17(1), pp. 92-98, 1978.
- [16] J. Corella, J. M. Toledo e G. J. Molina-Cuberos, "Calculation of the conditions to get less than 2 g tar / Nm<sup>3</sup> in a fluidized bed biomass gasifier," *Fuel Processing Technology*, vol. 87, pp. 841 - 846, 2006.
- [17] M. Syamlal, "METC Gasifier Advanced Simulation (MGAS) Model," Morgantown, 1992.
- [18] F. Westley, "Table of recommended rate constants for chemical reactions occurring in combustion," *National Standard Reference Data Series*, vol. 67, p. 119, 1980.
- [19] W. C. Park, A. Atreya e H. R. Baum, "Experimental and theoretical investigation of heat and mass transfer processes during wood pyrolysis," *Combustion and Flame*, vol. 157, pp. 481 - 494, 2010.
- [20] A. H. Ushima, *Modelagem e simulação de pirólise e secagem de biomassa em um gaseificador de leito movente contracorrente*, Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1996.

- [21] M. Souza Santos, “Desenvolvimento de modelo de simulação e otimização de gaseificadores com diversos tipos de combustíveis,” 1985.
- [22] M. Siedlecki, *On the gasification of biomass in a steam-oxygen blown CFB gasifier with focus on gas quality upgrading technology background, experiments and mathematical modeling*, Delft: Technisch Universiteit Delft, 2011.
- [23] J. Hannes, *Mathematical modeling of circulating fluidized bed combustion*, Delft: Delft University of Technology, 1996.
- [24] F. G. Aarsen, *Fluidised bed wood gasifier performance and modeling*, Technische Hogeschool Twente, 1985.
- [25] M. De Souza-Santos, “Comprehensive simulator (CSFMB) applied to circulating fluidized bed boilers and gasifiers,” *Open Chemical Engineering Journal*, vol. 2, pp. 106 - 118, 2008.
- [26] M. A. H. Leite, *Gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar: Estudo experimental e simulação computacional*, Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.
- [27] P. Nakod, “CFD Modeling and Validation of oxy-fired and air-fired entrained flow gasifiers,” *International Journal of Chemical and Physical Sciences*, vol. 2(6), pp. 28 - 40, 2013.
- [28] F. Bustamante, R. M. Enick, R. P. Killmeyer, B. H. Howard, K. S. Rothenberg, A. V. Cugini, B. D. Morreale e M. V. Ciocco, “Uncatalyzed and wall-catalyzed forward water-gas shift reaction kinetics,” *AIChE Journal*, vol. 5, pp. 1440 - 1454, 2005.
- [29] F. L. Dryer e C. K. Westbrook, “Simplified reaction mechanism for the oxidation of hydrocarbon fuels in flames,” *Combustion Science and Technology*, vol. 27, pp. 31 - 43, 1981.

- [30] K. Hou e R. Hughes, “The kinetics of methane steam reforming over a Ni/a-Al<sub>2</sub>O catalyst,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 82, pp. 311 - 328, 2001.
- [31] Y. Wu, P. J. Smith, J. N. Thornock e G. Yue, “Effects of turbulent mixing and controlling mechanisms in an entrained flow coal gasifier,” *Energy and Fuels*, vol. 24(2), pp. 1170 - 1175, 2010.
- [32] C. C. Sreejith, C. Muraleedharan e P. Arun, “Air-Steam gasification of biomass in fluidized bed with CO<sub>2</sub> absorption: A kinetic model for performance prediction,” *Fuel Processing Technology*, vol. 130, pp. 197 - 207, 2015.
- [33] C. P. B. Quitete e M. M. V. M. Souza, “Remoção do Alcatrão de Correntes de Gaseificação de Biomassa: Processos e Catalisadores,” *Quimica Nova*, pp. 689 - 698, 2014.
- [34] J. N. Kuhn, Z. Zhao, L. G. Felix, R. B. Slimane, C. W. Choi e U. S. Ozkan, “Olivine catalysts for methane and tar steam reforming,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 81, pp. 14 - 26, 2008.
- [35] G. Guan, M. Kaewpanha, X. Hao e A. Abudula, “Catalytic steam reforming of biomass tar: prospects and Challenges,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 58, pp. 450 - 461, 2016.
- [36] G. Várhegyi, M. J. J. Antal, E. Jakab e P. Szabó, “Kinetic modeling of biomass pyrolysis,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 42, pp. 73 - 87, 1997.
- [37] P. Filippis, C. Borgianni, M. Paolucci e F. Pochetti, “Gasification process of Cuban bagasse in a two-stage reactor,” *Biomass & Bioenergy*, vol. 27, pp. 247 - 252, 2004.
- [38] B. Ramajo - Escalera, A. Espina, J. R. García, J. H. Sosa - Arnao e S. A. Nebra, “Model - free kinetics applied to sugarcane bagasse combustion,” *Thermochimica Acta*, vol. 448, pp. 111 - 116, 2006.

- [39] B. Vijayaraj, R. Sarayanan e S. Rengarayanan, “Studies on thin layer drying of bagasse,” *International Journal of Energy Research*, vol. 31, pp. 422 - 437, 2007.
- [40] C. Erlich, E. Björnbom, D. Bolado, M. Giner e T. H. Frasson, “Pyrolysis and gasification of pellets from sugar cane bagasse and wood,” *Fuel*, vol. 85, pp. 1535 - 1540, 2006.
- [41] T. S. Lira, K. G. Santos, V. V. Murata, M. Gianesella e M. A. S. Barrozo, “The use of nonlinearity measures in the estimation of kinetic parameters of sugarcane bagasse pyrolysis,” *Chemical Engineering Technology*, vol. 33, pp. 1699 - 1705, 2010.
- [42] Y. F. Huang, W. H. Kuan, P. T. Chiueh e S. L. Lo, “Pyrolysis of biomass by thermal analysis-mass spectrometry (TA-MS),” *Bioresource Technology*, vol. 102, pp. 3527 - 3534, 2011.
- [43] A. O. Aboyade, T. J. Hugo, M. Carrier, E. L. Meyer, R. Stahl, J. H. Knoetze e J. F. Görgens, “Non-isothermal kinetic analysis of the devolatilization of corns cobs and sugar cane bagasse in a inert atmosphere,” *Thermochimica Acta*, vol. 517, pp. 81 - 89, 2011.
- [44] K. G. Santos, T. S. Lira, M. Gianesella, F. S. Lobato, V. V. Murata e M. A. S. Barrozo, “Bagasse pyrolysis: a comparative study of kinetic models,” *Chemical Engineering Commite*, vol. 199, pp. 109 - 121, 2012.
- [45] C. Vovelle, H. Mellottee e J. L. Delfau, “Kinetics of thermal degradation of wood and cellulose by T. G. A. comparison of the calculation techniques,” *ACS Division of Fuel Chemistry*, vol. 28(5), pp. 291 - 300, 1983.
- [46] E. Segal e D. Fatu, “Some Variants of the freeman-Carrol Method,” *Journal of Thermal Analysys*, vol. 9, pp. 65 - 69, 1976.

- [47] N. Koga, J. Sesták e J. Malek, “Distortion of the Arrhenius parameters by the inappropriate kinetic model function,” *Thermochimica Acta*, vol. 188, pp. 333 - 336, 1991.
- [48] J. P. Elder, “The general utility of the nth order model in solid state reaction kinetics,” *Thermochimica Acta*, vol. 243, pp. 209 - 222, 1994.
- [49] A. C. Vieira, *Caracterização da biomassa proveniente de resíduos agrícolas*, Cascavel, Paraná, 2012.
- [50] B. L. Gomes, F. H. Martelli e W. T. L. Silva, “Caracterização físico-química e morfológica de biomassa de capim-elefante, capim-mombaça, brachiaria, sorgo-embrapa e bagaço de cana-de-açúcar,” em *III Symposium on Agricultural and Agroindustrial Waste Management*, 2013, 2013.
- [51] C. M. Kinoshita, Y. Wang e J. Zhou, “Tar Formation under different biomass gasification conditions,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, pp. 169 - 181, 1994.
- [52] J. J. Hernández, R. Ballestros e G. Aranda, “Characterisation of tar from biomass gasification: Effect of the operation conditions,” *Energy*, pp. 333 - 342, 2013.
- [53] D. F. Fletcher, B. S. Haynes, F. C. Christo e S. D. Joseph, “A CFD based combustion model of an entrained flow biomass gasifier,” *Applied Mathematical Modelling*, vol. 24(3), pp. 165 - 182, 2000.
- [54] Q. Xue e R. O. Fox, “Reprint of: Multifluid CFD modelling of biomass gasification in poly disperse fluidized-bed gasifier,” *Powder Technology*, vol. 265, pp. 23 - 34, 2014.
- [55] X. Gao, Y. Zhang, B. Li e X. Yu, “Model development for biomass gasification in an entrained flow gasifier user intrinsic reaction rate submodel,” *Energy Conversion and Management*, vol. 108, pp. 120 - 131, 2016.

- [56] Y. Zhao, *Study on biomass gasification in an entrained flow reactor and in the cyclone gasifier*, Harbin: Harbin Institute of Technology, 2009.
- [57] Z. Li, H. Xu, W. Yang, A. Zhou e M. Xu, "CFD Simulation of a fluidized bed reactor for biomass chemical looping gasification with continuous feedstock," *Energy Conversion and Management*, vol. 201, 2019.
- [58] U. Kumar e M. C. Paul, "CFD Modelling of biomass gasification with a volatile break-up approach," *Chemical Engineering Science*, vol. 195, 2019.
- [59] H. Luo, W. Lin, W. Song, S. Li, K. Dam-Johansen e H. Wu, "Three dimensional full-loop CFD simulation of hydrodynamics in a pilot-scale dual fluidized bed system for biomass gasification," *Fuel Processing Technology*, vol. 195, 2019.
- [60] D. J. Gunn, "Transfer of heat or mass to particles in fixed and fluidized beds," *Pergamon International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 21(4), pp. 467 - 476, 1978.
- [61] T. H. Shih, W. W. Liou, A. Shabbir, Z. Yang e S. Xhu, "A new k-epsilon turbulent viscosity model for high Reynolds number turbulent flows - Model development an validation," NASA, Ohio, 1994.
- [62] S. Shi, C. Guenter e S. Orsino, "Numerical study of coal gasification using eulerian-eulerian multiphase model," em *Proceedings of the ASME Power Conference 2007*, San Antonio, 2007.
- [63] J. Lundberg, *CFD Study of bubbling fluidized bed*, Norway: Telemark University College, 2008.
- [64] M. Syamlal, W. Rogers e T. J. O'Brien, *MFIX Documentation: volume 1, theory guide*, Springfield: National Technical Information Service, 1993.



- [65] R. Aris, *Vectors, Tensors, and the Basic Equations of Fluid Mechanics*, New York: Dover Publications INC., 1989.
- [66] J. C. Slattery, *Advanced transport phenomena*, Cambridge, 1999.
- [67] M. Syamlal e S. Pannala, "Multiphase Continuum Formulation for Gas-Solids Reacting Flows," em *Computational Gas-Solids Flows and Reacting Systems: Theory, Methods and Practice*, 1 ed., S. Pannala, M. Syamlal e T. O'Brien, Eds., Hershey, PA: Engineering Science Reference, 2011, pp. 1-65.
- [68] J. M. Prausnitz, R. N. Lichtenthaler e E. G. Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, New Jersey: Prentice Hall International Series, 1999.
- [69] H. S. Fogler, *Elements of Chemical reaction engineering*, New Jersey: Prentice Hall, 1999.
- [70] G. Dixon-Lewis, "Structure of laminar flames," em *23rd Symposium International on Combustion*, 1990.
- [71] M. Syamlal e T. J. O'Brien, "Computer simulation of bubbles in a fluidized bed," *AIChE Symp Series*, vol. 85, pp. 22 - 31, 1989.
- [72] C. K. K. Lun, S. B. Savage, D. J. Jeffrey e N. Chepurnly, "Kinetics Theories for granular flow: Inelastic particles in Couette flow and slightly inelastic particles in a general flow field," *Journal Fluid Mecanics*, vol. 140, pp. 223 - 256, 1984.
- [73] J. M. Dalla Valle, *Micrometrics*, London: Pitman, 1948.
- [74] B. E. Launder e N. Shima, "Second-moment closure for the near-wall sublayer: Development and Aplication," *AIAA Journal*, vol. 10, pp. 1319-1325, 1989.

- [75] W. K. Anderson e D. L. Bonhaus, “An Implicit Upwind Algorithm for Computing Turbulent Flows on Unstructured Grids,” *Computers Fluids*, pp. 1 - 21, 1994.
- [76] Mettler Toledo, *Star System - Operation Instructions*, Switzerland, 2007.
- [77] Agilent Technologies, *Agilent 490 Micro GC Biogas Analyzers*, 2012.
- [78] Malvern Instruments, *Mastersizer 2000 - User manual*, 2007.
- [79] International ASTM, *D 3176 - 89 Standard Practice for Ultimate Analysis of coal and coke*, ASTM Standards, 1989.
- [80] International Standards, *ASTM D 3173 - 03 Standard test method for moisture in the analysis sample of coal and coke*, ASTM Standards, 2002.
- [81] International ASTM, *D 3174 - 04 Standard test method for ash in analysis sample of coal and coke from coal*, ASTM Standards, 2004.
- [82] International ASTM, *D 3175 - 02 Standard test method for volatile matter in the analysis sample of coal and coke*, ASTM Standards, 2002.
- [83] International ASTM, *D 3172 - 89 Standard practice for proximate analysis of coal and coke*, ASTM Standards, 2002.
- [84] C. Brage, Q. Yu, G. Chen e K. Spöström, “Use of amino phase adsorbent for biomass tar sampling and separation,” *Fuel*, pp. 137 - 142, 1997.
- [85] F. Fox e A. T. MacDonald, *Introdução à mecânica dos fluidos*, Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1992.
- [86] A. Spanhol, D. L. Nones, F. J. B. Kumabe e M. A. Brand, “Qualidade dos pellets de biomassa florestal produzidos em Santa Catarina para a geração de energia,” *Floresta*, vol. 45, pp. 833 - 844, 2015.

- [87] D. P. Garcia, *Caracterização química, física e térmica de pellets de madeira produzidos no Brasil*, Guaratingueta: Universidade Estadual Paulista, 2010.
- [88] J. Grace, "Heat Transfer in Circulating Fluidized Beds," *Circulating Fluidized Bed Technology*, pp. 63 - 81, 1986.
- [89] S. R. Turns, *An Introduction to combustion - Concepts and Applications*, New York: Mc Graw Hill, 1993.
- [90] E. b. W.-C. Yang, *Fluidization, solids, handling and processing - Industrial Applications*, Noyes Publication: New Jersey, 1998.
- [91] A. P. S. Freire, A. Ilha e M. J. Colaço, *Turbulência*, Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia do Rio de Janeiro, 2006.

## ANEXO 1 – DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DA UNIDADE DE GASEIFICAÇÃO

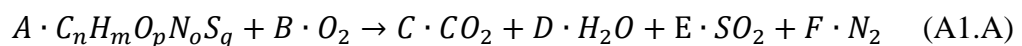
Para a determinação das condições operacionais do experimento da planta piloto de gaseificação e das condições de contorno da simulação em Dinâmica dos Fluidos Computacional (CFD), são utilizadas diversas equações apresentadas na literatura clássica, como Basu [8], Fogler [69], Turns [89], Yang e Outros [90] e Souza-Santos [12].

Inicialmente precisa-se estipular os sólidos a serem arrastados e os agentes gaseificantes. Para este caso são: leito de sólidos (magnesita) e biomassa (bagaço de cana-de-açúcar) como sólidos e a mistura oxigênio com vapor como agente gaseificante.

Foi estipulada como a fórmula química  $C_nH_mO_pN_oS_q$ , ao bagaço de cana-de-açúcar, onde seus componentes (carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre) podem ser quantificados através de análises em equipamentos do tipo cromatógrafos de CNHS e o oxigênio (O) é quantificado pela diferença de massa, através de experimentos (análise imediata e análise elementar).

Em seguida, são estipulados os três parâmetros principais:  $Q_{bio}$ , que é vazão mássica de biomassa [kg/s],  $SB$ , que é a razão entre a vazão mássica de vapor e a vazão mássica de biomassa e  $\lambda$ , que é a razão entre o oxigênio da reação da combustão parcial ou gaseificação e o oxigênio estequiométrico da reação de combustão completa.

Para o cálculo da quantidade de oxigênio foi definida a reação da combustão de biomassa apresentada pela Equação estequiométrica (A1.A) a seguir,



onde os parâmetros “ $n$ ”, “ $m$ ”, “ $p$ ”, “ $o$ ” e “ $q$ ” são determinados a partir das análises elementar e imediata feitas na biomassa para os elementos carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre respectivamente, e da normalização da composição sem cinzas e sem umidade em função do carbono, onde  $n = 1$ . Os parâmetros “ $A$ ”, “ $B$ ”, “ $C$ ”, “ $D$ ”, “ $E$ ” e “ $F$ ” são os coeficientes estequiométricos da Biomassa, do oxigênio, do dióxido de carbono, do vapor e do dióxido de enxofre respectivamente.

Os parâmetros estequiométricos são calculados a partir das Equações (A1.1) a (A1.5):

$$A = 1 \quad (\text{A1.1})$$

$$B = \frac{2+SR+2\cdot AR-p\cdot SB}{2} \quad (\text{A1.2})$$

$$C = A \quad (\text{A1.3})$$

$$D = \frac{m}{2} \quad (\text{A1.4})$$

$$E = q \quad (\text{A1.5})$$

onde  $SR$  é a razão entre o oxigênio e o combustível livre de cinzas da reação [kgO/kgdaf combustível] e o  $AR$  é a razão entre a quantidade de oxigênio adicionada e a quantidade de combustível adicionada livre de cinzas [kgO adicionado/kgdaf combustível acrescentado].

