



ESTUDO COMPUTACIONAL DA PIRÓLISE DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E MADEIRA EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

Filipe Leite Brandão

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

Orientadores: Albino José Kalab Leiroz

Manuel Ernani de Carvalho Cruz

Rio de Janeiro

Outubro de 2015

ESTUDO COMPUTACIONAL DA PIRÓLISE DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E
MADEIRA EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

Filipe Leite Brandão

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

Examinada por:

Prof. Albino José Kalab Leiroz, Ph.D.

Prof. Manuel Ernani de Carvalho Cruz, Ph.D.

Prof. Victor Teixeira da Silva, D.Sc.

Prof. Leandro Alcoforado Sphaier, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

OUTUBRO DE 2015

Brandão, Filipe Leite

Estudo Computacional da Pirólise de Bagaço de Cana-de-Açúcar e Madeira em Reator de Leito Fluidizado/ Filipe Leite Brandão. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

XX, 149 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Albino José Kalab Leiroz

Manuel Ernani de Carvalho Cruz

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Mecânica, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 140-149.

1. Bagaço de Cana-de-Açúcar. 2. Pirólise. 3. Leito Fluidizado. 4. Simulação Euleriana I. Leiroz, Albino José Kalab *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Mecânica. III. Título.

*“Research is what I’m doing when I don’t
know what I’m doing.”*

Wernher von Braun

AGRADECIMENTOS À ANP

Este trabalho foi realizado no contexto do Programa de Recursos Humanos da ANP, que forma profissionais especializados para a indústria do Petróleo e Gás Natural.

A participação dos alunos bolsistas em seminários, simpósios e congressos foi muito importante no sentido de aumentar o contato dos bolsistas com os reais atributos e dificuldades das indústrias de Petróleo e Gás Natural.

O autor gostaria de agradecer ao Programa de Recursos Humanos da ANP, em especial PRH-37 por auxiliar o desenvolvimento dos conhecimentos relativos às indústrias de hidrocarbonetos e à conclusão desta Dissertação de Mestrado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e aos meus pais, Ricardo e Márcia, e a minha namorada, Vilma, que têm sempre me apoiado.

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

Gostaria também de agradecer ao Eng. Gabriel Lisbôa Verissimo pela ajuda com o Linux e com o código MFIX. Seu conhecimento foi extremamente importante para a elaboração deste trabalho.

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

Aos meus amigos do Laboratório de Máquinas Térmicas (LMT), Cesar, Inoussa, Ricardo, Gabriel Romero e Jorge pelos momentos de descontração e por discussões que também contribuíram para o andamento desta dissertação.

A todos os meus amigos pelos momentos de descontração fundamentais para realizar qualquer tarefa importante na vida.

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

ESTUDO COMPUTACIONAL DA PIRÓLISE DE BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR E MADEIRA EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

Filipe Leite Brandão

Outubro/2015

Orientadores: Albino José Kalab Leiroz

Manuel Ernani de Carvalho Cruz

Programa: Engenharia Mecânica

O presente trabalho apresenta um estudo computacional do processo de pirólise de bagaço de cana-de-açúcar e de madeira em um reator de leito fluidizado utilizando uma abordagem Euler-Euler. Inicialmente, modelos cinéticos para pirólise disponíveis na literatura são estudados e testados. Estes modelos variam desde mecanismos genéricos, que não levam em conta a composição da biomassa, até mecanismos mais detalhados que consideram a decomposição dos componentes celulósicos da biomassa. A implementação dos modelos foi realizada através do código MFIX (*Multiphase Flow with Interphase eXchange*). Quando disponíveis, dados experimentais são comparados com os resultados numéricos obtidos. No caso de pirólise de madeira, é estudada ainda a influência do regime de escoamento na composição dos produtos e nas taxas de reação. Para a pirólise de bagaço de cana-de-açúcar, o comportamento dos modelos cinéticos disponíveis em uma faixa de temperatura operacional do reator é estudado. Além disso, o efeito da variação da velocidade de injeção do agente fluidizante sobre a composição dos produtos também é investigado. Essa abordagem permite que se obtenha uma combinação entre velocidade de injeção e temperatura operacional para a otimização dos gases, *char* e bio-óleo produzidos pelo processo. O impacto de diferentes modelos de arrasto da fase sólida e de transferência de calor entre fases nas predições das taxas de reação e composição dos produtos é ainda avaliado.

