

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

DIEGO KRETTI DRUMMOND BARATA

**DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS GASES COMBUSTÍVEIS
RESULTANTES DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA
EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO CIRCULANTE UTILIZANDO A
TEORIA DE MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PONTA GROSSA

2014

DIEGO KRETTI DRUMMOND BARATA

**DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS GASES COMBUSTÍVEIS
RESULTANTES DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA
EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO CIRCULANTE UTILIZANDO A
TEORIA DE MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Diplomação, do Curso Superior de Engenharia Química do Departamento Acadêmico de Engenharia Química – DAENQ – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Jhon Jairo Ramirez Behainne

PONTA GROSSA

2014



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do
Paraná
Campus Ponta Grossa
Coordenação de Engenharia Química



TERMO DE APROVAÇÃO

DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS GASES COMBUSTÍVEIS RESULTANTES DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO CIRCULANTE UTILIZANDO A TEORIA DE MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA LIVRE DE GIBBS

por

Diego Kretti Drummond Barata

Monografia apresentada no dia 21 de novembro de 2014 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho **aprovado** (aprovado, aprovado com restrições ou reprovado).

Prof.^a. Dr.^a. Maria Regina Parise (UTFPR)

Prof.^a. Dr.^a. Priscilla dos Santos Gaschi Leite (UTFPR)

Prof. Dr. Jhon Jairo Ramirez Behainne (UTFPR)
Orientador

Profa. Dra. Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

Ao meu Grande e Soberano Deus que com mão forte tem conduzido meus caminhos de maneira gloriosa e inenarrável sob sua misericórdia e amor infinitos.

Ao meu pai Dante Barata Filho, homem honroso, sábio e de caráter inquestionável que me incentivou, ensinou e me susteve sob cuidados e amor os quais não posso exprimir.

À minha mãe Patricia e minha irmã Mariana por todo amor, incentivo e paciência com os quais me apoiaram em todo o meu peregrinar.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Professor Dr. Jhon Jairo Ramirez Behainne por todo o empenho, companheirismo, dedicação incansável e paciência com os quais me orientou na elaboração deste trabalho, oferecendo apoio e disponibilidade integral com excelência técnica e profundo conhecimento.

Ao corpo docente e à Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) por todo apoio e contribuição na minha formação acadêmica que ofereceu condições e embasamento para a realização deste trabalho.

Às constituintes da banca examinadora Prof.^a. Dr.^a. Maria Regina Parise e Prof.^a. Dr.^a. Priscilla dos Santos Gaschi Leite que com extremo companheirismo e dedicação também fizeram parte da banca para aprovação da primeira etapa deste trabalho.

Ao meu grande amigo Rafael Martinelli que me forneceu toda a estrutura e apoio para o exercício acadêmico e conclusão deste trabalho.

RESUMO

BARATA, Diego Kretti Drummond. Determinação da composição dos gases combustíveis resultantes do processo de gaseificação de biomassa em reator de leito fluidizado circulante utilizando a teoria de minimização da energia livre de Gibbs. 2014. 103 f. Trabalho de Conclusão de Curso, Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2014.

Este trabalho desenvolve uma rotina computacional capaz de prever a composição do gás energético resultante de um processo de gaseificação de biomassa em um gaseificador de leito fluidizado circulante através da implementação de equações que descrevem fenômenos físicos e químicos pela minimização da energia livre de Gibbs. Ferramentas matemáticas são implementadas para a geração de perfis de variação da porcentagem volumétrica no equilíbrio para os compostos metano, hidrogênio e monóxido de carbono. Esta modelagem determina o efeito das variáveis inerentes ao processo como razão de equivalência, temperatura do sistema, adição de vapor como agente gaseificante, umidade de combustível e poder calorífico superior na composição do gás resultante quando a composição do combustível empregado é informada após ser obtida através de análises químicas. Os parâmetros de simulação variam entre 0,2 e 0,54 para a razão de equivalência, 1073 e 1273 K para a temperatura e de 0 a 0,2 o teor de vapor adicionado como agente gaseificante. O comportamento dos componentes de interesse no gás resultante em relação às variáveis analisadas ocorreu como o esperado quando comparado a dados obtidos em trabalhos prévios, indicando que o modelo de equilíbrio modificado empregado pode ser útil para a obtenção de pontos ótimos de operação no projeto de gaseificadores.

Palavras-chave: Gaseificação de Biomassa. Modelo de Equilíbrio Modificado. Gás Energético. Leito Fluidizado Circulante.

ABSTRACT

BARATA, Diego Kretti Drummond. Determination of composition of fuel gas resulting from the biomass gasification process in circulating fluidized bed reactor using the Gibbs free energy minimization's theory. 2014. 103 f. Trabalho de Conclusão de Curso, Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2014.

This work develops a computational routine able to predict the composition of the gas obtained from a biomass gasification process in a circulating fluidized bed gasifier through the implementation of equations that describe the physical and chemical phenomena by using the Gibbs free energy minimization approach. Mathematical tools are implemented to generate the profiles of the variation in the volumetric percentage for methane, hydrogen and carbon monoxide compounds. This model determines the effect of the variables of the process, such as equivalence ratio, system temperature, addition of steam as a gasifying agent, fuel moisture and higher heating value in the composition of the resultant gas when the composition of the fuel used is obtained by chemical analyzes. The simulation parameters ranging between 0,2 and 0,54 for equivalence ratio, 1073 to 1273 K for the temperature and from 0 to 0,2 for the content of steam added as a gasifying agent. The behavior of this components in the resultant gas was as expected when compared to data from previous studies, showing that the modified equilibrium model employed can be useful for obtaining optimal operating points in the design of gasifiers.

Keywords: Biomass Gasification. Modified Equilibrium Model. Energetic Gas. Circulating Fluidized Beds.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema resumido do processo de gaseificação de biomassa.....	6
Figura 2 - Representação de um gaseificador contracorrente	8
Figura 3- Representação de um gaseificador co-corrente	10
Figura 4 - Representação de um gaseificador de leito cruzado	11
Figura 5 - Representação de um gaseificador de leito fluidizado	12
Figura 6 - Regimes de fluidização em função da velocidade do gás.....	13
Figura 7 - Concentrações de CO e CO ₂ como função da temperatura	21
Figura 8 - Concentrações de CO, H ₂ O e H ₂ em função da temperatura	22
Figura 9 - Diagrama esquemático do modelo de equilíbrio modificado.....	46
Figura 10 - Concentração de CO variando-se razão de equivalência e teor de vapor adicionado.....	67
Figura 11 - Concentração de H ₂ variando-se razão de equivalência e teor de vapor adicionado.....	71
Figura 12 - Concentração de CH ₄ variando-se razão de equivalência e teor de vapor adicionado.....	74

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Porcentagem volumétrica de CO para 1073 K	53
Gráfico 2 - Porcentagem volumétrica de CO para 1173 K	54
Gráfico 3 - Porcentagem volumétrica de CO para 1273 K	54
Gráfico 4 - Frações das espécies no gás resultante	56
Gráfico 5 - Porcentagem volumétrica de H ₂ para 1073 K.....	57
Gráfico 6 - Porcentagem volumétrica de H ₂ para 1173 K.....	58
Gráfico 7 - Porcentagem volumétrica de H ₂ para 1273 K.....	58
Gráfico 8 - Porcentagem volumétrica de CH ₄ para 1073 K.....	60
Gráfico 9 - Porcentagem volumétrica de CH ₄ para 1173 K.....	61
Gráfico 10 - Porcentagem volumétrica de CH ₄ para 1273 K	62
Gráfico 11 - Porcentagem volumétrica de CO para 1075 K	64
Gráfico 12 - Porcentagem volumétrica de CO para 1173 K	65
Gráfico 13 - Porcentagem volumétrica de CO para 1273 K	66
Gráfico 14 – Porcentagens volumétricas das espécies no gás resultante para modelo de equilíbrio modificado	67
Gráfico 15 - Porcentagem volumétrica de H ₂ para 1073 K.....	69
Gráfico 16 - Porcentagem volumétrica de H ₂ para 1173 K.....	70
Gráfico 17 - Porcentagem volumétrica de H ₂ para 1273 K.....	70
Gráfico 18 - Porcentagem volumétrica de CH ₄ para 1075 K	72
Gráfico 19 - Porcentagem volumétrica de CH ₄ para 1173 K	73
Gráfico 20 - Porcentagem volumétrica de CH ₄ para 1273 K	73
Gráfico 21 - Comportamento do poder calorífico superior variando-se a temperatura do sistema para $R_v=0,1$ e $x_i=0,38$	76
Gráfico 22 - Comportamento do poder calorífico superior variando-se a temperatura do sistema para um modelo experimental elaborado por Li et al. (2004).....	77
Gráfico 23 - Comportamento do poder calorífico superior variando-se razão de equivalência para um modelo experimental elaborado por Li et al. (2004)	79

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	2
1.1. Apresentação do Tema.....	2
1.2. Problema	3
1.3. Objetivo Geral.....	3
1.4. Objetivos Específicos.....	3
1.5. Justificativa	4
2. REFERENCIAL TEÓRICO	5
2.1. Gaseificação	5
2.2. Classificação e Tipos de Gaseificadores	7
2.2.1. Gaseificadores Contracorrente	7
2.2.2. Gaseificadores Co-corrente	9
2.2.3. Gaseificadores de Fluxo Cruzado	10
2.2.4. Gaseificadores de Leito Fluidizado	11
2.2.4.1. Gaseificadores de Leito Fluidizado Circulante.....	14
2.3. Temperaturas do Processo de Gaseificação	15
2.4. Agentes Gaseificantes	16
2.5. Caracterização da Biomassa	17
2.5.1. Granulometria	17
2.5.2. Análise Elementar	18
2.5.3. Análise Imediata.....	18
2.5.4. Poder Calorífico de Sólidos.....	18
2.6. Reações Envolvidas no Processo de Gaseificação	19
2.6.1. Pirólise	19
2.6.2. Combustão e Gaseificação	19
2.6.3. Estequiometria das Reações de Combustão e Gaseificação.....	23
2.6.4. Ar Estequiométrico	24
2.6.5. Quantidades de Ar Usuais na Gaseificação e Fator de Equivalência	25
2.6.6. Razão Mássica de Vapor	25
2.7. MODELAGEM DA GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA	25
2.7.1. Modelos Cinéticos	26
2.7.2. Modelos de Equilíbrio.....	27
3. METODOLOGIA	29

3.1. Descrição dos Procedimentos de Coleta de Dados, Natureza dos Dados a Serem Coletados e Instrumentos Utilizados	29
3.2. Minimização da Energia Livre de Gibbs para o Equilíbrio Não- Estequiométrico e os Multiplicadores de Lagrange: Modelo de Equilíbrio Puro	30
3.2.1. Dimensões e Condições Operacionais do Gaseificador de Leito Fluidizado Circulante	32
3.2.2. Características do Combustível	33
3.2.3. Características dos Agentes Gaseificantes.....	34
3.2.3.1. Ar Fluidizante Úmido	34
3.2.3.2. Vapor de Água Adicionado ao Processo	34
3.2.4. Cálculo das Descargas de Combustível e dos Agentes Gaseificantes para Determinar as Relações Ar/Combustível	35
3.2.4.1. Determinação dos Moles de Cada Elemento por Quilo de Combustível	35
3.2.4.2. A Relação Estequiométrica Ar/Combustível	37
3.2.4.3. Relação Real Ar/Combustível.....	37
3.2.4.4. Descarga de Ar Fluidizante Úmido (m_{ar}), Combustível (m_{fuel}) e Vapor Alimentado (m_{vapor}).....	38
3.2.5. Cálculo das Quantidades Molares dos Reagentes da Reação Química Global.....	39
3.2.5.1. Combustível e Seus Constituintes	39
3.2.5.2. Ar Fluidizante.....	40
3.2.5.3. Vapor de Água.....	40
3.2.6. Balanço dos Átomos	41
3.2.7. Funções de Formação de Gibbs no Estado Padrão.....	42
3.2.8. Equações de Minimização da Energia Livre de Gibbs	43
3.2.9. Determinação da Composição do Gás Energético.....	44
3.3. Minimização da Energia Livre de Gibbs para o Equilíbrio Não- Estequiométrico e os Multiplicadores de Lagrange: Modelo de Equilíbrio Modificado	44
3.3.1. Cálculo dos Átomos Participantes nos Reagentes da Reação Química Global.....	47
3.3.1.1. Combustível e Seus Constituintes	47
3.3.2. Balanço de Átomos	48
3.3.3. Composição do Gás Total Resultante.....	49

3.4. Descrição das Condições de Simulação.....	49
3.5. Tratamento dos Resultados.....	50
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
Neste capítulo são apresentados e analisados os resultados obtidos a partir dos casos de gaseificação simulados, estabelecidos com base nas condições descritas no item 3 do presente trabalho.	52
4.1. Resultados de Simulação para o Modelo de Equilíbrio Puro	52
4.1.1. Monóxido de Carbono (CO)	52
4.1.1.1. Variação com a Razão de Equivalência, Temperatura e Teor de Vapor Adicionado.....	52
4.1.2. Hidrogênio (H ₂).....	56
4.1.2.1. Variação com a Razão de Equivalência, Temperatura e Teor de Vapor Adicionado.....	56
4.1.3. Metano (CH ₄)	60
4.1.3.1. Variação com a Razão de Equivalência, Temperatura e Teor de Vapor Adicionado.....	60
4.2. Resultados de Simulação para o Modelo de Equilíbrio Modificado	63
4.2.1. Monóxido de Carbono (CO)	64
4.2.1.1. Variação com a Razão de Equivalência, Temperatura e Teor de Vapor Adicionado.....	64
4.2.2. Hidrogênio (H ₂).....	68
4.2.2.1. Variação com a Razão de Equivalência, Temperatura e Teor de Vapor Adicionado.....	68
4.2.3. Metano (CH ₄)	71
4.2.3.1. Variação com a Razão de Equivalência, Temperatura e Teor de Vapor Adicionado.....	72
4.3. Análise do Poder Calorífico Superior	75
4.3.1. Comportamento em Relação à Temperatura	75
4.3.2. Comportamento em Relação ao Fator de Equivalência	77
4.3.3. Comportamento em Relação ao Teor de Vapor Adicionado	79
4.4. Análise do Comportamento do Carbono Sólido (Cinzas).....	80
4.5. Comparação de Resultados com Dados da Literatura	81
5. CONCLUSÕES	82
6. REFERÊNCIAS.....	84

1. INTRODUÇÃO

Neste item apresenta-se o tema objeto de estudo, ressaltando os aspectos que motivaram a sua escolha e os objetivos que pretendem ser alcançados.

1.1. Apresentação do Tema

Nos últimos anos, a preocupação ambiental vinculada à produção da energia térmica e/ou elétrica advinda da queima de combustíveis vem ganhando destaque no cenário mundial. Nesse sentido, muitas ações estão sendo promovidas, a fim de substituir os denominados combustíveis fósseis por outros de caráter renovável, o que tem contribuído significativamente na melhora da qualidade de vida da população. Dentre os combustíveis renováveis mais importantes nesta nova matriz energética cabe destacar a biomassa lignocelulósica ou vegetal, termo utilizado para designar toda matéria orgânica originada por via da fotossíntese.

A biomassa vegetal, daqui em diante denominada simplesmente biomassa, tem sido utilizada com sucesso em processos de transformação termoquímica, principalmente nos processos de combustão, gaseificação e pirólise. A combustão da biomassa é já bastante utilizada em fornalhas de caldeiras em muitos países, incluindo o Brasil, obtendo-se principalmente calor para uso industrial e eletricidade. Por outro lado, na gaseificação, a biomassa sólida pode ser transformada em um combustível gasoso com qualidade apropriada para seu uso industrial, facilitando o seu armazenamento e transporte a longas distâncias, bem como, possibilitando uma combustão mais limpa e a sua integração em processos mais modernos e eficientes na geração de potência mecânica. Estes aspectos tornam o processo da gaseificação de biomassa mais interessante em relação à sua queima direta em fornalhas.

Atualmente existem várias tecnologias de gaseificação que empregam a biomassa como combustível, tendo como base a utilização de reatores das duas principais vertentes: leito fixo (tipos co-corrente, paralelo ou fluxo cruzado) e leito fluidizado (tipos borbulhante e circulante). No caso específico dos gaseificadores de leito fluidizado circulante, a característica de excelente mistura do combustível com o agente gaseificante promove altas eficiências de conversão a gás combustível e possibilidades para o aproveitamento energético de combustíveis de baixa qualidade (com potencial de emissão de poluentes, alto teor de material inerte ou baixo poder calorífico). Assim, pelas suas interessantes vantagens, a tecnologia de gaseificação

em leito fluidizado circulante (LFC) vem sendo estudada como alternativa para a conversão eficiente de combustíveis sólidos, potencializando fontes de energia aparentemente menos importantes.

O gás produzido na gaseificação é um gás formado por compostos combustíveis, tais como, monóxido de carbono, hidrogênio e metano, bem como, por outros compostos não energéticos, cuja presença variará conforme o tipo de agente gaseificante empregado. A composição destes gases pode ser estimada a partir de modelagem matemática, ajudando no projeto e na avaliação de desempenho dos gaseificadores, bem como, na economia de custos operacionais em substituição aos dispositivos experimentais.

1.2. Problema

Qual o procedimento para o cálculo da composição volumétrica dos gases combustíveis resultantes de um processo de gaseificação de biomassa em reator de leito fluidizado circulante a partir do conceito de minimização da energia livre de Gibbs?

1.3. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo principal determinar, mediante modelagem computacional, a composição dos gases energéticos combustíveis resultantes de um processo de gaseificação de biomassa em reator de leito fluidizado circulante, utilizando a teoria de minimização da energia livre de Gibbs.

1.4. Objetivos Específicos

Constituem os objetivos específicos desta proposta:

- ✓ Elaborar o procedimento de cálculo do modelo de equilíbrio químico baseado na minimização da energia livre de Gibbs, considerando também a sua adaptação ao caso de gaseificadores de leito fluidizado circulante (LFC);
- ✓ Implementar uma rotina de programação computacional capaz de simular a composição do gás energético de um gaseificador de LFC operado com biomassa, variando parâmetros relevantes do processo, tais como, razão de equivalência e adição de vapor como agente gaseificante auxiliar;

- ✓ Construir os gráficos da evolução da concentração dos compostos gasosos combustíveis produzidos em função dos parâmetros operacionais, a fim de identificar as melhores condições de funcionamento.

1.5. Justificativa

Considerando-se a necessidade da diversificação da matriz energética mundial focada à independência dos combustíveis não renováveis, torna-se interessante desenvolver técnicas de simulação da conversão termoquímica de materiais combustíveis para o melhor aproveitamento de fontes de energia com menor impacto ambiental.

Para o caso do Brasil e de outros países emergentes, o uso da biomassa em processos de geração de energia térmica apresenta-se como alternativa interessante do ponto de vista da sua alta disponibilidade, contribuindo para a renovação do ciclo do carbono. Alta abundância, preço acessível e sustentabilidade apresentam-se como justificativas plausíveis ao investimento de estudo na tecnologia da gaseificação da biomassa.

Nota-se ainda, na modelagem computacional, a vantagem no sentido de dispêndio de recursos, já que desta forma é possível simular diversas condições em tempo reduzido e sem gastos materiais consideráveis na construção de plantas piloto.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo desenvolvem-se aspectos considerados relevantes para o embasamento do estudo e o alcance dos objetivos propostos.

2.1. Gaseificação

Sánchez (1994) define a gaseificação como o processo no qual um combustível sólido ou líquido é convertido a um gás energético, utilizando-se oxidação parcial a temperaturas elevadas. De forma alternativa, a gaseificação é um processo de transformação com quantidades limitadas de oxigênio utilizado para a conversão de material sólido em produtos gasosos de maior valor agregado e menos poluentes. (CHERMISINOFF et al, 2005).

Quanto ao produto gasoso citado acima, tem-se que este normalmente consiste principalmente de hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO), podendo também conter parcelas significativas de dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O), nitrogênio (N_2) e metano (CH_4), além de impurezas (BASU, 2006). Mais especificamente, estas principais impurezas são: alcatrão, cinzas volantes, resíduo carbonoso e compostos nitrogenados (principalmente NH_3 e HCN).

A gaseificação é realizada com ajuda de um agente gaseificante. Este pode ser oxigênio, vapor d'água ou até mesmo o próprio ar atmosférico. Segundo Li (2004), o gás gerado pelo processo será de baixo poder calorífico (de 4 a 7 MJ/Nm^3) se o agente gaseificante for o ar atmosférico, de médio a alto poder calorífico (de 10 a 18 MJ/Nm^3) se o agente gaseificante for vapor ou oxigênio. Normalmente, o gás de gaseificação é também denominado de gás pobre.

Em questões de eficiência, é comum o questionamento acerca da substituição da queima direta ou incineração pela gaseificação, já que como visto acima, geralmente este processo é responsável pela geração de um gás de baixo poder calorífico. Nota-se hoje em dia, especialmente nos Estados Unidos e Europa, a substituição da técnica de incineração de resíduos para a geração de energia elétrica em unidades termoelétricas por plantas de gaseificação, devido às suas vantagens significativas do ponto de vista de rendimento energético.

A incineração consiste na queima direta com presença de ar em excesso. No caso da incineração de biomassa, esta é queimada com grandes volumes de ar atmosférico para formar, basicamente, dióxido de carbono, vapor de água, liberando

calor que é usado para gerar vapor e movimentar grandes turbinas, produzindo assim energia elétrica.

Kinoshita (1997) estabelece que o processo de gaseificação de biomassa ocorre, essencialmente, em duas etapas: pirólise e redução. Na pirólise há a conversão da biomassa em gás e carvão; na redução este carvão reduz os gases presentes no meio reacional (principalmente dióxido de carbono e vapor d'água) para formar monóxido de carbono e hidrogênio.

No gaseificador, a biomassa reage com pouco ou na ausência de oxigênio (dependendo da fonte de energia utilizada da reação), afim de transformar a matéria-prima em moléculas mais simples, convertendo-as em gás energético. Ao invés de transformar a matéria prima apenas em calor e/ou eletricidade, o gás produzido a partir dela na gaseificação pode ser utilizado com outros fins, como combustíveis, produtos químicos e fertilizantes (CHEREMISINOFF et al., 2005).

Lembra-se ainda o fato de que, dependendo do tipo de reator, a gaseificação apresenta-se como processo significativamente mais limpo, pois as cinzas e o carbono residual decorrentes do processo permanecem no interior do gaseificador, diminuindo assim a emissão de particulados.

O processo de gaseificação é representado resumidamente na Figura (1).

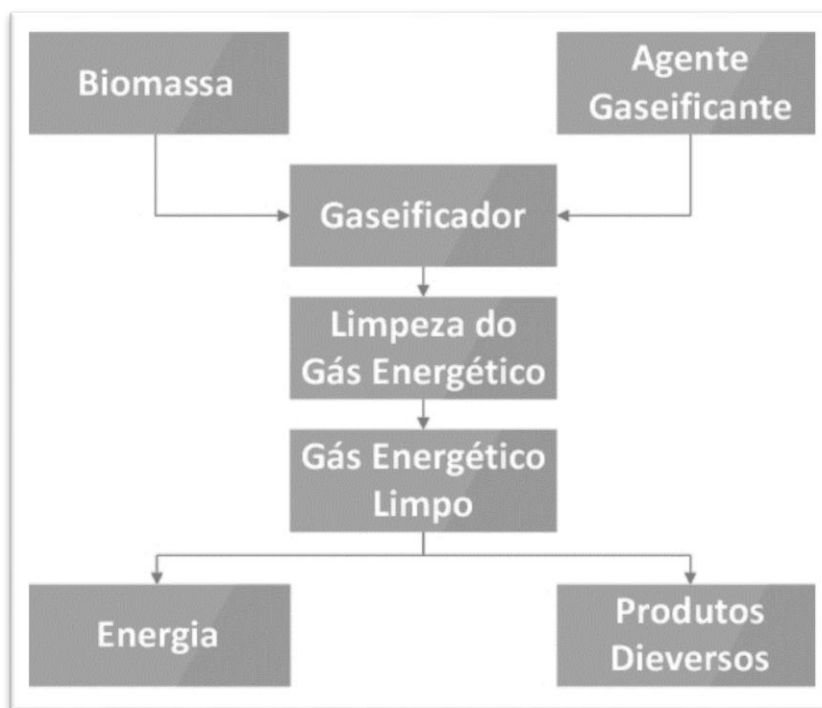


Figura 1 - Esquema resumido do processo de gaseificação de biomassa
Fonte: Adaptado de <www.gasification.org> (Acesso em 10/11/2013).

Na Figura (1), a biomassa é o combustível alimentado ao reator de gaseificação, constituído por matéria orgânica que será transformada por reações químicas. O agente gaseificante é o auxiliador no processo de gaseificação, podendo ser ar, vapor, oxigênio ou hidrogênio. O gaseificador é o local onde a oxidação e conversões químicas acontecem. A limpeza do gás energético refere-se à fase na qual o gás energético produzido no processo de gaseificação é limpo para retirada de impurezas como alcatrão, cinzas volantes, resíduos carbonosos e compostos nitrogenados por meio de filtros ou outras operações unitárias adequadas. O gás resultante limpo é o gás produzido já pronto para a destinação de intento, seja ela na geração de energia (queima para a geração de vapor em termoelétricas) ou na produção de produtos diversos (indústria química, de fertilizantes ou combustíveis de turbinas a gás, por exemplo).

2.2. Classificação e Tipos de Gaseificadores

De forma geral tem-se que um gaseificador adequado deve ser capaz de produzir um gás energético limpo e de qualidade apreciável independente do combustível utilizado em sua alimentação, lembrando que para efeitos de projeto existe um determinado espectro de combustíveis possíveis.

Como qualquer planta ou maquinário, é necessário também que trabalhe de forma eficiente, com pouca atenção e respondendo com rapidez às alterações de carga, além de custo compatível e durabilidade suficiente.

Os gaseificadores são classificados de acordo com o poder calorífico do gás energético (até 5 MJ/Nm³ baixo, de 5 a 10 MJ/Nm³ médio e acima de 10 MJ/Nm³ alto), pelo tipo de agente gaseificador utilizado (ar, vapor, oxigênio ou hidrogênio), pelo movimento relativo entre o agente gaseificante e o combustível, pela pressão de trabalho (atmosférica ou com pressurização de até 2000 kPa) e pelo tipo de biomassa utilizada (podendo ser resíduos agrícolas, industriais ou urbanos; in natura, peletizado ou pulverizado) (SÁNCHEZ et al., 2010).

2.2.1. Gaseificadores Contracorrente

É o tipo de gaseificador com forma construtiva mais simples, em que a entrada de ar ou agente gaseificante fica em sua parte inferior. Quanto aos fluxos de combustível e agente gaseificante, estes são em contracorrente: motivo pelo qual este tipo de gaseificador recebe o nome.

O combustível é alimentado na parte de cima e desce por ação da gravidade, sendo então consumido na zona de combustão. Devido a este tipo de configuração, os gases quentes provenientes da zona de combustão pré-aquecem o combustível e garantem a esta configuração uma maior eficiência térmica.

Aqui as fases da gaseificação ocorrem em diferentes estágios do leito como mostrado na Figura (2).

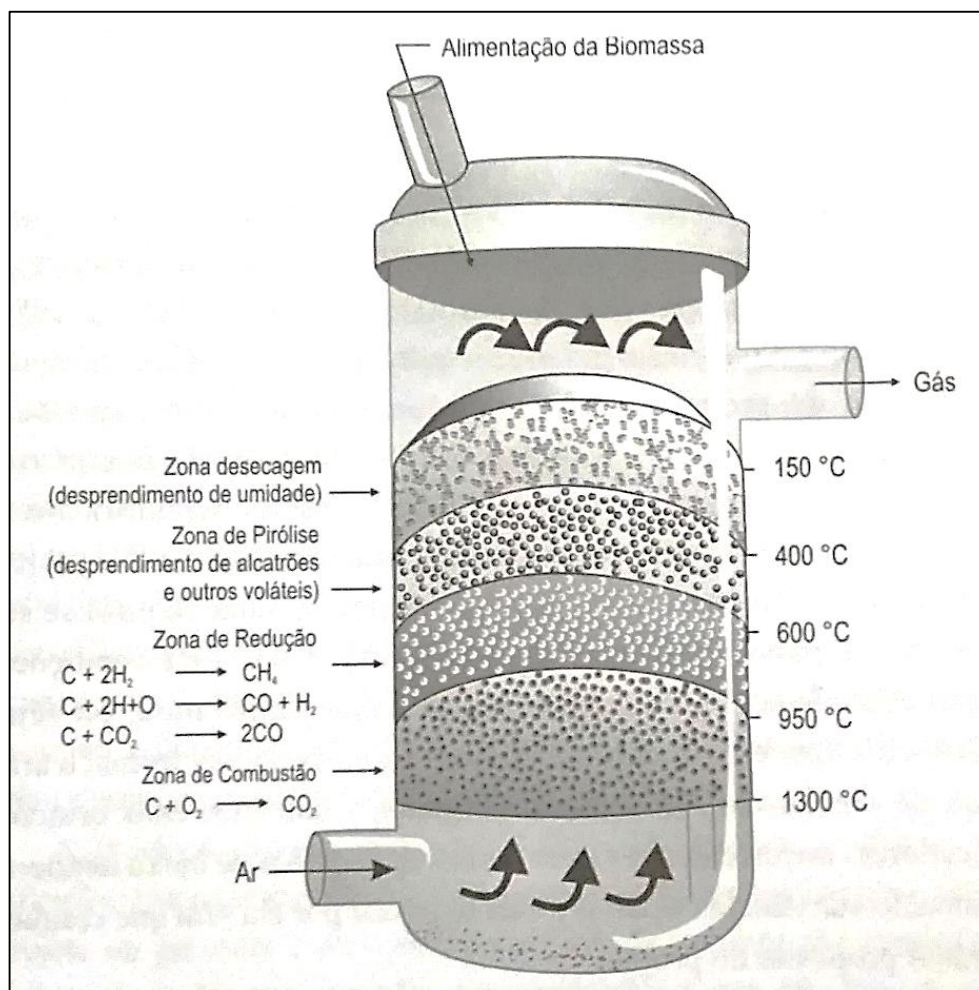


Figura 2 - Representação de um gaseificador contracorrente
Fonte: Sánchez et al. (2010)

São estas respectivamente de cima para baixo:

1) Zona de Secagem: há desprendimento de água do combustível ou biomassa (fase caracterizada por transferência de massa); 2) Zona de Pirólise: há desprendimento de alcatrões e outros voláteis; 3) Zona de Redução ou Gaseificação: há ocorrência das reações químicas específicas do processo de gaseificação; 4) Zona de Combustão: há a transformação de carbono em dióxido de carbono.