O cálculo de  $SR$  é mostrado na Equação (A1.6):

$$SR = \frac{16}{100} \cdot \left( 2 \cdot \frac{C_{daf}}{12} + 0,5 \cdot H_{daf} + 2 \cdot \frac{S_{daf}}{32} - \frac{O_{daf}}{16} \right) \quad (\text{A1.6})$$

onde  $C_{daf}$ ,  $H_{daf}$ ,  $S_{daf}$ , e  $O_{daf}$  são respectivamente os percentuais de carbono, hidrogênio, enxofre e oxigênio livre de cinzas.

O Cálculo de  $AR$  é apresentado na Equação (A1.7):

$$AR = \lambda \cdot SR \quad (\text{A1.7})$$

O cálculo da vazão mássica de oxigênio é feito através da Equação (A1.8):

$$Q_{O_2} = Q_{bio} \cdot AR \cdot \left[ \frac{100-(Umid+Cinz)}{100} \right] \quad (\text{A1.8})$$

onde  $Q_{O_2}$  é a vazão mássica de oxigênio em [kg/s],  $Umid$  e  $Cinz$  são os percentuais de umidade e de cinzas na biomassa.

O cálculo da vazão mássica de vapor é feito através da Equação (A1.9):

$$Q_{vapor} = Q_{bio} \cdot SB \quad (\text{A1.9})$$

onde  $Q_{vapor}$  é a vazão mássica de vapor em [kg/s].

O próximo passo é determinar a distribuição granulométrica através da norma BS 2955:1993 [76] para calcular as faixas de diâmetros dos sólidos e depois determinar o diâmetro de partícula médio através da Equação (A1.10):

$$d_p = \left[ \frac{\sum V_i \cdot d_i^{m-3}}{\sum V_i \cdot d_i^{n-3}} \right]^{\frac{1}{m-n}} \quad (\text{A1.10})$$

onde  $d_p$  é o diâmetro médio de partícula, [ $\mu\text{m}$ ],  $v$  é o percentual volumétrico,  $d$  é o diâmetro médio de uma faixa [ $\mu\text{m}$ ] e  $i$  é uma faixa granulométrica.

Após a determinação das vazões mássicas, verifica-se se o regime de fluidização está coerente com os experimentos pretendidos, através das Equações (A1.11) a (A1.21) que são mostradas a seguir.

Calculam-se as frações mássicas e molares e as vazões molares do vapor e do oxigênio através das Equações (A1.11) a (A1.16):

$$f_{O_2} = \frac{Q_{O_2}}{Q_{\text{vapor}} + Q_{O_2}} \quad (\text{A1.11})$$

$$f_{\text{vapor}} = \frac{Q_{\text{vapor}}}{Q_{\text{vapor}} + Q_{O_2}} \quad (\text{A1.12})$$

$$Q_{mO_2} = \frac{Q_{O_2}}{M_{O_2}} \quad (\text{A1.13})$$

$$Q_{m\text{vapor}} = \frac{Q_{\text{vapor}}}{M_{\text{vapor}}} \quad (\text{A1.14})$$

$$f_{mO_2} = \frac{Q_{mO_2}}{Q_{m\text{vapor}} + Q_{mO_2}} \quad (\text{A1.15})$$

$$f_{m\text{vapor}} = \frac{Q_{m\text{vapor}}}{Q_{m\text{vapor}} + Q_{mO_2}} \quad (\text{A1.16})$$

onde  $f$  é a fração mássica,  $f_m$  é a fração molar,  $M$  é a massa molar [ $\text{g/mol}$ ],  $Q_m$  é vazão molar [ $\text{kmol/s}$ ],  $O_2$  é a espécie oxigênio e vapor é a espécie vapor.

As propriedades dos gases envolvidos são calculadas através das Equações (A1.17) a (A1.19), onde os gases são tratados como gases ideais.

$$\rho_i = \frac{P \cdot M_i}{R \cdot T} \quad (\text{A1.17})$$

$$\mu_{O_2} = \frac{71,0943 + 0,527286 \cdot T - 0,000121429 \cdot T^2}{10000000} \quad (A1.18)$$

$$\mu_{vapor} = \frac{0,439286 + 0,332321 \cdot T - 0,0000192857 \cdot T^2}{10000000} \quad (A1.19)$$

onde  $\rho$  é a massa específica [kg/m<sup>3</sup>],  $\mu$  é a viscosidade dinâmica [Pa.s], e  $R$  é a constante universal do gases.

As propriedades da mistura gasosa envolvida são calculadas através das Equações (A1.20) e (A1.21), onde os gases são tratados como gases ideais.

$$\rho_m = f_{O_2} \cdot \rho_{O_2} + f_{vapor} \cdot \rho_{vapor} \quad (A1.20)$$

$$\mu_m = f_{mO_2} \cdot \mu_{O_2} + f_{mvapor} \cdot \mu_{vapor} \quad (A1.21)$$

onde  $\rho_m$  é a massa específica da mistura dos gases [kg/s], e  $\mu_m$  é a viscosidade dinâmica da mistura [Pa.s].

O Cálculo das velocidades da mistura e das espécies são apresentadas nas Equações (A1.22) e (A1.23):

$$V_i = \frac{Q_i}{\rho_i \cdot A} \quad (A1.22)$$

$$V_m = \frac{\sum V_i \cdot \rho_i}{\rho_m} \quad (A1.23)$$

onde  $V$  é a velocidade [m/s], e  $A$  é a área da secção transversal do riser do gaseificador [m<sup>2</sup>].

Para se determinar o regime de fluidização são necessários os seguintes números adimensionais:

- O número de Reynolds de mínima fluidização da partícula, apresentado na Equação (A1.24):

$$Re_{mf,p} = (C_1^2 + C_2 \cdot Arq)^{\frac{1}{2}} - C_1 \quad (A1.24)$$

onde  $Re_{mf,p}$  é o número de Reynolds de mínima fluidização da partícula,  $C_1$  e  $C_2$  são constantes com valores de 27,2 e 0,0408, respectivamente.

-  $Arq$  é o número de Arquimedes que é obtido através da Equação (A1.25):

$$Arq = \frac{d_p^3 \cdot g \cdot \rho_m \cdot (\rho_s - \rho_m)}{\mu_m^2} \quad (A1.25)$$

onde  $g$  é a aceleração da gravidade [ $m/s^2$ ], e  $s$  é o índice da fase sólida a ser arrastada pelo agente gaseificante.

A velocidade de mínima fluidização de partículas, velocidade mínima do fluido para que ocorra o início da movimentação de partículas sólidas que sofrem a ação deste escoamento do fluido, é calculada através da Equação (A1.26):

$$V_{mf,p} = \frac{Re_{mf,p} \cdot \mu_m}{\rho_m \cdot d_p} \quad (A1.26)$$

onde  $V_{mf,p}$  é a velocidade de mínima fluidização das partículas [ $m/s$ ].

O regime de fluidização é observado através do Diagrama de Grace, Figura A1.1.

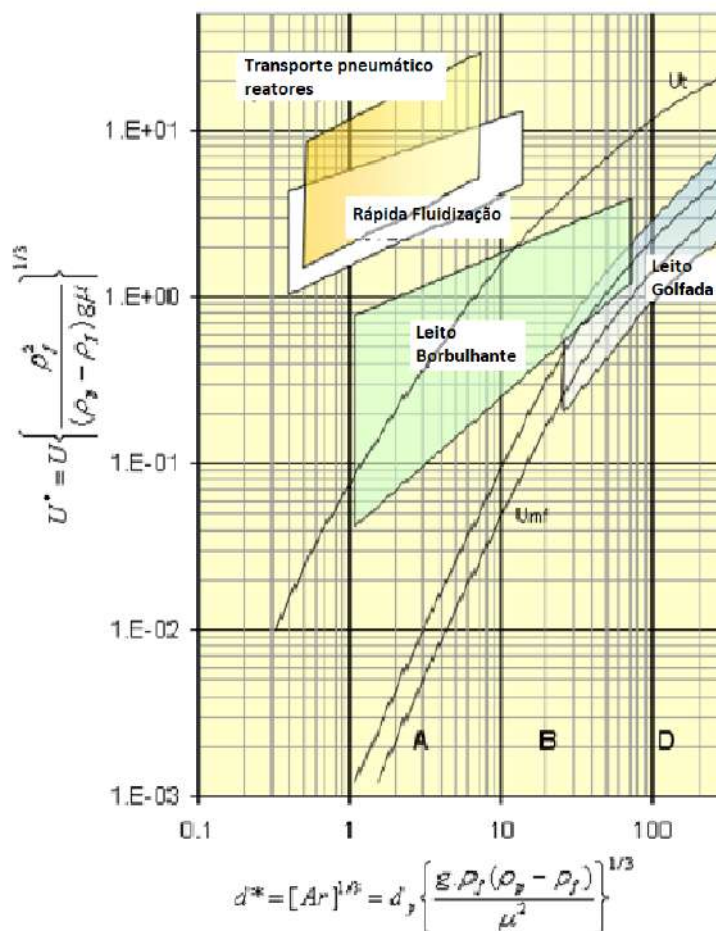


Figura A1.1. Diagrama de Grace, adaptado de Grace [88].



Para definição do regime utiliza-se a combinação de dois parâmetros: - diâmetro adimensional da partícula mostrado na Equação (A1.27); - velocidade adimensional da partícula mostrada na Equação (A1.28). Ambos apresentados a seguir,

$$d_p^* = Arq^{\frac{1}{3}} \quad (A1.27)$$

$$V^* = V_m \cdot \left[ \frac{\rho_m^2}{g \cdot \mu_m \cdot (\rho_s - \rho_m)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (A1.28)$$

onde  $d_p^*$  é o diâmetro adimensional de partículas e  $V^*$  é a velocidade adimensional das partículas.

Nos casos de regimes como de rápida fluidização e de transporte pneumático, pode se avaliar o parâmetro denominado de velocidade de mínimo transporte de sólidos para aumentar a confiabilidade de que as partículas sólidas estão sendo transportadas pelo escoamento dos gases. Este parâmetro é apresentado na Equação (A1.29),

$$V_{mts} = 1,45 \cdot \frac{\mu_m \cdot Arq^{0,484}}{\rho_m \cdot d_p} \quad (A1.29)$$

onde  $V_{mts}$  é a velocidade mínima de transporte de sólidos [m/s].

Podendo este parâmetro ter uma variação adimensional para ser utilizado no Diagrama de Grace. Esta variação é mostrada na Equação (A1.30) a seguir,

$$V_{mts}^* = V_{mts} \cdot \left[ \frac{\rho_m^2}{g \cdot \mu_m \cdot (\rho_s - \rho_m)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (A1.30)$$

onde  $V_{mts}^*$  é a velocidade adimensional de mínimo transporte de sólidos.

Para o transporte de retorno dos sólidos do *downcomer* para o *riser* do gaseificador, a literatura aponta uma velocidade de retorno de, no mínimo, 3 vezes a velocidade de mínima fluidização de partículas. Esta velocidade de retorno é apresentada na Inequação (A1.31), a seguir

$$V_{ret} \geq 3 \cdot V_{mf,p} \quad (A1.31)$$

onde  $V_{ret}$  é a velocidade de retorno dos sólidos do *downcomer* para o *riser* [m/s].

## ANEXO 2 – ALGORITMO PROPOSTO PARA QUEDA DE VOLÁTEIS

O presente algoritmo é baseado no algoritmo de quebra de voláteis proposto por Nakod [27], e tem por finalidade a determinação dos coeficientes estequiométricos da equação da reação química de devolatilização da matéria volátil a partir da decomposição de biomassa. A modificação foi arbitrada com a finalidade de ajustar a fração de hidrogênio na composição do gás de síntese;

O procedimento para a determinação dos coeficientes estequiométricos é descrito a seguir:

1. Realização da análise elementar: determinação das frações mássicas de  $C_m$ (carbono),  $N_m$ (nitrogênio),  $H_m$ (hidrogênio),  $S_m$ (enxofre) e  $O_m$ (oxigênio). Este último calculado pela diferença;
2. Realização da análise imediata: determinação das frações mássicas da umidade, cinzas, voláteis e carbono fixo ( $C_f$ );
3. Cálculo da fração mássica de carbono efetivo na matéria volátil, através da Equação (A2.1)

$$C_e = C_m - C_f \quad (\text{A2.1})$$

onde  $C_e$  é a fração mássica de carbono efetivo nos voláteis,  $C_m$  é a fração mássica de carbono da biomassa e  $C_f$  é a fração mássica de carbono fixo biomassa;

4. Converter as frações mássicas para frações molares: C(carbono), N(nitrogênio), H(hidrogênio), S(enxofre) e O(oxigênio);
5. Normalizar as frações molares em função da fração molar de carbono (C);
6. Assumir que todo o nitrogênio (N) forma o gás nitrogênio ( $N_2$ );
7. Assumir que todo o enxofre (S) forma ácido sulfídrico ( $H_2S$ );
8. Arbitrar o percentual de oxigênio que forma monóxido de carbono (CO);

9. As Equações de (A2.2) a (A2.5) apresentam a formação de CO, e as quantidades remanescentes de oxigênio ( $O_1$ ), hidrogênio ( $H_1$ ) e carbono ( $C_1$ ) após os itens 6, 7 e 8,

$$CO = P_1 \cdot O \quad (A2.2)$$

$$O_1 = (1 - P_1) \cdot O \quad (A2.3)$$

$$H_1 = H - 2 \cdot S \quad (A2.4)$$

$$C_1 = C_e - CO \quad (A2.5)$$

10. Estimar a fração de hidrogênio remanescente ( $H_1$ ) que forma metano ( $CH_4$ ). Depois, calcular a quantidade de carbono remanescente novamente ( $C_2$ );
11. As Equações (A2.6) e (A2.7) apresentam a formação de  $CH_4$  e a quantidade de carbono remanescente ( $C_2$ )

$$CH_4 = \frac{P_2}{4} \cdot H_1 \quad (A2.6)$$

$$C_2 = C_1 - CH_4 \quad (A2.7)$$

12. Assumir que o oxigênio remanescente ( $O_1$ ) forma vapor;
13. As Equações (A2.8) e (A2.9) mostram a formação de vapor ( $H_2O$ ) e a quantidade de hidrogênio remanescente ( $H_2$ ) após os itens 11 e 12,

$$H_2O = O_1 \quad (A2.8)$$

$$H_2 = H_1 - 2 \cdot H_2O - \frac{CH_4}{4} \quad (A2.9)$$

onde no algoritmo original seria,

$$H_2 = H_1 - 2 \cdot H_2O - 4CH_4 \quad (A2.9.1)$$

A modificação empírica para o ajuste das concentrações de hidrogênio e monóxido de carbono para o trabalho realizado nesta Tese foi a alteração da Equação (A2.9.1) pela Equação (A2.9).

14. Os coeficientes estequiométricos do alcatrão ( $C_{\text{Alcatrão}}$ ), do monóxido de carbono ( $C_{\text{CO}}$ ), do metano ( $C_{\text{CH}_4}$ ), do vapor ( $C_{\text{H}_2\text{O}}$ ), do hidrogênio ( $C_{\text{H}_2}$ ), do nitrogênio ( $C_{\text{N}_2}$ ) e do ácido sulfídrico ( $C_{\text{H}_2\text{S}}$ ) são apresentados nas Equações (A2.10) a (A2.16) a seguir

$$C_{\text{Alcatrão}} = C_2 \quad (\text{A2.10})$$

$$C_{\text{CO}} = \text{CO} \quad (\text{A2.11})$$

$$C_{\text{CH}_4} = \text{CH}_4 \quad (\text{A2.12})$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = O_1 \quad (\text{A2.13})$$

$$C_{\text{H}_2} = H_2 \quad (\text{A2.14})$$

$$C_{\text{N}_2} = N \quad (\text{A2.15})$$

$$C_{\text{H}_2\text{S}} = S \quad (\text{A2.16})$$

15. A Equação estequiométrica do processo de devolatilização é apresentada na Equação (A2.17)

$$\text{Volatéis} \rightarrow C_{\text{Tar}} \cdot \text{Tar} + C_{\text{CO}} \cdot \text{CO} + C_{\text{CH}_4} \cdot \text{CH}_4 + C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \text{H}_2\text{O} + C_{\text{H}_2} \cdot \text{H}_2 + C_{\text{N}_2} \cdot \text{N}_2 + C_{\text{H}_2\text{S}} \cdot \text{H}_2\text{S} \quad (\text{A2.17})$$

Este procedimento é válido para combinações dos coeficientes  $P_1$  e  $P_2$ , com valores entre zero e um, e onde as variáveis  $C_1$  e  $C_2$  tenham valores acima de zero.

### ANEXO 3 – ALGORITMO PARA A DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS PSEUDOCINÉTICOS DOS PROCESSOS DE DEVOLATILIZAÇÃO E SECAGEM

O presente algoritmo é baseado nos modelos de Freemann e Carroll, apresentados em Vovelle e outros [45] e Segal e Fatu [46], para a determinação dos parâmetros pseudocinéticos aparentes de Arrhenius, e depois a aplicação dos métodos apresentados em Elder [48], e Koga e outros [47], para determinar os parâmetros reais a partir dos parâmetros aparentes.

O procedimento seguido é descrito a seguir:

- Cálculo da conversão de massa a partir da Equação (A3.1):

$$y = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (\text{A3.1})$$

onde  $y$  é a conversão da massa,  $m_0$  é a massa inicial,  $m_f$  é a massa final e  $m$  é a massa instantânea.