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

COMPUTATIONAL STUDY OF SUGARCANE BAGASSE AND WOOD PYROLYSIS
IN A FLUIDIZED BED REACTOR

Filipe Leite Brandão

October/2015

Advisors: Albino José Kalab Leiroz

Manuel Ernani de Carvalho Cruz

Department: Mechanical Engineering

In this work, a computational study of the pyrolysis process of sugarcane bagasse and wood in a fluidized bed reactor employing an Euler-Euler approach is presented. Initially, chemical kinetic models available in the literature are studied and tested. These models vary from generic models that do not take into account the composition of the biomass to more detailed models, that include mechanisms for the decomposition of the three components of biomass. The implementation of the models was carried out in the MFIX (Multiphase Flow with Interphase eXchange) code. Experimental data are compared with the numerical results when available. In the wood pyrolysis case, the influence of the flow modeling as laminar or turbulent over the composition of the products and the reaction rates is also studied. In the sugarcane bagasse pyrolysis case, the behavior of the kinetic models within an operational temperature range is investigated. In addition, the effect of varying the injection speed of the fluidizing agent over the composition of the products is verified. The present approach allows us to obtain a combination of injection speed and operational temperature necessary to maximize fuel gas, char and bio-oil. Finally, the impact of different models for drag and heat transfer between phases on the predictions of reactions rates and composition of products is studied.

Sumário

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xv
Lista de Símbolos	xvii
1. Introdução.....	1
1.1. Visão geral	1
1.2. Motivação e Objetivos	3
2. Fundamentos Teóricos	4
2.1. Biomassa	4
2.2. Conversão Termoquímica	7
2.2.1. Secagem.....	8
2.2.2. Pirólise.....	9
2.2.3. Gaseificação.....	16
2.2.4. Combustão	18
2.3. Tipos de Reatores	19
2.3.1. Reatores de leito fluidizado.....	19
2.4. Modelos Matemáticos.....	22
2.4.1. Modelo de Dinâmica dos Fluidos Computacional.....	23
3. Revisão Bibliográfica	25
3.1. Pirólise de biomassa: Experimentos e mecanismos cinéticos	25
3.2. Simulações em CFD.....	42
4. Formulação Matemática.....	49
4.1. Conservação de Massa.....	50
4.2. Conservação de Quantidade de Movimento	51
4.3. Conservação de Energia.....	56
4.4. Conservação de Espécies	58
4.5. Conservação da Energia Granular.....	59
4.6. Turbulência: Modelo $\kappa - \epsilon$	61
4.7. Condições iniciais e de contorno.....	61
5. Metodologia	64
5.1. MFIX.....	64
6. Pirólise de Madeira	67
6.1. Modelagem e Simulações.....	67
6.2. Resultados e Análise	74
7. Pirólise de Bagaço de Cana-de-Açúcar	95

7.1. Modelagem e Simulações.....	95
7.2. Resultados e Análise	102
8. Conclusões, Observações e Sugestões.....	136
9. Referências Bibliográficas.....	140

Lista de Figuras

Fig. 2.1 – Estrutura da biomassa. Adaptado de ZHANG et al. (2011)	6
Fig. 2.2 – Classificação dos combustíveis sólidos pelas razões hidrogênio/carbono e oxigênio/carbono (PINHO, 2012).....	7
Fig. 2.3 – Tipos de conversão termoquímica e processos posteriores. Adaptado de BROWN (2011).....	8
Fig. 2.4 – Mecanismo global de passo único	14
Fig. 2.5 – Mecanismo de reações competitivas.....	15
Fig. 2.6 – Mecanismo de reações paralelas (VERISSIMO, 2014)	16
Fig. 2.7 – Reator de leito fluidizado borbulhante. Adaptado de SOUZA-SANTOS (2004)	20
Fig. 2.8 – Reator de leito fluidizado circulante (PINHO, 2012)	21
Fig. 3.1 – Mecanismo de Brodo-Shafizadeh. Adaptado de VAN DE WEERDHOFF, (2010)	25
Fig. 3.2 – Mecanismo de DIEBOLD (1994)	27
Fig. 3.3 – Mecanismo de DI BLASI (1996). Retirado de VERISSIMO (2014)	27
Fig. 3.4 – Mecanismo de MILLER e BELLAN (1997)	28
Fig. 3.5 – Mecanismo de RANZI et al. (2008)	31
Fig. 3.6 – Mecanismo proposto por PARK et al. (2010). Retirado de VERISSIMO (2014)	35
Fig. 3.7 – Mecanismo proposto por DUFOUR et al. (2011)	36
Fig. 3.8 – Mecanismo de pirólise proposto por SHARMA et al. (2014)	40
Fig. 3.9 – Modificações propostas por ANCA-COUCÉ et al. (2014b)	41
Fig. 4.1 – Fases do escoamento multifásico (PINHO, 2012)	49
Fig. 4.2 – Escoamento granular viscoso e granular plástico (PINHO, 2012)	54
Fig. 6.1 – Geometria bidimensional do reator de XUE et al. (2012).....	68
Fig. 6.2 – Modelo de GM/Boroson	71
Fig. 6.3 – Taxa de formação do gás.....	77
Fig. 6.4 – Taxa global de reação do bio-óleo	77
Fig. 6.5 – Taxa de formação do <i>char</i>	78
Fig. 6.6 – Perfil de transferência de calor entre a fases gasosa e a biomassa ao longo do reator	79
Fig. 6.7 – Perfil de fração volumétrica de biomassa ao longo do reator	80
Fig. 6.8 – Perfil de temperatura ao longo do reator	80
Fig. 6.9 – Taxas globais de reação dos produtos para os modelos de Miller e Bellan considerando regime laminar e turbulento.	81