Há, no gaseificador contracorrente, um gradiente vertical de temperatura devido às características da transferência de calor e massa. Mostra-se necessário ainda neste tipo de gaseificador a presença de uma grelha que dá suporte à massa presente na zona de combustão, bem como revestimento das paredes com material refratário para aumento da eficiência térmica do sistema (SÁNCHEZ et al., 2010).

Sánchez (1994) ao analisar as características específicas deste tipo de gaseificador aponta que dentre suas principais características destacam-se a simplicidade de funcionamento e desvantagem de produzir um gás de alto teor de vapor de água e alcatrão. Explica também que os alcatrões e outros produtos de pirólise não são craqueados na zona de combustão pelo fato de serem arrastados pelo fluxo ascendente de gases.

Gaseificadores contracorrente de grande porte possuem uma região na parte superior, responsável por diminuir a velocidade do gás e permitir através do fenômeno da coalescência a condensação de parte dos voláteis dentro do gaseificador (CHEREMISINOFF et al., 2005).

2.2.2. Gaseificadores Co-corrente

Esse tipo de gaseificador é o mais difundido mundialmente para a geração de potência mecânica. Diferentemente dos gaseificadores do tipo contracorrente, aqui a zona de combustão fica situada acima da zona de redução.

Assim como no gaseificador contracorrente, a alimentação do combustível é feita pelo topo, porém nesta configuração o ar é alimentado em fluxo de mesmo sentido que o combustível. É também projetado de modo a forçar o alcatrão e os voláteis oriundos da zona da pirólise passem pela zona de combustão onde são craqueados sob condições específicas (SÁNCHEZ et al., 2010).

Devido à sua configuração, que apresenta uma seção com garganta, o arranjo da zona de combustão torna-se um elemento crítico nestes tipos de gaseificadores. O diâmetro interno é reduzido na altura da zona de combustão e os injetores de ar são posicionados de modo que a distribuição do ar seja feita da forma mais uniforme possível, intentando-se atingir uma temperatura adequada em toda a zona (SÁNCHEZ et al, 1997).

A Figura (3) representa um gaseificador do tipo co-corrente.

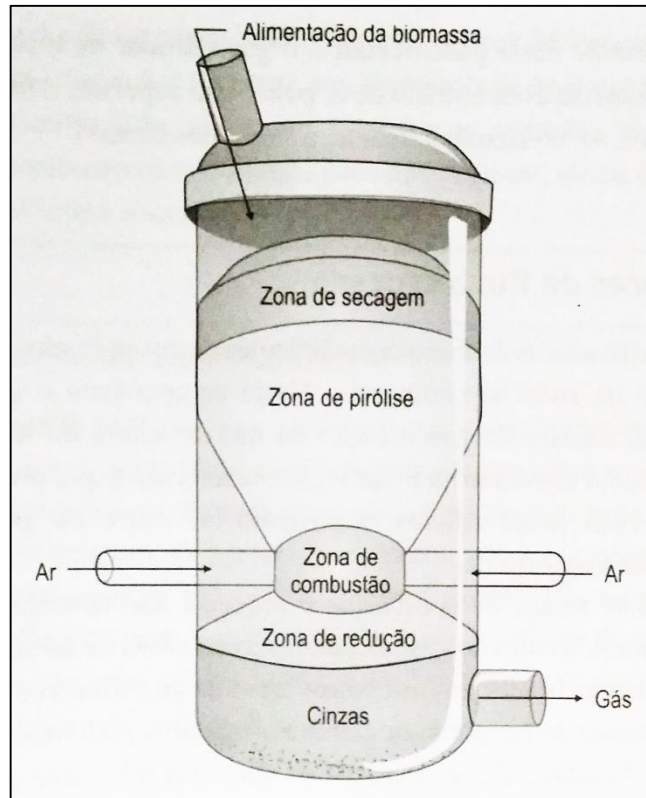


Figura 3- Representação de um gaseificador co-corrente
Fonte: Sánchez et al. (2010)

Em suma, tem-se que neste tipo de gaseificador a produção de gás energético livre de voláteis e alcatrões requer cuidados especiais na construção, projetos específicos e controle do fluxo de ar pois estes quesitos específicos são afetados por combustíveis com alto teor de cinzas e teor de umidade com variações (SÁNCHEZ et al., 2010).

2.2.3. Gaseificadores de Fluxo Cruzado

Nos gaseificadores de fluxo cruzado, assim como os dois outros tipos citados anteriormente, o combustível é alimentado na parte superior. A principal diferenciação aqui é a presença de um injetor que direciona o ar bem no centro da zona de combustão. Observa-se também o gás sendo retirado lateralmente da câmara de gaseificação na altura da injeção do ar (SÁNCHEZ et al., 2010).

Produz gás energético com características intermediárias entre os gaseificadores contracorrente e co-corrente, além de que as zonas de combustão e redução estão concentradas em um volume menor quando comparado ao volume ocupado por estas nos outros tipos de gaseificadores (SÁNCHEZ et al., 2010).

Nota-se também que a direção ascendente do fluxo de biomassa e a direção da injeção de ar formam um ângulo reto (daí a denominação cruzado). Uma Figura esquemática deste tipo de gaseificador encontra-se nomeada como Figura (4) a seguir:

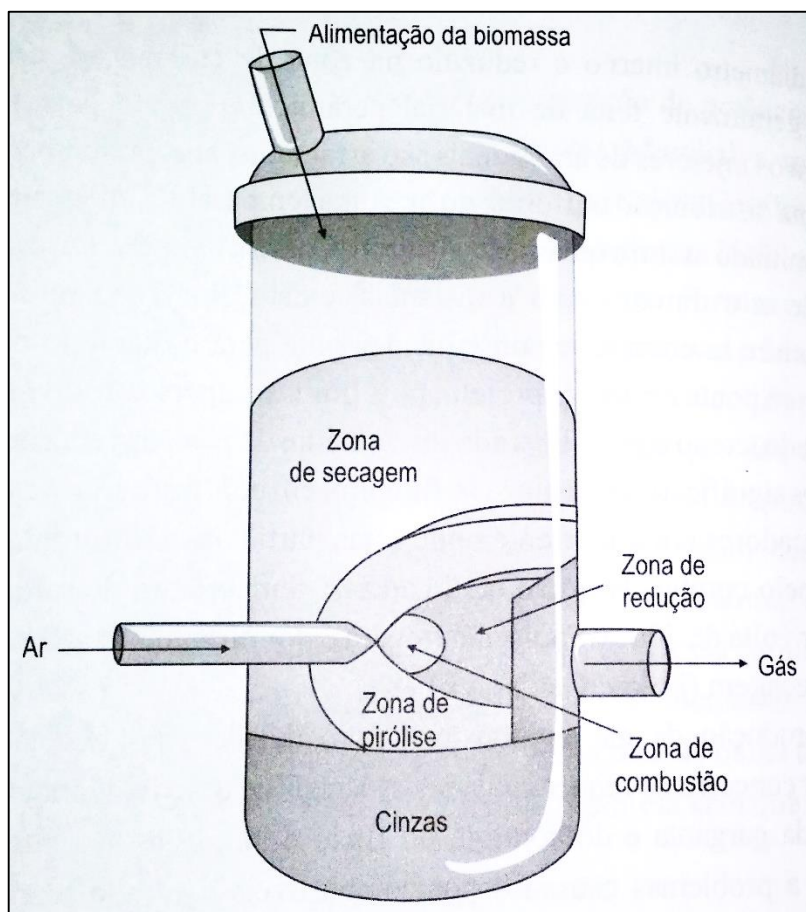


Figura 4 - Representação de um gaseificador de leito cruzado
Fonte: Sánchez et al. (2010)

2.2.4. Gaseificadores de Leito Fluidizado

De forma geral, a configuração deste tipo de gaseificador se resume em um vaso vertical que contém uma mistura de partículas combustíveis em seu interior, podendo ocorrer às vezes a presença de um material inerte suportada por uma placa distribuidora. Nesta configuração o agente gaseificante pressurizado atravessa a placa distribuidora no sentido ascendente de forma que garanta o arraste dos sólidos ao mesmo tempo que queima parcialmente o combustível (SÁNCHEZ et al., 2010).

A seguir encontra-se representado pela Figura (5) um gaseificador de leito fluidizado:

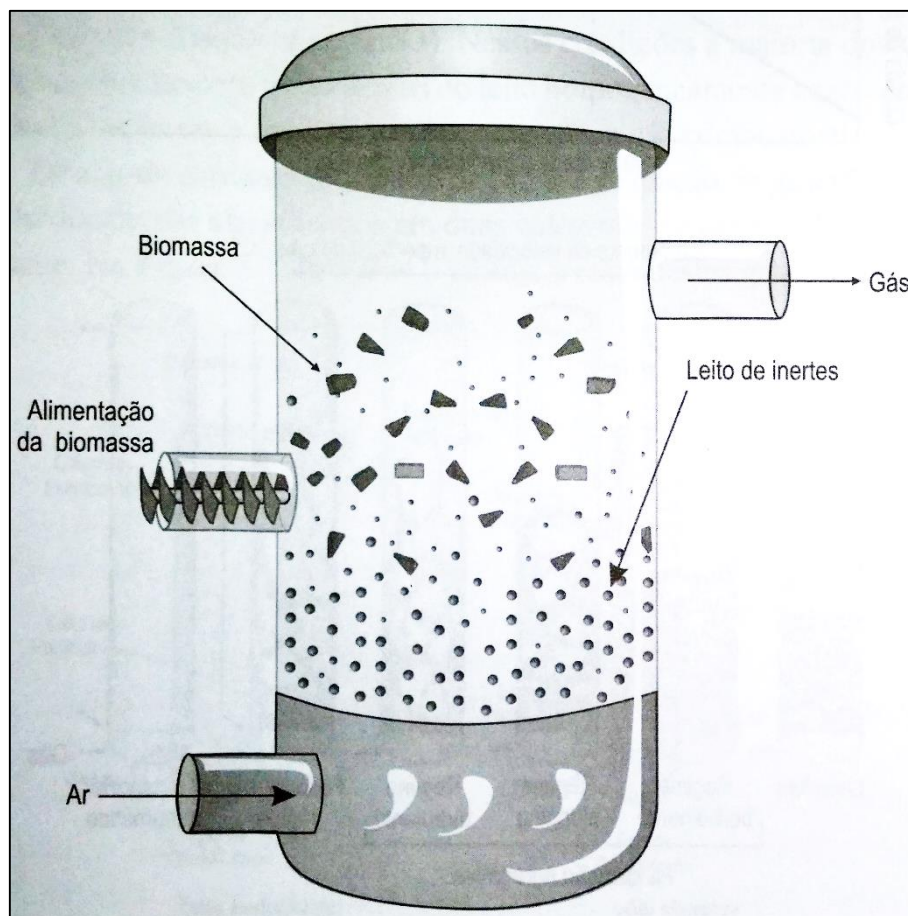


Figura 5 - Representação de um gaseificador de leito fluidizado
Fonte: Sánchez et al. (2010)

A velocidade superficial do agente gaseificante (U) é definida como a vazão de gás que atravessa o distribuidor pela área de seção transversal do reator. A partir do estado de leito fixo, o aumento da velocidade superficial leva ao também aumento na força de arrasto exercida sobre as partículas, ou seja, o arranjo das partículas será função da velocidade do gás uma vez que a tendência do escoamento é oferecer menor resistência ao escoamento do gás. Aumentando-se a velocidade superficial do agente gaseificante atinge-se um ponto em que as forças de arraste são suficientes para sustentar o peso das partículas: esta velocidade é conhecida como velocidade de mínima fluidização (U_{mf}) (SÁNCHEZ et al., 2010). A partir da Figura (6), a seguir, é possível notar os diferentes comportamentos pelos quais passa o leito de particulados à medida que a velocidade superficial do agente gaseificante (U) aumenta, passando pelos comportamentos de leito fixo, regime borbulhante, regime *slugging*, regime turbulento, fluidização rápida e transporte pneumático (estágio extremo no qual o material particulado do leito já é elutriado para fora do equipamento).

A seguir representado pela Figura (6), um esquema relacionando os regimes de fluidização em função da velocidade do gás:

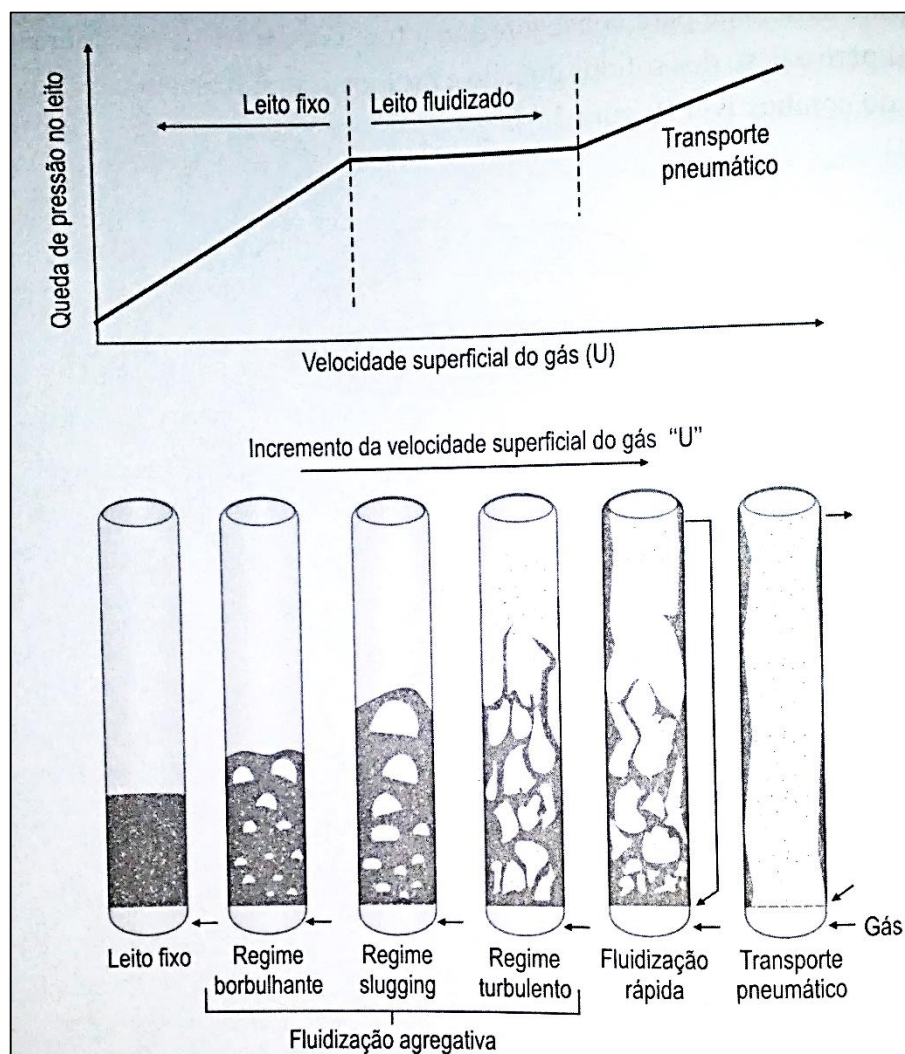


Figura 6 - Regimes de fluidização em função da velocidade do gás
Fonte: Sánchez et al. (2010)

Esse comportamento resultante da passagem do agente gaseificante pelo leito de partículas sólidas para gerar o fenômeno de fluidização tem como vantagem promover altas taxas de transferência de calor e massa, resultando em altas taxas de velocidade de reação, além de menor gradiente de temperatura no corpo do reator e conseqüente melhoria de rendimento na conversão do gás energético.

Pela análise da Figura (6) tem-se inicialmente a formação de um leito fixo (quando a velocidade do gás é tão baixa a ponto de não exercer força de arraste sobre as partículas sólidas, escoando pelos espaços intersticiais).

Aumentando-se a velocidade do gás há o aumento da força de arraste sobre as partículas, até o ponto de fluidização mínima, em que a força de arraste iguala à

força da gravidade e o leito começa a se expandir. Seguindo com o aumento da velocidade do gás, habitualmente inicia-se a formação de bolhas, atingindo-se o regime de fluidização borbulhante.

À medida que a velocidade do gás é acrescida ainda mais, o leito entra então no regime de fluidização turbulenta, caracterizado por uma agitação elevada das partículas, fluidização rápida ou circulante, em que se tem uma velocidade de deslizamento gás-sólido superior e um carregamento ou transporte de sólidos considerável e por fim, o transporte pneumático em fase diluída que apresenta velocidade de deslizamento e carregamento de sólidos elevados.

2.2.4.1. Gaseificadores de Leito Fluidizado Circulante

Dentro da divisão de gaseificadores de leito fluidizado, existem ainda os gaseificadores de leito fluidizado circulante, que compõem o sistema de estudo ou modelagem deste presente trabalho. Nesta configuração grandes quantidades de partículas são arrastadas propositadamente pelo agente gaseificante; ar, combustível e agente gaseificante são misturados em um leito quente de sólidos granulados como areia por exemplo. Este agente gaseificante, por sua vez, é inserido na base da coluna de fluidização a uma velocidade superficial acima da velocidade média de transporte das partículas.

Assim sendo, alcança-se altas velocidades de agente gaseificante e, conseqüente, agitação vigorosa das partículas, garantindo as elevadas taxas de transferência de calor e de massa, agora, em toda a extensão da coluna de fluidização (ANDRADE, 2006).

Pelo fato deste tipo de configuração causar inevitável arraste de particulado para fora do gaseificador, mostra-se necessária a captura deste material por um ciclone e sua posterior reinserção novamente na parte inferior da coluna, com o intuito de aumentar o tempo de residência do combustível no meio reacional de gaseificação; aumentando-se o rendimento e conversão do carbono.

É interessante lembrar que para os leitos fluidizados as etapas observadas no fenômeno (secagem, pirólise, gaseificação e combustão) ocorrem quase simultaneamente em toda a zona do leito, não sendo possível a identificação isolada, sendo então a temperatura uniforme através do leito (SÁNCHEZ, 1994).

Sánchez (1994) ainda lembra que os reatores de leito fluidizado possuem algumas vantagens em relação aos de leito fixo:

- Maior gama de operação quanto ao tamanho das partículas;
- Maior facilidade com aumentos de escala;
- Maiores capacidades térmicas por volume de equipamento;
- Fácil controle de temperatura;

E também desvantagens:

- Temperatura de operação limitada;
- Alto conteúdo de cinzas no gás;
- Arraste de carbono com as cinzas;
- Altos teores de alcatrão no gás, devido a operações em baixas temperaturas (entre 700 e 900 °C);

Diferentemente dos gaseificadores de leito fixo, que precisam de alimentação razoavelmente específica, os leitos fluidizados são mais tolerantes. Uma outra característica vantajosa dos gaseificadores de leito fluidizado é a não fusão das cinzas, permitindo mais facilmente sua remoção.

Em um típico gaseificador de leito fluidizado, partículas de combustíveis são colocadas em contato com um fornecimento restrito de oxigênio, onde são rapidamente aquecidas até a temperatura do leito e submetidas às rápidas secagem e pirólise.

Ainda, de forma geral, os gaseificadores de leito fluidizado circulante possuem vantagens quando comparados aos gaseificadores de leito fluidizado borbulhante, tais como altas eficiências na conversão de carbono e tamanho reduzido, sendo então amplamente escolhidos nas mais diversas escalas de projetos. Embora esse tipo de gaseificador possua algumas limitações para a gaseificação de carvão por exemplo, apresenta-se como a primeira escolha para a gaseificação de carvão no futuro.

2.3. Temperaturas do Processo de Gaseificação

Como anteriormente descrito, o processo de gaseificação no interior dos reatores apresenta diferentes zonas: 1) Zona de Secagem: há desprendimento de água do combustível; 2) Zona de Pirólise: há desprendimento de alcatrões e outros voláteis; 3) Zona de Redução ou Gaseificação: há ocorrência das reações químicas específicas do processo de gaseificação; 4) Zona de Combustão: há a transformação

de carbono em dióxido de carbono. Estas possuem temperaturas diferentes, na qual a registrada na zona 1 é menor que na zona 2 e assim sucessivamente até a zona 4.

Segundo Cortez (1997), a degradação térmica da biomassa em ausência total ou escassez de agente oxidante ocorre em temperaturas usualmente baixas que variam de 500 a 1000°C permitindo a ocorrência de transformação para outros combustíveis, sejam eles em frações sólidas e/ou líquidas e/ou gasosas. Já a zona de combustão, caracterizada pela geração de dióxido de carbono (CO₂) e vapor pela reação com o oxigênio do ar, libera grande quantidade de calor, atingindo temperaturas que variam de 700 a 2000 °C. Finalmente a zona de redução, caracteriza-se por reações endotérmicas com temperaturas entre 800 e 1100 °C.

Lembra-se ainda que a energia proveniente para a manutenção da reação endotérmica na zona de redução provém da reação de combustão.

2.4. Agentes Gaseificantes

Como descrito anteriormente, os agentes gaseificantes geralmente utilizados são o oxigênio, vapor d'água ou ar. Lembra-se aqui que, devido às reações químicas possíveis, o oxigênio e o vapor d'água como agentes gaseificantes produzem gás energético de maior poder calorífico.

Já o vapor d'água mostra-se mais enriquecedor de gás energético quando comparado ao ar, devido ao seu oxigênio e hidrogênio disponíveis a participar da reação, porém menos enriquecedor quando comparados a estes em suas formas elementares, pois para disponibiliza-los a partir da molécula de água, esta deverá ser decomposta, demandando energia.

Por fim, dos quatro principais agentes gaseificantes citados, o ar mostra-se como menor enriquecedor de gás energético quando comparado por se tratar de uma mistura em maioria de massa de nitrogênio (N₂) que é inerte.

Como prova do explicitado quanto ao enriquecimento através de agentes gaseificantes, tem-se segundo Barno (1998), uma forma de aumentar-se a quantidade de hidrogênio e, conseqüente, o poder calorífico do gás energético através de adição de vapor d'água ao processo de gaseificação, substituindo parcialmente a injeção de ar, resultando na intensificação da reação de conversão de CO₂ e H₂O em CO₂ e H₂.

2.5. Caracterização da Biomassa

Na utilização da biomassa como combustível para a gaseificação, faz-se necessário o conhecimento dos elementos e suas quantidades que a constituem, ou seja, cada combustível possui uma composição que, quando em reação, produzirá um gás energético com características específicas.

Sendo assim, o processo de caracterizar a biomassa é intrinsecamente ligado ao uso que se dará a ela, trazendo também subsídios para a compreensão das peculiaridades de cada caso. Desta forma, o projeto de gaseificadores que operem para um tipo específico de biomassa, exige o conhecimento das propriedades físicas e químicas desta (SÁNCHEZ et al., 2010).

A seguir, serão relacionados os quatro parâmetros comuns para a caracterização de combustíveis, que para o caso específico deste trabalho é a biomassa.

2.5.1. Granulometria

Quando utilizam-se gaseificadores de leito fluidizado, como mencionado anteriormente, há envolvimento de propriedades físicas específicas ao fenômeno como: velocidade mínima de fluidização, velocidade superficial do agente gaseificante, além de toda a fluidodinâmica inerente a interações como empuxo e/ou arraste da partícula.

Tendo isso em vista, a forma de apresentação da partícula de combustível utilizado possui influência direta no comportamento da mesma na fluidização, sendo necessário realizar esta determinação das frações, em peso, de cada dimensão das partículas que compõem a biomassa.

A caracterização granulométrica é feita pelo peneiramento da amostra em um conjunto de peneiras padronizadas, com tamanhos de abertura de malha decrescentes e empilhadas. Uma amostra é colocada na peneira superior (à de maior abertura de malha), que, com ajuda de um movimento vibratório, obriga à passagem dos sólidos pelas peneiras do conjunto. A proporção da massa coletada em cada peneira determinará o valor do diâmetro médio dos sólidos, sendo este, o diâmetro médio de *Sauter*.

2.5.2. Análise Elementar

Segundo Atkins (2008), a partir da chamada análise elementar é possível determinar as frações em peso dos elementos químicos presentes num determinado material, que aqui distingue-se como a biomassa. Neste caso, os elementos de presença majoritária são: carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, podendo conter traços de enxofre e cloro. Com exceção do oxigênio, os elementos principais são determinados com base nos procedimentos das normas ASTM D-3.176 e ASTM E-777, E-775 e E-778 (SÁNCHEZ et al., 2010).

A Tabela (1) mostra uma relação de composições elementares médias para diferentes tipos de biomassa a partir das técnicas descritas anteriormente:

Tabela 1 - Composição elementar média para tipos de biomassa

Biomassa	Referência	Componente					Cinzas
		% base seca (b.s.)					
		C	H	O	N	S	Cl
Casca de Arroz	(Jenkis, 1990)	41,0	4,3	35,9	0,5		18,3
Borra de Café	(Silva et al., 1998)	57,9	7,1	29,9	2,4		2,7
Bagaço de Cana	(Jenkis, 1990)	44,8	5,4	39,5	0,4		0,1
Serragem	(Jenkis, 1990)	48,9	5,8	43,3	0,3	0,1	1,6

Fonte: Sánchez et al. (2010)

2.5.3. Análise Imediata

Segundo Skoog (2008), esta técnica de caracterização provê as frações, em peso de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo de uma amostra. Sánchez (2010) ainda relaciona como normas de análise a ASTM (D-3.172 a D-3.175) para carvão e coque, além da ASTM D-3.173 para a análise de umidade por método de forno de secagem; ASTM D-3.174 para quantidade de cinzas, ASTM D-3.175 para fração de voláteis e carbono fixo pelo método de diferença.

Para o estudo dos compostos produzidos na gaseificação, a análise elementar, junto com o teor de cinzas e umidade, permite a determinação da quantidade de ar teórico necessária para as reações de oxidação e redução, sendo isso fundamental para o cálculo da composição do gás energético.

2.5.4. Poder Calorífico de Sólidos

O poder calorífico da biomassa é determinado utilizando-se um calorímetro (instrumento utilizado para medir o calor liberado pela combustão de um material em presença de oxigênio puro a uma pressão de 3000 kPa). Também, a partir da

composição elementar e correlações matemáticas, é possível estimar, de forma aproximada, o poder calorífico superior do combustível. (SÁNCHEZ et al., 2010).

2.6. Reações Envolvidas no Processo de Gaseificação

Sánchez (1994) divide as reações ocorrentes no interior do gaseificador de acordo com os processos desenvolvidos durante a conversão térmica do combustível, sendo estes, a pirólise, a combustão e a gaseificação propriamente dita.

2.6.1. Pirólise

A decomposição térmica da biomassa acontece entre 280 e 450 °C com a liberação de voláteis e alcatrão, tendo como precedente a etapa de secagem. As transformações são verificadas com a evaporação da água completada em temperaturas acima de 110°C, a decomposição dos carboidratos (*m*-celulose, celulose e lignina) (250 e 300 °C) e a produção de alcatrão e ácidos leves (350 a 430 °C).

Destas transformações geram-se gases não condensáveis (CO, CO₂, H₂, CH₄, O₂), carvão vegetal e compostos condensáveis: alcatrão e ácidos. O esquema destas transformações é representado a partir da reação geral:



2.6.2. Combustão e Gaseificação

Segundo Jarungthammachote (2008), existem diversas reações termoquímicas que ocorrem simultaneamente no interior de um gaseificador em funcionamento. As reações de combustão liberam CO₂, H₂O e calor (reação exotérmica), sendo que estes três fatores afetam posteriormente as reações de gaseificação.

Para a etapa de gaseificação, as reações protagonistas são a reação gás d'água, reação Boudouard, conversão "shift" e metanação (muito lenta à pressão atmosférica). A seguir encontram-se relacionadas as principais reações envolvidas e a sua classificação em termos de liberação ou demanda de calor.

Reações de Combustão

$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$	-111 MJ/kmol (exotérmica)	Equação (2)
$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	-283 MJ/kmol (exotérmica)	Equação (3)
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-394 MJ/kmol (exotérmica)	Equação (4)
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	-242 MJ/kmol (exotérmica)	Equação (5)

Reação de Boudouard

$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	172 MJ/kmol (endotérmica)	Equação (6)
----------------------------	---------------------------	-------------

Reação Gás d'Água

$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	131 MJ/kmol (endotérmica)	Equação (7)
---------------------------------	---------------------------	-------------

Reação de Metanação

$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	-75 MJ/kmol (exotérmica)	Equação (8)
-----------------------------	--------------------------	-------------

Reação Conversão "Shift"

$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41 MJ/kmol (exotérmica)	Equação (9)
--	--------------------------	-------------

Reação de Reforma a Vapor do Metano

$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	206 MJ/kmol (endotérmica)	Equação (10)
---	---------------------------	--------------

De acordo com Sánchez (2010), as equações anteriores também podem ser classificadas como reações heterogêneas gás-sólido: Equação (2), Equação (4), Equação (6), Equação (7) e Equação (8); e reações homogêneas em fase gasosa: Equação (9), Equação (10).