- A Equação (A3.2) é a principal equação que compõe o sistema de equações gerado quando se aplica os dados de massa e temperatura à equação da taxa de formação/consumo de um produto/reagente de um processo,

$$\frac{dy}{dT} = \frac{A_{ap}}{\beta} (1 - y)^n e^{-\frac{E_{ap}}{RT}} \quad (\text{A3.2})$$

onde  $T$  é a temperatura,  $A_{ap}$  é o coeficiente pré-exponencial de Arrhenius aparente,  $\beta$  é a taxa de aquecimento do experimento de análise termogravimétrica,  $n$  é a ordem da reação,  $R$  é a constante universal dos gases e  $E_{ap}$  é a energia de ativação aparente.

- Para a resolução da Equação (A3.2) aplica-se o método de Freeman e Carroll, para se obter a Equação (A3.3):

$$\frac{\Delta \log\left(\frac{\Delta y}{\Delta T}\right)}{\Delta \log(1-y)} = n - \frac{E_{ap}}{2,3R} \frac{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)}{\Delta \log(1-y)} \quad (\text{A3.3})$$

- Forma-se o sistema de Equações (A3.4) e (A3.5) para se determinar o  $E_{ap}$  e o  $n$ :

$$E_{ap} = n \frac{RT_m}{(1-y_m)} \left( \frac{\Delta y}{\Delta T} \right)_m \quad (\text{A3.4})$$

$$\begin{cases} n = (1 - y_m)^{(1-n)} \text{ se } n \neq 1 \\ n = 1 \text{ se } (1 - y_m) = \frac{1}{e} \end{cases} \quad (\text{A3.5})$$

onde  $m$  é o ponto de maior conversão e “ $e$ ” é o algorismo neperiano.

Para se determinar o  $A_{ap}$  aplica-se os valores de  $E_{ap}$  e  $n$  encontrados nas Equações (A3.4) e (A3.5), na Equação (A3.2).

A partir dos parâmetros aparentes calculados utiliza-se o método apresentado em Elder [48] e Koga e Outros [47], para determinar os parâmetros reais a partir do sistema de Equações (A3.6) e (A3.7):

$$\frac{dy}{dt} = A_{ap} f_{ap}(y) e^{-\frac{E_{ap}}{RT}} \quad (\text{A3.6})$$

$$\frac{dy}{dt} = A_{real} f_{real}(y) e^{-\frac{E_{real}}{RT}} \quad (\text{A3.7})$$

onde  $f$  é a função da conversão,  $ap$  indica os dados aparentes e  $real$  indica os dados reais.

As funções de conversão utilizadas estão mostradas nas Equações (A3.8) e (A3.9):

$$f_{ap} = (1 - y)^n \quad (\text{A3.8})$$

$$f_{real} = 3(1 - y)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{A3.9})$$

onde  $f_{ap}$  é a função de conversão aparente, e  $f_{real}$  é a função de conversão real, para a determinação dos parâmetros pseudocinéticos da secagem e da devolatilização.

Para a determinação da energia de ativação real utiliza-se a Equação (A3.10):

$$\frac{E_{ap}}{E_{real}} = \frac{f_{real}}{f_{ap}} \frac{f'_{ap}}{f'_{real}} \quad (\text{A3.10})$$

onde  $f'$  é uma função derivada em relação a  $y$  da função da conversão  $f$ .

Para a determinação do coeficiente pré-exponencial real, utiliza-se a Equação (A3.11):

$$\ln \left( \frac{A_{ap}}{A_{real}} \right) = \frac{E_{real}}{RT_m} \left( \frac{f_{real} f'_{ap} - f_{ap} f'_{real}}{f_{ap} f'_{real}} \right) \quad (\text{A3.11})$$

## ANEXO 4 – CÁLCULO DO TAMANHO DE MALHA PARA A SIMULAÇÃO EM CFD

Com base na literatura como Fox e McDonald [85], que aborda a camada limite em mecânica dos fluidos, utilizou-se as Equações (A4.1) a (A4.8) para a determinação do tamanho do elemento de malha que foi utilizado para gerar a malha não estruturada para esta simulação em CFD com escoamento turbulento,

A partir da velocidade média do escoamento, determinada pela Equação (A1.22) do Anexo 1, calcula-se a velocidade da linha de centro [85], através da Equação (A4.1):

$$\frac{\bar{V}}{U} = \frac{2n^2}{(n+1)(2n+1)} \quad (\text{A4.1})$$

onde  $U$  é a velocidade de centro,  $\bar{V}$  é a velocidade média e  $n$  é uma função do número de Reynolds, que é calculada através da Equação (A4.2):

$$n = -1,7 + 1,8LN(Re_u) \quad (\text{A4.2})$$

onde  $Re_u$  é o número de Reynolds em função da velocidade de linha de centro.

Para o cálculo da perda de carga determinam-se inicialmente os fatores de fricção inicial,  $f_0$  (Fator de Muller [85]), apresentado na Equação (A4.3),

$$f_0 = 0,25 \left[ LN \left( \frac{e}{3,7} + \frac{5,74}{Re_u^{0,9}} \right) \right]^{-2} \quad (\text{A4.3})$$

onde “ $e$ ” é a rugosidade e  $D$  é o diâmetro do *riser*.

O fator de fricção,  $f$  (Fator de Colebrook [85]), é calculado através da Equação (A4.4):

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -2LN \left( \frac{e}{3,7} + \frac{2,51}{Re_u \sqrt{f}} \right) \quad (\text{A4.4})$$

Após o cálculo do fator de fricção determina-se a perda de carga através da Equação (A4.5),

$$\Delta P = \rho f \frac{L}{D} \frac{\bar{V}^2}{2} \quad (\text{A4.5})$$

onde  $\Delta P$  é a perda de carga e  $L$  é o comprimento do *riser*.

A tensão de cisalhamento na parede é determinada através da Equação (A4.6),

$$\tau = \frac{r}{2} \frac{\Delta P}{L} \quad (\text{A4.6})$$

onde  $\tau$  é a tensão de cisalhamento e  $r$  é o raio do *riser*.

A velocidade de fricção é calculada pela Equação (A4.7),

$$v_{fr} = \sqrt{\frac{\tau}{\rho}} \quad (\text{A4.7})$$

onde  $v_{fr}$  é a velocidade de fricção.

A Equação (A4.8) determina o comprimento da camada limite,  $y$ , do escoamento no interior do *riser*, em função do  $y^+$  (altura da camada limite adimensional),

$$y = \frac{y^+ \mu}{\rho v_{fr}} \quad (\text{A4.8})$$

O tamanho mínimo da malha foi baseado na altura da camada limite de forma que simulação em CFD pudesse refletir os feitos da zona de transição e da zona turbulenta do escoamento.



## **ANEXO 5 – MODELOS CINÉTICOS PARA O PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO**

Com base nos estudos realizados nesta pesquisa de Tese foram testados, através de simulação em CFD, alguns modelos cinéticos para a representação do processo de gaseificação.

Os modelos simulados são apresentados a seguir:

1º. Simulação M1: consiste do modelo proposto neste trabalho de Tese baseado em modelos da literatura com dados medidos experimentalmente. A Tabela A5.1 apresenta as equações estequiométricas do modelo cinético proposto. O Modelo M1 foi aplicado às simulações utilizando os parâmetros operacionais utilizados nos experimentos de gaseificação realizados na planta piloto (Tabela 5.2).

Tabela A5.1. Equações estequiométricas do modelo cinético proposto.

Descrição	Autor	Equação Estequiométrica
Secagem		$H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)}$
Devolatilização	Modificação proposta	$Voláteis \rightarrow 0,0008Alcatrão + 0,77CO + 0,225CH_4 + 0,11H_2O + 1,21H_2 + 0,009N_2 + 0,003H_2S$
Oxidação do Alcatrão	Modificação proposta	$Alcatrão + 3,5O_2 \rightarrow 7CO + 4H_2$
Deslocamento de vapor	Bustamante e Outros [28]	$CO + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_2 + H_2$
Deslocamento de vapor reversa	Equilíbrio	$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O_{(g)}$
Gaseificação a vapor	Wu et. al [31]	$C + H_2O_{(g)} \rightarrow CO + H_2$
Gaseificação a CO <sub>2</sub>		$C + CO_2 \rightarrow 2CO$
Combustão parcial		$C + 0,5O_2 \rightarrow CO$
Metanação		$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$
Formação de vapor		$0,5O_2 + H_2 \rightarrow H_2O_{(g)}$
Formação de vapor – reversa	Equilíbrio	$H_2O_{(g)} \rightarrow 0,5O_2 + H_2$
Combustão de metano	Westbrook and Dryer [29]	$CH_4 + 1,5O_2 \rightarrow CO + 2H_2O_{(g)}$
Gaseificação de metano	Hou and Hughes [30]	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$
Oxidação de CO	Westley [18]	$CO + 0,5O_2 \rightarrow CO_2$

A Tabela A5.2 apresenta os parâmetros cinéticos e pseudocinéticos das reações e processos utilizados no modelo proposto para representar o processo de gaseificação de biomassa.

Tabela A5.2. Parâmetros cinéticos e pseudocinéticos do modelo proposto.

Descrição	Autor	$E_a$ [J/mol]	$A[(1/s).(mol/m^3)^{(1-n)}]$	N1	N2
Secagem	Experimental	$5,94.10^7$	$2,2.10^6$	0,8	
Devolatilização	Experimental	$1,58.10^8$	$3,6.10^{11}$	1,4	
Oxidação do Alcatrão	Nakod [27]	$1,0.10^8$	$1,0.10^{15}$	0,5	
Deslocamento de vapor	Bustamante et al. [28]	$2,88.10^8$	$2,35.10^{10}$	0,5	1,0
Deslocamento de vapor reversa	Nakod [27]	$3,26.10^8$	$1,785.10^{12}$	1,0	0,5
Gaseificação a vapor	Wu et. al [31]	$1,42.10^8$	42,5	0,4	
Gaseificação a CO <sub>2</sub>		$2,2.10^8$	2224	0,6	
Combustão parcial		$1,3.10^8$	300	0,65	
Metanação		$1,5.10^8$	1,62	1,0	
Formação de vapor	Nakod [27]	$3,1.10^7$	$9,87.10^8$	1,0	1,0
Formação de vapor – reversa	Equilíbrio, Nakod [27]	$2,06.10^{11}$	$2,728.10^8$	1,0	
Combustão de metano	Westbrook and Dryer [29]	$2,0.10^8$	$5,012.10^{11}$	0,7	0,8
Gaseificação de metano	Hou and Hughes [30]	$2,09.10^8$	$5,922.10^8$	0,5	1,0
Oxidação de CO	Westley [18]	$3,18.10^6$	$2,5.10^{12}$	0,25	0,5

2°. Simulação M2: utiliza dados experimentais e a equação estequiométrica da devolatilização para carvão proposta por Nakod [27], com a secagem de carvão proposta em Syamlal [17]. A Tabela A5.3 apresenta as equações estequiométricas do modelo utilizado nesta simulação.

Tabela A5.3. Equações estequiométricas da 2ª. simulação.

Descrição	Autor	Equação Estequiométrica
Secagem		$H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)}$
Devolatilização	Nakod [27]	$Voláteis \rightarrow 0,0004Tar + 0,8CO + 0,199CH_4 + 0,0089H_2O + 0,52H_2 + 0,009N_2 + 0,0029H_2S$
Oxidação do Alcatrão	Modificação Proposta	$Alcatrão + 3,5O_2 \rightarrow 7CO + 4H_2$
Deslocamento de vapor	Bustamante e Outros [28]	$CO + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_2 + H_2$
Deslocamento de vapor reversa	Equilíbrio	$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O_{(g)}$
Gaseificação a vapor	Wu et. al [31]	$C + H_2O_{(g)} \rightarrow CO + H_2$
Gaseificação a CO <sub>2</sub>		$C + CO_2 \rightarrow 2CO$
Combustão parcial		$C + 0,5O_2 \rightarrow CO$
Metanação		$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$
Formação de vapor		$0,5O_2 + H_2 \rightarrow H_2O_{(g)}$
Formação de vapor – reversa	Equilíbrio	$H_2O_{(g)} \rightarrow 0,5O_2 + H_2$
Combustão de metano	Westbrook and Dryer [29]	$CH_4 + 1,5O_2 \rightarrow CO + 2H_2O_{(g)}$
Gaseificação de metano	Hou and Hughes [30]	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$
Oxidação de CO	Westbrook and Dryer [29]	$CO + 0,5O_2 \rightarrow CO_2$

A Tabela A5.4 apresenta os parâmetros cinéticos e pseudocinéticos das reações e processos utilizados no modelo da 2ª. simulação para representar o processo de gaseificação de biomassa.

Tabela A5.4. Parâmetros cinéticos e pseudocinéticos da 2ª. simulação.

Descrição	Autor	$E_a$ [J/mol]	$A[(1/s).(mol/m^3)^{(1-n)}]$	N1	N2
Secagem	Syamlal [17]	$8,87.10^7$	$1,1.10^5$	1,0	
Devolatilização	Nakod [27]	$2,02.10^8$	$2,11.10^{11}$	1,0	
Oxidação do Alcatrão	Nakod [27]	$1,0.10^8$	$1,0.10^{15}$	0,5	
Deslocamento de vapor	Bustamante et al. [28]	$2,88.10^8$	$2,35.10^{10}$	0,5	1,0
Deslocamento de vapor reversa	Equilíbrio, Nakod [27]	$3,26.10^8$	$1,785.10^{12}$	1,0	0,5
Gaseificação a vapor	Wu et. al [31]	$1,42.10^8$	42,5	0,4	
Gaseificação a CO <sub>2</sub>		$2,2.10^8$	2224	0,6	
Combustão parcial		$1,3.10^8$	300	0,65	
Metanação		$1,5.10^8$	1,62	1,0	
Formação de vapor	Nakod [27]	$3,1.10^7$	$9,87.10^8$	1,0	1,0
Formação de vapor – reversa	Equilíbrio, Nakod [27]	$2,06.10^{11}$	$2,728.10^8$	1,0	
Combustão de metano	Westbrook and Dryer [29]	$2,0.10^8$	$5,012.10^{11}$	0,7	0,8
Gaseificação de metano	Hou and Hughes [30]	$2,09.10^8$	$5,922.10^8$	0,5	1,0
Oxidação de CO	Westbrook and Dryer [29]	$1,7.10^8$	$2,239.10^{12}$	0,25	0,5

3°. Simulação M3: utiliza dados médios da literatura para os processos de secagem e de devolatilização e dados da literatura para as demais reações e utiliza a modificação proposta para a equação estequiométrica de devolatilização, baseada em Nakod [27]. A Tabela A5.5 apresenta as equações estequiométricas do modelo utilizado nesta simulação.

Tabela A5.5. Equações estequiométricas do modelo cinético da 3ª. Simulação.

Descrição	Autor	Equação Estequiométrica
Secagem		$H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)}$
Devolatilização	Modificação proposta	$Voláteis \rightarrow 0,0008Alcatrão + 0,77CO + 0,225CH_4 + 0,11H_2O + 1,21H_2 + 0,009N_2 + 0,003H_2S$
Oxidação do Alcatrão	Modificação proposta	$Alcatrão + 3,5O_2 \rightarrow 7CO + 4H_2$
Deslocamento de vapor	Bustamante e Outros [28]	$CO + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_2 + H_2$
Deslocamento de vapor reversa	Equilíbrio, Nakod [27]	$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O_{(g)}$
Gaseificação a vapor	Wu et. al [31]	$C + H_2O_{(g)} \rightarrow CO + H_2$
Gaseificação a CO <sub>2</sub>		$C + CO_2 \rightarrow 2CO$
Combustão parcial		$C + 0,5O_2 \rightarrow CO$
Metanação		$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$
Combustão		$C + O_2 \rightarrow CO_2$
Formação de vapor	<i>Fluent</i> [5]	$0,5O_2 + H_2 \rightarrow H_2O_{(g)}$
Formação de vapor – reversa	Equilíbrio, Nakod [27]	$H_2O_{(g)} \rightarrow 0,5O_2 + H_2$
Combustão de metano	Westbrook and Dryer [29]	$CH_4 + 1,5O_2 \rightarrow CO + 2H_2O_{(g)}$
Gaseificação de metano	Hou and Hughes [30]	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$
Oxidação de CO	Westley [18]	$CO + 0,5O_2 \rightarrow CO_2$

A Tabela A5.6 apresenta os parâmetros cinéticos e pseudocinéticos das reações e processos utilizados no modelo M3 para representar o processo de gaseificação.

Tabela A5.6. Parâmetros cinéticos e pseudocinéticos da 3ª. Simulação.

Descrição	Autor	Ea [J/mol]	$A[(1/s).(mol/m^3)^{(1-n)}]$	N1	N2
Secagem	Huang e Outros [42]	$4,69.10^7$	$8,2.10^3$	1	
Devolatilização	Aboyade e Outros [43], Santos e Outros [44]	$1,61.10^8$	$9,6.10^5$	1	
Oxidação do Alcatrão	Nakod [27]	$1,0.10^8$	$1,0.10^{15}$	1,0	0,5
Deslocamento de vapor	Bustamante et al. [28]	$2,88.10^8$	$2,35.10^{10}$	0,5	
Deslocamento de vapor reversa	Equilíbrio, Nakod [27]	$3,26.10^8$	$1,785.10^{12}$	0,5	1,0
Gaseificação a vapor	Wu et. al [31]	$1,42.10^8$	42,5	1,0	0,5
Gaseificação a CO <sub>2</sub>		$2,2.10^8$	2224	0,4	
Combustão parcial		$1,3.10^8$	300	0,6	
Metanação		$1,5.10^8$	1,62	0,65	
Combustão		$2,17.10^8$	$1,0.10^{11}$	1,0	
Formação de vapor	Nakod [27]	$3,1.10^7$	$9,87.10^8$	1,0	1,0
Formação de vapor – reversa	Equilíbrio, Nakod [27]	$2,06.10^{11}$	$2,728.10^8$	1,0	
Combustão de metano	Westbrook and Dryer [29]	$2,0.10^8$	$5,012.10^{11}$	0,7	0,8
Gaseificação de metano	Hou and Hughes [30]	$2,09.10^8$	$5,922.10^8$	0,5	1,0
Oxidação de CO	Westley [18]	$3,18.10^6$	$2,5.10^{12}$	0,25	0,5

4º. Simulação M4: realizada com modelo proposto, com a substituição da equação de oxidação do alcatrão pelo modelo de craqueamento baseado em Ledesma e outros [1]. A Tabela A5.7 apresenta as equações estequiométricas do modelo utilizado na 4ª. simulação.