Fig. 6.10 – Taxas globais de reação dos produtos para os modelos de Ranzi considerando regime laminar e turbulento.	81
Fig. 6.11 – Taxas globais de reação dos produtos para os modelos de BJ/Ranzi considerando regime laminar e turbulento	82
Fig. 6.12 – Taxas globais de reação dos produtos para os modelos de GM/Boroson considerando regime laminar e turbulento	82
Fig. 6.13 – Taxas globais de reação dos produtos para os modelos de Park considerando regime laminar e turbulento.	83
Fig. 6.14 – Taxas globais de reação dos produtos para os modelos de Sharma considerando regime laminar e turbulento.	83
Fig. 6.15 – Perfis de temperatura para regime laminar e turbulento para os modelos de Miller e Bellan (a) e Ranzi (b).....	84
Fig. 6.16 – Perfis de temperatura para regime laminar e turbulento para os modelos de BJ/Ranzi (a) e GM/Boroson (b)	85
Fig. 6.17 – Perfis de temperatura para regime laminar e turbulento para os modelos de Park (a) e Sharma (b).	85
Fig. 6.18 – Taxas de formação do gás para a variação individual dos valores dos parâmetros de cada componente para a cinética de Anca-Couce.	89
Fig. 6.19 – Taxas globais de reação do bio-óleo para a variação individual dos valores dos parâmetros de cada componente para a cinética de Anca-Couce.....	90
Fig. 6.20 – Taxas de formação do <i>char</i> para a variação individual dos valores dos parâmetros de cada componente para a cinética de Anca-Couce.	90
Fig. 6.21 – Taxas globais de reação do gás, bio-óleo e <i>char</i> para a variação dos valores dos parâmetros dos três componentes para a cinética de Anca-Couce.....	91
Fig. 6.22 – Taxas de formação do gás para a variação individual dos valores dos parâmetros de cada componente para a cinética de BJ/Anca-Couce.	91
Fig. 6.23 – Taxas globais de reação do bio-óleo para a variação individual dos valores dos parâmetros de cada componente para a cinética de BJ/Anca-Couce.....	92
Fig. 6.24 – Taxas de formação do <i>char</i> para a variação individual dos valores dos parâmetros de cada componente para a cinética de BJ/Anca-Couce.	92
Fig. 6.25 – Taxas globais de reação do gás, bio-óleo e <i>char</i> para a variação dos valores dos parâmetros dos três componentes para a cinética de BJ/Anca-Couce. ...	93
Fig. 6.26 – Perfis de temperatura para a variação individual dos valores dos parâmetros de cada componente para a cinética de Anca-Couce (a), BJ/Anca-Couce (b) e dos valores de todos os parâmetros nos dois modelos (c)	94
Fig. 7.1 – Geometria bidimensional (a) e domínio computacional (b) do reator de HUGO (2010).....	96
Fig. 7.2 – Método proposto por RANZI (2008) para o cálculo dos componentes. Adaptado de CUOCI et al. (2007)	98