Adicionalmente, é importante ressaltar que existem algumas reações secundárias, tais como:

Craqueamento do Alcatrão

$alcatrão + calor + vapor \rightarrow CO + CO_2 + CH_4 \text{ etc}$	Equação (11)
---	--------------

Oxidação de parte dos produtos da pirólise



Num reator de leito fluidizado, a reação de Boudouard, Equação (6), passa a ser mais importante na faixa de temperatura de 800 a 900 °C, ocorrendo em todo o leito. Já as reações de formação de monóxido e dióxido de carbono, Equações (2) e (3), ocorrem nas regiões mais próximas ao distribuidor, devido a maior disponibilidade de oxigênio neste local (SÁNCHEZ et al., 2010)

Logo, a partir das reações representadas pelas Equações (2) a (10) pode ser deduzido que a composição do gás energético é afetada por fatores como: temperatura (favorecimento ou não de reações endotérmicas e exotérmicas), pressão (deslocamento de equilíbrio), umidade do combustível (carga térmica dispensada na evaporação da água ou disponibilidade deste mesmo vapor liberado participando como agente gaseificante), teor de oxigênio no agente gaseificante e o tipo de combustível. No caso específico deste trabalho, é necessário ainda incluir como fator importante a dinâmica de fluidização e a presença de outros elementos químicos não considerados na caracterização do material combustível.

Novamente, a reação de Boudouard, Equação (6), apresenta-se como reação endotérmica, onde o CO₂ reage com carvão produzindo CO, sendo esse processo favorecido por altas temperaturas e pressões reduzidas. Para ilustrar isso, a Figura (7) mostra as concentrações de CO e CO₂ para gaseificação de carbono com oxigênio como função da temperatura:

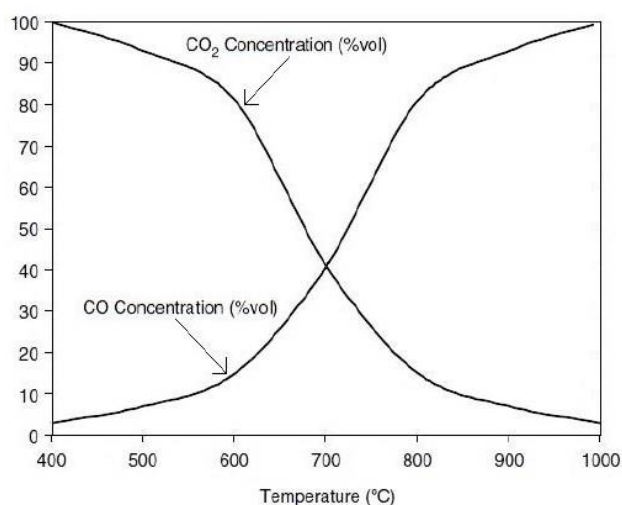


Figura 7 - Concentrações de CO e CO₂ como função da temperatura
Fonte: Basu (2010)

A análise do gráfico mostra que para pressões atmosféricas, a temperatura deverá ser de pelo menos 700 °C se a formação de CO deseja ser favorecida.

A reação Gás d'Água, Equação (7), produz CO e H₂, sendo portanto a reação principal de gaseificação (CHEREMISINOFF et al., 2005). O vapor de água para esta reação pode vir da reação de combustão, Equação (5), ou da evaporação da umidade presente no combustível. Esta reação é endotérmica, requerendo energia térmica, sendo favorecida por alta temperatura e baixa pressão. Para ilustrar isso, a Figura (8) representa as concentrações de H₂O, CO e H₂ em função da temperatura, mostrando que esta reação não é tão fortemente afetada pela temperatura como a reação de Boudouard:

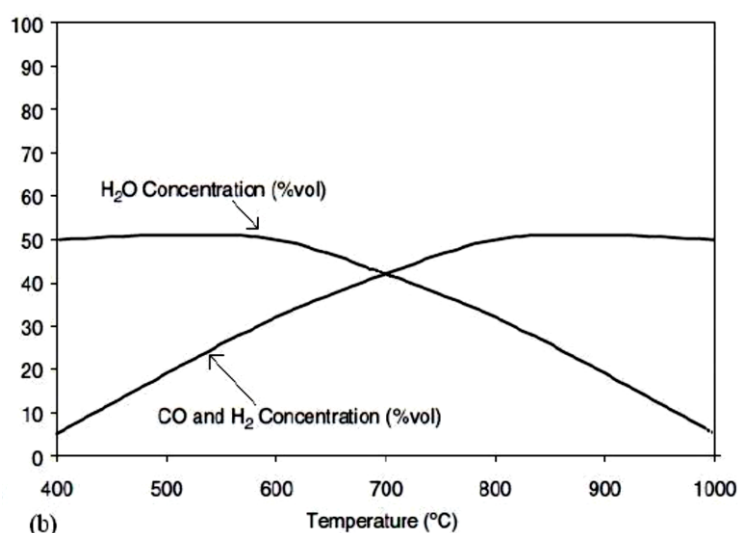


Figura 8 - Concentrações de CO, H₂O e H₂ em função da temperatura
Fonte: Basu (2010)

O gráfico mostra que, a partir de 800 °C, as concentrações de CO e H₂ não variam significativamente.

Cheremisinoff (2005) cita também que a reação de metanação, Equação (8), difere das anteriores, pois é favorecida por baixas temperaturas e altas pressões. Condições em gaseificadores que operam em pressões atmosféricas não são favoráveis para este tipo de reação, tornando-as insignificantes nestas circunstâncias. Com seu poder calorífico alto, o metano é desejado quando o gás energético tem como finalidade a própria combustão. Neste caso, catalisadores são utilizados para maximizar a metanação.

De acordo com Basu (2006), a reação de conversão "Shift" (Equação 9) é moderadamente exotérmica, possuindo maior tendência para formação de H₂ que CO

no produto gasoso. Dessa maneira, a direção preferencial da reação dependerá das condições do gaseificador. De acordo com Cheremisinoff (2005), a temperatura de rendimento ótimo para a formação de H₂ é de 260 °C, quando catálise é utilizada.

Ressalta-se também que para fins de projeto, o vapor no meio reacional poderá ser advindo da unidade do combustível, umidade do ar e do agente gaseificante, quando este é vapor.

2.6.3. Estequiometria das Reações de Combustão e Gaseificação

Enquanto que as reações de combustão são reações químicas nas quais ocorre a oxidação completa de um combustível, na reação de gaseificação esta oxidação ocorre de forma parcial, havendo a formação de outros compostos além de CO₂ e H₂O.

Vale lembrar que nas reações de gaseificação, devido a oxidação parcial, a liberação de energia é bem menor quando comparada à combustão. Neste caso essa energia liberada é utilizada na manutenção das temperaturas do gaseificador em níveis adequados para ocorrência do fenômeno, gerando assim CO, H₂ e CH₄ além de CO₂ e H₂O (JARUNGTHAMMACHOTE et al. 2008).

Devido ao fato de a maioria dos processos de combustão e gaseificação utilizarem o ar como fonte de oxigênio para a oxidação, torna-se necessário conhecer a estequiometria envolvida, afim de ser possível a partir disso determinar a composição dos produtos de oxidação.

Deve-se então inicialmente conhecer a composição deste ar, representado na Tabela 2:

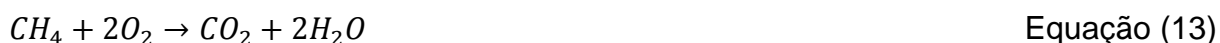
Tabela 2 - Composição majoritária do ar

Elemento	% Massa	% Volume
Oxigênio	23,2	21
Nitrogênio	76,8	79

Fonte: Atkins et al. (2008)

Vale lembrar que o ar é composto também por quantidades mínimas de gases nobres, particulados e CO₂, que para efeitos de cálculo podem ser desconsiderados. Para as massas envolvidas a unidade prática é o grama-mol (gmol) ou a variante de maior dimensão quilograma-mol (kmol).

Quando uma reação química é escrita em sua forma molecular, é utilizada para representar as quantidades relativas dos reagentes em termos das unidades g/mol ou kmol (kgmol) descritas anteriormente. A exemplo disso tem-se a reação química de combustão do metano, representada pela Equação (13):



Desta forma, 1 kmol de metano reage com 2 kmol de oxigênio para formar 1 kmol de dióxido de carbono e 2 kmol de água, já que a teoria de Avogadro estabelece que volumes iguais de gases diferentes, sob as mesmas condições (em geral CNTP) contém um número igual de moléculas de gás. Sendo assim a Equação (13) e todas as outras representadas desta forma não só indicam os reagentes e produtos em termos de moléculas-kg, mas também em termos de volumes (RUSSEL, 1981).

Entretanto, a gaseificação é classificada como um processo de combustão parcial, na qual, somente uma parcela dos elementos químicos constituintes do combustível sofre oxidação total, caracterizando-se como um processo com “deficiência de oxigênio”.

2.6.4. Ar Estequiométrico

Como visto no item anterior acerca da estequiometria das reações de combustão, há uma quantidade específica de oxigênio necessária para oxidar completamente a quantidade de combustível disponível. Sendo assim, conhecendo-se a massa de combustível disponível e sua composição, é possível determinar pela estequiometria, o oxigênio necessário para a combustão completa.

Como a composição do ar atmosférico já é conhecida, faz-se necessário apenas conhecer a estequiometria das reações envolvidas.

A partir disso, tem-se que, uma quantidade menor de oxigênio que a prevista na estequiometria da oxidação total, gerará uma combustão incompleta com produção de gases combustíveis e menor quantidade de calor. Já, uma proporção de oxigênio acima da estequiométrica fará com que no meio reacional existam quantidades de gases que não participarão mais da reação, levando ao gasto de energia térmica para apenas elevar a sua temperatura.

Assim, para a reação de combustão de metano representada pela Equação (13), conclui-se que para cada mol de metano precisa-se de 2 mol de oxigênio para

reação completa. Convertendo-se para a base de massa, 16 gramas de metano precisam de 64 gramas de oxigênio.

Já que o ar é composto por 23,2% de oxigênio em massa, necessita-se, portanto, uma proporção teórica de 17,25 gramas de ar para 1 grama de combustível.

2.6.5. Quantidades de Ar Usuais na Gaseificação e Fator de Equivalência

Devido ao fato de a gaseificação ser um processo em que apenas parte dos constituintes do combustível sofrem oxidação total, é preciso definir o termo “fator de ar” ou “razão de equivalência”, como também conhecido por muitos pesquisadores (SÁNCHEZ et al., 2010).

$$FA = Var/VA \quad \text{Equação (14)}$$

onde *Var* é o volume de ar em condições normais de temperatura e pressão empregado na gaseificação em relação ao consumo de combustível (Nm³ ar/kg combustível); *VA* é o volume de ar estequiométrico para a combustão completa (Nm³ ar/kg combustível).

Sánchez et al. (2010) e Cheremisinoff et al. (2005) mostram que o valor usual do fator de ar ou razão de equivalência na gaseificação está entre 0,2 e 0,6, o que equivale a uma variação respectiva de 80% a 40% de deficiência de ar para um processo de combustão. Nesta condição, torna-se mais dispendiosa a determinação teórica da composição do gás energético, pelo fato das reações terem também dependência de fatores cinéticos e de equilíbrio químico.

2.6.6. Razão Mássica de Vapor

Schmal et al. (1983) estudou o fenômeno da gaseificação de carvão e concluiu que a adição de vapor nos processos de gaseificação beneficia as reações que o utilizam como reagente, representadas pelas Equações (7), (9) e (10). Para a biomassa como combustível, os valores mais usuais estão entre 0,1 e 0,2 kg de vapor/kg de biomassa.

2.7. MODELAGEM DA GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA

Quando se trata da simulação computacional, equipamentos e processos operam seguindo a sequência de receber os dados físicos de entrada, processar esses dados e retornarem os dados físicos de saída já processados. Usualmente,

esses dados são vazão mássica, temperatura, composição e pressão, que ao passarem pelos fenômenos físicos internos ao processo se transformam em dados desejados de saída.

A modelagem de sistemas de gaseificação ajuda na mudança de escala do processo, extrapolando condições de sistemas já existentes, além de auxiliar na identificação do modo de variação do desempenho de um gaseificador quando são alteradas suas condições de operação (BASU, 2010).

Li et al. (2001) divide os modelos de gaseificação de biomassa em dois grupos: os modelos cinéticos e os modelos de equilíbrio.

Descrevendo-se de uma maneira mais ampla, os modelos cinéticos levam em conta as taxas de reação, mecanismos e concentração das espécies em qualquer tempo e espaço dentro do reator. Já os modelos de equilíbrio preveem a conversão máxima alcançável, abrangendo reações restritas a condições termodinâmicas e de balanço de massa.

Ainda quanto as modelos de equilíbrio, estes podem ser subdivididos em dois enfoques: o estequiométrico e o não-estequiométrico (Li et al., 2001). O estequiométrico faz uso de constantes de equilíbrio de todos os constituintes da reação em estudo, enquanto que o não-estequiométrico faz uso da teoria de minimização da energia livre de Gibbs, sujeita a um balanço de massa.

2.7.1. Modelos Cinéticos

Uma reduzida quantidade de modelos cinéticos tem sido proposta para a gaseificação de biomassa devido à complexidade das cinéticas heterogêneas e fenômenos de transporte observados na fluidodinâmica interna de um gaseificador. Sendo assim, somente descrições mais superficiais e simplificadas foram propostas para este tipo de fenômeno.

Em suma, modelos cinéticos são essencialmente fenomenológicos e mais rigorosos, que permitem a extensão do estudo ao tempo e espaço do sistema modelado. Apesar de não ser muito frequente em literatura, ultimamente tem crescido devido ao advento da simulação de fluidodinâmica computacional, que permite a inserção quantidades maiores de dados, bem como uma descrição mais coerente do comportamento dos gases no interior do sistema.

2.7.2. Modelos de Equilíbrio

Quanto a trabalhos prévios que utilizaram este tipo de modelagem, tem-se o publicado por Gumz (1950), quem implementou um modelo de equilíbrio para a produção de gases em altos fornos.

Também nas décadas de 1960 e 1970, a agência espacial norte-americana desenvolveu modelos para fins de cálculo de equilíbrio de combustíveis de foguetes e complexas relações de equilíbrio (ZELEZNIK; GORDON, 1968).

Devido ao fato de se tratar de um tipo de modelagem que não considera a geometria do sistema, o modelo de equilíbrio tem sido utilizado para representar gaseificadores de leito fixo e leito fluidizado.

Um enfoque estequiométrico para modelar um gaseificador co-corrente foi introduzido por Chern (1989), que considerou biomassa e ar seco como fluxos de entrada e, a fração de carbono residual, além da composição dos gases produzidos como fluxos de saída, tendo em conta perdas de calor para o meio em estado estacionário. Este modelo foi posteriormente comparado com dados experimentais de Chee (1987).

Também Ruggiero e Manfrida (1999) desenvolveram trabalho considerando um sistema CHONS (Carbono, Hidrogênio, Oxigênio, Nitrogênio e Enxofre em combustível) a partir do trabalho de Manfrida et al. (1990). Eles computaram no total 19 produtos gasosos, além do carbono residual, resultando em um modelo bastante flexível, capaz de considerar variações na alimentação de biomassa, agente gaseificante, pressão e temperatura.

Schuster et al. (2001) sugeriram a modelagem de uma central de potência baseada em um gaseificador de leito fluidizado a vapor de água. Os pesquisadores avaliaram a influência da composição do combustível como teor de umidade, além dos parâmetros de operação como temperatura e agente gaseificante na composição do gás energético, além da eficiência do processo. O estudo mostrou que a precisão de um modelo de equilíbrio para composição gasosa é suficiente pelas considerações termodinâmicas. Em adição a estes resultados positivos, análises de sensibilidade mostraram que a temperatura de gaseificação e o teor de oxigênio no agente gaseificante foram os parâmetros mais significantes para determinar a eficiência do processo.

Li et al. (2001) criaram um modelo semelhante de equilíbrio não-estequiométrico que trabalhava um sistema CHONS e 44 espécies no total, levando-se em conta as fases gasosa e sólida. Essa composição gasosa e o poder calorífico do gás variaram primeiro com a temperatura e depois com a abundância relativa de elementos protagonistas (carbono, hidrogênio e oxigênio). Quanto à pressão, esta somente influenciou o resultado significativamente acima de um valor de temperatura. A função da água (umidade do combustível, umidade do ar e vapor injetado como agente gaseificante), também foi verificada baseada no balanço da água nos gases alimentados e produzidos para avaliar a demanda de vapor.

Posteriormente, Li et al. (2004) apresentaram os resultados de testes da gaseificação de biomassa em um gaseificador de leito fluidizado circulante (de escala piloto), e os comparam com o previsto no modelo do trabalho publicado em 2001. Entretanto, na análise experimental verificou-se que o gaseificador piloto desviou do equilíbrio químico, sendo necessário então um modelo adaptado ao modelo de equilíbrio puro. Foram incorporados resultados experimentais levando em conta frações de carbono não-reagido e metano responsáveis por fatores de não-equilíbrio.

Mais recentemente, Jarungthammachote e Dutta (2007) elaboraram um modelo estequiométrico para prever a composição dos gases produzidos em um gaseificador co-corrente utilizando lixo doméstico como combustível. O modelo foi validado e ajustado por dados experimentais de literatura, observando efeitos do teor de umidade do combustível no desempenho do gaseificador. Os resultados mostraram que com o aumento da umidade, a quantidade molar de hidrogênio no gás energético aumenta, a de monóxido de carbono diminui, a de metano aumenta, a de nitrogênio ligeiramente diminui e, por fim, a de dióxido de carbono aumenta. Concluiu-se que a temperatura reacional, o valor do poder calorífico do gás produzido e a eficiência do processo diminuem com o aumento da umidade do combustível.

3. METODOLOGIA

A seguir são apresentadas as características metodológicas do trabalho, quanto ao procedimento de coleta de dados, natureza dos dados a serem coletados e os instrumentos utilizados para tal.

3.1. Descrição dos Procedimentos de Coleta de Dados, Natureza dos Dados a Serem Coletados e Instrumentos Utilizados

Afim de determinar a composição dos gases combustíveis resultantes de um processo de gaseificação de biomassa em reator de leito fluidizado circulante, será utilizada a modelagem matemática com auxílio do *software EES Engineering Equation Solver®* criado pela empresa *F-Chart Software*.

O *EES* é um programa para resolução de equações com capacidade de resolver numericamente centenas de equações algébricas lineares ou não-lineares acopladas a equações diferenciais. Também pode ser usado para resolver equações diferenciais e integrais, otimização, fornecer análises de incerteza, regressão linear e não-linear, conversão de unidades, verificação de consistência de unidades, além de gerar gráficos com boa qualidade.

Um fator preponderante para a utilização do *EES* é que o trabalho necessita de uma extensa quantidade de dados termodinâmicos tabelados, que neste *software* estão disponíveis, além de propriedades físicas e químicas de elementos e compostos que são facilmente fornecidas pelas suas bibliotecas internas.

Os dados necessários sobre a composição do gás energético foram obtidos mediante os resultados gerados pela rotina de programação desenvolvida dentro da plataforma do *software*.

A partir da modelagem é possível a alteração das condições de operação da reação de gaseificação (composição do combustível, condições de umidade e temperatura, variação no agente gaseificante quanto a quantidade e tipo), permitindo obter rapidamente a influência destes fatores na composição do gás energético.

Os resultados obtidos correspondem às frações volumétricas de cada componente que constitui o gás energético, que para o caso específico deste trabalho são: metano, vapor d'água, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, nitrogênio e gases sulfurosos. Estes dados são coletados a partir da tela de resultados gerada pelo próprio *software*, após a resolução das equações inseridas.

3.2. Minimização da Energia Livre de Gibbs para o Equilíbrio Não-Estequiométrico e os Multiplicadores de Lagrange: Modelo de Equilíbrio Puro

Como descrito anteriormente, os modelos de equilíbrio têm sido desenvolvidos utilizando-se dois enfoques, o estequiométrico e o não-estequiométrico. O primeiro é o modelo de equilíbrio baseado nas constantes de equilíbrio: neste método há a desvantagem de que necessita-se definir as reações químicas específicas utilizadas no cálculo, significando que a seleção adequada destas e das informações sobre as constantes de equilíbrio são necessários, não sendo adequado para muitas equações envolvidas.

Este quesito é o que faz do segundo método, a minimização da energia livre de Gibbs, diferente e vantajoso, já que o conhecimento das reações químicas específicas não é necessário para encontrar a solução, e sim os compostos esperados na resposta.

Da termodinâmica tem-se que, no estado de equilíbrio, a energia livre de Gibbs do sistema é minimizada, sendo esta definida pela Equação (15) como:

$$G^t = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \quad \text{Equação (15)}$$

onde G^t é a energia livre de Gibbs total, n_i é o número total de moles da espécie i e μ_i é o potencial químico da espécie i , que pode ser representado por:

$$\mu_i = \bar{G}_i^\circ + RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^\circ} \right) \quad \text{Equação (16)}$$

onde R é a constante universal dos gases, T é a temperatura, f_i representa a fugacidade da espécie i . O sobrescrito $^\circ$ denota uma quantidade termodinâmica padrão, assim, \bar{G}_i° e f_i° representam a energia livre de Gibbs padrão e a fugacidade padrão da espécie i , respectivamente.

A Equação (16) pode ser escrita em termos de pressão:

$$\mu_i = \bar{G}_i^\circ + RT \ln \left(\frac{\phi P_i}{P^\circ} \right) \quad \text{Equação (17)}$$

onde ϕ é o coeficiente de fugacidade. Normalmente, f e P podem assumir o mesmo valor quando a pressão se aproxima de zero. Afinal, nessas condições o gás real também se aproxima do gás ideal. Se todos os gases são assumidos como gases ideais à pressão de uma atmosfera, a Equação (16) pode ser reescrita como:

$$\mu_i = \Delta \bar{G}_{f,i}^{\circ} + RT \ln(y_i) \quad \text{Equação (18)}$$

onde y_i é a fração molar das espécies gasosas i , que é a proporção entre o número de moles da espécie i e o total número de moles na mistura reacional. $\Delta \bar{G}_{f,i}^{\circ}$ é a energia livre de Gibbs padrão de formação da espécie i , sendo esta igual a zero para todos os elementos. Substituindo a Equação (17) na Equação (15) tem-se:

$$G^t = \sum_{i=1}^N n_i \Delta \bar{G}_{f,i}^{\circ} + \sum_{i=1}^N n_i RT \ln \left(\frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \right) \quad \text{Equação (19)}$$

O problema consiste em encontrar os valores de n_i que minimizem a função G^t ou energia livre de Gibbs total.

Um método apropriado para a solução do problema, comumente utilizado, é o chamado de Multiplicadores de Lagrange, sendo que a restrição deste problema está apenas no balanceamento de elementos, conforme indicado pela Equação (20):

$$\sum_{i=1}^N a_{ij} n_i = A_j, \quad j = 1, 2, 3, \dots, k \quad \text{Equação (20)}$$

onde a_{ij} é o número de átomos do *jotaésimo* elemento em um mol da *iésima* espécie. A_j é definido como o número total de átomos do *jotaésimo* elemento na mistura reacional.

Para formar a função Lagrangiana (L), os multiplicadores de Lagrange, $\lambda_j = \lambda_1, \dots, \lambda_k$ são usados pela multiplicação com as restrições de balanço elementar, sendo então esses termos subtraídos da função G^t :

$$L = G^t - \sum_{j=1}^k \lambda_j \left(\sum_{i=1}^N a_{ij} n_i - A_j \right) \quad \text{Equação (21)}$$

Agora, as derivadas parciais da Equação (21) são igualadas a zero, afim de encontrar-se o ponto mínimo:

$$\left(\frac{\partial L}{\partial n_i}\right) = 0 \quad \text{Equação (22)}$$

A Equação (22) pode ser formada em termos de uma matriz que possui i linhas e então ser resolvida simultaneamente com as restrições definidas na Equação (20). Contudo as soluções n_i devem ser números reais, criando assim um sistema de equações não lineares que são resolvidas por técnicas de iteração pelo (*software*) *EES*.

A seguir são descritas as etapas de divisão da rotina de programação para determinação dos dados físicos e termodinâmicos pertinentes à resolução do problema. Salienta-se, também, que as unidades das variáveis descritas são especificadas em colchetes. Além disso, todos os valores assumidos para as variáveis são oriundos de geometrias ou condições usuais para o reator de LFC.

Para efeitos de cálculo, considera-se que o gaseificador gere um gás resultante de processo composto por metano, vapor de água, monóxido e dióxido de carbono, hidrogênio, nitrogênio e sulfeto de hidrogênio.

3.2.1. Dimensões e Condições Operacionais do Gaseificador de Leito Fluidizado Circulante

Neste ponto é feita a inserção dos dados relacionados a características geométricas e fluidodinâmicas do gaseificador, bem como as condições operacionais: diâmetro do *riser* ($d_{in}=0,074$) [m], relação mássica de vapor/combustível alimentado (Rm_vapor_fuel ; nesta variável há a condição de controle de inserção de vapor no meio reacional como agente gaseificante; variou-se de 0 a 0,2) , velocidade superficial dos gases dentro do reator ($Uf=5,5$) [m/s], temperatura de operação do sistema (T_sist , com valor variado nas análises entre 1073 e 1273) [K], pressão absoluta do gaseificador ($p_sist=1$) [bar] e razão de equivalência (x_i ; razão entre a relação mássica real ar/combustível e a relação estequiométrica ar/combustível; variou-se de 0,22 a 0,54).

Lembra-se que, é no conceito implícito à razão de equivalência, que o fenômeno da gaseificação é alcançado. Se não for assim, o processo seria uma

combustão convencional, onde o combustível é oxidado na presença de oxigênio em excesso.

3.2.2. Características do Combustível

Para as simulações realizadas nesse estudo, foi utilizado *sawdust* (serragem) como combustível, partindo-se do conhecimento da análise elementar em base seca, incluindo a relação dos elementos químicos de interesse: carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre; representados dentro da rotina computacional pelas variáveis C, H, O, N e S, respectivamente.

É raro de encontrar sistemas reais de gaseificação nos quais o combustível é completamente seco antes da reação, já que esta operação unitária anterior ao processo incrementaria custos de operação e inviabilizaria a técnica. Sendo assim, torna-se necessário incluir, no equacionamento, frações de umidade advindas do combustível.

Devido à disponibilidade de água no combustível, haverá considerações a serem feitas como: (1) contabilização de átomos adicionais em reação; (2) alteração da carga térmica do gaseificador devido ao elevado calor específico da água; (3) ajuste nas quantidades de vapor como agente gaseificante, já que vapor vindo do combustível estará também disponível para reação. A fração mássica de umidade no combustível alimentado (fm_{H2O}) foi considerada variável importante.

A análise elementar em base seca foi convertida em base úmida, conforme a Equação (23):

$$fm_C = C * (1 - fm_{H2O}) \quad \text{Equação (23)}$$

onde C é a fração mássica em base seca de carbono no combustível advinda da análise elementar; fm_C é a fração mássica de carbono no combustível considerando-se a retirada da umidade. A Equação (23) determina a fração mássica de carbono no combustível, e é válida para os demais elementos contabilizados, substituindo-se apenas as variáveis referentes a cada um individualmente.

3.2.3. Características dos Agentes Gaseificantes

Para o experimento foram considerados ar fluidizante úmido e/ou vapor como agentes gaseificantes, sendo necessário delinear a composição e as propriedades físicas de ambos.

3.2.3.1. Ar Fluidizante Úmido

O ar para o processo, além de servir como agente fluidizante (responsável pelo regime fluidodinâmico de leito fluidizado circulante observado) apresenta-se como agente gaseificante, podendo este ser seco ou úmido.

Sendo assim, é necessário determinar sua umidade e incluí-la no equacionamento, pois a água reagirá no interior do gaseificador de modo já descrito no Item (3.2.2). A variável responsável por esta contabilização é a fm_{H2O_ar} , que representa a fração mássica de água no ar alimentado (umidade absoluta).

Assim como a umidade, outras características, tais como composição química e propriedades físicas, devem ser levadas em conta. A exemplo disso, tem-se a aproximação em considerar, junto com a água, apenas os elementos oxigênio e nitrogênio como constituintes do ar. Estes têm suas frações mássicas representadas pelas variáveis fm_{O2_ar} e fm_{N2_ar} , com valores de 23% e 76%, respectivamente.

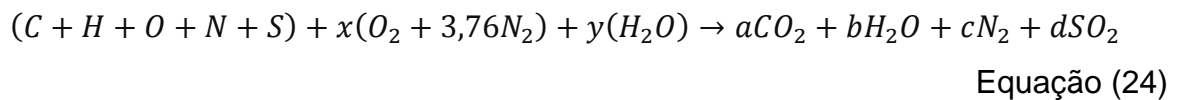
Ainda em relação ao ar fluidizante úmido inclui-se na rotina computacional dados físicos como temperatura e pressão, representados pelas variáveis T_{ar} e P_{ar} , respectivamente, que servirão como dados de entrada para funções específicas da plataforma EES® e retornarão propriedades físicas de um banco de dados do próprio *software*. Estas propriedades são densidade e massa molecular, alocados nas variáveis ρ_{ar} e Mw_{ar} , respectivamente.

3.2.3.2. Vapor de Água Adicionado ao Processo

Como descrito anteriormente, a rotina computacional desenvolvida aceita simular condições de gaseificação tendo ar e/ou vapor como agentes gaseificantes. Sendo assim, como para o ar fluidizante úmido, também é necessário incluir dados físicos do vapor quando este é adicionado à reação. Estes dados são temperatura e pressão, representados pelas variáveis T_{vapor} e P_{vapor} , respectivamente, e servirão para as mesmas funções de densidade e massa molecular do ar fluidizante, só que para o vapor.