Tabela A5.7. Equações estequiométricas do modelo da 4ª. simulação.

Descrição	Autor	Equação Estequiométrica
Secagem		$H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)}$
Devolatilização	Modificação proposta	$Voláteis \rightarrow 0,0008Alcatrão + 0,77CO + 0,225CH_4 + 0,11H_2O + 1,21H_2 + 0,009N_2 + 0,003H_2S$
Craqueamento do Alcatrão 1	Adaptado de Ledesma e outros [1]	$Alcatrão \rightarrow 5,7CH_4$
Craqueamento do Alcatrão 2		$Alcatrão \rightarrow 3,28C_2H_4$
Craqueamento do Alcatrão 3		$Alcatrão \rightarrow 3,54C_2H_2$
Craqueamento do Alcatrão 4		$Alcatrão \rightarrow 3,29CO$
Craqueamento do Alcatrão 5		$Alcatrão \rightarrow 2,08C_3H_8$
Craqueamento do Alcatrão 6		$Alcatrão \rightarrow 1,17C_6H_6$
Craqueamento do Alcatrão 7		$Alcatrão \rightarrow Alcatrão_2$
Deslocamento de vapor	Bustamante e Outros [28]	$CO + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_2 + H_2$
Deslocamento de vapor reversa	Equilíbrio, Nakod [27]	$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O_{(g)}$
Gaseificação a vapor	Wu et. al [31]	$C + H_2O_{(g)} \rightarrow CO + H_2$
Gaseificação a CO <sub>2</sub>		$C + CO_2 \rightarrow 2CO$
Combustão parcial		$C + 0,5O_2 \rightarrow CO$
Metanação		$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$
Formação de vapor		$0,5O_2 + H_2 \rightarrow H_2O_{(g)}$
Formação de vapor – reversa	Equilíbrio, Nakod [27]	$H_2O_{(g)} \rightarrow 0,5O_2 + H_2$



Continuação Tabela A.5.7		
Descrição	Autor	Equação Estequiométrica
Combustão de metano	Westbrook and Dryer [29]	$CH_4 + 1,5O_2 \rightarrow CO + 2H_2O_{(g)}$
Gaseificação de metano	Hou and Hughes [30]	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$
Oxidação de CO	Westley [18]	$CO + 0,5O_2 \rightarrow CO_2$
Combustão		$C + O_2 \rightarrow CO_2$

A Tabela A5.8 apresenta os parâmetros cinéticos e pseudocinéticos das reações e processos utilizados no modelo da 5ª. simulação para representar o processo de gaseificação de biomassa.

Tabela A5.8. Parâmetros cinéticos e pseudocinéticos do modelo da 5ª. simulação.

Descrição	Autor	Ea [J/mol]	A[(1/s).(mol/m <sup>3</sup> ) <sup>(1-n)</sup> ]	N1	N2
Secagem	Experimental	5,94.10 <sup>7</sup>	2,2.10 <sup>6</sup>	0,8	
Devolatilização	Experimental	1,58.10 <sup>8</sup>	3,6.10 <sup>11</sup>	1,4	
Craqueamento do Alcatrão 1	Ledesma e outros [1]	2,5.10 <sup>8</sup>	31,6	1,0	
Craqueamento do Alcatrão 2		2,2.10 <sup>8</sup>	23,1	1,0	
Craqueamento do Alcatrão 3		3,59.10 <sup>8</sup>	89,7	1,0	
Craqueamento do Alcatrão 4		2,47.10 <sup>8</sup>	37	1,0	
Craqueamento do Alcatrão 5		1,93.10 <sup>8</sup>	5,61	1,0	
Craqueamento do Alcatrão 6		2,81.10 <sup>8</sup>	50,5	1,0	
Craqueamento do Alcatrão 7		2,98.10 <sup>8</sup>	57,6	1,0	
Deslocamento de vapor	Bustamante et al. [28]	2,88.10 <sup>8</sup>	2,35.10 <sup>10</sup>	0,5	1,0
Deslocamento de vapor reversa	Equilíbrio, Nakod [27]	3,26.10 <sup>8</sup>	1,785.10 <sup>12</sup>	1,0	0,5

Continuação Tabela A.5.8					
Descrição	Autor	Ea [J/mol]	$A[(1/s).(mol/m^3)^{(1-n)}]$	N1	N2
Gaseificação a vapor	Wu et. al [31]	$1,42.10^8$	42,5	0,4	
Gaseificação a CO <sub>2</sub>		$2,2.10^8$	2224	0,6	
Combustão parcial		$1,3.10^8$	300	0,65	
Metanação		$1,5.10^8$	1,62	1,0	
Formação de vapor	Nakod [27]	$3,1.10^7$	$9,87.10^8$	1,0	1,0
Formação de vapor – reversa	Equilíbrio, Nakod [27]	$2,06.10^{11}$	$2,728.10^8$	1,0	
Combustão de metano	Westbrook and Dryer [29]	$2,0.10^8$	$5,012.10^{11}$	0,7	0,8
Gaseificação de metano	Hou and Hughes [30]	$2,09.10^8$	$5,922.10^8$	0,5	1,0
Oxidação de CO	Westley [18]	$3,18.10^6$	$2,5.10^{12}$	0,25	0,5
Combustão		$1,0.10^{11}$	$2,17.10^8$	1,0	

## ANEXO 6 – CONFIGURAÇÕES DA SIMULAÇÃO DO MODELO PROPOSTO NO *SOFTWARE FLUENT*

Neste Anexo são apresentadas as configurações da simulação utilizando o modelo proposto para a cinética do processo de gaseificação. A simulação tem a finalidade de realizar a predição da composição do gás de síntese, gerado a partir da gaseificação de *pellets* de bagaço de cana-de-açúcar, utilizando a mistura de oxigênio com vapor, como agente gaseificante.

### A6.1 GEOMETRIA

A geometria realizada para esta simulação, é baseada na geometria 3-D do riser do gaseificador em escala real. A seguir é mostrada a geometria base para as simulações realizadas neste trabalho de Tese. A Figura A6.1 apresenta a geometria utilizada nesta simulação.

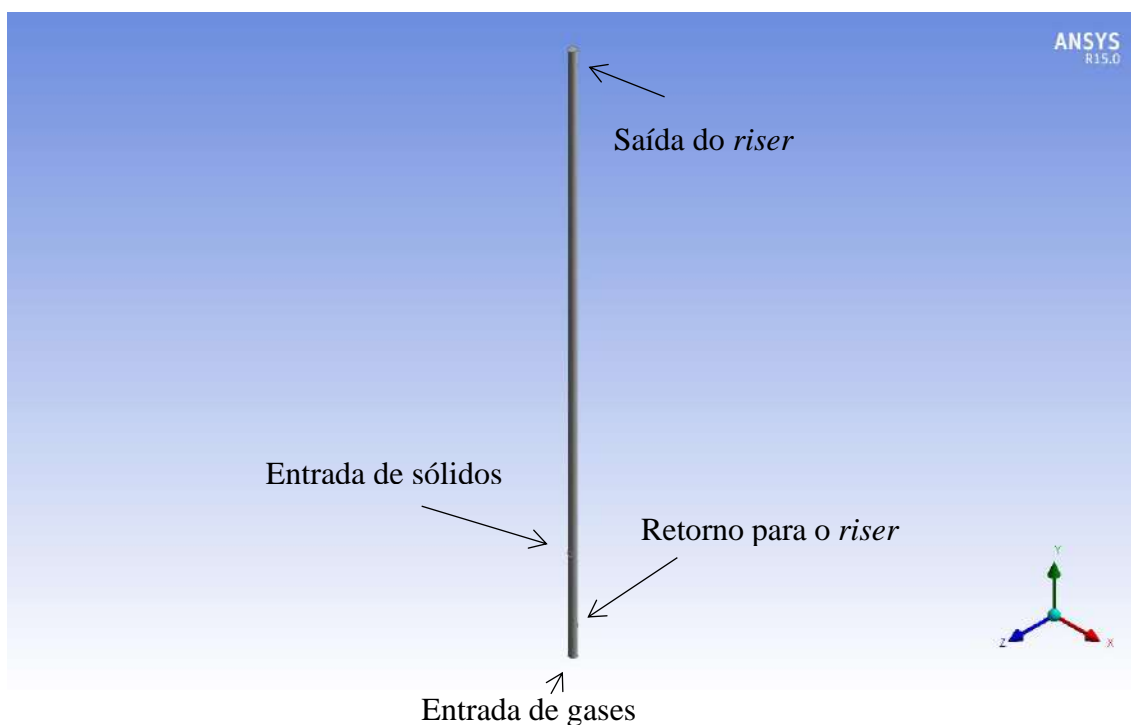


Figura A6.1. Geometria do *riser* da planta piloto da PETROBRAS - GABI-1.

A Figura A6.2 apresenta detalhes do corte transversal da malha poliédrica gerada para realização da simulação em CFD do *riser* do gaseificador de leito fluidizado circulante.

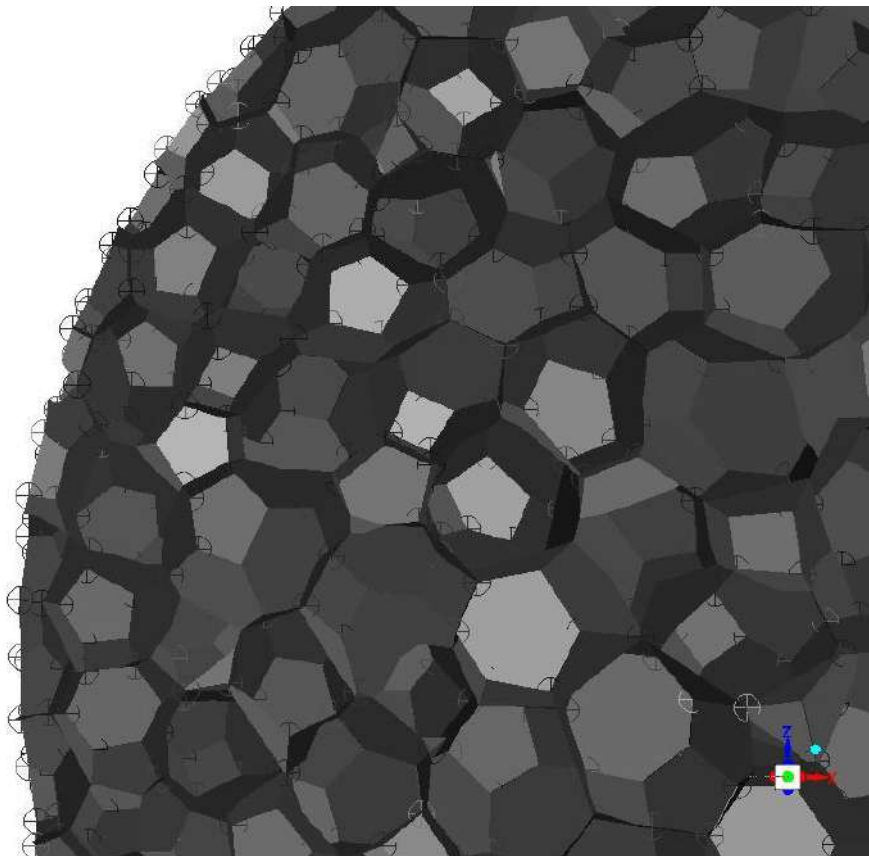


Figura A6.2. Corte transversal da malha do *riser* da planta piloto da PETROBRAS - GABI-1.

Para a geração da malha (representação numérica da geometria para cálculos matemáticos na simulação) foram utilizadas as especificações mostradas na Tabela A6.1.

Tabela A6.1. – Especificações para a malha da simulação.

Descrição	Valor
Preferência física	Dinâmica dos fluidos
Método de geração de malha na geometria	Automático

Os valores obtidos para medir a qualidade desta malha são apresentados na Tabela A6.2.

Tabela A6.2. – Qualidade da malha da simulação.

Descrição	Valor médio obtido
Razão de aspecto máximo	19,8
Qualidade ortogonal mínima	0,634
<i>Skewness</i> máximo	0,36

Onde a melhor qualidade ortogonal é 1 e o melhor parâmetro de *skewness* é zero.

## A6.2 MODELOS

Neste item são mostrados os modelos utilizados, as propriedades dos materiais, as condições, de contorno e inicial, aplicadas à simulação.

### A6.2.1 Modelo Multifásico

O modelo multifásico utilizado foi o de Euler-Euler. Este modelo utiliza a formulação euleriana-euleriana para definir três fases contínuas, que representam a mistura gasosa, a biomassa, e o leito de sólidos dispersos.

### A6.2.2 Modelo Viscoso

Conforme a literatura técnica (Freire e outros [91]), foi utilizado o modelo de turbulência viscoso, com turbulência k- $\epsilon$  padrão que satisfaz as restrições matemáticas dos tensores de Reynolds, sendo assim consistente com os escoamentos físicos turbulentos.

Em paralelo ao modelo viscoso turbulento utilizou-se também o modelo multifásico turbulento, de fase dispersa, por se tratar de sólidos em suspensão carreados por escoamento gasoso e o modelo de tratamento avançado nas paredes. Desta forma mantendo um método de custo computacional mais baixo, para a região de foco que era o centro do gaseificador, região da ocorrência majoritária das reações e processos, sem negligenciar as regiões mais próximas as paredes, região onde se era esperado um retorno de sólidos mais pesados.

### A6.3 PROPRIEDADES DOS MATERIAIS

As propriedades dos materiais tais como densidade, calor específico, condutividade térmica, viscosidade, massa molar e entalpia de formação foram definidas através do banco de dados do *software FLUENT* e dados da literatura.

A propriedade de difusividade entre as espécies foi definida como constante, para minimizar o custo computacional.

### A6.4 PROPRIEDADES DAS FASES

As propriedades, da fase contínua dispersa, são apresentadas a seguir:

Na Tabela A6.3 são apresentadas as propriedades da fase do leito de sólidos disperso e os seus respectivos modelos empíricos e teóricos.

Tabela A6.3 – Propriedades da fase sólida do leito

Descrição	Modelo/Valor
Diâmetro médio das partículas, mm	0,086
Viscosidade granular	Método de Syamlal-O`brien
Viscosidade granular volumar	Lun-et-al
Temperatura granular dos sólidos	Método algébrico
Pressão dos sólidos	Método de Syamlal-O`brien

Continuação Tabela A.6.3	
Descrição	Modelo/Valor
Distribuição radial	Lun-et-al
Módulo de elasticidade	Método derivativo
Limite de empacotamento	0,63
Tipo de sólido	Granular

Na Tabela A6.4 são apresentadas as propriedades da fase da biomassa e os seus respectivos modelos empíricos e teóricos.

Tabela A6.4. – Propriedades da fase da biomassa

Descrição	Modelo/Valor
Diâmetro médio das partículas, mm	5
Viscosidade granular	Método de Syamlal-O`brien
Viscosidade granular volumar	Lun-et-al
Temperatura granular dos sólidos	Método algébrico
Pressão dos sólidos	Método de Syamlal-O`brien
Distribuição radial	Método de Syamlal-O`brien
Módulo de elasticidade	Método derivativo
Limite de empacotamento	0,63
Tipo de sólido	Granular

#### A6.5 Condições de zona das células

O *riser* foi definido através de uma zona de células da malha gerada através da geometria apresentada na Figura A6.1, denominada arbitrariamente de *l-valve*.

O modelo de coeficiente de arraste utilizado para realizar a interação entre as fases sólidas e a fase gasosa foi o de Syamlal-Obrien. Não foi estipulado um coeficiente de arraste entre as duas fases sólidas.

### A6.6 Condições de contorno

As condições de contorno do problema de gaseificação para as diversas áreas do modelo físico são apresentadas a seguir:

- *inlet\_riser*: condição de contorno de injeção de gases na base do *riser*, definida como entrada de fluxo de massa, para a fase de gases. As propriedades desta condição de contorno são apresentadas na Tabela A6.5.

Tabela A6.5. – Condições de contorno para *inlet\_riser*.

Descrição	Gás	Biomassa	Inertes	Unidade
Vazão mássica	0.00558	0	0	Kg/s
Temperatura	673	673	673	K
Espécies	Fração mássica			
vapor	0,747			
oxigênio	0,253			

O valor da vazão mássica de injeção da mistura gasosa estipulada foi definido através dos dados experimentais obtidos a partir de experimentos realizados na planta piloto GABI-1.

- *inlet\_solids\_1* condição de contorno de injeção de biomassa na região inferior esquerda do *riser*, definida como entrada de fluxo de massa, para a fase de biomassa. As propriedades desta condição de contorno são apresentadas na Tabela A6.6.

Tabela A6.6. – Condições de contorno para *inlet\_solids\_1*.