Fig. 7.3 – Temperatura na saída (a), fração volumétrica de <i>char</i> (b), fração mássica de gás na saída (c) e fração mássica de bio-óleo na saída (d) do reator para as três malhas testadas.....	101
Fig. 7.4 – Taxas de formação do modelo de Miller e Bellan para gás ao longo do reator para os três casos.	107
Fig. 7.5 – Taxas globais de reação do modelo de Miller e Bellan para bio-óleo ao longo do reator para os três casos.	107
Fig. 7.6 – Taxas de formação do modelo de Miller e Bellan para <i>char</i> ao longo do reator para os três casos.	108
Fig. 7.7 – Taxas de formação do modelo de Ranzi para gás ao longo do reator para os três casos..	108
Fig. 7.8 – Taxas globais de reação do modelo de Ranzi para bio-óleo ao longo do reator para os três casos..	109
Fig. 7.9 – Taxas de formação do modelo de Ranzi para <i>char</i> ao longo do reator para os três casos.....	109
Fig. 7.10 – Taxas de formação do modelo de BJ/Ranzi para gás ao longo do reator para os três casos.	110
Fig. 7.11 – Taxas globais de reação do modelo de BJ/Ranzi para bio-óleo ao longo do reator para os três casos.	110
Fig. 7.12 – Taxas de formação do modelo de BJ/Ranzi para <i>char</i> ao longo do reator para os três casos.	111
Fig. 7.13 – Taxas de formação do modelo de Park para gás ao longo do reator para os três casos.	111
Fig. 7.14 – Taxas globais de reação do modelo de Park para bio-óleo ao longo do reator para os três casos.	112
Fig. 7.15 – Taxas de formação do modelo de Park para <i>char</i> ao longo do reator para os três casos.	112
Fig. 7.16 – Taxas de formação do modelo de Sharma para gás ao longo do reator para os três casos.....	113
Fig. 7.17 – Taxas globais de reação do modelo de Sharma para bio-óleo ao longo do reator para os três casos..	113
Fig. 7.18 – Taxas de formação do modelo de Sharma para <i>char</i> ao longo do reator para os três casos..	114
Fig. 7.19 – Taxas de formação do gás com diferentes velocidades de fluidização para o Caso A.....	119
Fig. 7.20 – Taxas globais de reação do bio-óleo com diferentes velocidades de fluidização para o Caso A..	120
Fig. 7.21 – Taxas de formação do <i>char</i> com diferentes velocidades de fluidização para o Caso A.....	120
Fig. 7.22 – Perfil de fração volumétrica de biomassa com diferentes velocidades de fluidização para o Caso A..	121

Fig. 7.23 – Taxas de formação do gás com diferentes velocidades de fluidização para o Caso B.....	121
Fig. 7.24 – Taxas globais de reação do bio-óleo com diferentes velocidades de fluidização para o Caso B.....	122
Fig. 7.25 – Taxas de formação do <i>char</i> com diferentes velocidades de fluidização para o Caso B.....	122
Fig. 7.26 – Perfil de fração volumétrica de biomassa com diferentes velocidades de fluidização para o Caso B.....	123
Fig. 7.27 – Taxas de formação do gás com diferentes velocidades de fluidização para o Caso C.....	123
Fig. 7.28 – Taxas globais de reação do bio-óleo com diferentes velocidades de fluidização para o Caso C.....	124
Fig. 7.29 – Taxas de formação do <i>char</i> com diferentes velocidades de fluidização para o Caso C.....	124
Fig. 7.30 – Perfil de fração volumétrica de biomassa com diferentes velocidades de fluidização para o Caso C.....	125
Fig. 7.31 – Fluidização para velocidades de fluidização de 25% (a), 85% (b), 145% (c) e 205% (d) acima da velocidade mínima de fluidização para o Caso B.	126
Fig. 7.32 – Taxas de formação do gás com diferentes modelos de arrasto para o Caso B.....	130
Fig. 7.33 – Taxas globais de reação do bio-óleo com diferentes modelos de arrasto para o Caso B.....	130
Fig. 7.34 – Taxas de formação do <i>char</i> com diferentes modelos de arrasto para o Caso B.....	131
Fig. 7.35 – Perfil de fração volumétrica de biomassa com diferentes modelos de arrasto para o Caso B.....	131
Fig. 7.36 – Taxas de formação do gás com diferentes correlações de transferência de calor para o Caso B.....	132
Fig. 7.37 – Taxas globais de reação do bio-óleo com diferentes correlações de transferência de calor para o Caso B.....	132
Fig. 7.38 – Taxas de formação do <i>char</i> com diferentes correlações de transferência de calor para o Caso B.....	133
Fig. 7.39 – Perfil de fração volumétrica de biomassa com diferentes correlações de transferência de calor para o Caso B.....	133
Fig. 7.40 – Perfis de temperatura ao longo do reator para diferentes modelos de arrasto (a) e correlações de transferência de calor (b).....	134
Fig. 7.41 – Transferência de calor entre a fase gasosa e a biomassa para diferentes modelos de arrasto (a) e correlações de transferência de calor (b).....	135