3.2.4. Cálculo das Descargas de Combustível e dos Agentes Gaseificantes para Determinar as Relações Ar/Combustível

Para encontrar os coeficientes estequiométricos da reação entre o combustível, ar e outro agente gaseificante (vapor de água), foi necessário inicialmente estabelecer uma equação genérica que representasse os reagentes (combustível, ar e vapor) e os produtos: CO₂, H₂O, N₂, SO₂. Nesta etapa utilizou-se a reação de combustão completa para a determinação da quantidade de ar estequiométrico para a reação.



A representação “CHONS” é usual para combustíveis e os números de mol para o ar (apenas oxigênio e nitrogênio) são dados pelo balanço molar entre as quantidades relativas destes elementos na natureza. Vale lembrar ainda que o termo referente à água representa três fontes distintas, oriundas do ar (umidade absoluta), combustível (umidade permeada nos interstícios da biomassa) e do vapor adicionado como agente gaseificante. Logo a composição total da porção de água presente na Equação (24):

$$y(H_2O) = H2O_{ar} + H2O_{comb} + H2O_{vapor}$$

Equação (25)

3.2.4.1. Determinação dos Moles de Cada Elemento por Quilo de Combustível

Para a determinação destas quantidades é necessário encontrar os coeficientes *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *x* e *y* utilizados na Equação (24).

Considerando-se inicialmente o elemento carbono, para 1 kg de combustível sabe-se que o número de mols de carbono (*n_{C_1kgfuel}*) é a fração mássica de carbono no combustível determinada por análise elementar (*fm_C*), dividida pela massa molecular do carbono (*Mw_C*). Sendo assim, pela análise da Equação (24) tem-se que o único produto composto por carbono é o CO₂, sendo assim possível, por balanço molar de elementos, determinar que o coeficiente “*a*” é igual ao número de mols de carbono em 1 kg de combustível:

$$n_{C_1kgfuel} = fm_C / Mw_C = a$$

Equação (26)

Para o hidrogênio segue-se o mesmo raciocínio utilizado na determinação acima para o carbono: o número de mols de hidrogênio presente em 1 kg de combustível ($n_{H_1kgfuel}$) é a fração mássica de hidrogênio no combustível determinada por análise elementar (fm_H), dividida pela massa molecular do hidrogênio (Mw_H). Da mesma forma, pela análise da Equação (24) tem-se agora que o único produto composto por hidrogênio é o próprio vapor resultante, com os reagentes que cedem hidrogênio sendo o próprio combustível e a água oriunda dos termos descritos na Equação (25). Resolvendo o coeficiente “b” para o hidrogênio, tem-se a seguinte equação:

$$b = (n_{H_1kgfuel} + 2 * (\frac{fm_{H2O}}{Mw_{H2O}} + \frac{Rm_{vapor_fuel}}{Mw_{H2O}} + \frac{fm_{H2O_ar} * (x * 4,76 * Mw_{ar})}{Mw_{H2O}})) / 2$$

Equação (27)

De forma similar, agora para o oxigênio, o número de mols de oxigênio presente em 1 kg de combustível ($n_{O_1kgfuel}$) corresponde à fração mássica de oxigênio no combustível determinada por análise elementar (fm_O), dividida pela massa molecular do oxigênio (Mw_O). Novamente, pela análise da Equação (24) optou-se agora pela determinação do coeficiente “x” devido ao fato da maioria dos produtos apresentarem oxigênio na sua composição, além do próprio combustível. Resolvendo o coeficiente “x” para o oxigênio, tem-se a seguinte equação:

$$x = ((2 * a) + b + (2 * d) - (n_{O_1kgfuel} + (\frac{fm_{H2O}}{Mw_{H2O}} + \frac{Rm_{vapor_fuel}}{Mw_{H2O}} + \frac{fm_{H2O_ar} * (x * 4,76 * Mw_{ar})}{Mw_{H2O}}))) / 2$$

Equação (28)

onde a , e b são os coeficientes determinados pelas Equações (26) e (27), respectivamente. O coeficiente d é determinado mais adiante.

Para o nitrogênio, o número de mols presente em 1 kg de combustível ($n_{N_1kgfuel}$) é a fração mássica de nitrogênio no combustível determinada por análise elementar (fm_N), dividida pela massa molecular do nitrogênio (Mw_N). Novamente, pela análise da Equação (24), optou-se agora pela determinação do

coeficiente e , devido ao fato do elemento nitrogênio estar presente no gás de exaustão, no combustível e no ar de alimentação. Resolvendo o coeficiente e para o nitrogênio, tem-se a seguinte equação:

$$e = (n_{N_1kgfuel} + 2 * 3,76 * x) / 2 \quad \text{Equação (29)}$$

onde x é o coeficiente determinado na Equação (28).

Finalmente, para o enxofre, o número de mols deste elemento presente em 1 kg de combustível ($n_{S_1kgfuel}$) corresponde à fração mássica de enxofre no combustível também determinada por análise elementar (fm_S), dividida pela massa molecular do enxofre (Mw_S). Com base na literatura, foi assumido que o enxofre é convertido em apenas sulfeto de hidrogênio (H_2S), que é acompanhado pelo coeficiente d . Logo, sua determinação se resume a:

$$d = n_{S_1kgfuel} \quad \text{Equação (30)}$$

3.2.4.2. A Relação Estequiométrica Ar/Combustível

Com o cálculo de todos os coeficientes da reação de combustão completa do combustível, descrita no Item (3.2.4.1.), foi determinada a relação estequiométrica ar/combustível. Esta variável descrita na rotina computacional como R_est é calculada como segue:

$$R_est = 4,76 * x * Mw_ar / m_1kgfuel \quad \text{Equação (31)}$$

onde: x é o coeficiente determinado pela Equação (28), Mw_ar é a massa molar do ar e $m_1kgfuel$ é a variável para a massa de 1 kg de combustível. Lembra-se ainda que esta relação estequiométrica de ar/combustível é dada em quilogramas de ar estequiométrico por quilograma de combustível (kg_ar_est/kg_fuel).

3.2.4.3. Relação Real Ar/Combustível

Devido ao fato do fenômeno da gaseificação se distinguir da combustão direta justamente na quantidade de ar disponível para queima, faz-se então necessário introduzir nos cálculos uma variável que represente, de fato, a quantidade real de ar disponível para oxidar o combustível, dada também em quilogramas de ar por quilogramas de combustível:

$$R_{real} = xi * R_{est} \quad \text{Equação (32)}$$

onde R_{est} e xi são relação estequiométrica ar/combustível e razão de equivalência, respectivamente. A razão de equivalência, por sua vez, é justamente a razão entre a relação real e estequiométrica de ar/combustível, sendo possível defini-la no início da rotina computacional com um valor ou intervalo específico, afim de se estudar o comportamento do fenômeno da gaseificação quando varia-se a disponibilidade de ar.

3.2.4.4. Descarga de Ar Fluidizante Úmido (m_{ar}), Combustível (m_{fuel}) e Vapor Alimentado (m_{vapor})

O ar fluidizante úmido que entra continuamente no reator, que confere ao leito de combustível a fluidodinâmica característica de leito fluidizado circulante, foi contabilizado na rotina computacional conforme a expressão que determina a vazão mássica de ar fluidizante úmido:

$$m_{ar} = (3,14 * d_{in}^2 / 4 * U_f * (Rho_{mist_{arvap}})) - (Rm_{vapor_{fuel}} * m_{fuel}) \quad \text{Equação (33)}$$

onde d_{in} é o diâmetro interno do riser [m], U_f é a velocidade superficial do(s) agente(s) gaseificante(s) no reator [m/s], $Rho_{mist_{arvap}}$ é a densidade da mistura ar/vapor [kg/m³], $Rm_{vapor_{fuel}}$ é a relação mássica vapor/combustível considerada como parte do agente gaseificante e, m_{fuel} é a razão entre a massa de ar (m_{ar}) e a relação real ar/combustível.

A densidade da mistura ar/vapor é determinada pela Equação (34):

$$\begin{aligned} Rho_{mist_{arvap}} &= rho_{ar} * Mw_{ar} * (m_{ar} / m_{mist_{arvap}}) + rho_{vapor} * Mw_{H2O} \\ &\quad * (m_{vapor} / m_{mist_{arvap}}) \end{aligned} \quad \text{Equação (34)}$$

onde rho_{ar} e rho_{vapor} são as densidades do ar e do vapor, respectivamente retornadas a partir de uma função do próprio *software*, já citada no Item 3.3.3.1. Mw_{ar} é a massa molecular do ar, m_{ar} é a vazão mássica de ar descrita pela Equação (33), $m_{mist_{arvap}}$ é a soma entra a massa de ar e massa de vapor, Mw_{H2O} é a massa

molecular da água, e m_{vapor} é a vazão mássica de vapor alimentado como agente gaseificante:

$$m_{vapor} = Rm_{vapor_fuel} * m_{fuel} \quad \text{Equação (35)}$$

3.2.5. Cálculo das Quantidades Molares dos Reagentes da Reação Química Global

Com as relações conhecidas entre ar, vapor e combustível alimentados, pode-se estabelecer um cálculo para quantidades específicas de cada elemento que participará da reação de gaseificação, dadas as condições já fixadas no início da rotina computacional desenvolvida neste trabalho.

3.2.5.1. Combustível e Seus Constituintes

Devido ao fato de ser considerado no combustível apenas os elementos principais e majoritários (carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre), é estabelecida a vazão molar do composto genérico “CHONS”:

$$n_{CHONS} = n_{C_fuel} + n_{H_fuel} + n_{O_fuel} + n_{N_fuel} + n_{S_fuel} \quad \text{Equação (36)}$$

onde cada um dos termos constituintes da expressão já foram determinados anteriormente.

Agora, para a determinação da vazão molar de combustível representado pelos compostos constituintes do grupo “CHONS” (n_{fuel}) em [kgmol/s], foi considerada a seguinte relação:

$$n_{fuel} = m_{fuel} * n_{CHONS} / (n_{C_fuel} * Mw_C + n_{H_fuel} * Mw_H + n_{O_fuel} * Mw_O + n_{N_fuel} * Mw_N + n_{S_fuel} * Mw_S) \quad \text{Equação (37)}$$

Igualmente, para cada elemento constituinte do combustível, foi determinada a vazão molar em [kgmol/s], mediante as equações:

$$n_{C_fuel} = m_{fuel} * fm_C / Mw_C \quad \text{Equação (38)}$$

$$n_{H_fuel} = m_{fuel} * fm_H / Mw_H \quad \text{Equação (39)}$$

$$n_{O_fuel} = m_{fuel} * fm_{O}/Mw_{O} \quad \text{Equação (40)}$$

$$n_{N_fuel} = m_{fuel} * fm_{N}/Mw_{N} \quad \text{Equação (41)}$$

$$n_{S_fuel} = m_{fuel} * fm_{S}/Mw_{S} \quad \text{Equação (42)}$$

3.2.5.2. Ar Fluidizante

A vazão molar do ar fluidizante inserida na reação em [kgmol/s] é determinada de forma análoga ao combustível:

$$n_{ar} = m_{ar}/Mw_{ar} \quad \text{Equação (43)}$$

onde m_{ar} foi definida pela Equação (33) e Mw_{ar} é a massa molecular do ar.

Devido ao fato de seus dois únicos constituintes considerados (oxigênio e nitrogênio) estarem também presentes no combustível, fez-se necessário introduzir variáveis específicas para cada um deles, quando estes originam-se do ar:

$$n_{O_ar} = n_{ar} * (2/4,76) \quad \text{Equação (44)}$$

$$n_{N_ar} = n_{ar} * (7,52/4,76) \quad \text{Equação (45)}$$

onde n_{ar} é definido pela Equação (43). As frações multiplicadas nestas expressões correspondem às proporções específicas de cada componente no ar.

3.2.5.3. Vapor de Água

Assim como para o ar, que possui elementos comuns aos elementos advindos do combustível, o vapor de água, além de possuir elementos iguais ao ar e combustível, possui também diversas origens: umidade do combustível, umidade do ar e agente gaseificante. Portanto a vazão molar de vapor de água é:

$$n_{H2O_fed} = n_{H2O_fuel} + n_{H2O_ar} + n_{H2O_vapor} \quad \text{Equação (46)}$$

onde n_{H2O_fuel} , n_{H2O_ar} e n_{H2O_vapor} são as vazões molares de vapor em [kgmol/s] advindas do combustível, ar e vapor como agente gaseificante, respectivamente.

Para a diferenciação da vazão molar em relação aos elementos, criaram-se as variáveis $n_{O_H2Ofuel}$ e $n_{H_H2Ofuel}$ para as vazões molares de oxigênio e hidrogênio, respectivamente, relacionadas à umidade de combustível; n_{O_H2Oar} e

$n_{H_2O_{ar}}$ para as vazões molares de oxigênio e hidrogênio, respectivamente, relacionadas à umidade absoluta do ar; $n_{O_{H_2O_{vapor}}}$ e $n_{H_{H_2O_{vapor}}}$ para as vazões molares de oxigênio e hidrogênio, respectivamente, relacionadas ao vapor de água adicionado como agente gaseificante.

3.2.6. Balanço dos Átomos

Nesta etapa da rotina foi estabelecido os critérios de participação de cada elemento nos compostos observados, tanto na forma de reagentes, como na forma de produtos (CH_4 , H_2O , CO , CO_2 , H_2 , N_2 e H_2S). Sendo assim, para o carbono por exemplo, tem-se que a vazão molar total de carbono é a soma das vazões molares dos elementos que possuem carbono em suas composições, dadas as devidas proporções estequiométricas:

$$n_{CH_4} + n_{CO} + n_{CO_2} = n_{C_{fuel}} \quad \text{Equação (47)}$$

onde n_{CH_4} , n_{CO} e n_{CO_2} são as vazões molares do metano, monóxido e dióxido de carbono, respectivamente. Lembra-se ainda que esta condição só pode ser assumida devido ao fato do carbono ser considerado como oriundo apenas do combustível, motivo pelo qual a variável $n_{C_{fuel}}$ permanece isolada no lado direito da Equação (47).

Já, para o hidrogênio, a mesma estratégia é utilizada, porém com a ressalva de que as fontes do hidrogênio são compostas pelo combustível, vapor adicionado como agente gaseificante, vapor oriundo da umidade do combustível e vapor oriundo da umidade absoluta do ar. Assim:

$$4 * n_{CH_4} + 2 * n_{H_2O} + 2 * n_{H_2} + 2 * n_{H_2S} = (n_{H_{fuel}} + 2 * n_{H_2O_{fed}}) \quad \text{Equação (48)}$$

Pela análise da Equação (48), é evidente que o hidrogênio participa do combustível, dos vapores de diferentes origens e de alguns produtos como o metano, vapor, hidrogênio gasoso e sulfeto de hidrogênio gasoso.

De forma análoga, para o oxigênio, nitrogênio e enxofre, respectivamente:

$$n_{H_2O} + n_{CO} + 2 * n_{CO_2} = (n_{O_{fuel}} + n_{O_{ar}} + n_{H_2O_{fed}}) \quad \text{Equação (49)}$$

$$2 * n_{N_2} = n_{N_{fuel}} + n_{N_a} \quad \text{Equação (50)}$$

$$n_{H2S} = n_{S_fuel} \quad \text{Equação (49)}$$

3.2.7. Funções de Formação de Gibbs no Estado Padrão

A partir da Equação (19), para a determinação da energia livre de Gibbs total G^t , nota-se que, dentre outros dados, são necessários os valores de energia livre de Gibbs de formação padrão $\Delta \bar{G}_{f,i}^{\circ}$, definida por:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{Equação (50)}$$

onde as variações na entalpia e entropia correspondem à subtração de produtos e reagentes. É importante ressaltar que esses dados de entalpia e entropia são extraídos da biblioteca da própria plataforma EES[®], acessada na base de dados “JANAF”.

Sendo assim, para a determinação da variação da energia livre de Gibbs de formação padrão para o metano foi utilizada a seguinte equação:

$$\Delta G_{o_CH4} = h_{CH4} - h_{Cs} - 2 * h_{H2} - T_{sist} * (s_{CH4} - s_{Cs} - 2 * s_{H2}) \quad \text{Equação (51)}$$

onde os valores de h_{Cs} e h_{H2} (reagentes) são subtraídos do valor de h_{CH4} (produto) para entalpias, assim como, os valores de s_{Cs} e s_{H2} (reagentes) são subtraídos do valor de s_{CH4} (produto) para entropias. T_{sist} é a variável que aloca o valor da temperatura do sistema em graus Kelvin, como mencionado no Item 3.2.1.

Agora, para os outros produtos (H_2O , CO , CO_2 e H_2S) é feito da mesma forma, com exceção do hidrogênio e do nitrogênio, que por serem elementos possuem esse valor nulo. Logo:

$$\Delta G_{o_H2O} = h_{H2O} - (0,5) * h_{O2} - h_{H2} - T_{sist} * (s_{H2O} - (0,5) * s_{O2} - s_{H2}) \quad \text{Equação (52)}$$

$$\Delta G_{o_CO} = h_{CO} - (0,5) * h_{O2} - h_{Cs} - T_{sist} * (s_{CO} - (0,5) * s_{O2} - s_{Cs}) \quad \text{Equação (53)}$$

$$\Delta G_{o_CO2} = h_{CO2} - h_{O2} - h_{Cs} - T_{sist} * (s_{CO2} - s_{O2} - s_{Cs}) \quad \text{Equação (54)}$$

$$DELTA G|_{o_H2S} = h_{H2S} - h_{H2} - h_S - T_{sist} * (s_{H2S} - s_{H2} - s_S)$$

Equação (55)

3.2.8. Equações de Minimização da Energia Livre de Gibbs

Na etapa da determinação para o menor valor da energia livre de Gibbs (situação onde o sistema atinge o equilíbrio), substituiu-se a Equação (19) na (21) e aplicou-se o artifício da função Lagrangiana (L), igualando sua derivada a zero para obtenção do valor mínimo.

Esse artifício de combinação de equações resultou na equação de minimização da energia livre de Gibbs para cada um dos compostos resultantes da reação. Para o metano:

$$0 = DELTA G|_{o_CH4}/(R\# * T_{sist}) + \ln(n_{CH4}/n_t) + lambda_C/(R\# * T_{sist}) + 4 * lambda_H/(R\# * T_{sist})$$

Equação (56)

onde $lambda_i$ representa o coeficiente da função Lagrangiana para o *iésimo* elemento.

Igualmente, para os demais produtos: vapor de água, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, nitrogênio e sulfeto de hidrogênio, tem-se, respectivamente:

$$0 = DELTA G|_{o_CH4}/(R\# * T_{sist}) + \ln(n_{CH4}/n_t) + lambda_C/(R\# * T_{sist}) + 4 * lambda_H/(R\# * T_{sist})$$

Equação (56)

$$0 = DELTA G|_{o_H2O}/(R\# * T_{sist}) + \ln(n_{H2O}/n_t) + 2 * lambda_H/(R\# * T_{sist}) + lambda_O/(R\# * T_{sist})$$

Equação (57)

$$0 = DELTA G|_{o_CO}/(R\# * T_{sist}) + \ln(n_{CO}/n_t) + lambda_C/(R\# * T_{sist}) + lambda_O/(R\# * T_{sist})$$

Equação (58)

$$0 = \frac{\Delta G_{o_CO2}}{R\# * T_{sist}} + \ln(n_{CO2}/n_t) + \frac{\lambda_C}{R\# * T_{sist}} + 2 * \frac{\lambda_O}{R\# * T_{sist}}$$

Equação (59)

$$0 = \ln(n_{H2}/n_t) + 2 * \frac{\lambda_H}{R\# * T_{sist}}$$

Equação (60)

$$0 = \ln(n_{N2}/n_t) + 2 * \frac{\lambda_N}{R\# * T_{sist}}$$

Equação (61)

$$0 = \frac{\Delta G_{o_H2S}}{R\# * T_{sist}} + \ln(n_{H2S}/n_t) + 2 * \frac{\lambda_H}{R\# * T_{sist}} + \frac{\lambda_S}{R\# * T_{sist}}$$

Equação (62)

Na análise das Equações (60) e (61) percebe-se a ausência dos termos responsáveis pela energia livre de Gibbs de formação padrão. Como explicitado anteriormente, isso ocorre devido ao fato de ambos produtos (hidrogênio e nitrogênio) serem elementos e possuírem valores nulos para essa propriedade.

3.2.9. Determinação da Composição do Gás Energético

Finalmente, essa etapa da rotina computacional apenas contabiliza as frações molares de cada produto que contribuem juntas para a formação do gás energético resultante do processo. A fração de cada composto é determinada pela equação genérica para a determinação da fração molar do *íésimo* composto no total de gás resultante da seguinte forma:

$$y_i = n_i/n_t * 100$$

Equação (63)

onde n_t é a soma das frações molares de todos os componentes: metano, monóxido e dióxido de carbono, hidrogênio, nitrogênio, vapor de água e sulfeto de hidrogênio.

3.3. Minimização da Energia Livre de Gibbs para o Equilíbrio Não-Estequiométrico e os Multiplicadores de Lagrange: Modelo de Equilíbrio Modificado

Diferentemente do Item 3.2, que descreve a rotina computacional para o equilíbrio puro, neste item são explicadas as alterações feitas na rotina computacional de acordo com o trabalho de Li et al. (2004), que propõem relações descrevendo

algumas ineficiências próprias do processo de gaseificação em leito fluidizado circulante.

Devido ao fato destas alterações se fazerem necessárias em apenas alguns passos da rotina computacional, as demais expressões que continuam sem mudanças não serão descritas novamente.

A principal consideração estabelecida por Li et al. (2004) é a eficiência na conversão do carbono contido no combustível, visto que, geralmente, parte do carbono do combustível permanece no resíduo sólido e não é convertido a gás produto. Neste trabalho, o resíduo é chamado de carbono sólido.

Li et al. (2004) realizaram balanços de massa e energia a partir dos modelos estudados, iniciando-se pelo nitrogênio pelo fato deste ser o elemento mais abundante no processo, além da facilidade na determinação de suas quantidades a partir de métodos experimentais analíticos e por ser extremamente independente dos outros elementos. Sendo assim, a conversão de carbono é definida como a fração deste elemento na alimentação que é convertida em produtos gasosos, e determinada a partir da composição dos compostos alimentados e produzidos.

A partir de diversos experimentos em planta piloto com reator de leito fluidizado circulante, Li et al. (2004) estabeleceram que a razão de equivalência é o fator de influência primário na conversão de carbono, sendo esta expressa por uma correlação empírica para a conversão de carbono para a fase gasosa:

$$C = 0,25 + 0,75[1 - \exp(-xi/0,23)] \quad \text{Equação (64)}$$

onde xi é a razão de equivalência. Lembra-se também que esta correlação é válida para uma faixa específica na razão de equivalência entre 0,22 e 0,54.

No mesmo trabalho, Li et al. (2004) estabeleceram ainda que a fração de metano entrando na fase gasosa existe também como metano produzido durante o estágio de pirólise, deixando o sistema sem alcançar o equilíbrio. Cálculos de balanço de massa para os testes pilotos de seu trabalho sugeriram que a fração de carbono convertida em metano durante a pirólise pode ser dada pela seguinte correlação:

$$C = 0,11 * (1 - xi) \quad \text{Equação (65)}$$

onde xi é a razão de equivalência. Na Figura (9) ilustra-se o esquema representativo do modelo de equilíbrio modificado:

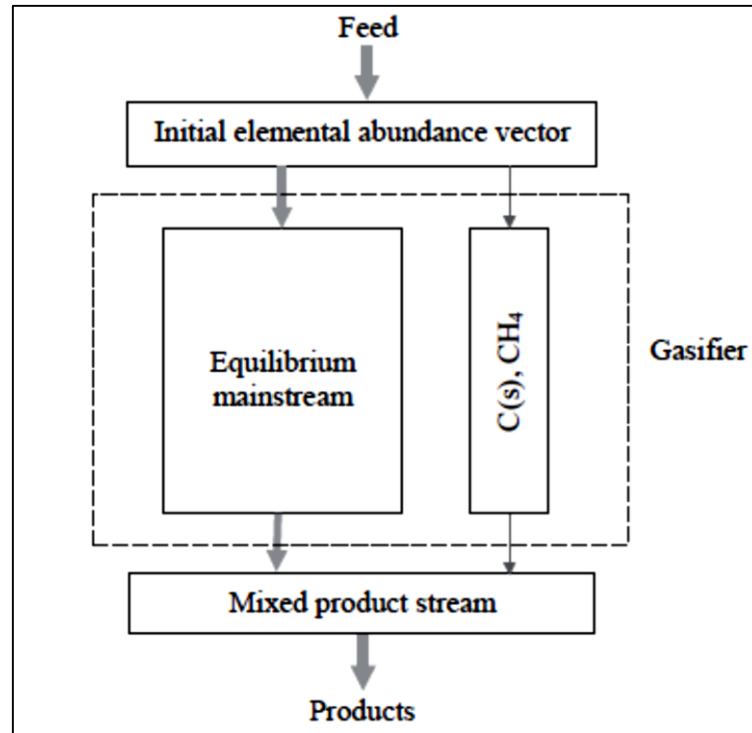


Figura 9 - Diagrama esquemático do modelo de equilíbrio modificado

Fonte: Li et al. (2004)

A partir da Figura (9) fica evidente que em termos do carbono disponível na alimentação, três vias podem ser seguidas até a saída do gaseificador: disponibilização do carbono sólido para entrar nas reações de equilíbrio, conversão em metano durante a pirólise deixando o sistema sem entrar em equilíbrio e carbono não convertido que ficará em formato de cinzas. Entende-se aqui como carbono que entra em equilíbrio aquele que participa do equacionamento para minimização da energia de Gibbs. A quantidade de carbono que vai para o estado gasoso é dada subtraindo-se a Equação (65) da Equação (64):

$$C = \{0,25 + 0,75[1 - \exp(-xi/0,23)]\} - 0,11 * (1 - xi) \quad \text{Equação (66)}$$

A seguir são descritas as modificações feitas na rotina computacional, afim de se alcançar os intentos de predição de conversão enunciados por Li et al. (2004).

3.3.1. Cálculo dos Átomos Participantes nos Reagentes da Reação Química Global

O modelo de equilíbrio modificado prevê alterações nas quantidades de carbono (devido às não conversões) e hidrogênio (consumido para a formação de metano durante a pirólise).

3.3.1.1. Combustível e Seus Constituintes

No que diz respeito ao carbono, a Equação (39) já não é mais válida, sendo então substituída por duas outras equações representadas pelas incógnitas $n_{C_fuel_gas}$ e n_{Cs} que descrevem a vazão molar de carbono que estará disponível para as reações de equilíbrio e a quantidade molar de carbono que fica no resíduo sólido, respectivamente. Portanto a vazão molar de carbono disponível para as equações de equilíbrio,

$$n_{C_fuel_gas} = \{[0,25 + 0,75 * (1 - \exp(-xi/0,23))] - [0,11 * (1 - xi)]\} * m_{fuel} * fm_C/Mw_CC$$

Equação (67)

Pela análise da Equação (67), nota-se que esta resume-se à Equação (39), multiplicada pela eficiência descrita na Equação (66).

$$n_{Cs} = \{1 - [(0,25 + 0,75 * (1 - \exp(-xi/0,23))] - (0,11 * (1 - xi))]\} * m_{fuel} * fm_C/Mw_C$$

Equação (68)

A Equação (68) é idêntica à Equação (67), diferindo apenas na subtração da eficiência na unidade, mostrando que a vazão molar de carbono que permanece no estado sólido é todo o carbono que não entra no estado gasoso; seja ele como metano ou outros compostos das reações de equilíbrio.

Já, no que diz respeito ao hidrogênio, a Equação (40) deve ser substituída pela eficiência proposta por Li et al. (2004) para o hidrogênio, considerando que parte deste elemento oriundo do combustível combina-se ao carbono durante a etapa de pirólise para a formação de metano:

$$H = 1 - (4 * 0,11 * (1 - xi) * a/b)$$

Equação (69)

onde xi é a razão de equivalência e a e b são os coeficientes da reação química global determinados anteriormente para o carbono e hidrogênio, respectivamente, já que o metano é composto de carbono e hidrogênio. Sendo assim, a equação que descreve a vazão molar de hidrogênio, a ser disponibilizada para o equilíbrio, fica na forma:

$$n_{H_fuel} = ((1 - (4 * 0,11 * (1 - xi) * a/b))) * m_{fuel} * fm_H/Mw_H$$

Equação (70)

3.3.2. Balanço de Átomos

Outra modificação necessária nas etapas da rotina computacional foi o ajuste dos cálculos informando, para o elemento carbono, os compostos produzidos por equilíbrio químico no gás, envolvendo a vazão molar $n_{C_fuel_gas}$ e a vazão molar de metano n_{CH4_so} obtida na pirólise:

$$n_{CH4} + n_{CO} + n_{CO2} = n_{C_fuel_gas}$$

Equação (71)

$$n_{CH4_so} = ((0,11 * (1 - xi)) * m_{fuel} * fm_C/Mw_C)$$

Equação (72)

Agora, quanto ao balanço global das espécies gasosas, tem-se dois totais: a soma das vazões molares dos gases oriundos das reações de equilíbrio e a soma geral que inclui a soma das vazões molares dos gases oriundos das reações de equilíbrio, mais o metano produzido durante a etapa de pirólise. Portanto,

$$n_t = n_{CH4} + n_{CO} + n_{H2} + n_{CO2} + n_{H2O} + n_{N2} + n_{H2S}$$

Equação (73)

$$n_{t_geral} = n_{CH4} + n_{CO} + n_{H2} + n_{CO2} + n_{H2O} + n_{N2} + n_{H2S} + n_{CH4_so}$$

Equação (74)

A Equação (74) é idêntica à Equação (73), diferindo apenas no acréscimo do último termo do lado direito, pois contabiliza-se também o metano formado na etapa de pirólise.