Descrição	Gás	Biomassa	Inertes	Unidade
Vazão mássica	0	0,004166	0	Kg/s
Temperatura	300	300	300	K
Espécies - Fração mássica				
Carbono fixo		0,1022		
Umidade		0,0627		
Voláteis		0,7654		
Cinzas		0,0697		



- *inlet\_cyclone*: condição de contorno de saída de sólidos e gases através do topo do *riser*, definida como pressão absoluta de operação do teste experimental, para ambas as fases. As propriedades desta condição de contorno são apresentadas na Tabela A6.7.

Tabela A6.7. – Condições de contorno para *inlet\_cyclone*.

Descrição	Gás	Biomassa	Inertes	Unidade
Temperatura	1123	1123	1123	K
Fração volumétrica de sólidos		0,1	0,1	

- *return*: condição de contorno de entrada na região lateral da válvula L, definida como *vent* de entrada, para a fase de gás. As propriedades desta condição de contorno são apresentadas na Tabela A6.8.

Tabela A6.8. – Condições de contorno para l2.

Descrição	Gás	Biomassa	Inertes	Unidade
Magnitude da Velocidade normal	0,03	0,03	0,03	m/s
Temperatura	1123	1123	1123	K
Fração volumétrica de sólidos		0,1	0,5	
Espécies - Fração mássica				
Nitrogênio	1			
Carbono Fixo		0,15		
Cinzas		0,85		

- *wall-valve*: condição de contorno das paredes do modelo físico, definidas como paredes estacionárias, para as zonas definidas na geometria e malha. As propriedades desta condição de contorno são apresentadas na Tabela A6.9.

Tabela A6.9. - Condições de contorno para *wall-valve*.

Descrição		Unidade
Tipo de parede	Estacionária	
Rugosidade	0.5	
Temperatura externa	1123	K

## A6.7 Configurações dos modelos da solução

A Tabela A6.10 apresenta os métodos numéricos utilizados para cada variável envolvida no modelo físico.

Tabela A6.10. - Métodos Numéricos referentes às variáveis físicas.

Equações	Método Numérico
Acoplamento pressão-velocidade	<i>SIMPLE</i>
Discretização Espacial	
Gradiente	<i>Green-Gauss</i> baseado em nós
Momento	<i>QUICK</i>
Fração de volumes	Método HRIC modificado
Energia cinética turbulenta	Segunda ordem
Taxa de dissipação específica	Segunda ordem
Energia	<i>Power Law</i>
Espécies da fase gasosa	Segunda ordem
Espécies da fase biomassa	Segunda ordem
Espécies da fase inerte	Segunda ordem
Formulação transiente	Primeira ordem implícita

O controle da solução se dá através dos fatores de atenuação implícitos (*under-relaxation factors*) da solução. Os métodos numéricos também utilizam o artifício da utilização de termos de atenuação de alta ordem. Na Tabela A6.11 são apresentados todos os fatores de atenuação utilizados no exercício em questão.

Tabela A6.11. - Fatores de atenuação das variáveis físicas.

Descrição	Valor
Fatores de atenuação implícitos	
Momento	0,19
Pressão	0,3
Densidade	0,6
Força dos corpos	1
Fração de volumes	0,35

Continuação Tabela A.6.11	
Descrição	Valor
Temperatura granular	0,3
Energia cinética turbulenta	0,8
Taxa de dissipação turbulenta	0,8
Viscosidade turbulenta	0,2
Energia	0,85
Espécies da fase gasosa	0,94
Espécies da fase biomassa	0,85
Espécies da fase inerte	0,9

O monitoramento da solução se dá pelo cálculo dos resíduos, com a finalidade de se obter uma convergência satisfatória na solução final. Para esta simulação foi estipulado o critério de convergência absoluto com a grandeza de 0,001, para checar a convergência em cada interação.

As últimas características da simulação são: o passo de tempo; o número de passos de tempo; e o número máximo de interações permitidas para tentar se atingir a convergência. Estas são apresentadas na Tabela A6.12.

Tabela A6.12. Configuração do tempo de simulação.

Descrição	Valor	Unidade
Passo de tempo	$4 \times 10^{-5}$	s
Número de passos de tempo para a simulação	2000000	
Número máximo de interações por passo de tempo	40	Int/s

## ANEXO 7 – RESUMO DOS RESULTADOS DA COMPOSIÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE

Neste Anexo são apresentados os resumos dos resultados da composição do gás de síntese, obtidos das simulações numéricas e dos testes experimentais na planta piloto.

A Tabela A7.1 apresenta os resultados da composição do gás de síntese das simulações utilizadas para o ajuste do modelo cinético para o processo de gaseificação.

Tabela A7.1. Resultados para o ajuste do modelo proposto

Espécie	EXP	Proposto	Baseado em Nakod [27]	Literatura	Baseado em Ledesma e outros [1]
CO <sub>2</sub>	30,7	31,8	25,5	89,1	31,1
CH <sub>4</sub>	6,1	6,9	3,7	0,7	7,0
H <sub>2</sub>	38,2	37,3	32,6	2,9	37,8
CO	20,4	23,6	28,2	0,4	23,9
Alcatrão	0,002	0,0025	8,4	0,009	0,0025

Valores expressos em %molar.

A Tabela A7.2 apresenta os resultados da composição experimental do gás de síntese bruto, obtidos a partir dos experimentos na planta piloto da PETROBRAS.

Tabela A7.2. Composição experimental do gás de síntese bruto

Espécie	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 7	Teste 9
CO <sub>2</sub>	40,63	34,50	42,14	30,76	41,67
CH <sub>4</sub>	8,90	9,25	8,31	6,17	8,44
Hidrocarbonetos	2,48	5,04	6,32	0,00	6,21
H <sub>2</sub>	28,70	25,13	19,92	38,25	20,04
CO	19,01	25,85	23,31	20,36	23,64
Alcatrão (g/Nm <sup>3</sup> )		0,00333 (9,8)	0,00584 (17,2)	0,0025 (7,4)	0,00345 (10,2)
H <sub>2</sub> /CO	1,51	0,97	0,85	1,88	0,85

Valores em % molar. O alcatrão e seus componentes foram medidos através do método SPA (*Solid phase adsorption*), Brage e Outros [84]. Os valores totais obtidos encontram-se na faixa entre 8 a 15 g/Nm<sup>3</sup>, citada por Corella e Outros [16].

A Tabela A7.3 apresenta os resultados da composição do gás de síntese bruto, obtidos a partir das simulações em CFD (S1 a S9), com a finalidade de serem validados a partir dos resultados experimentais.

Tabela A7.3. Composição do gás de síntese bruto das simulações em CFD.

Espécie	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
CO <sub>2</sub>	32,11	33,29	38,11	28,48	32,45	41,05	31,09	38,54	38,81
CH <sub>4</sub>	6,86	6,79	6,25	7,27	6,87	5,98	6,93	6,20	6,15
H <sub>2</sub> S	8,86 .10 <sup>-2</sup>	8,72 .10 <sup>-2</sup>	8,06 .10 <sup>-2</sup>	9,35 .10 <sup>-2</sup>	8,73 .10 <sup>-2</sup>	7,69 .10 <sup>-2</sup>	8,99 .10 <sup>-2</sup>	8,02 .10 <sup>-2</sup>	8,07 .10 <sup>-2</sup>
H <sub>2</sub>	37,07	36,59	33,80	39,20	37,09	32,30	37,42	33,62	33,43
CO	23,65	23,21	21,43	24,85	23,45	20,53	23,75	21,31	21,14
Alcatrão	2,44 .10 <sup>-3</sup>	2,41 .10 <sup>-3</sup>	2,23 .10 <sup>-3</sup>	2,58 .10 <sup>-3</sup>	2,44 .10 <sup>-3</sup>	2,13 .10 <sup>-3</sup>	2,46 .10 <sup>-3</sup>	2,21 .10 <sup>-3</sup>	2,19 .10 <sup>-3</sup>

Valores expressos em % molar.

A Tabela A7.4 apresenta os resultados da composição do gás de síntese bruto, obtidos a partir de modelo empírico e experimentos de gaseificação encontrados na literatura, Leite [26].

Tabela A7.4. Composição do gás de síntese bruto da literatura, Leite [26].

Descrição da Espécie	Modelo Empírico	Exp. 01	Exp. 02	Exp. 03
CO <sub>2</sub>	41,44	42,09	40,8	42,31
CH <sub>4</sub>	2,76	6,92	6,88	6,04
H <sub>2</sub>	31,03	33,33	35,6	37,16
CO	16,35	17,65	16,71	14,48
Alcatrão	-	-	-	-

Valores expressos em % molar. Valores retirados de Leite [26].

## ANEXO 8 – RESUMO DOS RESULTADOS DAS ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

Neste Anexo são apresentadas as curvas de redução de massa em função da temperatura obtidas durante os experimentos realizados com o equipamento do tipo TGA. As Figuras A8.1 a A8.13 mostram as respectivas curvas dos experimentos 1 ao 13.

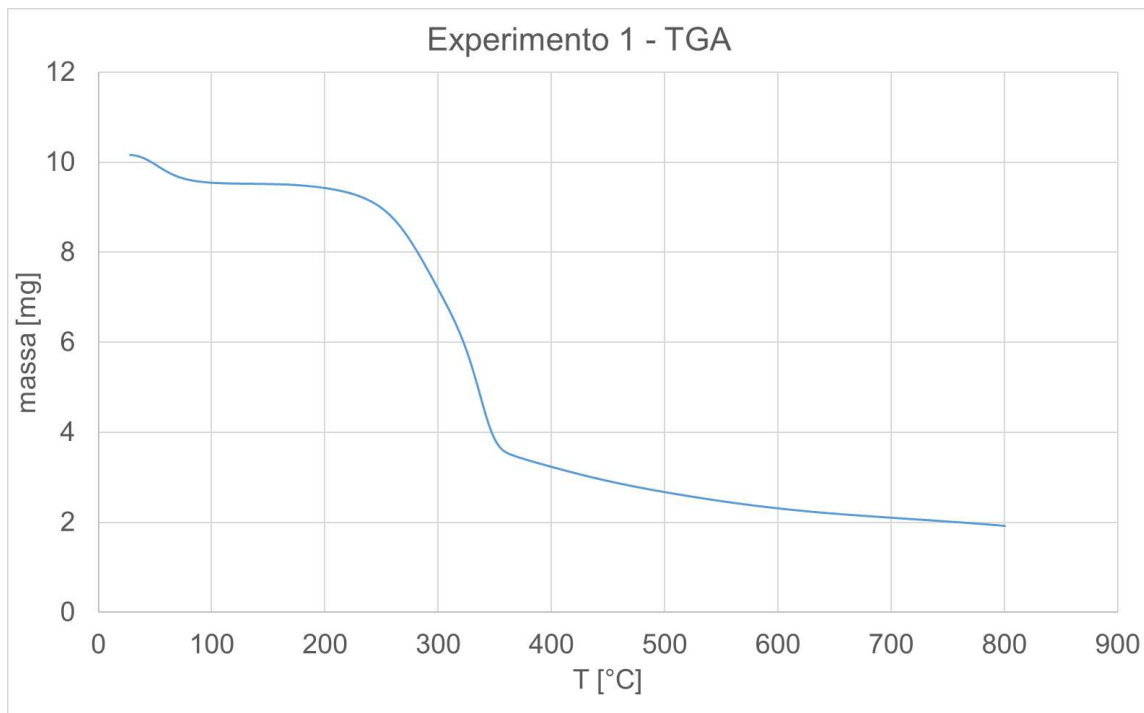


Figura A8.1 Experimento 1 – TGA.

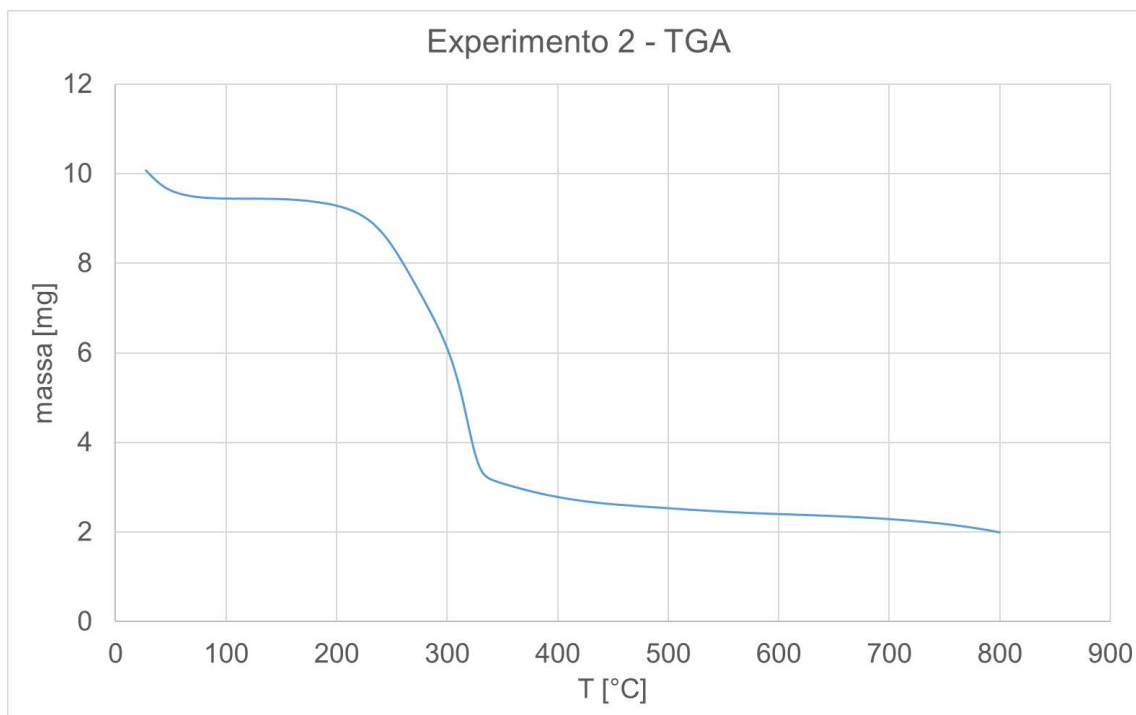


Figura A8.2 Experimento 2 – TGA.

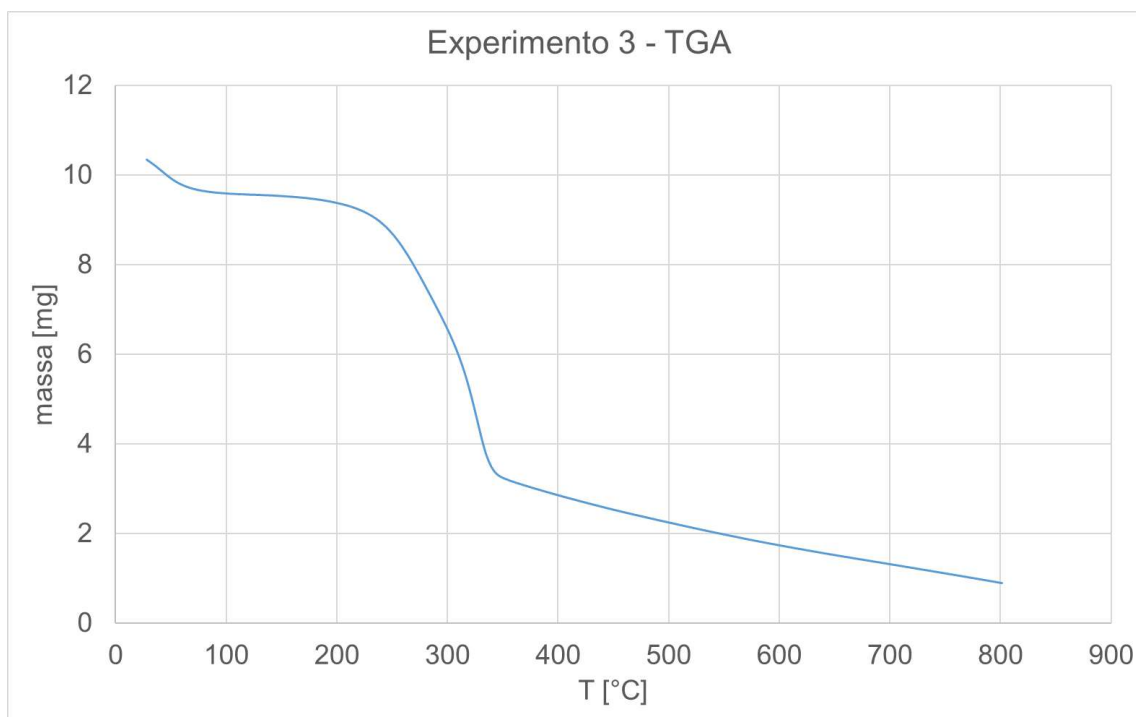


Figura A8.3 Experimento 3 – TGA.