Lista de Tabelas

Tab. 6.1 – Propriedades físicas das espécies químicas para a pirólise de madeira.	70
Tab. 6.2 – Condições de Contorno.....	70
Tab. 6.3 – Parâmetros físicos das fases sólidas.	70
Tab. 6.4 – Parâmetros cinéticos do modelo de Miller e Bellan (MILLER e BELLAN, 1997).	71
Tab. 6.5 – Parâmetros cinéticos do modelo de GM/Boroson (GRØNLI e MELAAEN, 2000; BOROSON <i>et al.</i> , 1989).....	72
Tab. 6.6 – Parâmetros cinéticos do modelo de Park (PARK <i>et al.</i> , 2010).....	72
Tab. 6.7 – Parâmetros cinéticos do modelo de Ranzi (RANZI <i>et al.</i> , 2008).....	72
Tab. 6.8 – Parâmetros cinéticos do modelo de Sharma (SHARMA <i>et al.</i> , 2014).....	73
Tab. 6.9 – Parâmetros cinéticos do modelo de Anca-Couce (ANCA-COUCÉ <i>et al.</i> , 2014b)	73
Tab. 6.10 – Comparação entre resultados experimentais e simulados neste trabalho e por XIONG <i>et al.</i> (2013a) com massa específica variável.	74
Tab. 6.11 – Porcentagem dos produtos gerados em cada modelo cinético utilizado ..	75
Tab. 6.12 – Porcentagem dos produtos gerados pela variação dos parâmetros do modelo de Anca-Couce.	87
Tab. 6.13 – Porcentagem dos produtos gerados pela variação dos parâmetros do modelo de BJ/Anca-Couce.	88
Tab. 7.1 – Condições de entrada de biomassa e do agente fluidizante.	96
Tab. 7.2 – Composição química do bagaço de cana-de-açúcar utilizado.....	98
Tab. 7.3 – Componentes lignocelulósicos em base seca calculados pelo método de RANZI (2008).....	99
Tab. 7.4 – Propriedades físicas das espécies químicas para a pirólise de bagaço ...	100
Tab. 7.5 – Parâmetros físicos das fases sólidas.	100
Tab. 7.6 – Média das variáveis nos últimos 20 segundos de simulação.....	102
Tab. 7.7 – Temperaturas prescritas para cada caso experimental	102
Tab. 7.8 – Distribuição dos produtos e temperatura de saída para o Caso A.....	103
Tab. 7.9 – Distribuição dos produtos e temperatura de saída para o Caso B.....	104
Tab. 7.10 – Tempo computacional gasto para simulação de 50 segundos.. ..	104
Tab. 7.11 – Distribuição dos produtos e temperatura de saída para o Caso C.	105
Tab. 7.12 – Análise elementar do bio-óleo para o Caso A.	115
Tab. 7.13 – Análise elementar do bio-óleo para o Caso B.	115
Tab. 7.14 – Análise elementar do bio-óleo para o Caso C.....	115
Tab. 7.15 – Distribuição dos produtos e temperatura de saída com a variação da velocidade de fluidização para o Caso A.	117

Tab. 7.16 – Distribuição dos produtos e temperatura de saída com a variação da velocidade de fluidização para o Caso B.	117
Tab. 7.17 – Distribuição dos produtos e temperatura de saída com a variação da velocidade de fluidização para o Caso C.	117
Tab. 7.18 – Análise elementar do bio-óleo com a variação da velocidade de fluidização para o Caso B.	118
Tab. 7.19 – Distribuição dos produtos e temperatura de saída para diferentes modelos de arrasto para o Caso B.	129
Tab. 7.20 – Distribuição dos produtos e temperatura de saída para diferentes correlações de transferência de calor para o Caso B.	129