3.3.3. Composição do Gás Total Resultante

Devido ao fato do metano ser produzido em duas vias diferentes no interior do gaseificador, faz-se necessário, para a análise do gás energético, agrupar as duas vazões molares em uma única variável que contabilize esse total. Assim:

$$y_{CH4_geral} = (n_{CH4} + n_{CH4_so})/n_{t_geral} * 100 \quad \text{Equação (75)}$$

onde n_{t_geral} é descrito na Equação 74.

3.4. Descrição das Condições de Simulação

Para a construção de todo o equacionamento da rotina computacional, algumas considerações e hipóteses precisaram ser assumidas, afim de que fossem simplificados alguns fenômenos, facilitando as análises e possibilitando a construção do modelo.

Em relação ao combustível, para as simulações o tipo de biomassa utilizado foi o *sawdust* (serragem) com a seguinte composição elementar em base seca:

Tabela 3 - Composição do combustível obtida através de análise elementar em base seca

Elemento	Fração Mássica em Base Seca
Carbono	0,489
Hidrogênio	0,058
Oxigênio	0,433
Nitrogênio	0,003
Enxofre	0,001

por motivos já descritos anteriormente, não é usual considerar em reatores de gaseificação que o combustível entre totalmente isento de água na forma de umidade impregnada nos interstícios de suas estruturas. Sendo assim, para essa mesma amostra de combustível foi determinada também por métodos analíticos a umidade, com valor determinado em 15%. Este valor é referente à umidade absoluta, ou seja, a fração mássica de água impregnada na estrutura do combustível.

Como também já citado, sabe-se que a água pode ser oriunda do combustível, ar e agente gaseificante, sendo então necessário fixar um valor para a umidade absoluta do ar fluidizante que entra na reação. Este valor foi determinado como sendo uma fração mássica de água no ar de 1%.

Pelo fato do ar ser compressível, sua densidade e outras propriedades são afetadas pela temperatura e pressão, sendo essas estabelecidas a 308 K e 1 bar (a pressão assumida como igual a pressão absoluta do sistema).

Ainda a respeito da água envolvida no processo, o vapor que entra no sistema na forma de agente gaseificante teve sua pressão também igualada à pressão do sistema pelo mesmo motivo do ar fluidizante, e sua temperatura sendo fixada como a temperatura de saturação para a dada pressão do sistema. Estes dados alimentam a plataforma *EES*[®], que utiliza como argumentos a própria pressão do sistema.

Quanto às características físicas do gaseificador e parâmetros utilizados, para o diâmetro interno do riser (d_{in}) utilizou-se o valor de 0,074 m, para a velocidade superficial dos agentes gaseificantes no reator (U_f) utilizou-se o valor de 5,5 m/s, a pressão absoluta de operação do sistema (P_{sist}) com o valor de 1 bar, a razão de equivalência (x_i) variada de 0,22 a 0,54, a temperatura de reação (T_{sist}) de 1073 K a 1273 K, além do teor de vapor adicionado no processo como agente gaseificante ($Rm_{vapor_{fuel}}$) de 0 a 0,2.

Vale lembrar que foram apenas consideradas as reações de equilíbrio ocorrendo em uma única fase (gasosa), excluindo-se as reações de equilíbrio sólido-gás, além da consideração que os compostos gasosos produzidos seriam apenas metano, vapor de água, monóxido e dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio, nitrogênio e hidrogênio.

3.5. Tratamento dos Resultados

Uma vez elaborada a rotina computacional para a modelagem do processo de gaseificação em leito fluidizado circulante, o (*software*) *EES* resolverá as equações não lineares descritas no Item (3.3.) através de técnicas de iteração.

Como característica do próprio (*software*) ao final da resolução das equações, exibe-se uma tela com os valores das variáveis que se deseja encontrar, de modo que é possível a reunião destes dados em uma planilha para geração de gráficos.

Serão construídos os perfis da concentração de equilíbrio em função da razão de equivalência, vapor adicionado ao processo e temperatura de reação, além de perfis do poder calorífico superior em função da razão de equivalência, temperatura e relação mássica entre vapor e combustível (vapor introduzido como agente gaseificante).

Exibidos os gráficos do efeito da variação das condições operacionais na composição do gás energético, as informações são comparadas com dados existentes em literatura e trabalhos prévios, independentemente se estes dados de composição foram obtidos através de análises químicas ou também via simulação.

Devido o intuito de produção de gás energético via gaseificação, serão analisados e representados graficamente aqui apenas os compostos resultantes que são combustíveis, lembrando que essas frações volumétricas também serão dadas em base seca; excluindo-se o vapor é possível visualizar de forma mais clara a representação do gás energético em termos de compostos combustíveis ou potenciais geradores de energia.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e analisados os resultados obtidos a partir dos casos de gaseificação simulados, estabelecidos com base nas condições descritas no item 3 do presente trabalho.

4.1. Resultados de Simulação para o Modelo de Equilíbrio Puro

Utilizando a metodologia descrita no Item (3.3.) deste trabalho, foram realizadas simulações variando-se os parâmetros descritos nos Itens (3.3.5.) e (3.3.6.). Devido que, dos compostos gasosos resultantes do processo, apenas o monóxido de carbono, hidrogênio e metano são combustíveis, os resultados serão apresentados apenas para esses três compostos em base seca por motivos expostos no Item (3.3.6.).

4.1.1. Monóxido de Carbono (CO)

Neste item são apresentados os resultados de produção de monóxido de carbono, variando-se as condições de operação do sistema.

4.1.1.1. Variação com a Razão de Equivalência, Temperatura e Teor de Vapor Adicionado

A seguir no Gráfico (1) apresenta-se o gráfico da porcentagem volumétrica de CO no gás energético resultante para a temperatura de operação de 1073 K e variando-se o teor de vapor adicionado (*Rm_vapor_fuel*) como agente gaseificante em 0, 0,1 e 0,2:

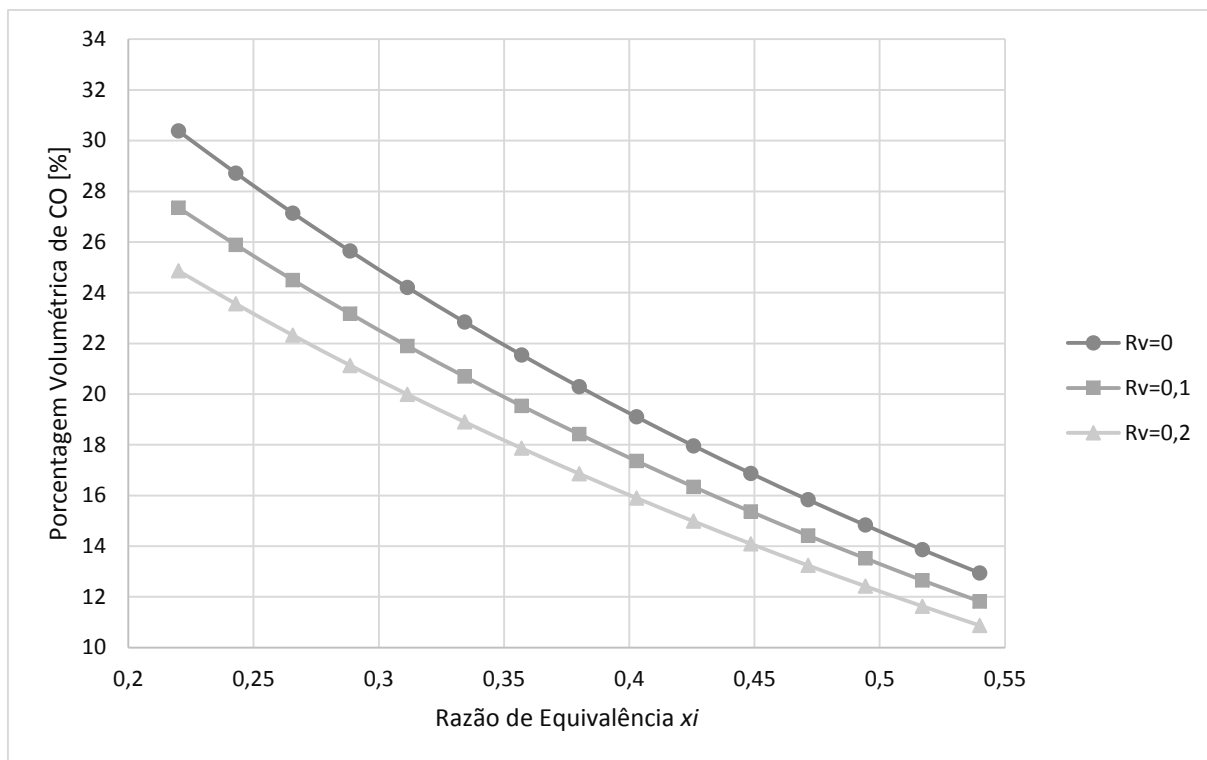


Gráfico 1 - Porcentagem volumétrica de CO para 1073 K

A partir do Gráfico (1) é possível verificar a queda da porcentagem de CO com o aumento da razão de equivalência ξ , independentemente dos teores de vapor adicionados como agente gaseificante (Rm_vapor_fuel): para os três casos simulados ($Rv=0$, $Rv=0,1$ e $Rv=0,2$) a porcentagem volumétrica de CO no gás energético resultante seco diminuiu. Esse comportamento está dentro do previsto, já que menores razões de equivalência representam menores quantidades de ar disponível para oxidar o combustível. Logo, com menos ar, mais monóxido de carbono do combustível permanecerá sem ser totalmente oxidado para CO_2 .

Os Gráficos (2) e (3) mostram a variação da concentração de CO nas temperaturas de 1173 K e 1273 K, conservando-se as variações nos teores de vapor e razão de equivalência.

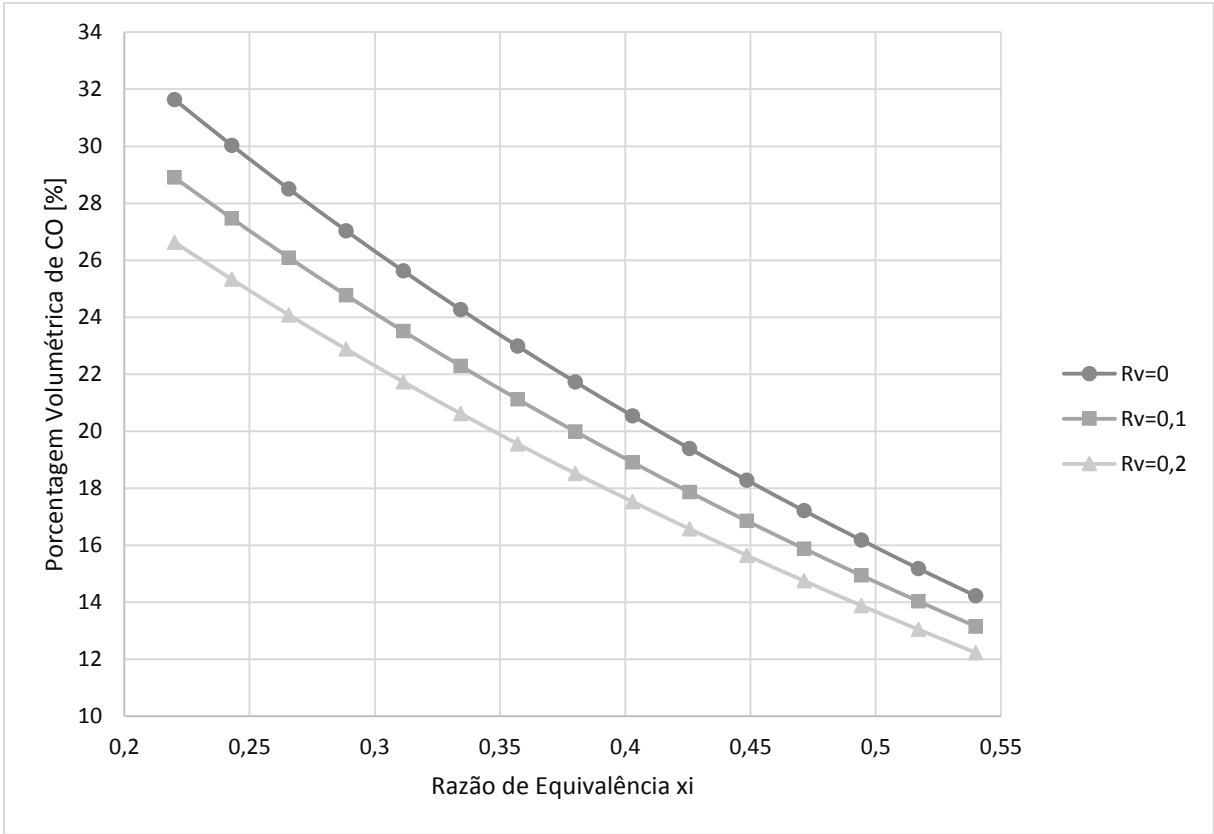


Gráfico 2 - Percentagem volumétrica de CO para 1173 K

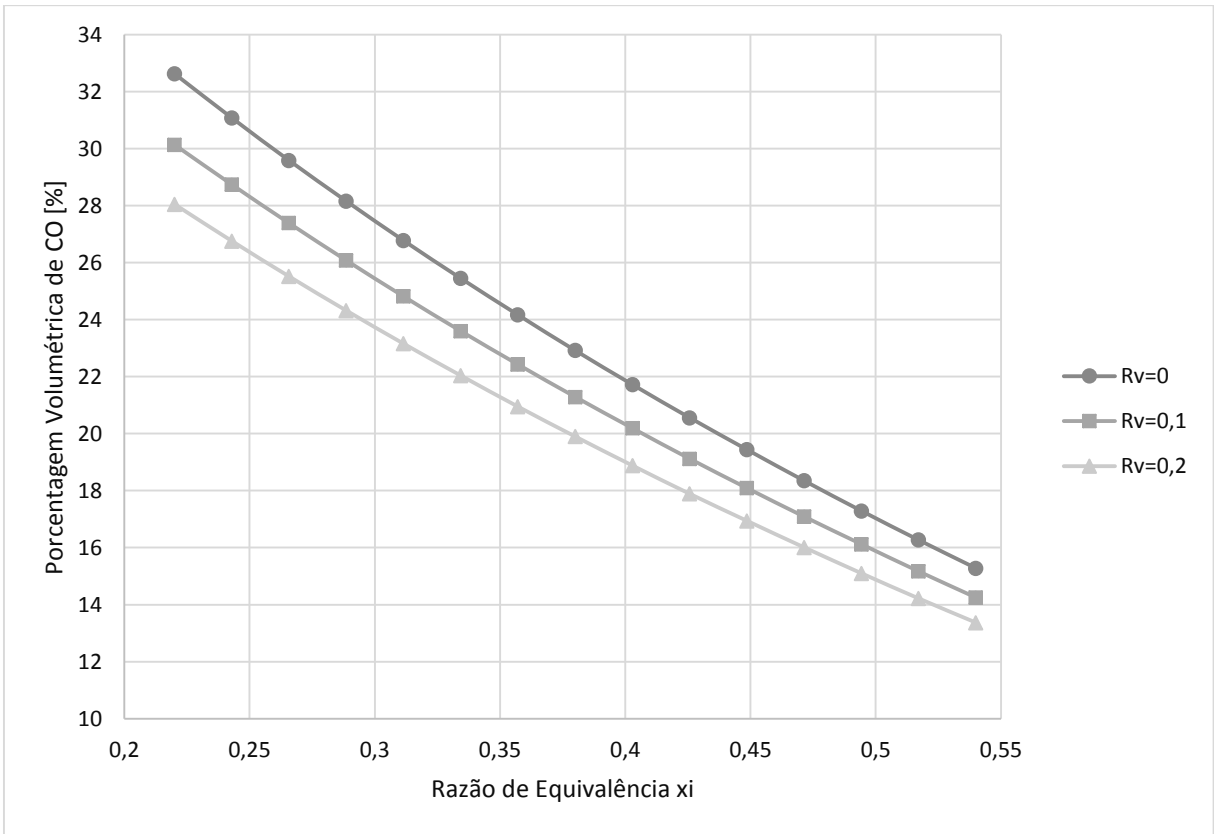


Gráfico 3 - Percentagem volumétrica de CO para 1273 K

A partir da análise dos Gráficos (1) a (3) tem-se que, apesar da variação do acréscimo de temperatura nesta ordem, permanece o comportamento de redução da porcentagem de CO no gás energético resultante em relação ao aumento da razão de equivalência, independente do teor de vapor adicionado. Tem-se, porém, desta mesma análise, que o acréscimo na temperatura favorece o aumento da porcentagem volumétrica de CO no gás energético resultante para qualquer teor de vapor adicionado.

Fixando-se, por exemplo, um teor de vapor adicionado como $R_v=0$ e uma razão de equivalência em $x_i=0,22$, a porcentagem volumétrica de CO no gás produto é estimada nos valores apresentados na Tabela (4):

Tabela 4 - Variação da porcentagem volumétrica de CO no gás resultante [%] em função da temperatura [K]

Temperatura [K]	Porcentagem volumétrica de CO no gás resultante [%]
1073	30,38
1173	31,64
1273	32,63

Como esperado, o acréscimo da temperatura deve aumentar a porcentagem volumétrica de CO no gás resultante. Já, os acréscimos da razão de equivalência e do teor de vapor adicionado como agente gaseificante, diminuem a esta porcentagem de CO no gás resultante, pois mais vapor disponível favorece o consumo de CO na Reação de Conversão (*shift*) descrita pela Equação (9) para gerar CO_2 e H_2 .

Para exemplificar este comportamento em relação ao teor do vapor adicionado, segue na Tabela (5), um comparativo fixando-se a temperatura em $T_{sist}=1073$ K e a razão de equivalência em $x_i=0,22$:

Tabela 5 - Variação da porcentagem volumétrica de CO no gás resultante [%] em função do teor de vapor adicionado

Rm_vapor_fuel	Porcentagem volumétrica de CO no gás resultante [%]
0	30,38
0,1	27,35
0,2	24,86

Este mesmo perfil de decréscimo para o CO em simulações de equilíbrio puro foi observado por Li et al. (2004), variando-se a temperatura no mesmo intervalo de

0,22 a 0,54 para a razão de equivalência, gerando um perfil de curva com concavidade para cima (Gráfico 4).

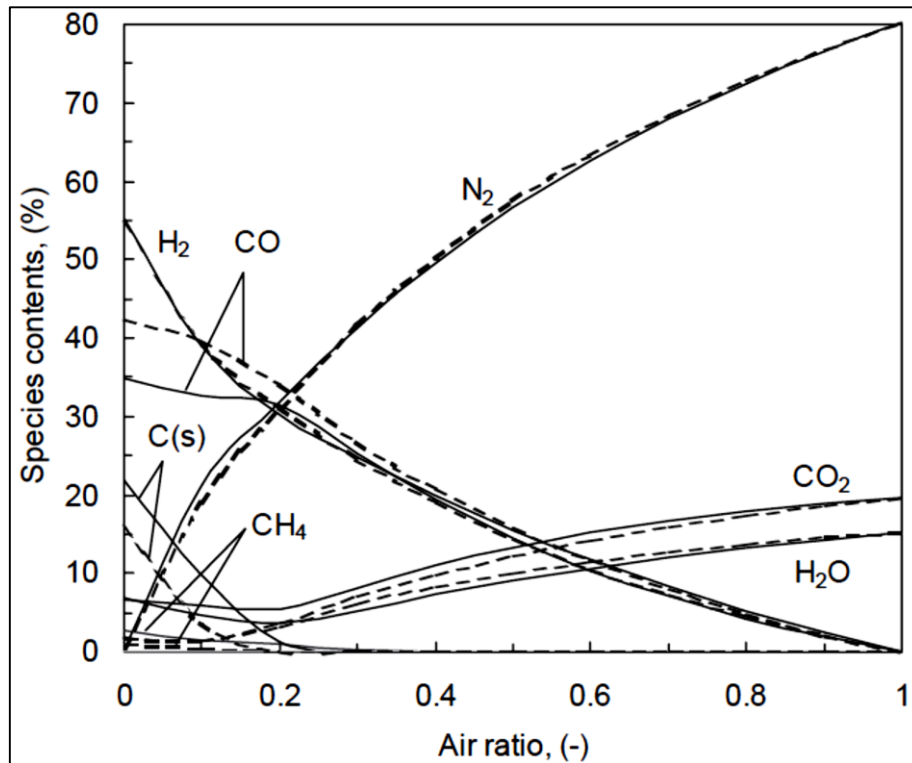


Gráfico 4 - Frações das espécies no gás resultante
Fonte: Li et al. (2004)

No Gráfico (4), *air ratio* é a razão de equivalência λ , com a linha contínua para a temperatura de 1000 K e a linha tracejada para a temperatura de 1100 K.

4.1.2. Hidrogênio (H₂)

Neste item são apresentados os resultados de produção de hidrogênio, variando-se as condições de operação do sistema.

4.1.2.1. Variação com a Razão de Equivalência, Temperatura e Teor de Vapor Adicionado

A seguir apresenta-se no Gráfico (5) da porcentagem volumétrica de H₂ no gás energético resultante para a temperatura de operação de 1073 K, variando-se o teor de vapor adicionado (*Rm_vapor_fuel*) como agente gaseificante em 0, 0,1 e 0,2:

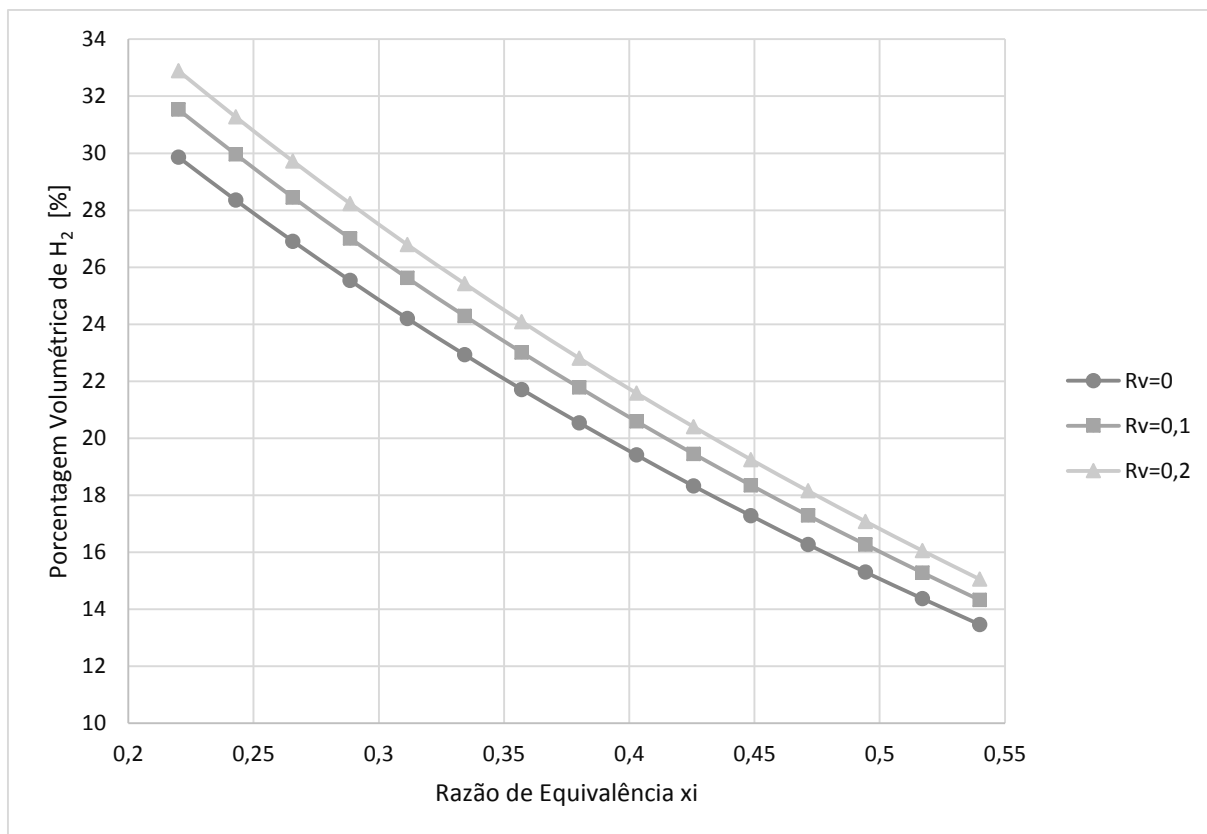


Gráfico 5 - Porcentagem volumétrica de H₂ para 1073 K

A partir do Gráfico (5) é possível perceber a queda da porcentagem volumétrica de H₂ com o aumento da razão de equivalência ξ , independentemente dos teores de vapor adicionado como agente gaseificante (Rm_vapor_fuel): para os três casos simulados ($Rv=0$, $Rv=0,1$ e $Rv=0,2$) esta porcentagem de H₂ no gás energético resultante seco diminuiu.

Estes resultados estão de acordo com as características das reações descritas pelas Equações (9) e (10) (*shift* e reforma a vapor do metano). Assim, menores razões de equivalência representam menores quantidades de oxigênio disponível para oxidar o combustível. Logo, com mais ar, menos carbono do combustível estará presente na forma de monóxido de carbono (CO) e metano (CH₄), que são os reagentes para as reações de *shift* e reforma a vapor do metano, e que dariam origem ao hidrogênio.

Nos Gráficos (6) e (7), apresenta-se o comportamento da concentração de hidrogênio com temperaturas de 1173 K e 1273 K, conservando-se as variações nos teores de vapor e razão de equivalência.

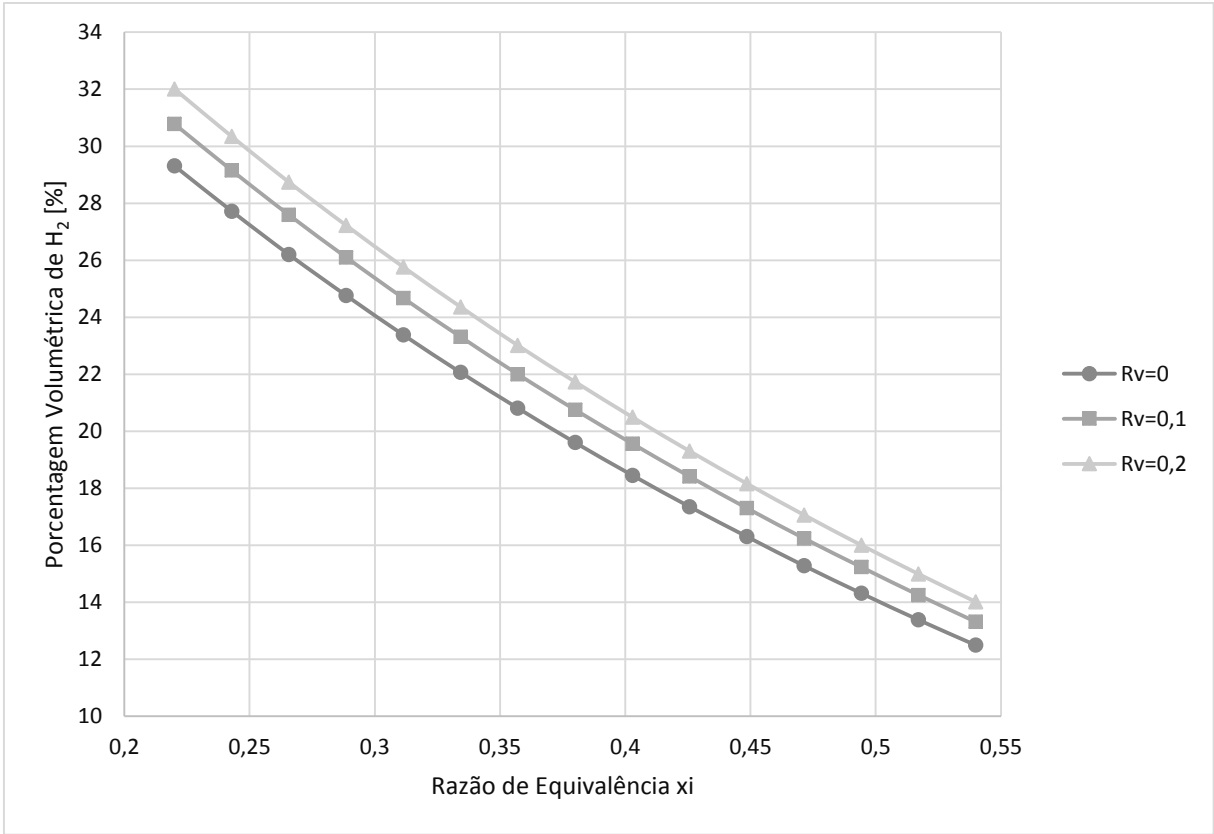


Gráfico 6 - Percentagem volumétrica de H₂ para 1173 K

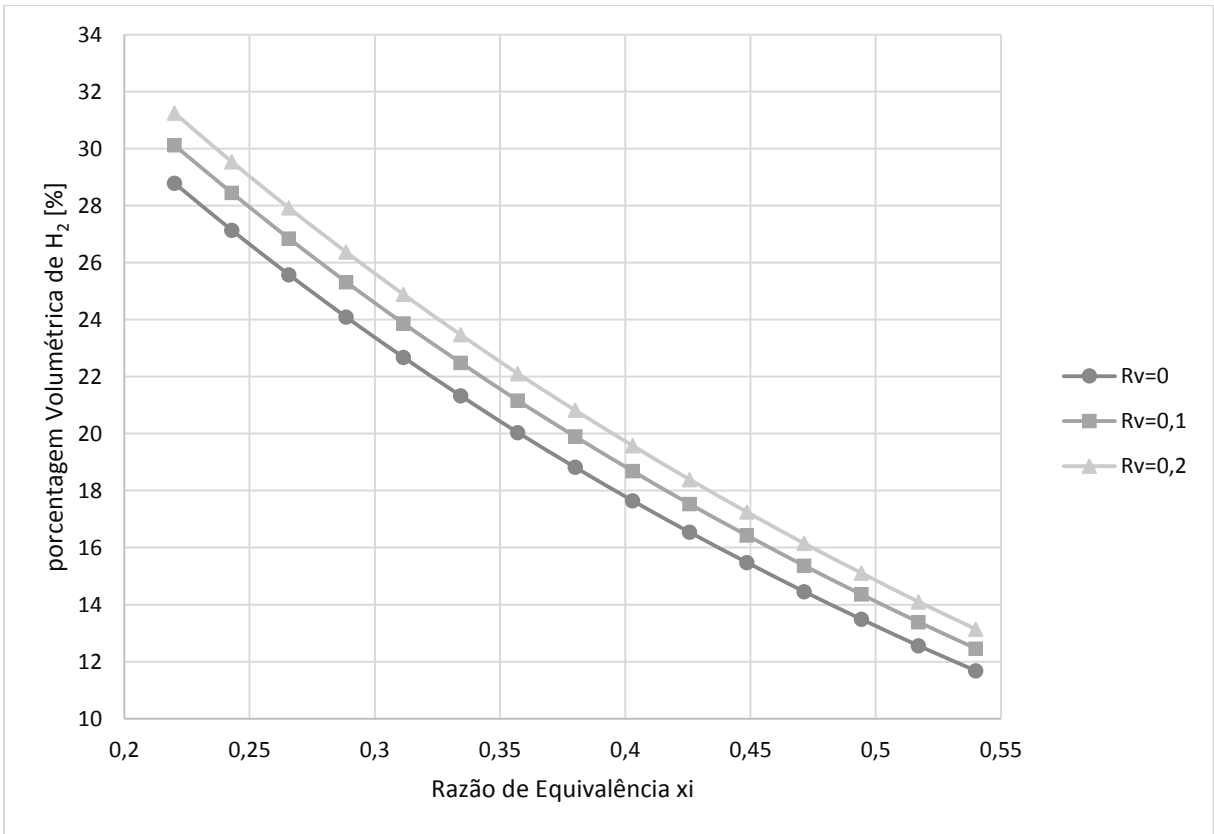


Gráfico 7 - Percentagem volumétrica de H₂ para 1273 K

A partir da análise dos Gráficos (5) a (7) tem-se que, apesar da variação do acréscimo de temperatura nesta ordem, permanece o comportamento de redução da porcentagem volumétrica de H₂ no gás energético resultante em relação ao aumento da razão de equivalência, independente do teor de vapor adicionado. Porém, desta mesma análise tem-se que o acréscimo na temperatura diminui a esta porcentagem de H₂ no gás energético resultante para qualquer teor de vapor adicionado.