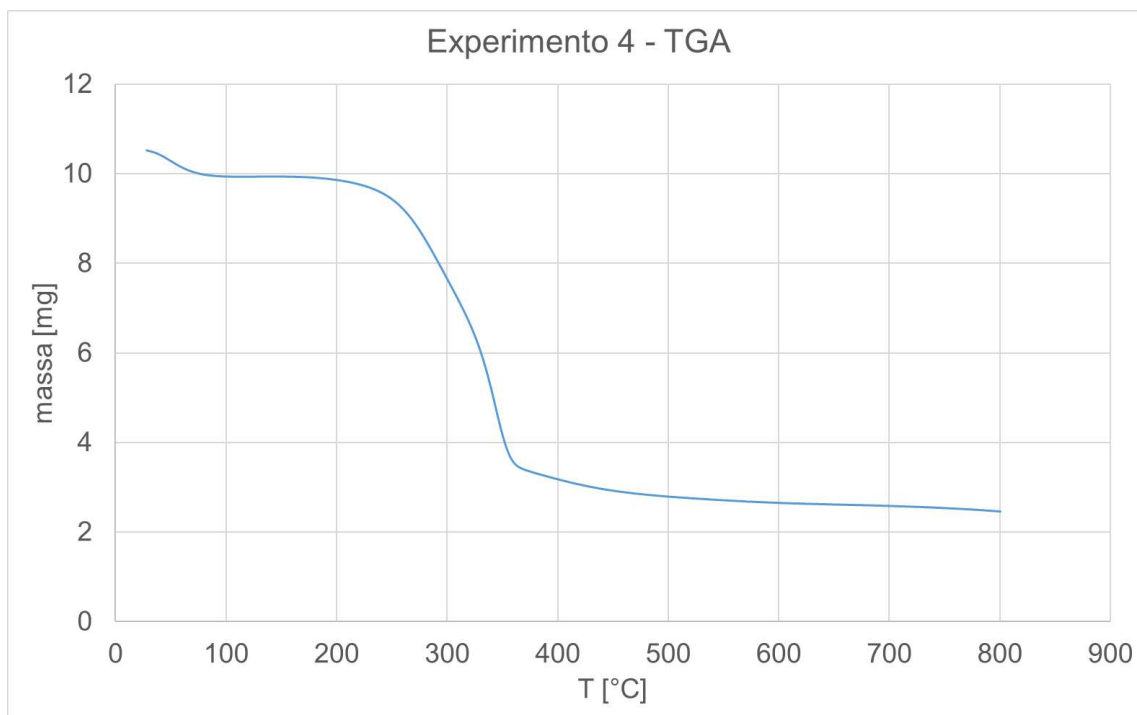


Figura A8.4 Experimento 4 – TGA.

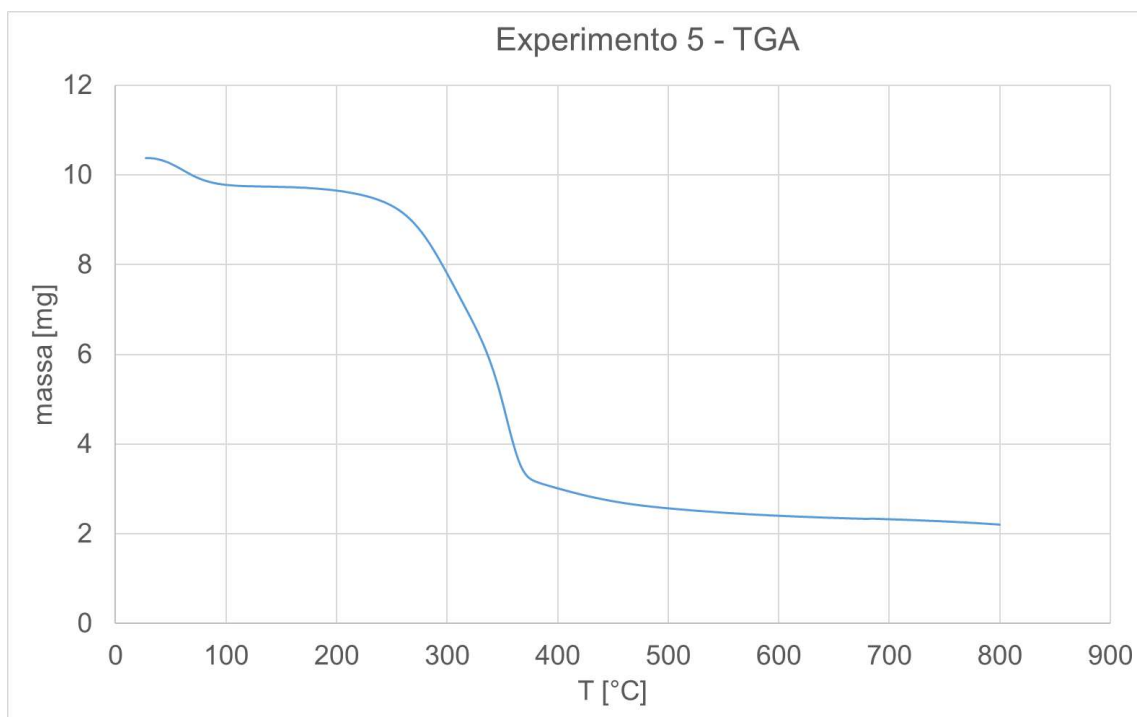


Figura A8.5 Experimento 5 – TGA.

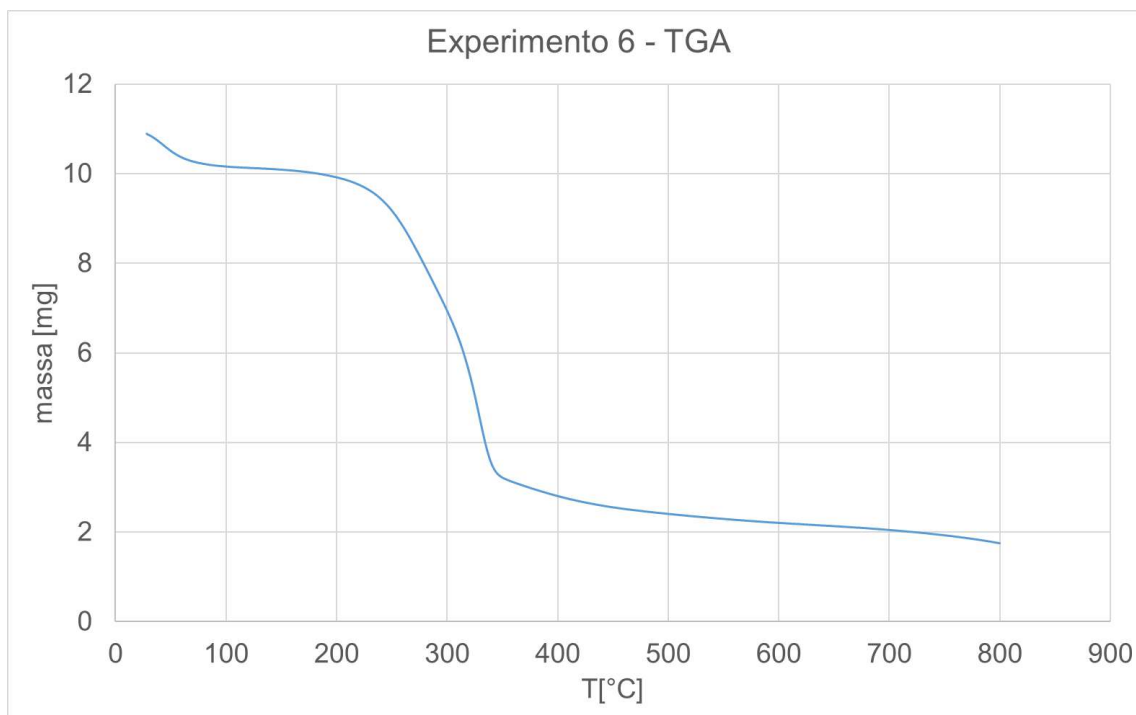


Figura A8.6 Experimento 6 – TGA.

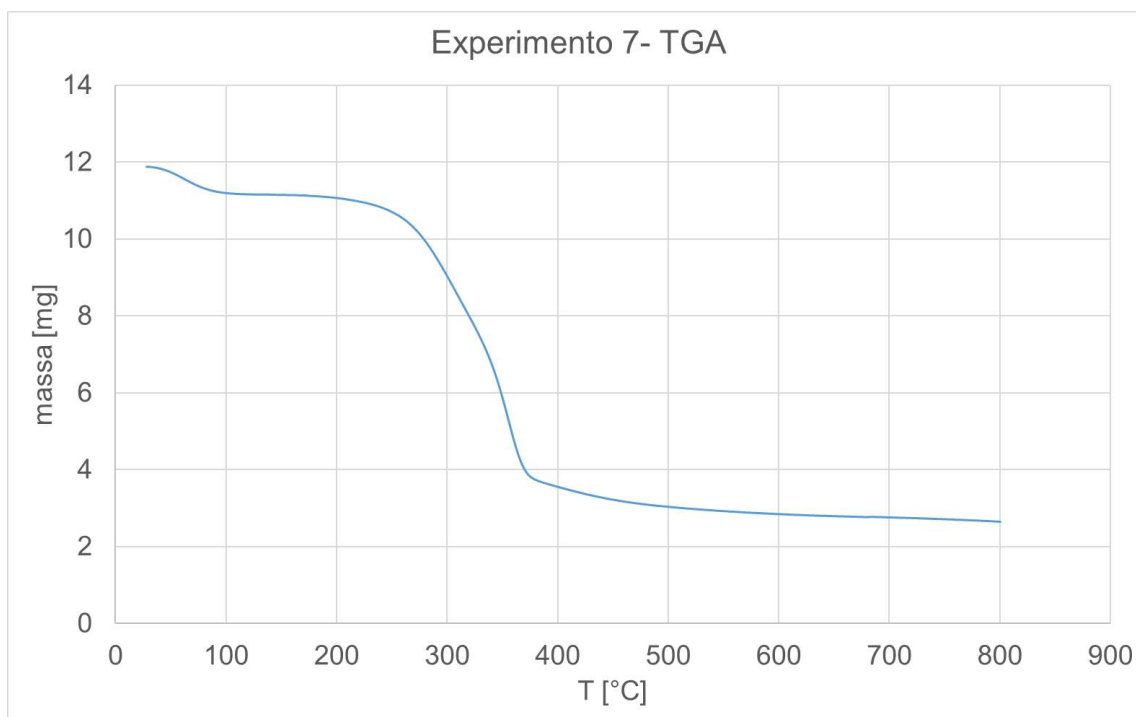


Figura A8.7 Experimento 7 – TGA.

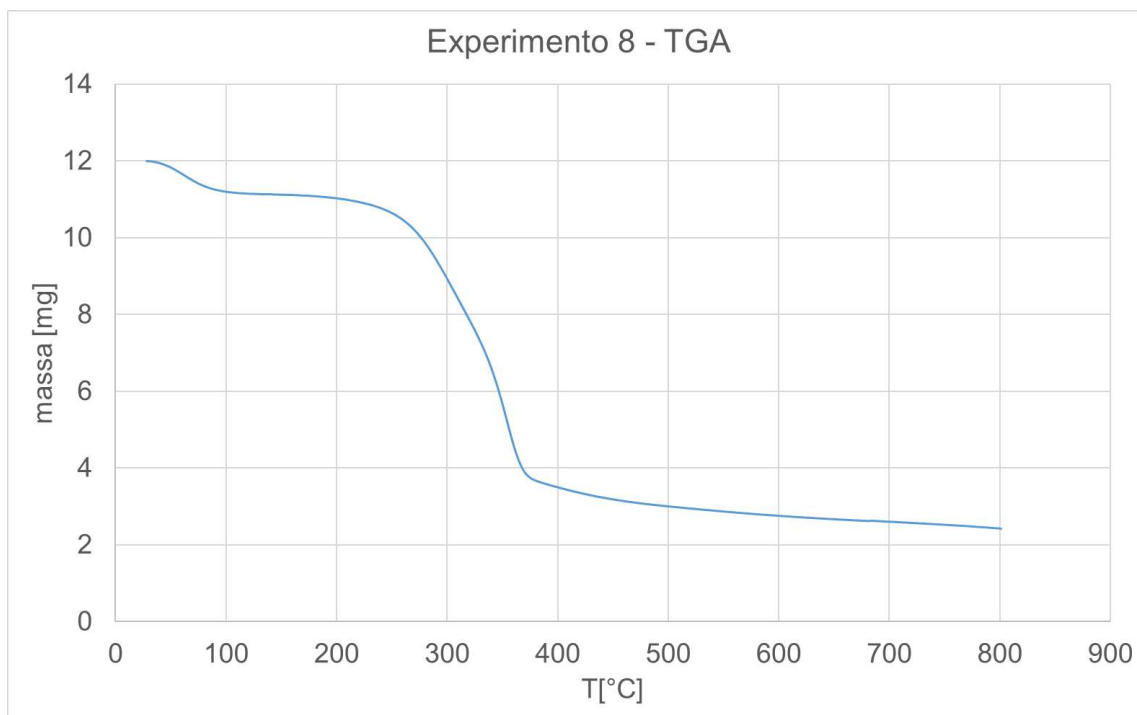


Figura A8.8 Experimento 8 – TGA.

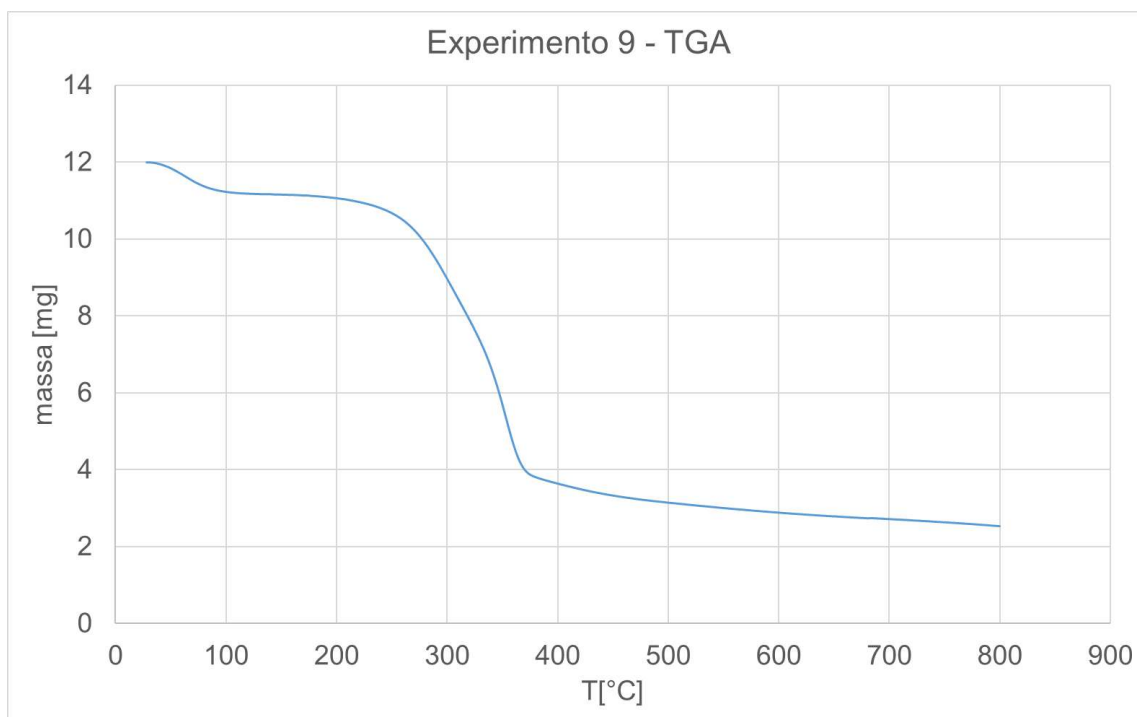


Figura A8.9 Experimento 9 – TGA.

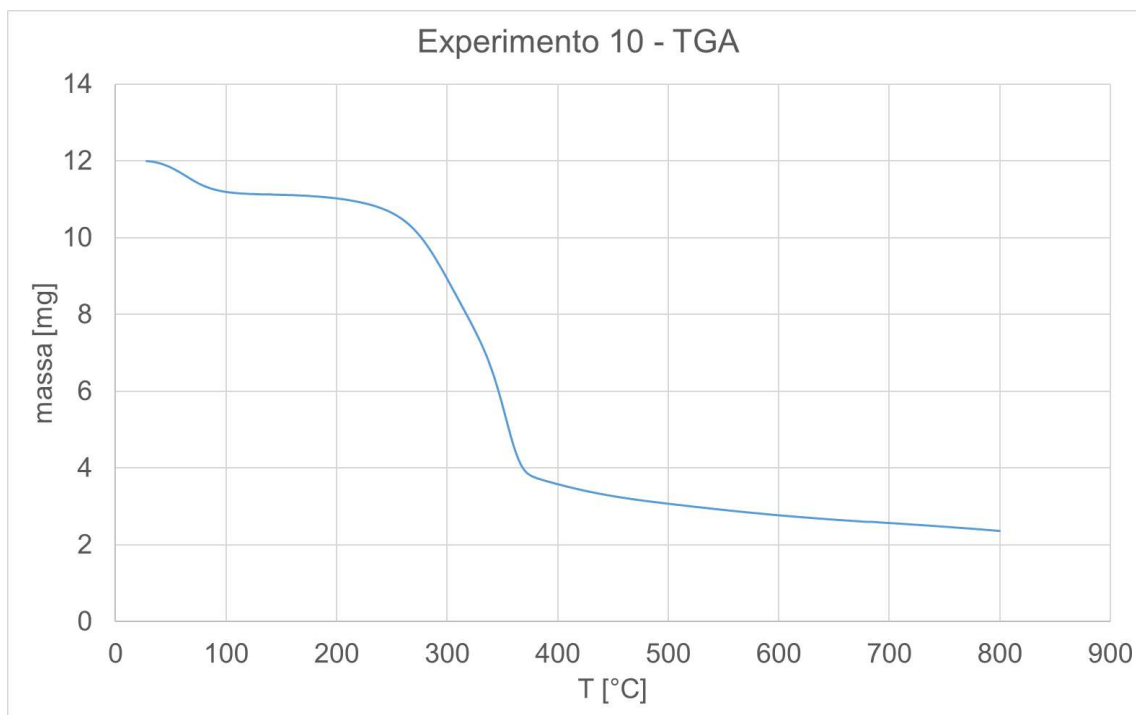


Figura A8.10 Experimento 10 – TGA.