Lista de Símbolos

a	Coeficiente do modelo de arrasto de Syamlal O'Brien.
A_j	Fator pré-exponencial para a reação j .
A	Coeficiente da expressão da condutividade térmica das fases sólidas.
b	Coeficiente do modelo de arrasto de Syamlal O'Brien.
B	Coeficiente da expressão da condutividade térmica das fases sólidas.
Bi	Número de Biot.
bio	Bio-Óleo
\vec{c}_i	Vetor velocidade instantânea da fase i .
C_D	Coeficiente de arrasto.
C_{flm}	Coeficiente de atrito entre as fases sólidas.
\vec{C}_i	Vetor flutuação de velocidade da fase i .
C_{pi}	Calor específico à pressão constante da fase i .
C_μ	Constante do modelo de turbulência $\kappa - \epsilon$.
C_1	Coeficiente do modelo de arrasto de Syamlal O'Brien.
$C_{1\epsilon}$	Constante do modelo de turbulência $\kappa - \epsilon$.
C_2	Coeficiente do modelo de arrasto de Syamlal O'Brien.
$C_{2\epsilon}$	Constante do modelo de turbulência $\kappa - \epsilon$.
d_{pm}	Diâmetro das partículas da fase sólida m .
\bar{D}_i	Tensor taxa de deformação de fase i .
D_g	Difusividade do gás
e_{lm}	Coeficiente de restituição devido as colisões entre as partículas.
E_a	Energia de ativação da reação.
E_{θ_m}	Energia Cinética Granular da fase m .
F_{ij}	Coeficiente para cálculo da força de arraste entre as fase i e j .
\vec{g}	Vetor de aceleração gravitacional.
g_{0m}	Função de distribuição radial das partículas.
G_κ	Produção de energia turbulenta.
H_{ij}	Transferência de calor entre as fases i e j .
H_{ri}	Calor de reação da fase i
\bar{I}	Tensor identidade.

\vec{I}_{il}	Transferência de quantidade de movimento entre as fase i e l .
I_{2D}	Segundo invariante do tensor de tensões.
k_j	Constante da reação j .
L	Comprimento característico da partícula.
$LIG - C$	Lignina rica em carbono.
$LIG - H$	Lignina rica em hidrogênio.
$LIG - O$	Lignina rica em oxigênio.
\dot{m}	Vazão mássica.
m	Número de fases sólidas.
M_w	Massa molecular da mistura fase gás.
\vec{n}	Vetor normal a superfície do contorno.
n	Número de espécies da fase sólida m .
n_{kij}	Coefficiente estequiométrico do elemento kij na reação j
Nu_m	Número de Nusselt.
p	Coefficiente do modelo de arrasto de Di Felice.
P_i	Pressão da fase i .
P_y	Número interno de pirólise.
P'_y	Número externo de pirólise.
Pr	Número de Prandtl.
q	Coefficiente do modelo de arrasto de Di Felice.
\vec{q}_i	Vetor fluxo de energia de calor para fase i .
$\vec{q}_{\theta m}$	Vetor fluxo de energia granular.
Q	Vazão volumétrica.
\tilde{R}	Constante universal dos gases.
\tilde{r}_j	Taxa de consumo dos reagentes da reação j
Re	Número de Reynolds.
R_{in}	Taxa de geração ou consumo de massa da espécie n da fase i .
S_c	Número de Schmidt
Sh	Número de Sherwood
\bar{S}_i	Tensor de tensões relativo a fase i .
T_i	Temperatura da fase i .
u_i	Componente da velocidade da fase i na direção x .
U	Velocidade superficial.

\vec{U}	Vetor velocidade na parede.
U_{mf}	Velocidade de mínima fluidização
v_i	Componente da velocidade da fase i na direção y .
ν_r	Coefficiente do modelo de arrasto de Syamlal O'Brien.
\vec{V}_i	Vetor velocidade média da fase i .
x	Coefficiente do modelo cinético de Anca-Couce.
\bar{x}	Coefficiente do modelo de arrasto de Di Felice.
X_n	Fração mássica da espécie n .