A Tabela (6) mostra, por exemplo, a variação do teor de hidrogênio com teor de vapor adicionado fixo de $R_v=0$ e uma razão de equivalência de $\xi_i=0,22$.

Tabela 6 - Variação da porcentagem volumétrica de H₂ no gás resultante [%] em função da temperatura [K]

Temperatura [K]	Porcentagem volumétrica de H ₂ no gás resultante [%]
1073	29,86
1173	29,31
1273	28,79

Nota-se que o acréscimo da temperatura diminui a porcentagem volumétrica de H₂ no gás resultante, sendo a formação de hidrogênio comandada pela reação de *shift* (Equação 9). Devido que esta reação é exotérmica, a formação de hidrogênio é desfavorecida pelo acréscimo da temperatura.

Tem-se ainda que o acréscimo do teor de vapor adicionado como agente gaseificante aumenta a porcentagem volumétrica de H₂ no gás resultante. Isto é esperado, tendo em vista que mais vapor presente aumenta a disponibilidade de átomos de hidrogênio no sistema reacional. Para exemplificar este comportamento em relação ao teor do vapor adicionado, a Tabela (7) mostra um comparativo fixando-se a temperatura em $T_{sist}=1073$ K e a razão de equivalência em $\xi_i=0,22$:

Tabela 7 - Variação da Porcentagem Volumétrica de H₂ no gás resultante [%] em função do teor de vapor adicionado

Rm_vapor_fuel	Porcentagem volumétrica de H ₂ no gás resultante [%]
0	29,86
0,1	31,53
0,2	32,89

Este mesmo perfil de decréscimo para o H₂ em simulações de equilíbrio puro foi observado por Li et al. (2004), variando-se a temperatura e usando o mesmo

intervalo de 0,22 a 0,54 para a razão de equivalência. O perfil apresentado pelos pesquisadores é ilustrado no Gráfico (4).

4.1.3. Metano (CH₄)

Aqui são apresentados os resultados de produção de metano da mesma forma que já foram descritos os resultados para o monóxido de carbono e o hidrogênio, variando-se as condições de operação do sistema.

4.1.3.1. Variação com a Razão de Equivalência, Temperatura e Teor de Vapor Adicionado

O Gráfico (8) apresenta a porcentagem de CH₄ no gás energético resultante para a temperatura de operação de 1073 K, variando-se o teor de vapor adicionado (*Rm_vapor_fuel*) como agente gaseificante nos valores de 0, 0,1 e 0,2:

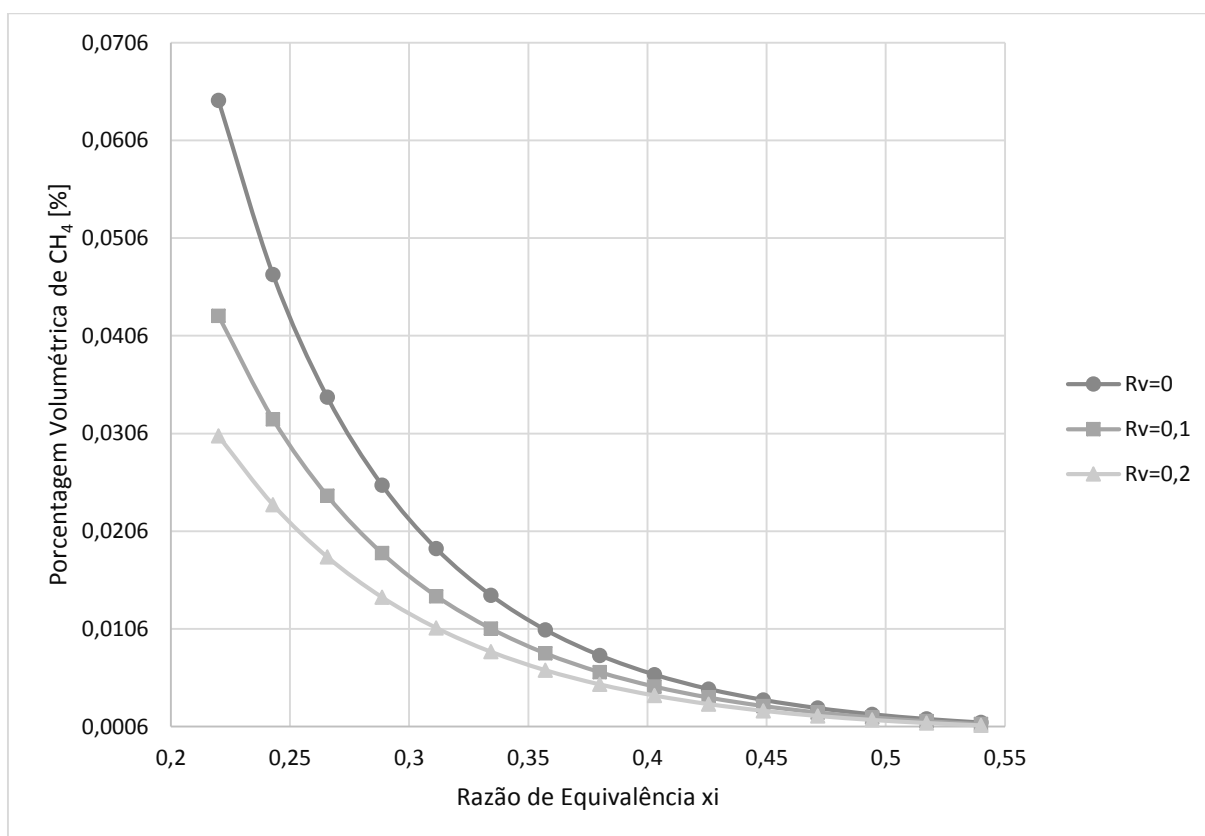


Gráfico 8 - Porcentagem volumétrica de CH₄ para 1073 K

A partir do Gráfico (8) é possível perceber a queda da porcentagem volumétrica de CH₄ com o aumento da razão de equivalência *xi*, independentemente dos teores de vapor adicionado como agente gaseificante (*Rm_vapor_fuel*). Para os três casos

simulados ($Rv=0$, $Rv=0,1$ e $Rv=0,2$) esta porcentagem de CH_4 no gás energético resultante seco decresceu.

Esse comportamento era o previsto, já que menores razões de equivalência representam menores quantidades de ar disponível para oxidar o combustível. Logo, com menos ar, menos carbono do combustível na forma de metano (CH_4) será oxidado.

Os Gráficos (9) e (10) ilustram a variação da porcentagem de metano nas temperaturas de 1173 K e 1273 K, respectivamente, conservando-se as variações nos teores de vapor e razão de equivalência.

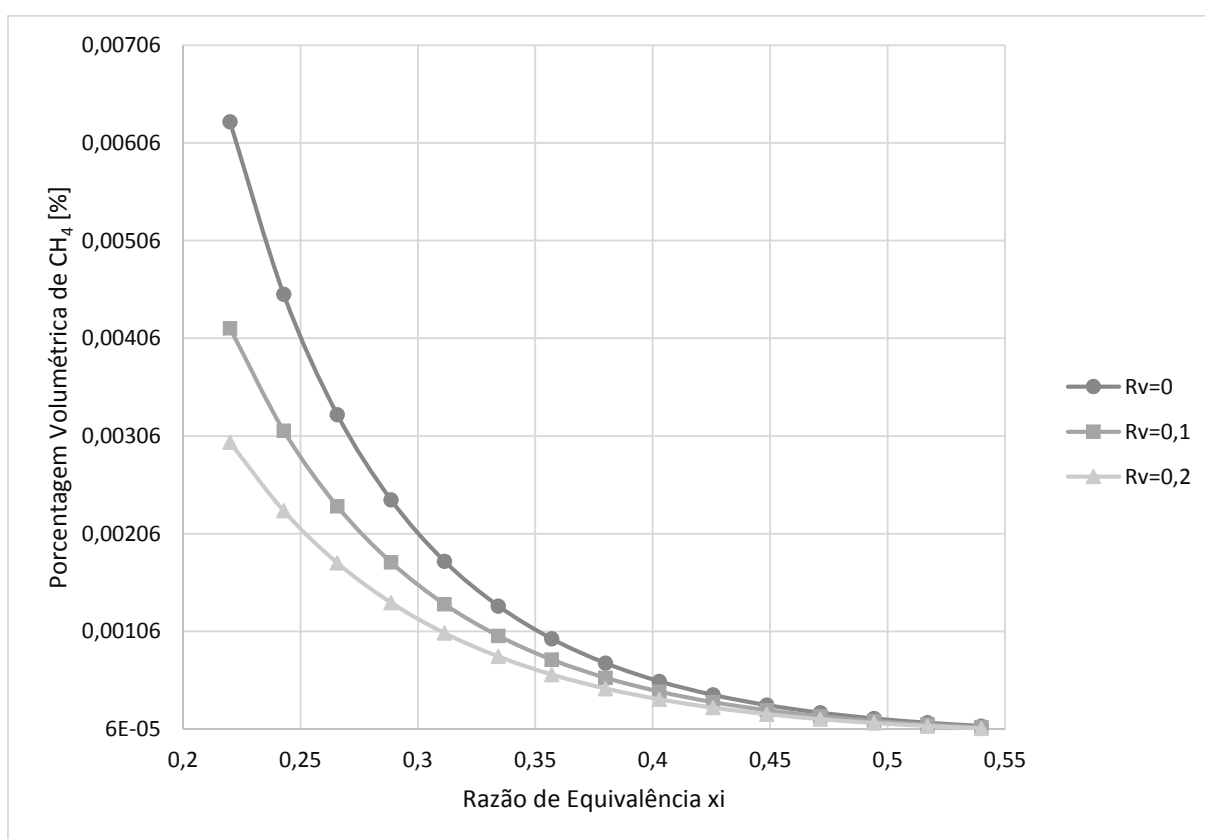


Gráfico 9 - Porcentagem volumétrica de CH_4 para 1173 K

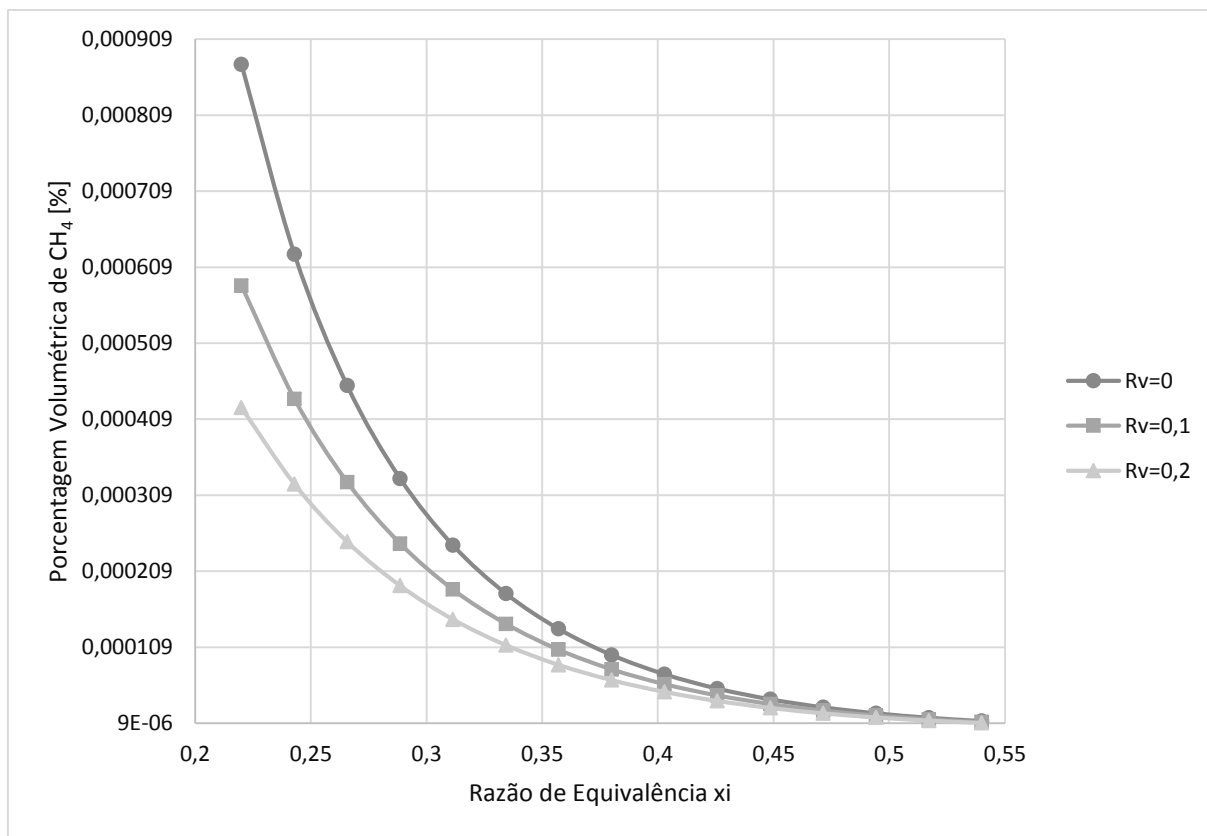


Gráfico 10 - Porcentagem volumétrica de CH₄ para 1273 K

A partir da análise dos Gráficos (8) a (10), tem-se que, apesar da variação do acréscimo de temperatura nesta ordem, mantém-se o comportamento de redução da porcentagem volumétrica de CH₄ no gás energético resultante em relação ao aumento da razão de equivalência, independente do teor de vapor adicionado. Porém, desta mesma análise tem-se que o acréscimo na temperatura diminui esta porcentagem de CH₄ no gás energético resultante para qualquer teor de vapor adicionado.

A Tabela (8) mostra um exemplo da variação de metano com a temperatura, no teor de vapor adicionado de $Rv=0$ e uma razão de equivalência de $xi=0,22$.

Tabela 8 - Variação da porcentagem volumétrica de CH₄ no gás resultante [%] em função da temperatura [K]

Temperatura [K]	Porcentagem volumétrica de CH ₄ no gás resultante [%]
1073	0,0647
1173	0,006277
1273	0,000876

Percebe-se que o acréscimo da temperatura diminui a porcentagem volumétrica de CH₄ no gás resultante, devido ao fato de que a única reação formadora

de metano (Equação 8) é exotérmica, sendo, portanto, prejudicada pelo aumento da temperatura.

Por outro lado, o acréscimo do teor de vapor adicionado como agente gaseificante diminui esta porcentagem de CH₄ no gás resultante. Isto é explicado pelo fato de que mais vapor disponível favorece o consumo de CH₄ na Reação de Reforma descrita pela Equação (10) para gerar H₂.

Para exemplificar este comportamento em relação ao teor do vapor adicionado, a Tabela (9) mostra um comparativo fixando-se a temperatura em $T_{sist}=1073$ K e a razão de equivalência em $x_i=0,22$:

Tabela 9 - Variação da porcentagem volumétrica de CH₄ no gás resultante [%] em função do teor de vapor adicionado

Rm_vapor_fuel	Porcentagem volumétrica de CH ₄ no gás resultante [%]
0	0,0647
0,1	0,04265
0,2	0,03036

Este mesmo perfil de decréscimo para o CH₄ em simulações de equilíbrio puro foi observado por Li et al. (2004,) variando-se a temperatura e usando o mesmo intervalo de 0,22 a 0,54 para a razão de equivalência. O perfil da curva obtido pelos pesquisadores é mostrado no Gráfico (4).

4.2. Resultados de Simulação para o Modelo de Equilíbrio Modificado

Utilizando a metodologia descrita no Item (3.4.) deste trabalho, foram realizadas simulações variando-se os parâmetros descritos nos Itens (3.4.1.) a (3.4.3.). Devido que apenas o monóxido de carbono, o hidrogênio e o metano são compostos combustíveis, assim como no Item (4.3.), os resultados são apresentados somente para esses três compostos em base seca.

Faz-se necessário ressaltar que, devido à presença de estabilidade na resolução numérica, a única diferenciação entre as simulações dos equilíbrios puro e modificado ficou nos limites inferiores dos intervalos de temperatura de 1073 K e 1075 K. Como a variação é de apenas em dois pontos na unidade Kelvin, as simulações ainda foram consideradas válidas.

4.2.1. Monóxido de Carbono (CO)

Neste item são apresentados os resultados de produção de monóxido de carbono variando-se as condições de operação do sistema. Lembrando que, para esse composto, considera-se apenas sua formação nas reações de equilíbrio.

4.2.1.1. Variação com a Razão de Equivalência, Temperatura e Teor de Vapor Adicionado

O Gráfico (11) apresenta a porcentagem de CO no gás energético resultante para a temperatura de operação de 1075 K e variando-se o teor de vapor adicionado (Rm_vapor_fuel) como agente gaseificante em 0, 0,1 e 0,2:

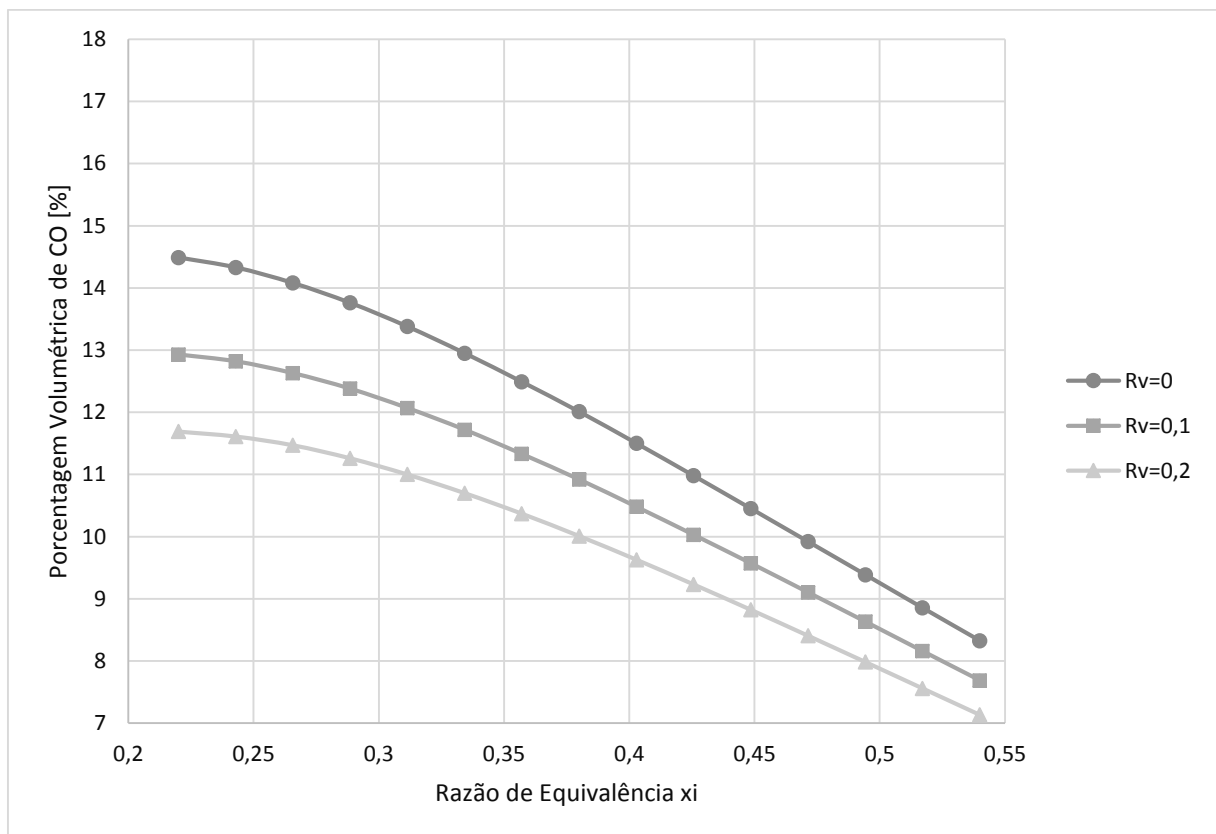


Gráfico 11 - Porcentagem volumétrica de CO para 1075 K

Assim como no caso de equilíbrio puro, percebe-se a queda da porcentagem volumétrica de CO com o aumento da razão de equivalência ξ , independentemente dos teores de vapor adicionado como agente gaseificante (Rm_vapor_fuel). Para os três casos simulados ($Rv=0$, $Rv=0,1$ e $Rv=0,2$) esta porcentagem de CO no gás energético resultante seco decresceu.

Comparando-se o Gráfico (11) com o Gráfico (1) tem-se que para o modelo de equilíbrio modificado a porcentagem volumétrica de CO no gás energético resultante decresceu consideravelmente em relação ao modelo de equilíbrio puro. Esse comportamento, também era esperado, devido ao fato de que agora o carbono do combustível é distribuído em três parcelas: sólido na forma de cinzas, metano formado durante a pirólise e compostos gasosos com carbono advindos das reações de equilíbrio.

Os Gráficos (12) e (13) apresentam a variação de monóxido de carbono nas temperaturas de 1173 K e 1273 K, conservando-se as variações nos teores de vapor e razão de equivalência.

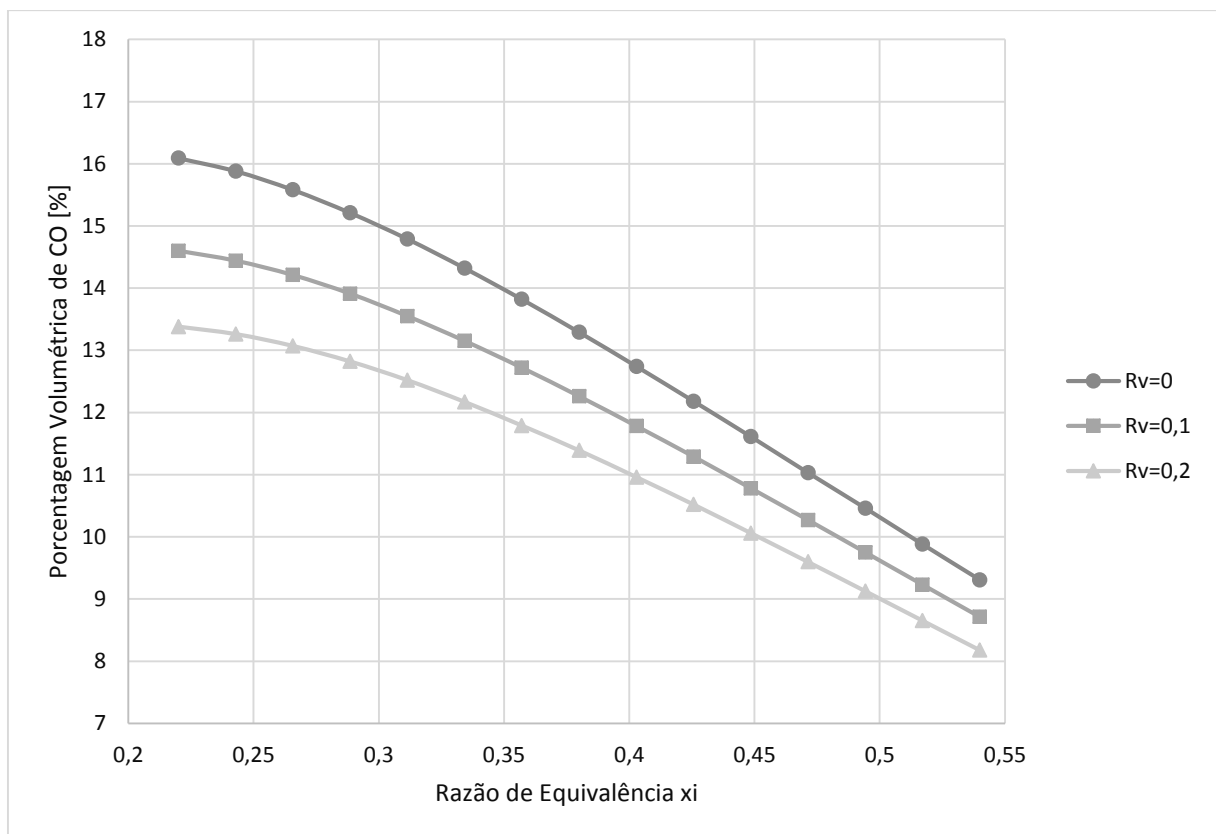


Gráfico 12 - Porcentagem volumétrica de CO para 1173 K

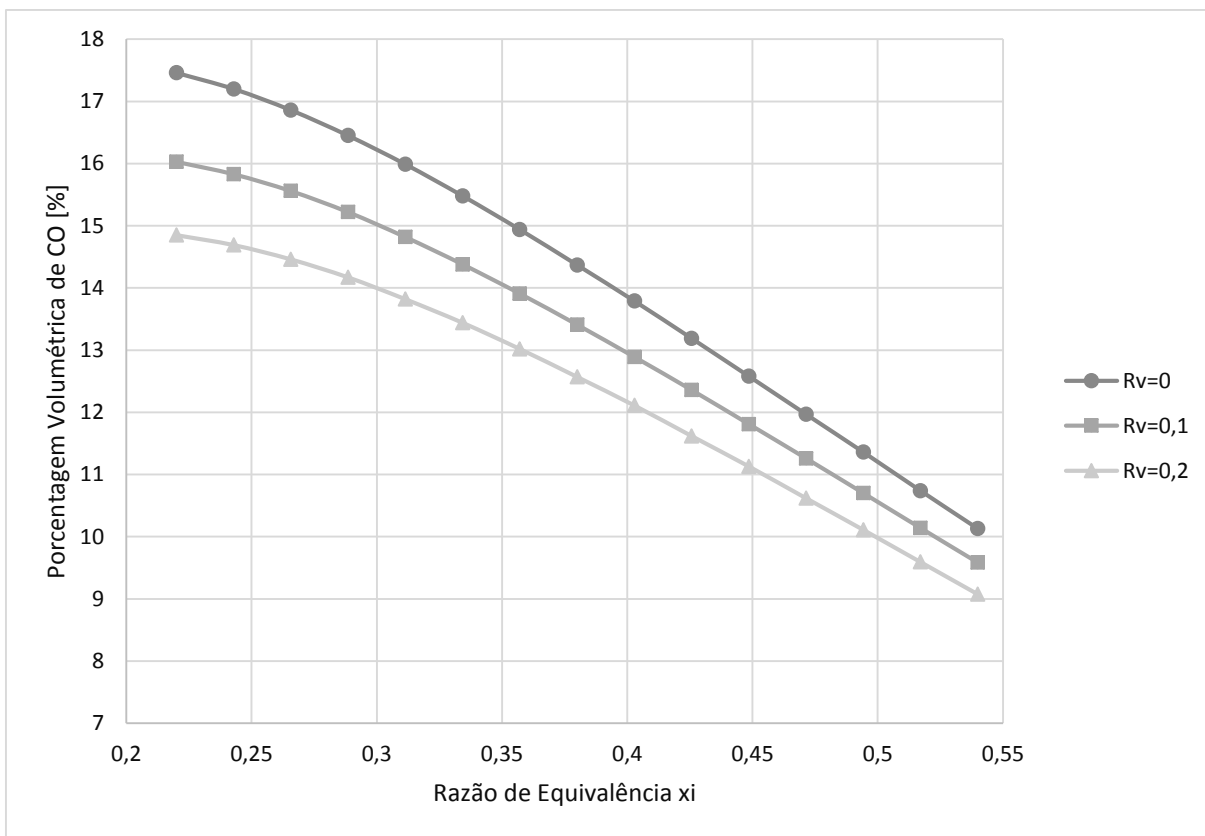


Gráfico 13 - Porcentagem volumétrica de CO para 1273 K

Nota-se que o comportamento é similar ao caso de equilíbrio puro, porém com valores menores na porcentagem de monóxido de carbono produzido, como previsto. O resultado é explicado pelas características da reação de Boudouard (Equação 6) e a reação Gás d'Água (Equação 7). Como ambas são reações endotérmicas, estas são influenciadas positivamente pela elevação de temperatura, favorecendo o surgimento de CO.