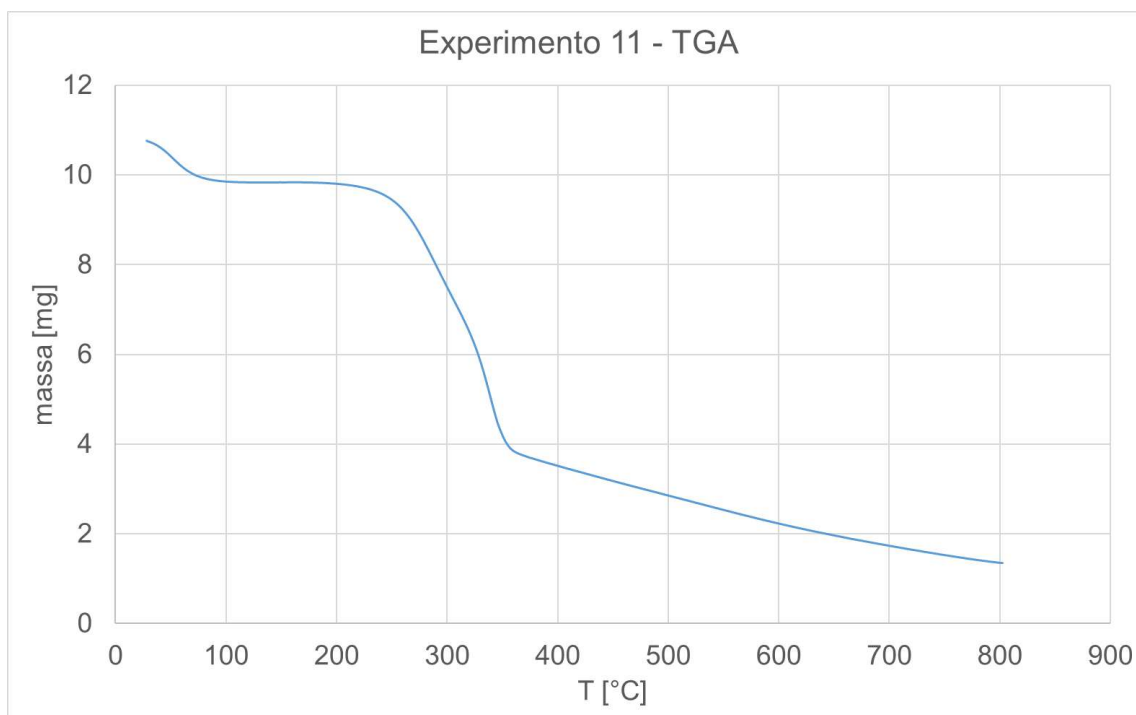


Figura A8.11 Experimento 11 – TGA.

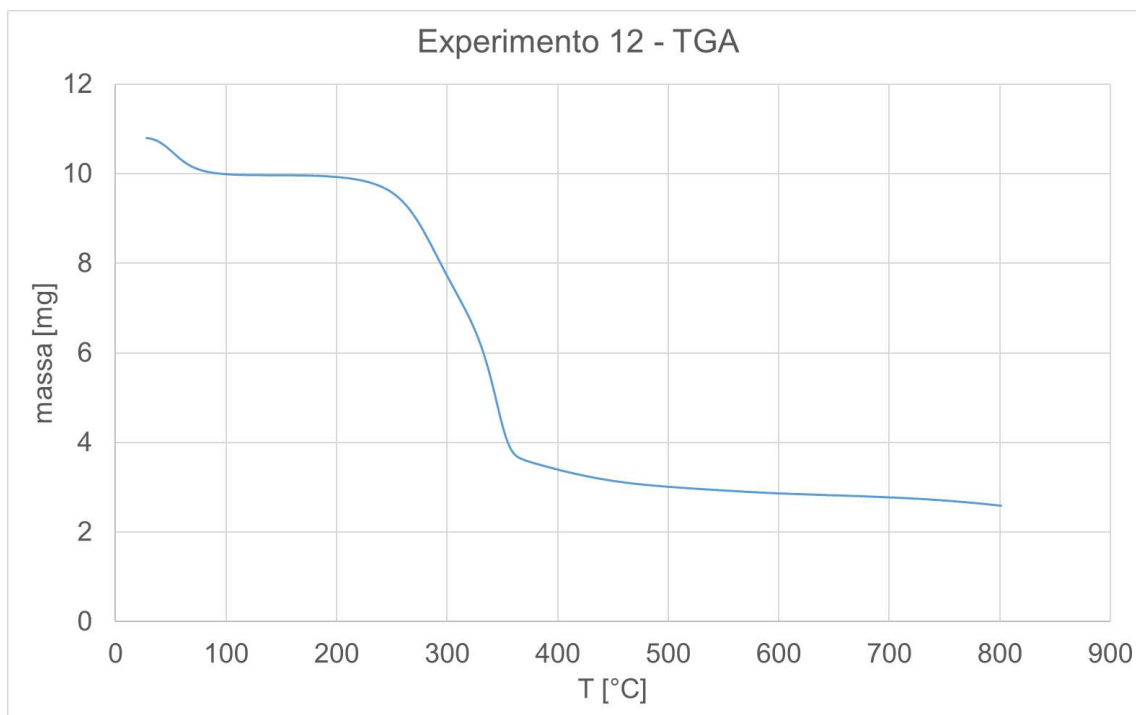


Figura A8.12 Experimento 12 – TGA.

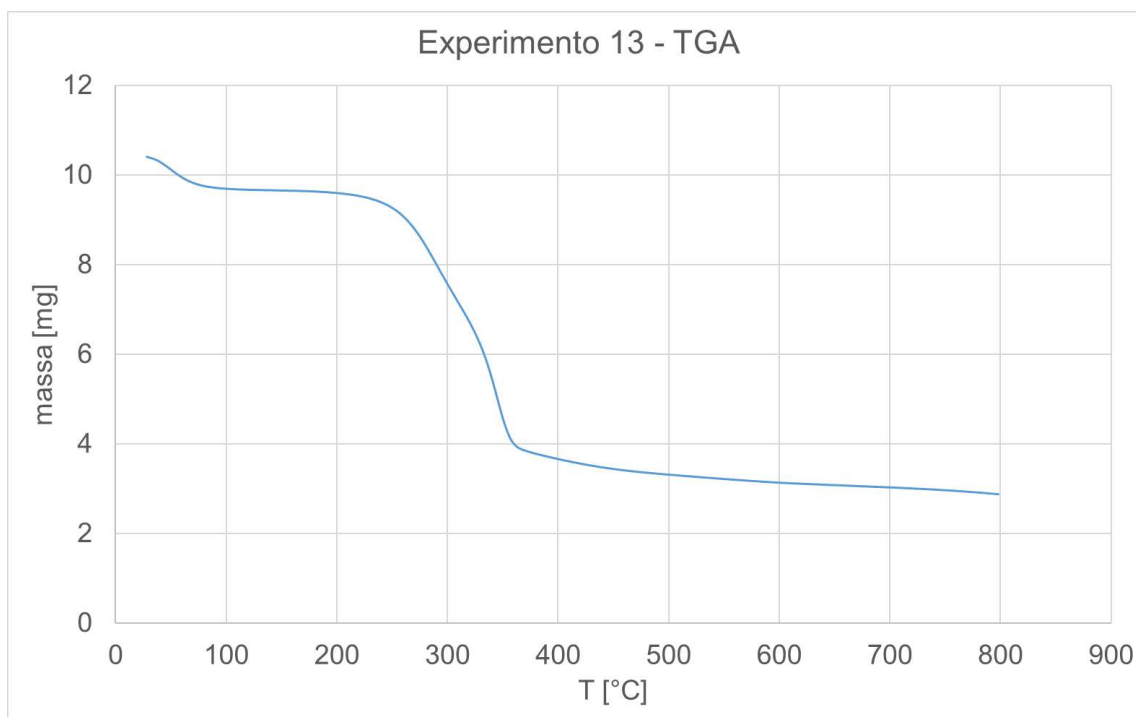


Figura A8.13 Experimento 13 – TGA.

## ANEXO 9 – RESUMO DOS RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES EM CFD

Neste Anexo são apresentadas as curvas de formação das espécies CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, ao longo da altura do *riser*, obtidas através das simulações em CFD, utilizando o modelo proposto nas Tabela 6.7 e 6.8 e das condições operacionais apresentadas na Tabela 5.3. Também é apresentada uma curva contendo a formação do alcatrão ao longo do *riser* em todas as 09 simulações realizadas. As Figuras A9.1 a A9.9 mostram as frações molares das espécies CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>.

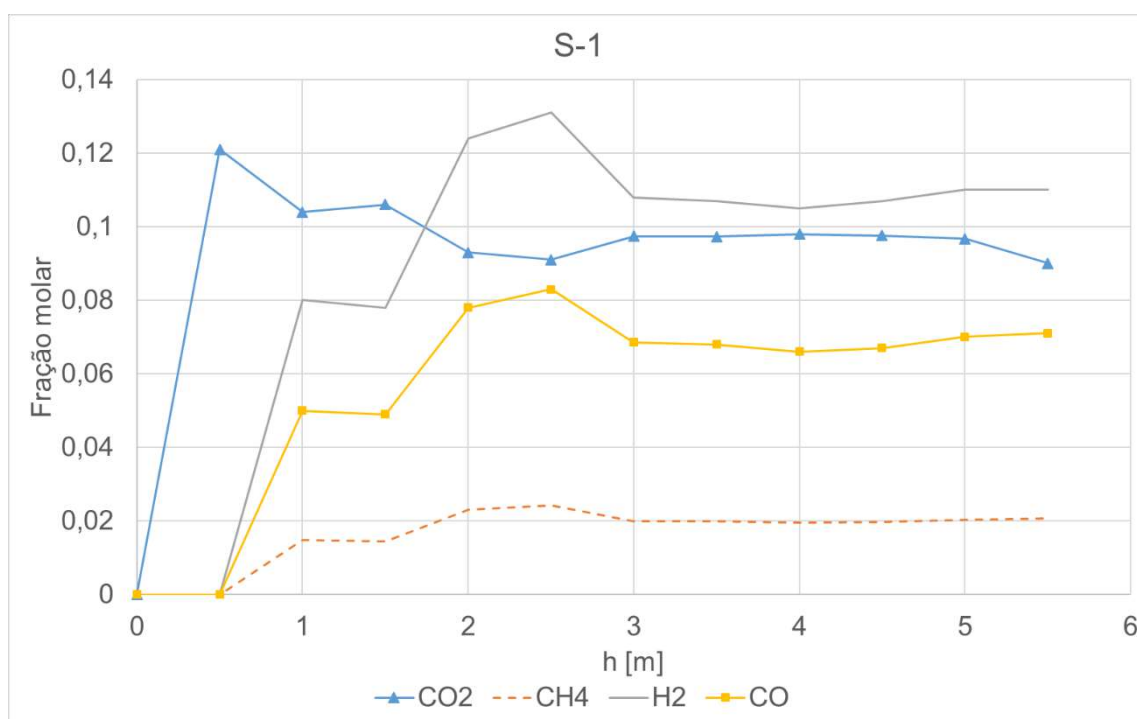


Figura A9.1 Simulação CFD S-1.

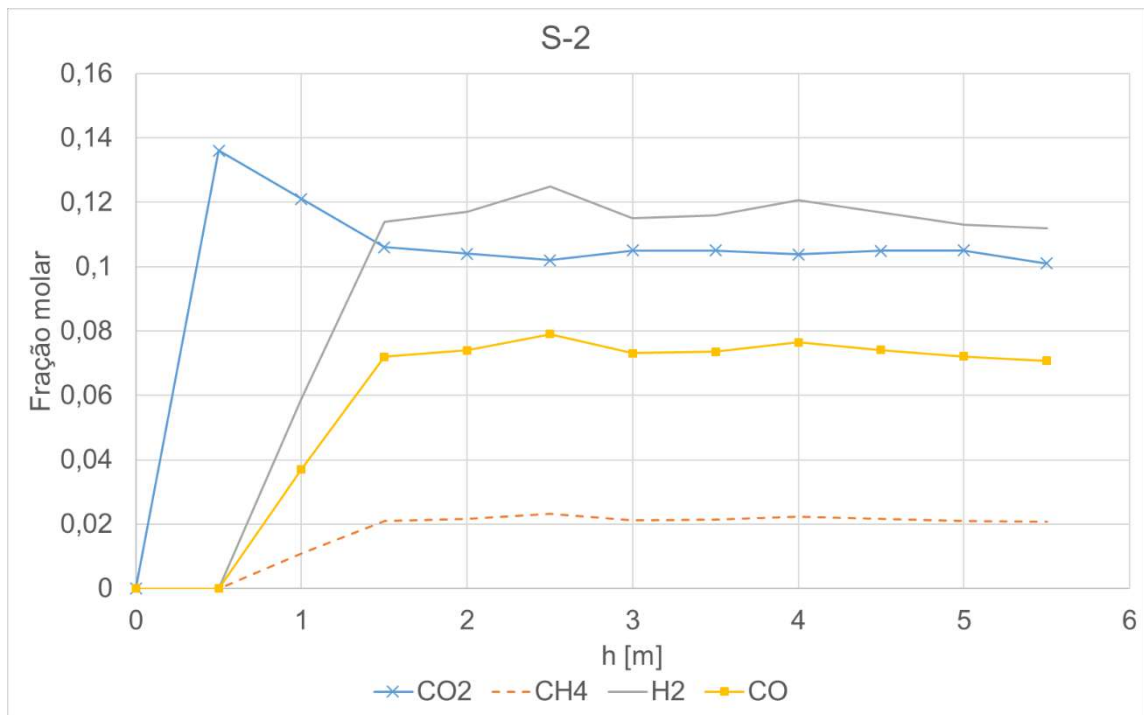


Figura A9.2 Simulação CFD S-2.

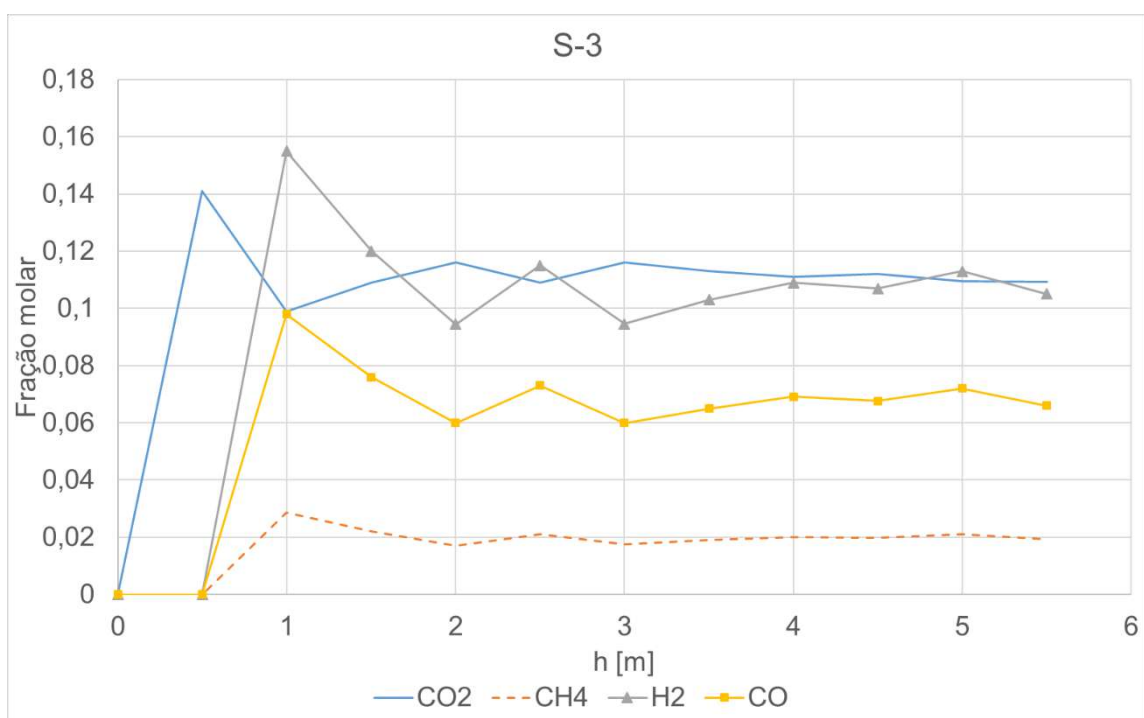


Figura A9.3 Simulação CFD S-3.