Letras Gregas

α_j	Ordem de cada reação j
β_j	Ordem de cada reação j
γ_{gm}	Coefficiente de transferência de calor entre a fase gás e a fase sólida m .
$\gamma_{\theta m}$	Dissipação da energia granular provocada pelas colisões inelásticas entre as partículas sólidas.
ε_i	Fração volumétrica da fase i .
ε_g^*	Fração volumétrica crítica da fase gás.
ε_{ct}	Fração de vazio de empacotamento.
ϵ	Taxa de dissipação turbulenta
θ_m	Temperatura granular da fase sólida m .
κ	Energia cinética turbulenta
κ_i	Condutividade térmica da fase i .
κ_{i0}	Condutividade térmica microscópica da fase i .
Γ	Coefficiente da expressão de condutividade térmica das fases sólidas.
μ_i	Viscosidade dinâmica da fase i .
μ_T	Viscosidade dinâmica turbulenta.
ξ_{ij}	Fator ponderado de transferência massa entre as fases i e j .
ρ_i	Massa específica da fase i .
ρ_i'	Massa específica efetiva da fase i .
σ_κ	Constante do modelo de turbulência $\kappa - \epsilon$.
σ_ϵ	Constante do modelo de turbulência $\kappa - \epsilon$.
$\bar{\tau}_i$	Tensor anisotrópico da fase i .
ϕ	Grandeza escalar ou vetorial qualquer.

ϕ_{il}	Termo de transferência de energia granular entre diferentes fases sólidas.
Φ	Ângulo de atrito interno das partículas.
∇	Operador gradiente.
$\bar{\tau}_i$	Componente anisotrópico do tensor de tensões da fase i .
VOL	Teor de voláteis.
ω_i	Fator de sub-relaxação.

Subscrito

<i>aparente</i>	Propriedade física aparente.
<i>biom</i>	Biomassa
<i>celulose</i>	Celulose
<i>fluid</i>	Agente fluidizante
<i>g</i>	Fase gás.
<i>hemicelulose</i>	Hemicelulose
<i>i</i>	Fase do escoamento.
<i>j</i>	Número da reação.
<i>l</i>	Fase sólida l , onde $l \neq m$.
<i>lignina</i>	Lignina
<i>p</i>	Partícula.
<i>real</i>	Propriedade física real.
<i>sm</i>	Fase sólida m .
<i>n</i>	Espécie química.
N_2	Nitrogênio.
<i>w</i>	Valor da grandeza no contorno.
<i>wall</i>	Propriedade física na parede do reator.
$2D$	Domínio bidimensional.
$3D$	Domínio tridimensional.

Sobrescrito

<i>p</i>	Refere-se ao escoamento granular plástico.
<i>v</i>	Refere-se ao escoamento granular viscoso.

1. Introdução

1.1. Visão geral

Com a crescente industrialização, a demanda por energia se multiplicou. Com a Primeira Crise Mundial do Petróleo em 1973 aumentando substancialmente o preço do barril de petróleo, o mundo começou a perceber que não poderia depender para sempre do petróleo e de seus derivados, e começou a pesquisar e buscar soluções alternativas para mover suas indústrias e diversificar sua matriz energética. Aliado a estes fatores, a preocupação cada vez maior com a questão ambiental devido à intensificação do efeito estufa e o derretimento das calotas polares, intensificou a busca por energias alternativas e limpas (PINHO, 2012).

Devido a estas preocupações, explorar fontes de energia renováveis de fontes neutras de carbono com simultânea redução das emissões de gases nocivos ao meio ambiente e o desenvolvimento de tecnologias para o uso, se tornou de especial importância para a segurança energética e para reduzir a dependência do petróleo estrangeiro (AHMED e GUPTA, 2012). Estas preocupações motivaram tanto o setor industrial quanto o acadêmico, a examinar e estudar a viabilidade da utilização desses combustíveis em larga escala em projetos nacionais e internacionais. A biomassa, dentre outras, tem se tornado uma fonte atrativa.

Biomassa é um termo para todas as matérias orgânicas que derivam de algum tipo de organismo vegetal ou animal no qual a energia solar fica estocada em ligações químicas. Também inclui gases e líquidos derivados da decomposição de matérias orgânicas biodegradáveis e não fósseis (BASU, 2010). Quando essas ligações entre carbono, hidrogênio e oxigênio são rompidas por combustão ou decomposição, essas substâncias liberam energia química. Se a biomassa é processada eficientemente extraindo essa energia armazenada nas ligações para combiná-la com oxigênio, o carbono é oxidado para produzir CO_2 e água. Porém, o cultivo de organismos vegetais para utilização da biomassa assegura que este dióxido de carbono produzido seja absorvido, reiniciando o ciclo (MCKENDY, 2002). Na verdade, a quantidade de CO_2 produzido durante a combustão desses combustíveis é semelhante a quantidade absorvida durante o crescimento desses organismos (MUNIR *et al.*, 2009).