Li et al. (2004) obtiveram um perfil de CO similar, variando-se a temperatura e no mesmo intervalo e usando de 0,22 a 0,54 como razão de equivalência. O Gráfico (14) ilustra este e outros perfis obtidos pelos pesquisadores na situação de equilíbrio puro modificado em gaseificador de leito fluidizado circulante.

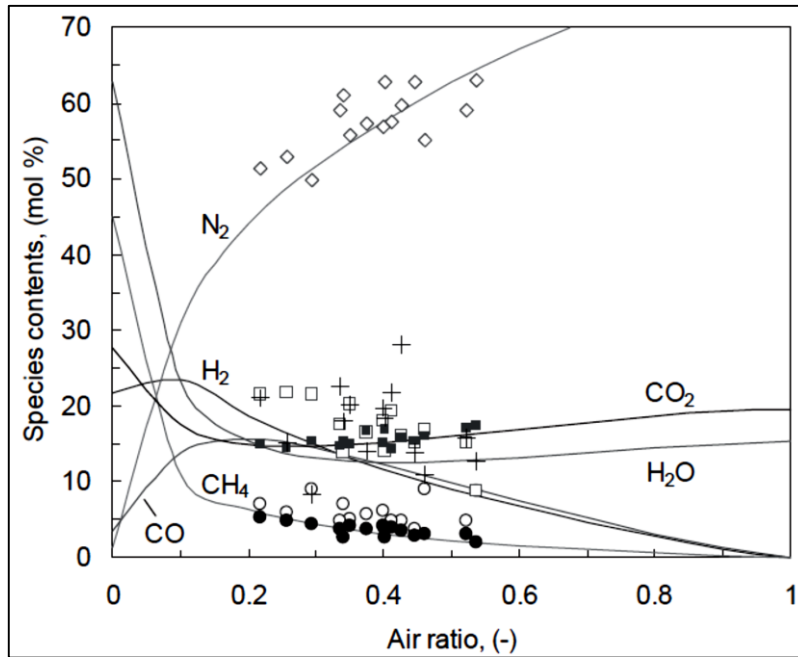


Gráfico 14 – Porcentagens volumétricas das espécies no gás resultante para modelo de equilíbrio modificado
 Fonte: Li et al. (2004)

Este mesmo perfil de decréscimo para o CO foi observado recentemente por Lim et al. (2014). Neste trabalho foram apresentadas condições de equilíbrio modificado na gaseificação de biomassa (Figura 10).

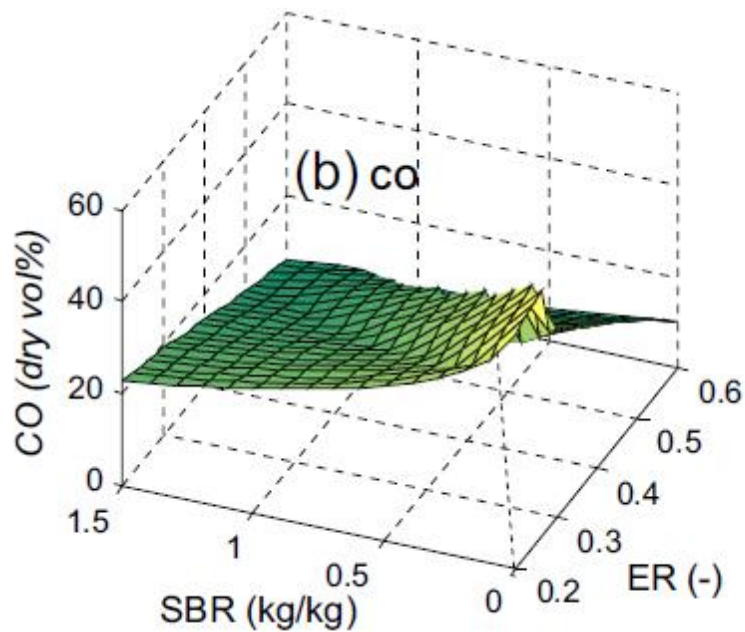


Figura 10 - Concentração de CO variando-se razão de equivalência e teor de vapor adicionado
 Fonte: Lim et al. (2014)

No gráfico anterior, *SBR* é o teor de vapor adicionado como agente gaseificante descrito neste trabalho como *Rv_vapor_fuel* e *ER* é a razão de equivalência (λ).

Nesta etapa não é necessária a comparação dos valores numéricos, afinal, os valores para frações de cada composto variam de acordo com as condições de operação do gaseificador e da característica da biomassa utilizada (diferenças na composição e umidade do combustível).

4.2.2. Hidrogênio (H₂)

Aqui são apresentados os resultados de produção de hidrogênio, da mesma maneira como realizado para o monóxido de carbono, variando-se as condições de operação do sistema. Lembra-se que o H₂ pode ser oriundo da umidade do combustível, umidade do ar fluidizante, do próprio combustível e do vapor adicionado como agente gaseificante.

4.2.2.1. Variação com a Razão de Equivalência, Temperatura e Teor de Vapor Adicionado

O Gráfico (15) apresenta a porcentagem de H₂ no gás energético resultante para a temperatura de operação de 1075 K e variando-se o teor de vapor adicionado (*Rm_vapor_fuel*) como agente gaseificante em 0, 0,1 e 0,2:

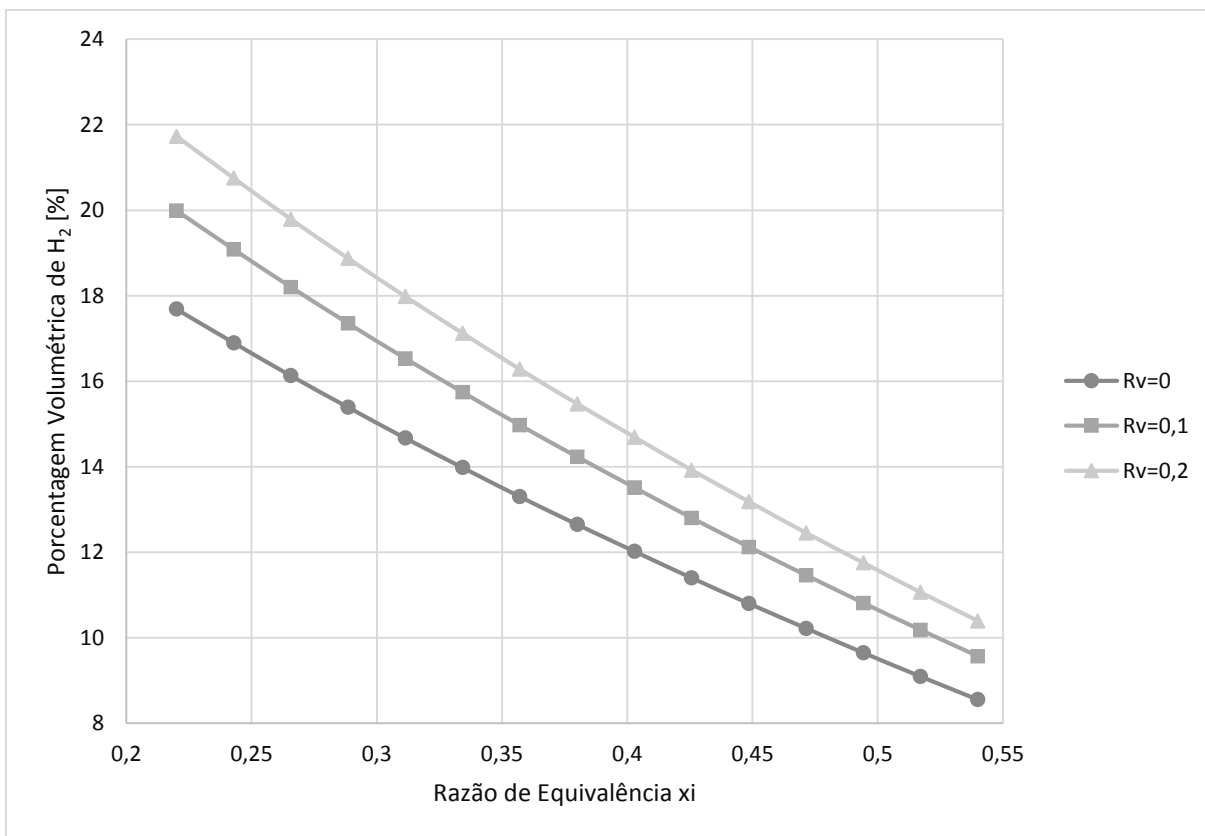


Gráfico 15 - Porcentagem volumétrica de H₂ para 1073 K

A diminuição da porcentagem de hidrogênio com a razão de equivalência foi verificada mais uma vez, porém, obtendo-se valores mais baixos, como esperado. Como descrito anteriormente, o perfil é explicado pelas Equações (9) e (10) (*shift* e reforma a vapor do metano), tendo-se agora menos CO disponível para formação de hidrogênio.

Os Gráficos (16) e (17) mostram o comportamento do CO nas temperaturas de 1173 K e 1273 K, conservando-se as variações nos teores de vapor e razão de equivalência.

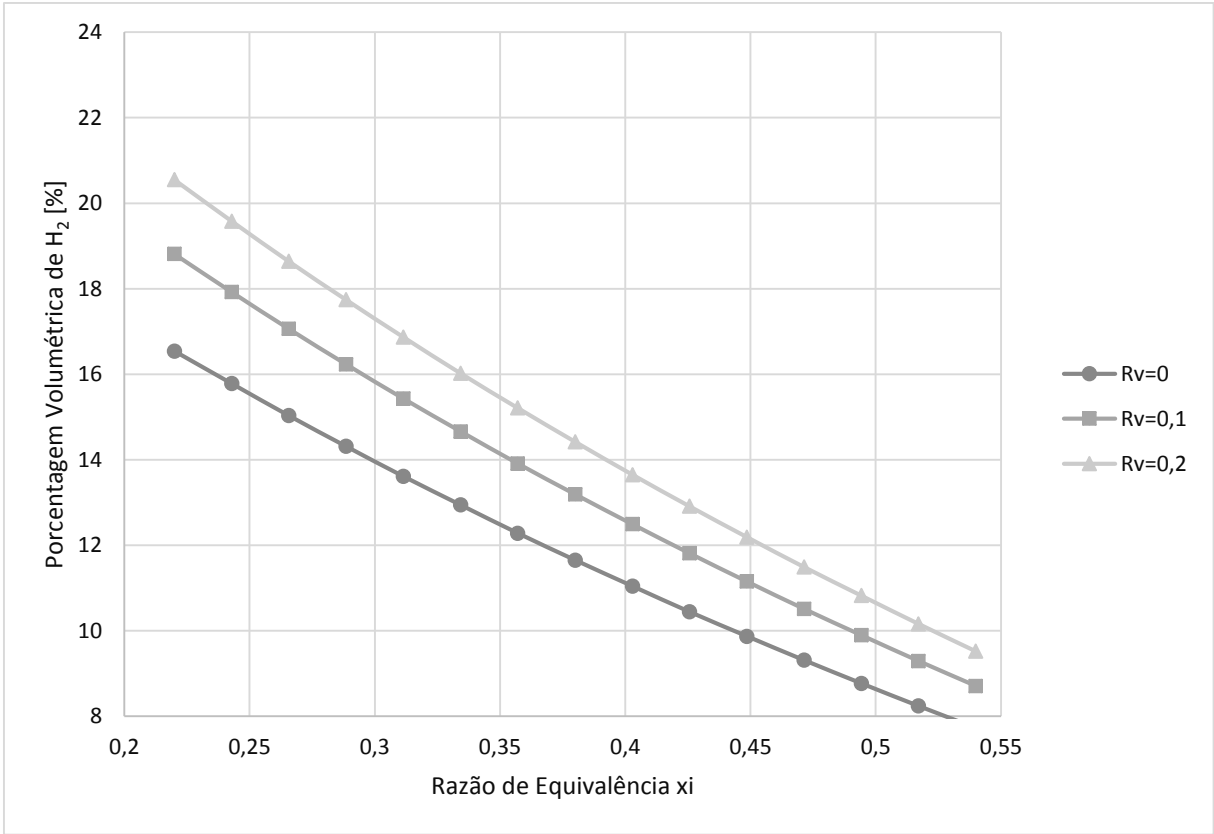


Gráfico 16 - Porcentagem volumétrica de H₂ para 1173 K

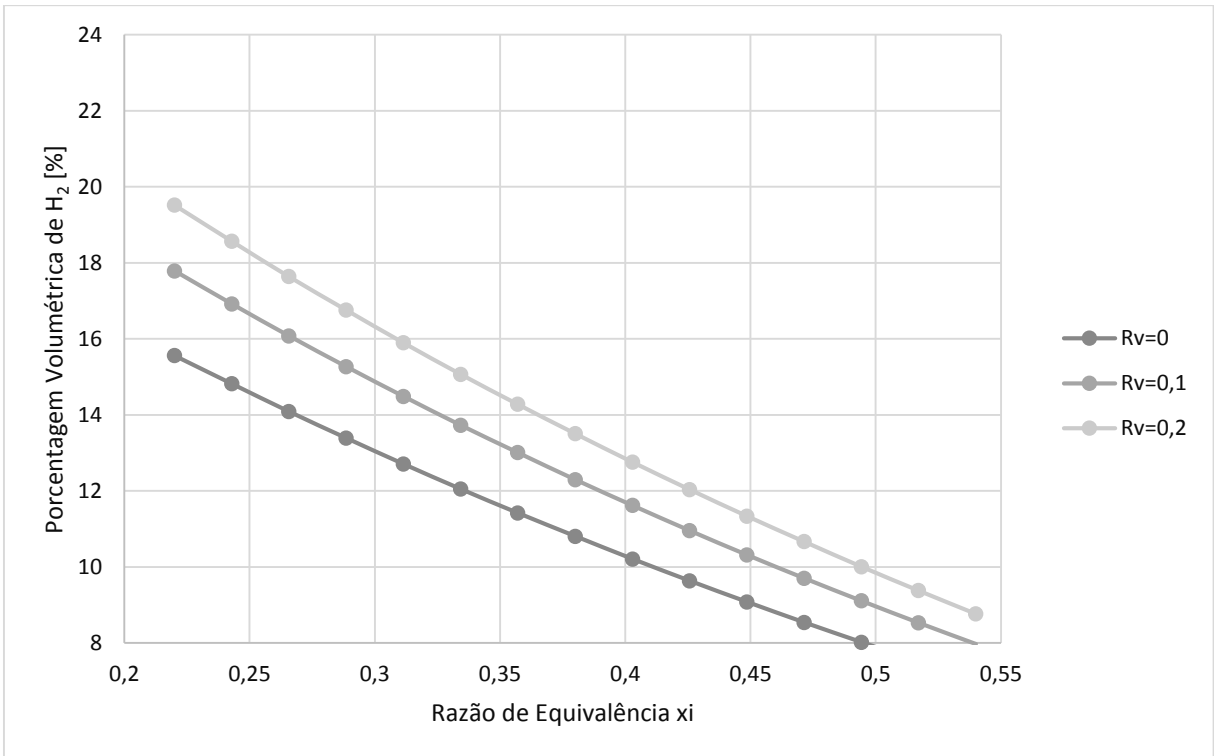


Gráfico 17 - Porcentagem volumétrica de H₂ para 1273 K

Os resultados das simulações indicam que a variação da porcentagem de hidrogênio com a temperatura e a adição de vapor como fluido gaseificante segue a mesma tendência observada com modelo de equilíbrio puro, porém, sugerindo menos eficiência na formação do composto combustível.

Perfis indicando comportamento similar para o H₂ em simulações de equilíbrio puro modificado foram apresentados por Li et al. (2004) variando-se a temperatura no mesmo intervalo e usando de 0,22 a 0,54 como razão de equivalência (Gráfico 14).

Este mesmo perfil de decréscimo para o H₂ foi observado por Lim et al. (2014), considerando condições de equilíbrio modificado na gaseificação de biomassa (Figura 11)

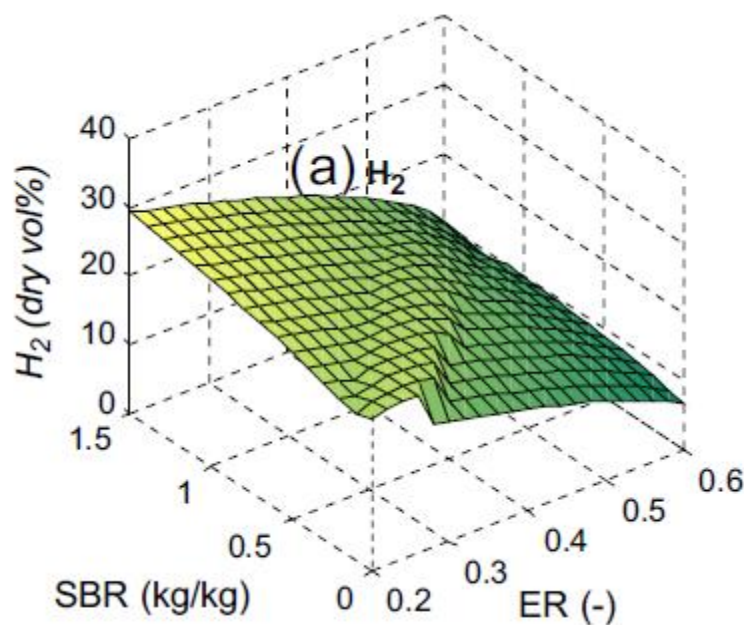


Figura 11 - Concentração de H₂ variando-se razão de equivalência e teor de vapor adicionado

Fonte: Lim et al. (2014)

4.2.3. Metano (CH₄)

Os resultados para o metano são apresentados a seguir, variando-se as condições de operação do sistema. Lembra-se aqui que o metano é oriundo da pirólise e das reações de equilíbrio em fase gasosa.

4.2.3.1. Variação com a Razão de Equivalência, Temperatura e Teor de Vapor Adicionado

O Gráfico (18) ilustra o comportamento da porcentagem de CH₄ no gás energético resultante para a temperatura de operação de 1075 K e variando-se o teor de vapor adicionado (Rm_vapor_fuel) como agente gaseificante em 0, 0,1 e 0,2:

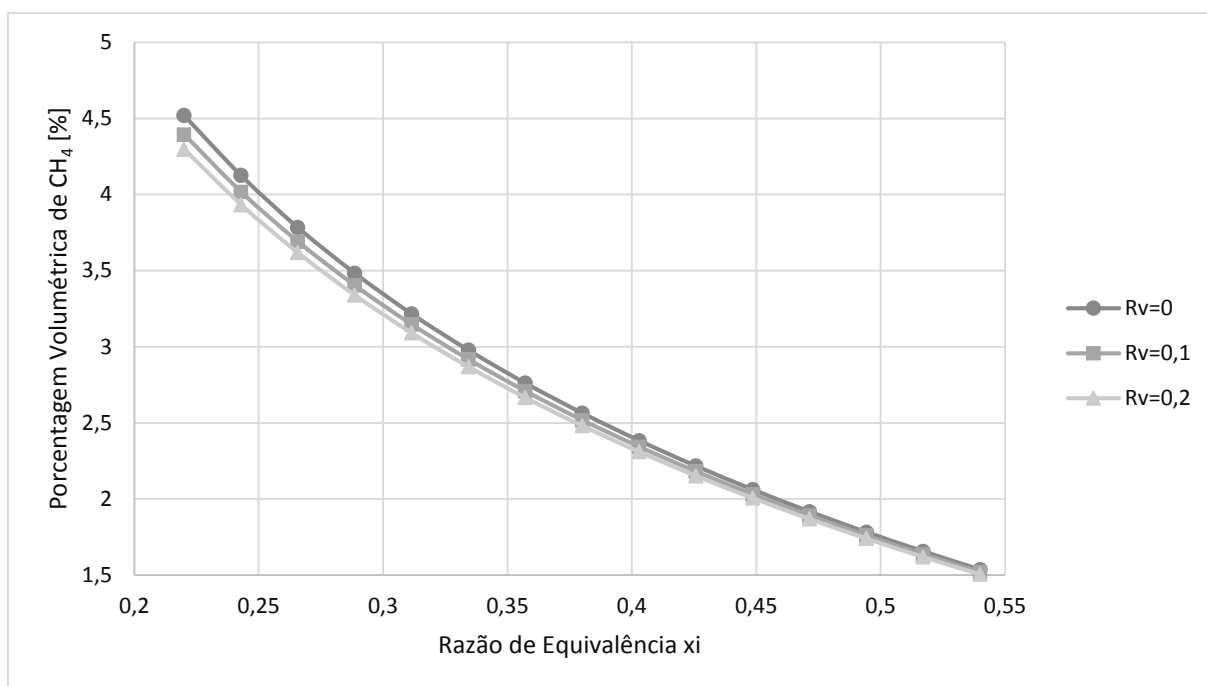


Gráfico 18 - Porcentagem volumétrica de CH₄ para 1075 K

O resultado mostra que o perfil de variação do metano segue o mesmo comportamento anteriormente obtido com o modelo de equilíbrio puro, no qual, a concentração do composto combustível diminui gradativamente com a razão de equivalência. No entanto, observa-se um aumento considerável na concentração de metano na condição de equilíbrio puro modificado, seguindo com maior fidelidade os resultados experimentais reportados por alguns pesquisadores.

Os Gráficos (19) e (20) mostram o perfil da concentração de metano nas temperaturas de 1173 K e 1273 K, conservando-se as variações nos teores de vapor e razão de equivalência.

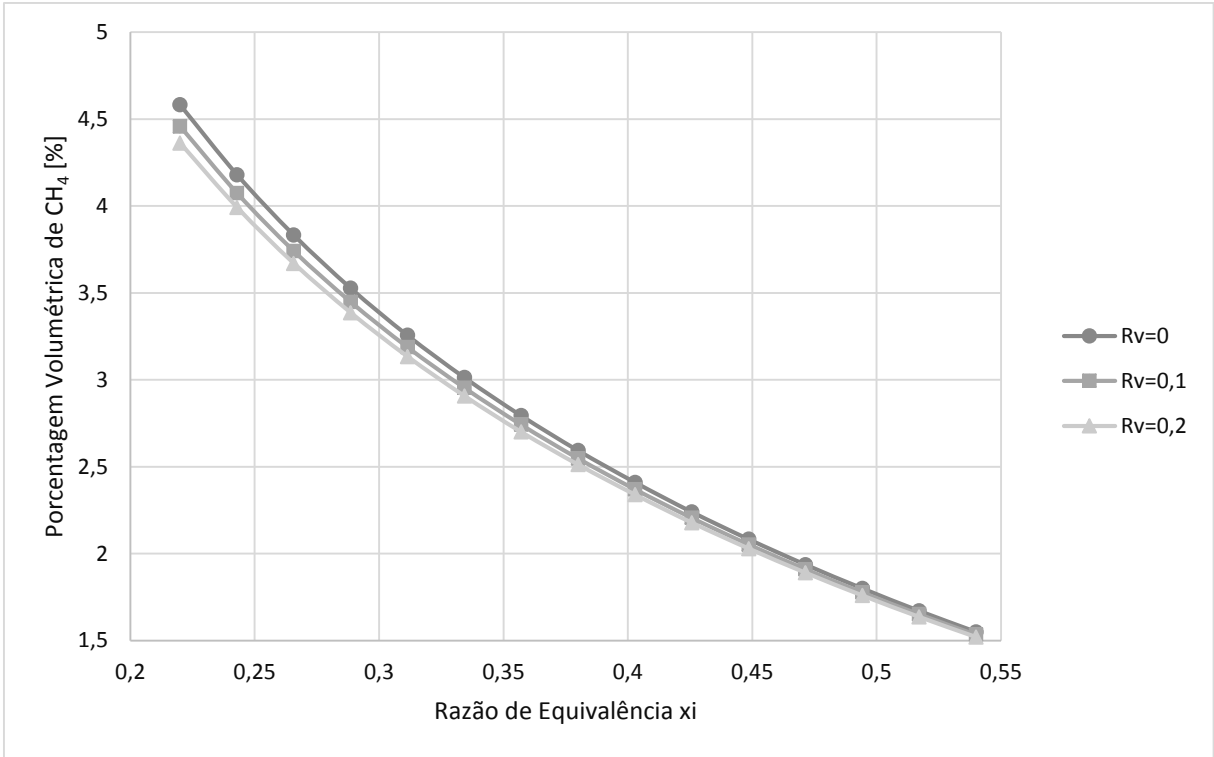


Gráfico 19 - Porcentagem volumétrica de CH₄ para 1173 K

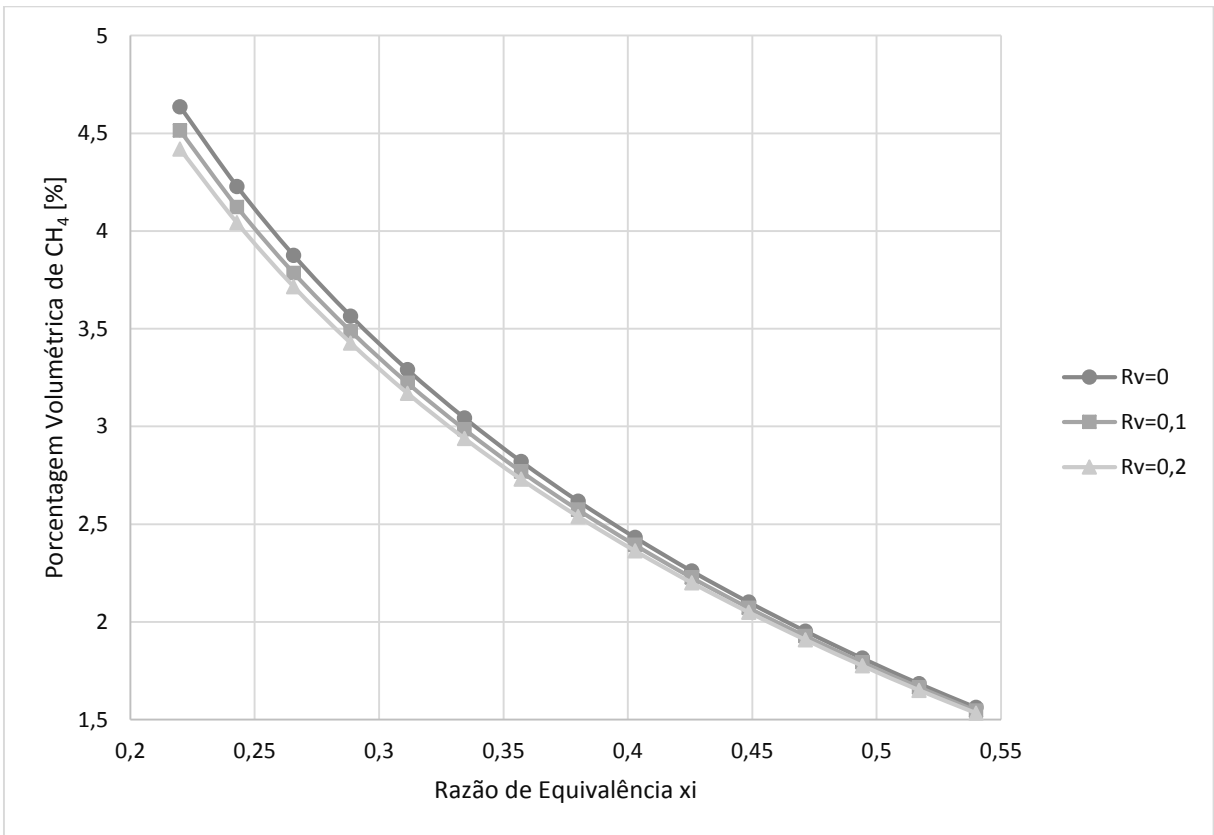


Gráfico 20 - Porcentagem volumétrica de CH₄ para 1273 K

Observa-se que o comportamento do perfil de CH_4 em ambos os gráficos é muito similar, com valores próximos entre eles para todas as condições de razão de equivalência e adição de vapor. No entanto, observou-se uma inversão de tendência no valor da concentração de metano, uma vez que esta passou a aumentar levemente com a temperatura. Tal comportamento pode ser explicado pela presença do metano advindo principalmente da pirólise da biomassa, diminuindo a influência da temperatura sobre as reações de equilíbrio na fase gasosa. Por outro lado, o acréscimo do teor de vapor adicionado como agente gaseificante diminuiu levemente a porcentagem de CH_4 no gás produto, seguindo a tendência imposta pela reação de Reforma (Equação (10)).

Este mesmo perfil de decréscimo para o CH_4 em simulações de equilíbrio puro modificado foi observado por Li et al. (2004), variando-se a temperatura no mesmo intervalo e usando de 0,22 a 0,54 como razão de equivalência (Gráfico (14)).

A diminuição na concentração de CO foi também observada por Lim et al. (2014), em seu trabalho para condições de equilíbrio modificado na gaseificação de biomassa (Figura 12).