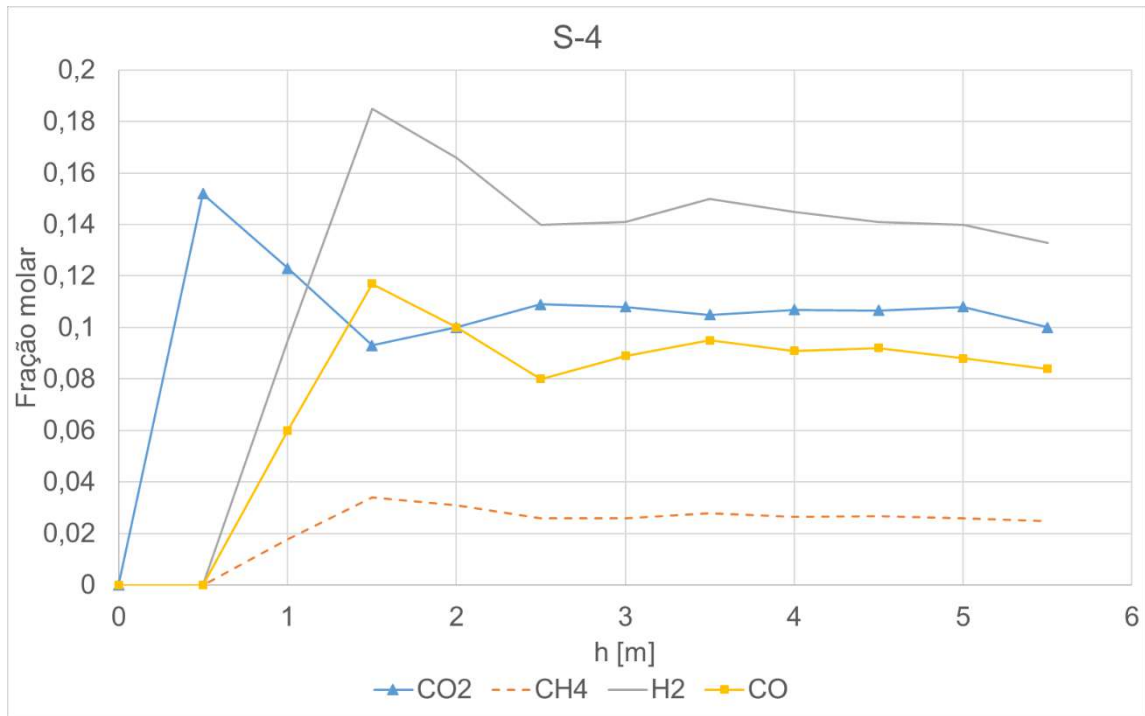


Figura A9.4 Simulação CFD S-4.

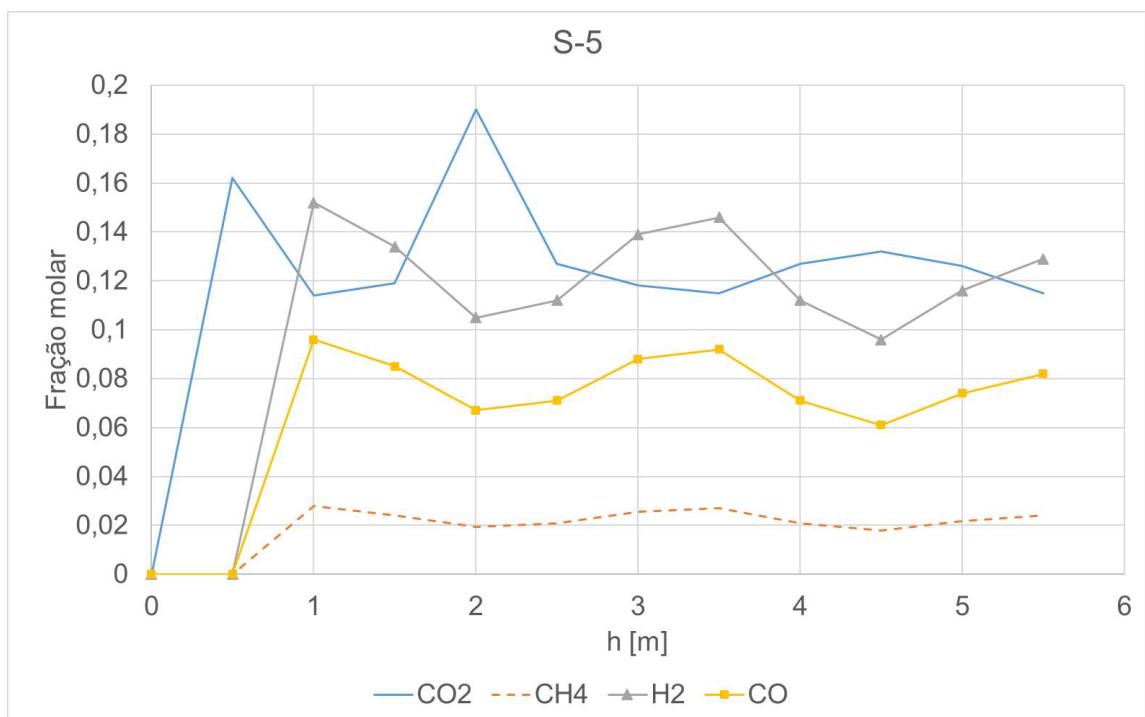


Figura A9.5 Simulação CFD S-5.



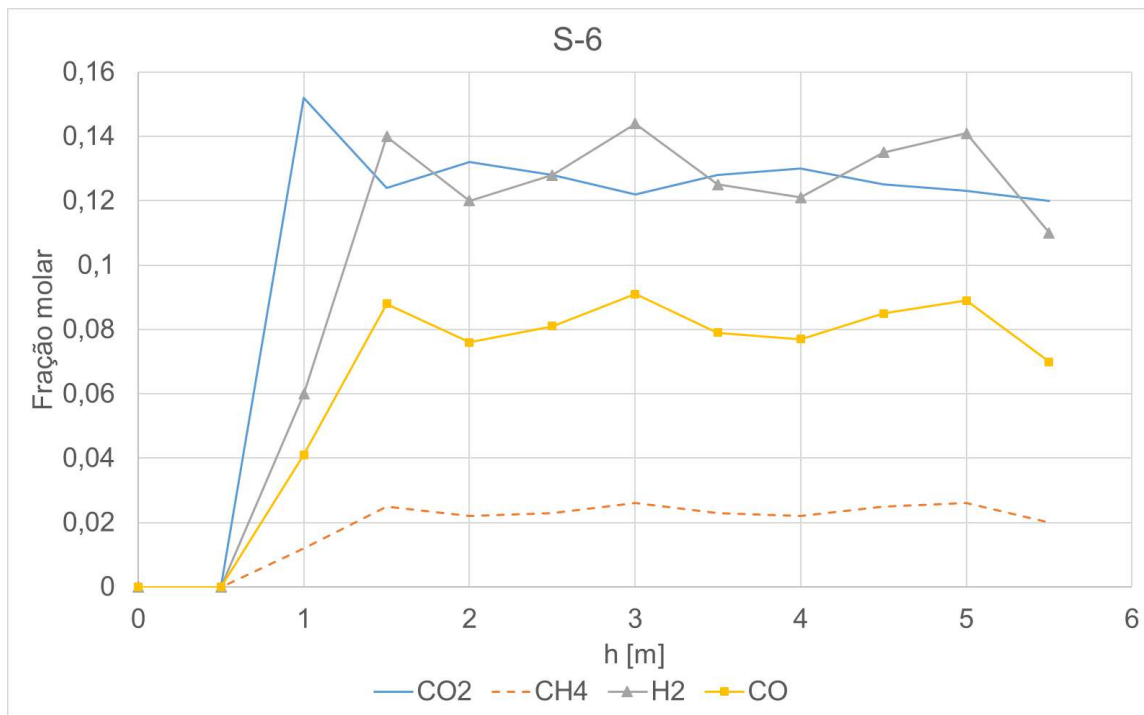


Figura A9.6 Simulação CFD S-6.

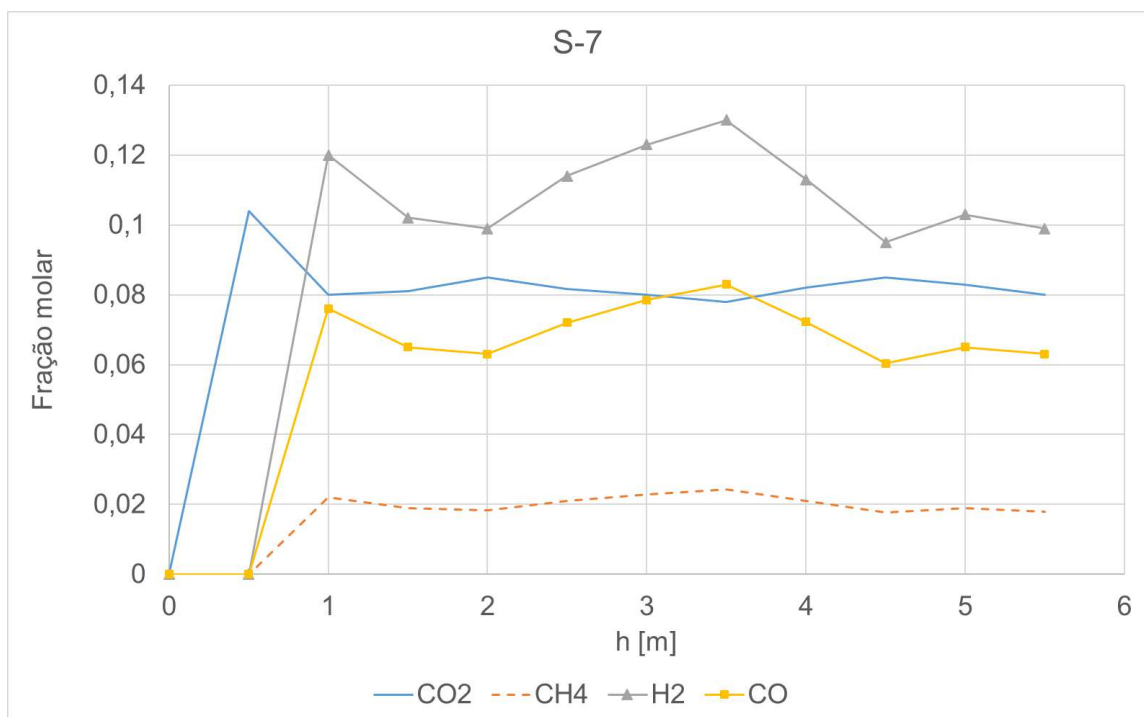


Figura A9.7 Simulação CFD S-7.

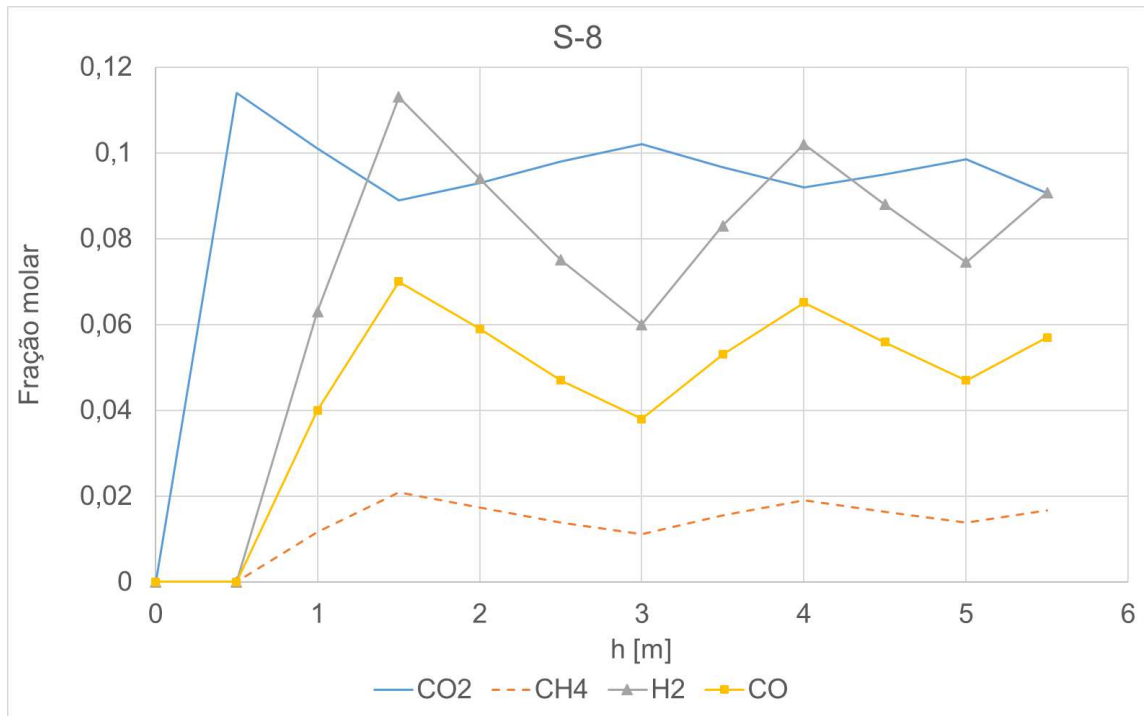


Figura A9.8 Simulação CFD S-8.

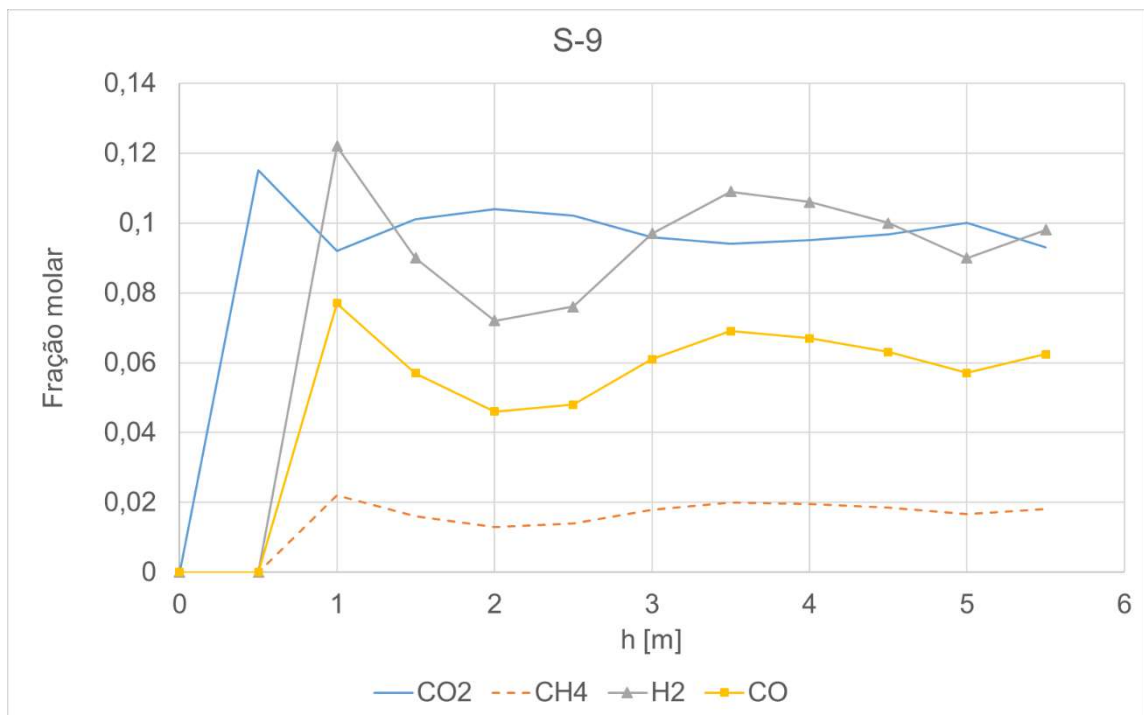


Figura A9.9 Simulação CFD S-9.

A Figura A9.10 apresenta as frações molares de alcatrão, obtidas a partir das 9 simulações em CFD, realizadas com as condições operacionais dos experimentos de gaseificação, realizados na planta piloto.

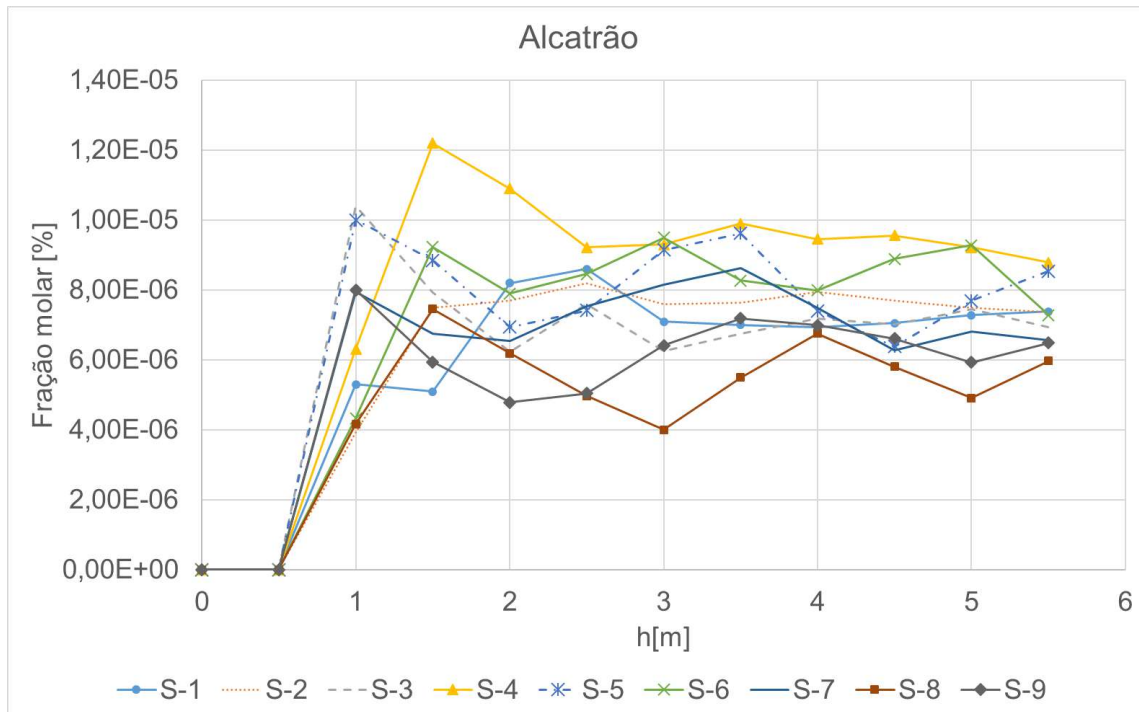


Figura A9.10 Teor de Alcatrão.