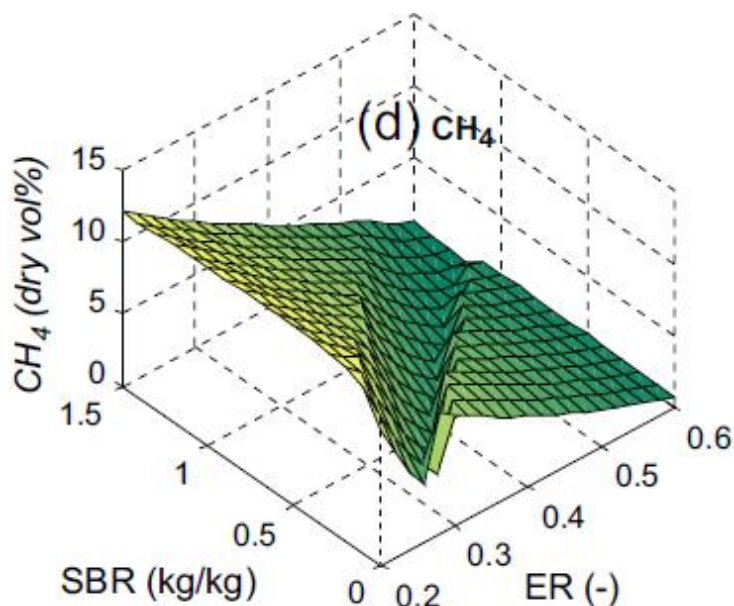


Figura 12 - Concentração de CH_4 variando-se razão de equivalência e teor de vapor adicionado

Fonte: Lim et al. (2014)

4.3. Análise do Poder Calorífico Superior

O poder calorífico do gás produzido no processo de gaseificação é um dos parâmetros que certificam a sua qualidade. Neste item são representados, na forma de gráfico, os valores para o poder calorífico superior variando-se algumas condições de operação, tais como razão de equivalência, temperatura da reação e teor de vapor adicionado ao processo como agente gaseificante. Desta maneira, podem ser identificadas condições ótimas de operação do sistema de gaseificação.

O poder calorífico do gás combustível produzido pode ser determinado a partir da correlação apresentada por Li et al. (2004):

$$HHV = (12,75[H_2] + 12,63[CO] + 39,82[CH_4])/100 \quad \text{Equação (76)}$$

onde HHV é o poder calorífico superior em MJ/Nm^3 , $[H_2]$ é a porcentagem molar do hidrogênio, $[CO]$ é a porcentagem molar do monóxido de carbono e $[CH_4]$ é a porcentagem molar do metano. Lembrando que esta correlação é apenas uma estimativa para os gases nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP).

4.3.1. Comportamento em Relação à Temperatura

A variação do poder calorífico superior em função da temperatura no intervalo de 1075 a 1273 K, fixando-se o teor de vapor adicionado ao processo como agente gaseificante $Rv_vapor_fuel=0,1$ (meio do intervalo usual de análise) e a razão de equivalência em $xi=0,38$ (meio do intervalo usual de análise) é apresentada no Gráfico (21).

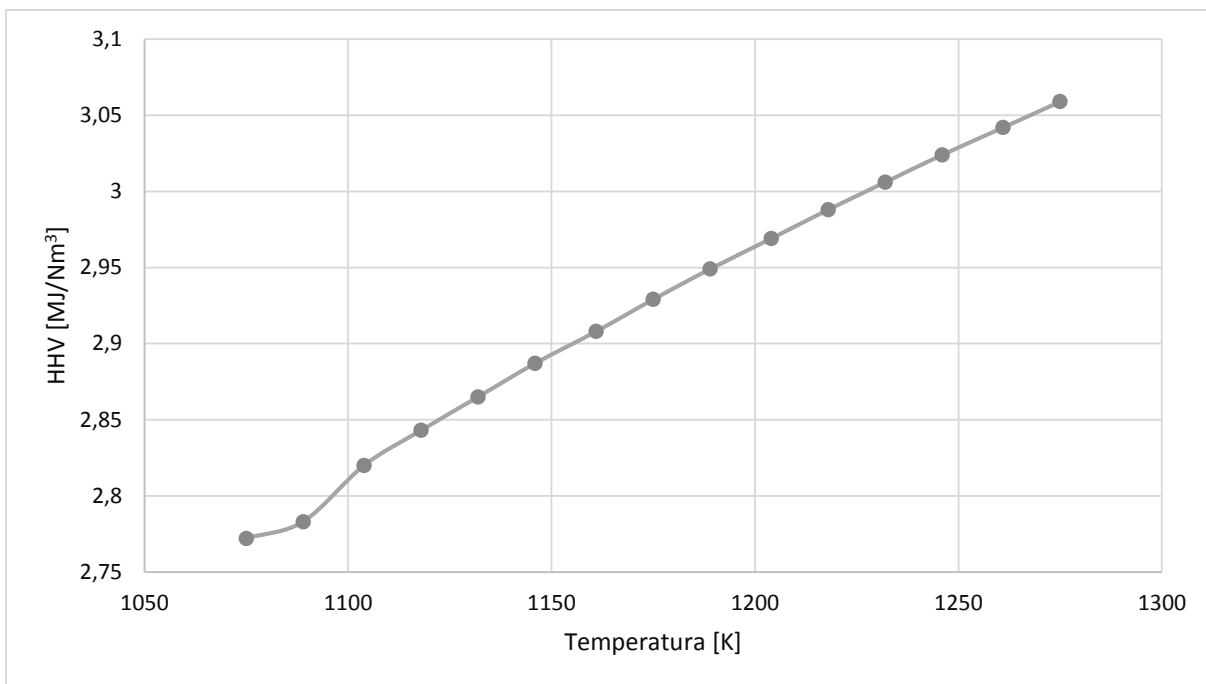


Gráfico 21 - Comportamento do poder calorífico superior variando-se a temperatura do sistema para $R_v=0,1$ e $x_i=0,38$

O comportamento observado no gráfico anterior era esperado, tendo em vista que altas temperaturas favorecem, na média, as conversões nas reações químicas formadoras de produtos combustíveis, aumentando o poder calorífico do gás energético. O mesmo comportamento foi observado por Li et al. (2004), como ilustrado no Gráfico (22).

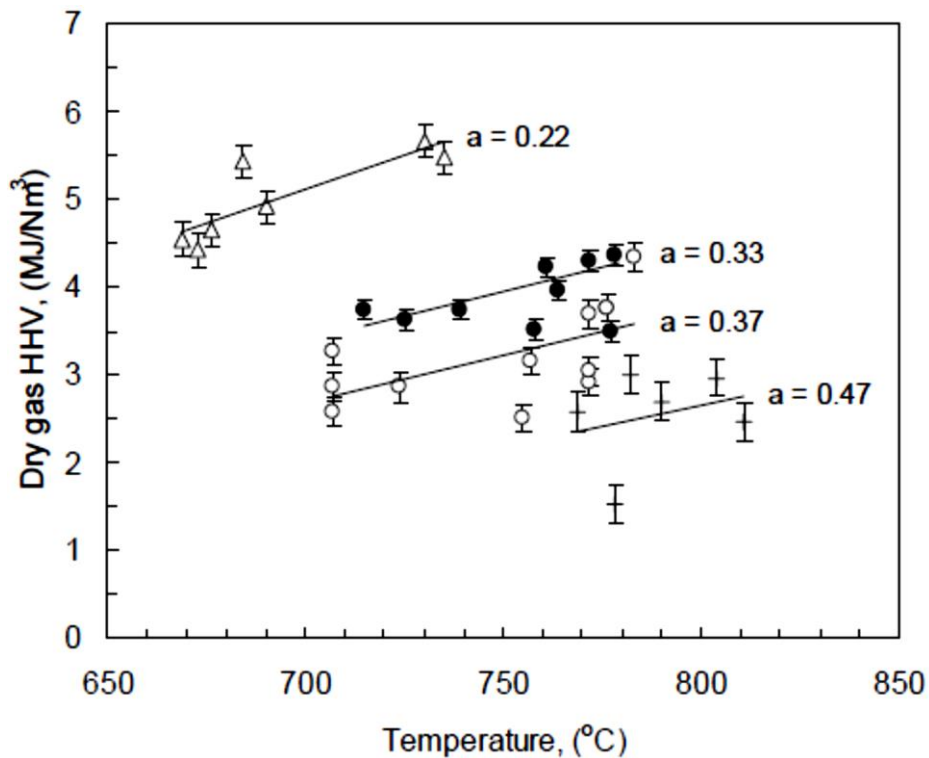


Gráfico 22 - Comportamento do poder calorífico superior variando-se a temperatura do sistema para um modelo experimental elaborado por Li et al. (2004)

Fonte: Li et al. (2004)

onde *Dry gas HHV* é o poder calorífico superior do gás seco em MJ/Nm³. Os valores numéricos não precisam ser necessariamente comparados, devido às características próprias dos processos em comparação.

4.3.2. Comportamento em Relação ao Fator de Equivalência

A variação do poder calorífico superior em função do fator de equivalência no intervalo de 0,22 a 0,54, fixando-se o teor de vapor adicionado ao processo como agente gaseificante $Rv_vapor_fuel=0,1$ (meio do intervalo usual de análise) e a temperatura do sistema em $T_sist=1173K$ (meio do intervalo usual de análise), é apresentada no Gráfico (23).

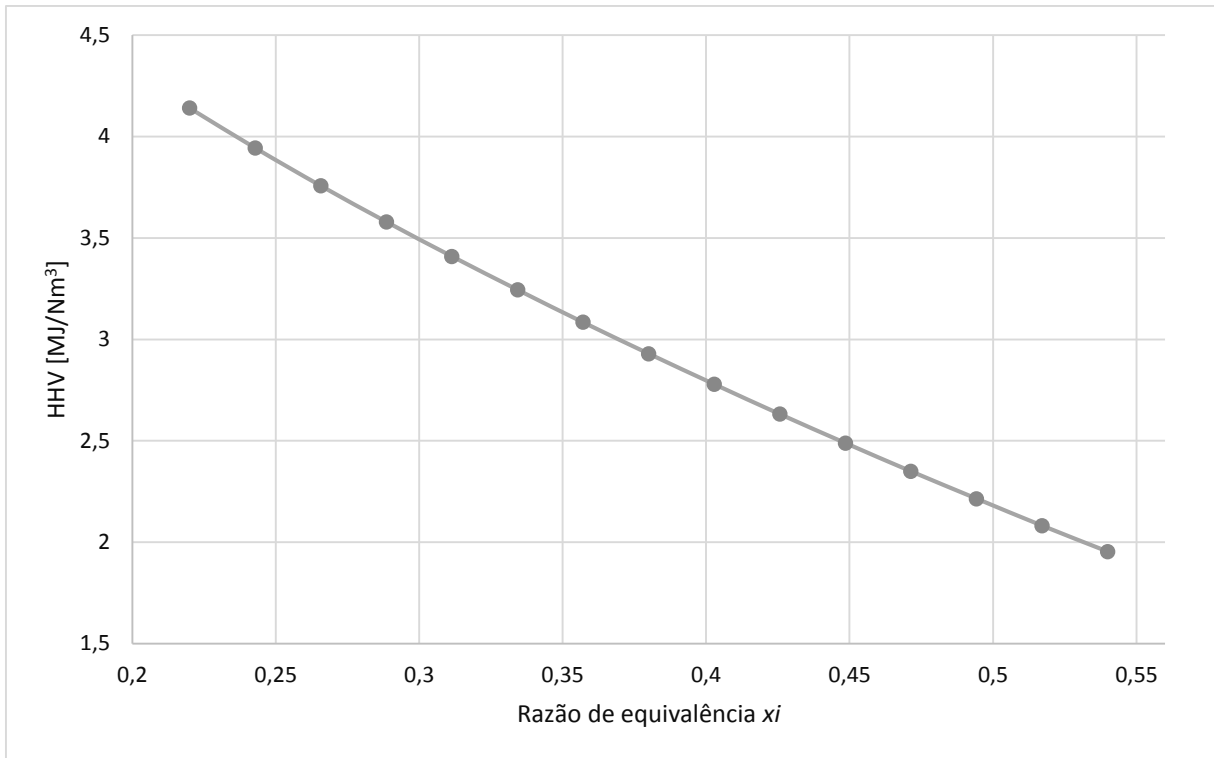


Gráfico 23 - Comportamento do poder calorífico superior variando-se a razão de equivalência para $R_v=0,1$ e $T_{sist}=1173$ K

O comportamento observado acima é o previsto, tendo em vista a diminuição da produção dos compostos combustíveis CO, H₂ e CH₄ com o aumento na proporção de ar utilizada no processo.

Um comportamento similar foi observado por Li et al. (2004), sendo este apresentado no Gráfico (24).

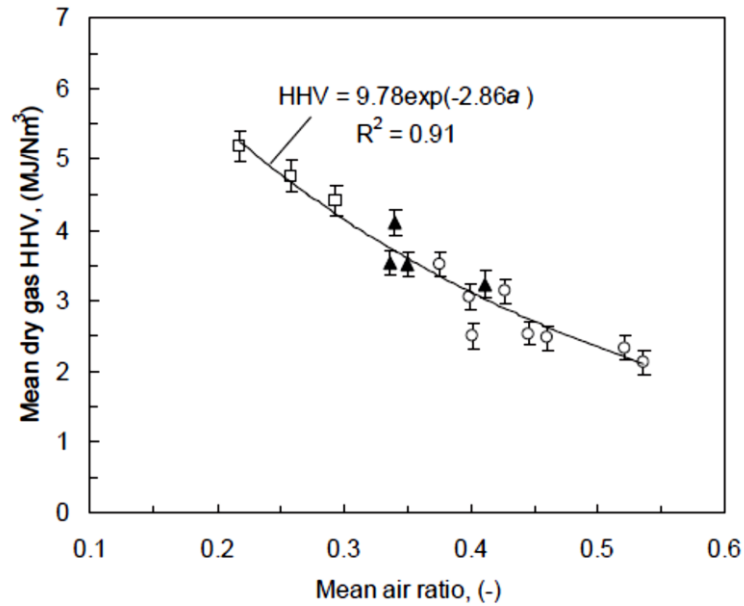


Gráfico 23 - Comportamento do poder calorífico superior variando-se razão de equivalência para um modelo experimental elaborado por Li et al. (2004)
Fonte: Li et al. (2004)

onde *Dry gas HHV* é o poder calorífico superior do gás seco em MJ/Nm³ e *Mean air ratio* é a razão de equivalência.

4.3.3. Comportamento em Relação ao Teor de Vapor Adicionado

A variação do poder calorífico superior em função do teor de vapor adicionado como agente gaseificante no intervalo de 0 a 0,2, fixando-se o fator de equivalência $\alpha=0,0,38$ (meio do intervalo usual de análise) e a temperatura do sistema em $T_{sist}=1173K$ (meio do intervalo usual de análise) é apresentado no Gráfico (25).

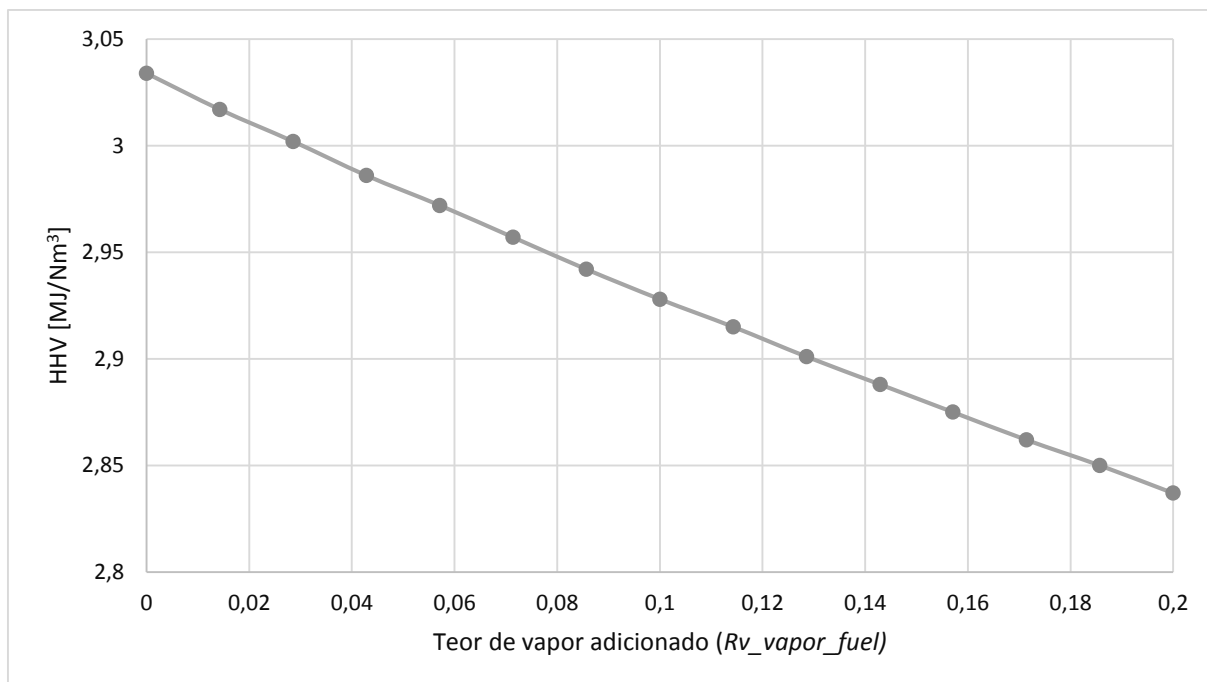


Gráfico 25 - Comportamento do poder calorífico superior variando-se o teor de vapor adicionado para $\xi=0,38$ e $T_{sist}=1173$ K

A diminuição no valor de HHV indica que a diminuição na concentração de CO teve peso maior que o aumento produzido pela elevação na concentração de H_2 quando vapor é adicionado como parte do agente gaseificante.

4.4. Análise do Comportamento do Carbono Sólido (Cinzas)

No processo de gaseificação com modelo de equilíbrio puro modificado, descrito no Item (3.3.), uma parcela de carbono ficará no resíduo sólido. O Gráfico (26) ilustra o comportamento do teor de carbono remanescente no sólido em função da razão de equivalência, fixando-se a temperatura com valor de $T_{sist}=1173$ K e o teor de vapor com valor de $Rv_vapor_fuel=0,1$.

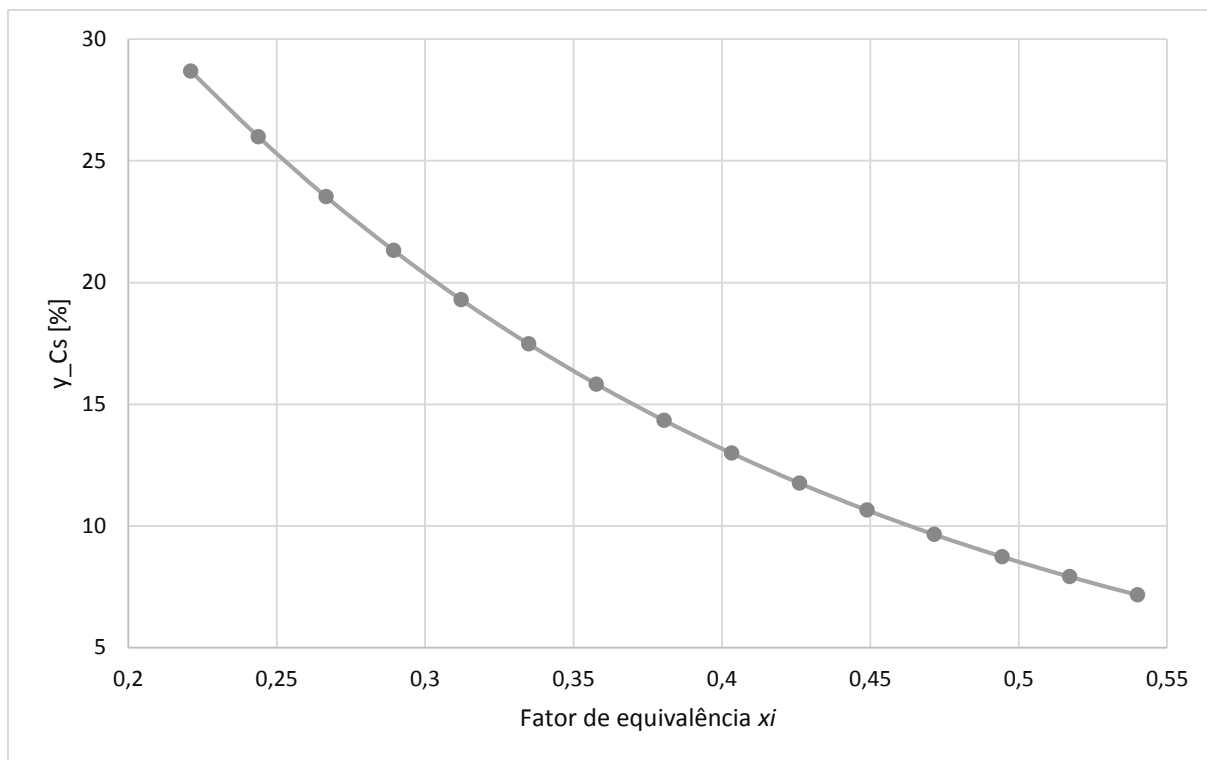


Gráfico 27 – Porcentagem molar de carbono do combustível que permanece na forma de cinzas [%] em relação à razão de equivalência para $R_v=0,1$ e $T_{sist}=1173$ K

onde y_{Cs} é a porcentagem molar de carbono do combustível que permanece no resíduo sólido [%], ou seja, dos moles totais de carbono disponíveis no combustível y_{Cs} é a porcentagem que fica no estado sólido. Este comportamento é esperado, pois quanto mais carbono do combustível participar das reações de equilíbrio em fase gasosa, menos carbono restará na forma sólida junto com as cinzas.

4.5. Comparação de Resultados com Dados da Literatura

Para fins de verificação do modelo de equilíbrio puro modificado, compararam-se os resultados das simulações com os apresentados por Li et al. (2004). A Tabela (14) mostra dados de gaseificação da serragem de hemlock ou cicuta com: umidade absoluta de 10%, razão de equivalência de 0,522, pressão do sistema de 1,19 bar, temperatura do sistema de 1088 K, fração mássica de carbono no combustível de 0,518, fração mássica de hidrogênio no combustível de 0,062, fração mássica de oxigênio no combustível de 0,406, fração mássica de nitrogênio no combustível de 0,006, fração mássica de enxofre no combustível de 0,0038, diâmetro do riser de 0,1 m e velocidade superficial dos agentes gaseificantes no reator de 7 m/s.

Tabela 10 - Comparação dos resultados para condições de operação relativamente próximas

Composto	Fração nesta simulação (%)	Porcentagem Volumétrica simulação Li et al. (2004) (%)	Desvio (%)
H ₂	8,346	3,0	178,2
CO	9,591	9,6	0,09375
CH ₄	1,593	1,9	16,15
CO ₂	16,76	17,1	1,98
N ₂	63,63	68,4	6,97

A Tabela (14) indicou os maiores desvios para o hidrogênio, já que a contabilização das origens para o carbono advindo do combustível é feita de forma diferente.

Este desvio significativo para o hidrogênio pode ser explicado pelo fato de que diferentemente deste trabalho, Li et al (2004) retiraram os dados de um modelo experimental.

Num modelo experimental, o carbono que não é convertido para as etapas gasosas (metano na pirólise e compostos carbonosos das reações de equilíbrio) não fica apenas no formato de cinzas, antes, fica também na forma de alcatrão.

Como alcatrão é composto de hidrocarbonetos betumisosos, há a retenção de hidrogênio advindo do combustível ou do agente gaseificante para a sua formação, fazendo com que menores quantidades de hidrogênio estejam disponíveis para as reações de equilíbrio e reduzindo a porcentagem volumétrica deste gás.

Sendo assim, apesar da utilização dos mesmos parâmetros de físicos e químicos, sem a consideração da formação do alcatrão, este trabalho apresentou uma maior porcentagem volumétrica de hidrogênio na composição do gás energético resultante.

Para os demais compostos, a aproximação foi considerada boa, obtendo-se desvios de no máximo 17% entre reatores que, mesmo sendo do mesmo tipo, podem apresentar diferenças marcantes em geometria e condições fluidodinâmicas no escoamento gás-sólido.

5. CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho mostram que um modelo de equilíbrio químico puro pode ser modificado com sucesso na base de relações empíricas, a fim de prever com relativa precisão dados experimentais em reatores com características

específicas, neste caso, um gaseificador de leito fluidizado circulante. Dentro das condições simuladas com modelo de equilíbrio modificado, os melhores resultados em relação à qualidade do gás energético (poder calorífico superior) produzido foram observados no limite superior do intervalo de temperatura (1273 K), e no limite inferior do intervalo de razão de equivalência (0,22), com ausência de vapor adicionado como agente gaseificante.

O comportamento dos perfis dos gases combustíveis CO, CH₄ e H₂ esteve de acordo com o registrado na literatura. Cada perfil foi explicado com base nas características das reações químicas envolvidas, indicando as tendências da concentração dos compostos combustíveis em função da razão de equivalência, temperatura de gaseificação e teor de vapor adicionado como agente gaseificante.

O programa elaborado pode ser útil para o projeto de gaseificadores modernos que utilizam a tecnologia de leito fluidizado circulante para a conversão térmica e o melhor aproveitamento da energia a partir de combustíveis renováveis, como a biomassa disponível no Brasil.

6. REFERÊNCIAS

ATKINS; et al. **Química Inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

ANDRADE, Rubenildo Vieira. **Gaseificação de Biomassa: Uma Análise Teórica e Experimental**. 2006. 205 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Departamento de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2007.

BARNO, J. Gil. **Gasificación de biomasa en lecho fluidizado burbujeante: estudio a escala de pequeña planta piloto de algunos parámetros que mejoran la calidad de la gasificación**. Tese de Doctorado. Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza. Zaragoza, 1998.

BASU, Prabir; **Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory**. Estados Unidos: Academic Press, 2010.

CHEE, C. S. **The air gasification of wood chips in a commercial downdraft gasifier**. Dissertação Mestrado - Department of Chemical Engineering. Kansas State University, Manhattan, 1987.

CHEREMISINOFF, Nicolas P.; REZAIYAN, John. **Gasification Technologies: A Primer for Engineers and Scientists**. Estados Unidos: Taylor & Francis Group, 2005.

CHERN, S. M. **Equilibrium and kinetic modeling of co-current (downdraft) moving-bed biomass gasifiers**. 220 p. Tese (Doutorado) — Department of Chemical Engineering. Kansas State University, Manhattan, 1989.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E.S. **Tecnologias de Conversão Energética da Biomassa**. Universidade do Amazonas/Efei, Manaus, 1997.

FERNANDES, M. C. **Análise Técnico-Econômica da Gaseificação da Biomassa para Eletrificação Rural**. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia Mecânica, UNICAMP. Campinas, 2000.

GUMZ, W. **Gas producers and blast furnaces: Theory and methods of calculation**. New York: JohnWiley & Sons, 1950.

JARUNGTHAMMACHOTE, S.; DUTTA, A.. Equilibrium modeling of gasification: Gibbs free energy minimization approach and its application to spouted bed and spout-fluid

bed gasifiers. **Elsevier: Energy, Conversion & Management**, New York, n. 49, p.1345-1356, Nov. 2008.

JARUNGTHAMMACHOTE, S.; DUTTA, A. Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier. **Energy**, v. 32, n. 9, p. 1660–1669, 2007.

KINOSHITA, C. M. et al. Power generation potential of biomass gasification systems. **Journal of Energy Engineering**, v.123, n. 3, p. 88-99, Dec. 1997.

LEE J. D.; **Química Inorgânica Não Tão Concisa**. 5. ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA., 1999.

LI, X. T.; GRACE, J. R.; LIM, C. J.; WATKINSON, A. P.; CHEN, H. P.; KIM, J. R. Biomass gasification in circulating fluidized bed. **Biomass and Bioenergy**, 2002, n. 26, p. 171-193, 2004.

LI, X. T. et al. Equilibrium modeling of gasification: a free energy minimization approach and its application to a circulating fluidized bed coal gasifier. **Energy**, Vancouver, v. 2, n. 80, p.195-207, 2001.

LIM, Y. et al. Quasi-equilibrium thermodynamic model with empirical equations for air–steam biomass gasification in fluidized-beds. **Fuel Processing Technology**, 2014, n. 128, p. 199-210, 2014.

MANFRIDA, G.; BIDINI, G.; TREBBI, G. Modeling coal gasification combined cycle (CGCC). **Florence World Energy Research Symposium**. Florence, Italy: Pergamon Press, p. 695–706, 1990.

OLIVEIRA, Eron Sardinha de. **Gaseificação da Macaúba**. 2007. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Departamento de Diretoria de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2008.

RUGGIERO, M.; MANFRIDA, G. An equilibrium model for biomass gasification processes. **Renewable Energy**, v. 16, n. 1-4, p. 1106–1109, 1999.

SÁNCHEZ, Caio G. **Estudos da Volatilização e da Gaseificação de Biomassa em Leito Fluidizado**. 1994. 124p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

SÁNCHEZ, Caio G.; LORA, E. S.; GÓMES, E. O. Gaseificação. IN: CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. S.. **Tecnologias de conversão energética da biomassa**. Manaus: EDUA/EFEI. 1997. p 255-347.

SÁNCHEZ, Caio Glauco et al (Org.). **Tecnologia da Gaseificação de Biomassa**. Campinas: Editora Átomo, 2010.

SCHMAL, M. et al. Gasification of high ash content coals with steam in semi batch fluidized bed reactor. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v.22, 1983, p.563-570.

SCHUSTER, G.; LÖFFLER, G.; WEIGL, K.; HOFBAUER, H. Biomass steam gasification: An extensive parametric modeling study. **Bio resource Technology**, v. 77, n. 1, p. 71–79, 2001.

SHAPIRO, Howard N. et al. **Fundamentals of engineering thermodynamics**. 7th ed. Danvers, MA: John Wiley & Sons, Inc., 2013.

SKOOG, D. A, WEST, D. M AND MOLLER, F. J., **Fundamentals of Analytical Chemistry**. Saunders College Publishing, 5. ed., 1988.

ZELEZNIK, F. J.; GORDON, S. Calculation of complex chemical equilibria. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 60, n. 6, p. 27–57, 1968.