A conversão da biomassa em formas úteis de energia pode ser via processos termoquímicos e bioquímicos. O termoquímico é dominante devido à alta eficiência desse processo em transformar a biomassa em produtos sólidos, líquidos ou gasosos sob condições térmicas (MUNIR *et al.*, 2009). Esses processos a altas temperaturas

têm algumas vantagens incluindo o fato de todos os componentes da matéria-prima (celulose, hemicelulose e lignina) serem utilizados. Os tipos possíveis de processos termoquímicos diferem de acordo com as condições operacionais, tipos de reatores e biomassa. Eles são usualmente classificados entre combustão, pirólise e gaseificação (LÉDÉ, 2012). Os produtos da conversão termoquímica são divididos em uma fração de voláteis consistindo de gases, vapores de bio-óleo, e um resíduo sólido rico em carbono. Já os processos bioquímicos são baseados na conversão de biomassa em álcoois ou produtos oxigenados através de atividade biológica (YAMAN, 2004).

A pirólise é a degradação térmica de matéria orgânica na ausência de oxigênio. Os produtos primários da pirólise são usualmente vapores de bio-óleo, gases voláteis e carbonizado ou *char*. A pirólise é tipicamente classificada em função do tempo de residência em que ocorre podendo ser rápida ou lenta dependendo do tipo de produto desejado. A pirólise lenta tem sido empregada para a produção de *char* enquanto que a rápida é a opção usada na síntese dos chamados bio-óleos (LIN *et al.*, 2009).

Gaseificação pode ser entendida como um processo termoquímico limpo e eficiente que converte materiais que possuem algum teor de carbono em combustíveis gasosos e matéria-prima para outras aplicações. O processo de gaseificação pode ser aplicado tanto ao carvão mineral quanto em matéria-prima de origem vegetal (BASU, 2010). A gaseificação da biomassa além de fornecer biogás para ser usado nos motores de ciclo Otto, pode ser aplicada junto a pequenas plantas de geração de energia elétrica de ciclo combinado. Produz também o chamado gás de síntese que é uma ótima matéria-prima para a indústria química.

No Brasil a produção de etanol da cana-de-açúcar tem como subproduto o bagaço de cana. Este bagaço tem sido majoritariamente queimado em caldeiras de ciclos a vapor. Porém a gaseificação deste bagaço é um processo mais eficiente do que a combustão direta (MIRANDA, 2009). Tal fato incentiva o desenvolvimento de estudos baseados em simulações numéricas e experimentais. Esses estudos são úteis na otimização do gaseificador tendo como objetivo os menores custos possíveis.

Os modelos matemáticos usados para tal são classificados em três grupos: modelos de equilíbrio termodinâmico, de cinética química, ou de fluidização, e de dinâmica dos fluidos computacional (CFD) multifásica. A grande vantagem das técnicas de CFD é a obtenção de dados sobre todas as variáveis envolvidas no processo, ao contrário do que acontece em um experimento, onde é difícil e caro medir algumas poucas variáveis, além da multiplicidade de aplicações.

Dentre os modelos de dinâmica dos fluidos computacional, os modelos Euler-Euler e Euler-Lagrange constituem os modelos mais utilizados para se investigar os fenômenos químicos e de mecânica dos fluidos dos reatores. A principal diferença

entre os dois modelos é como a fase sólida é tratada matematicamente. No modelo Euler-Euler, também conhecido como modelo de dois fluidos, a fase sólida é tratada como contínua penetrando e interagindo com a fase gasosa. Para o modelo Euler-Lagrange, a trajetória, temperatura, massa, composição e velocidade de cada partícula da fase sólida são rastreadas no espaço e tempo, através da integração das equações conservativas de quantidade de movimento, massa e energia para cada partícula do sistema (OEVERMANN *et al.*, 2009).

1.2. Motivação e Objetivos

Motivado por um melhor entendimento dos processos de pirólise do bagaço de cana e de madeira dentro de um reator de leito fluidizado, este trabalho tem os três objetivos principais a seguir.

- Modelagem do processo de pirólise segundo cinéticas disponíveis na literatura que levam em conta os componentes lignocelulósicos da biomassa e segundo cinéticas genéricas que não levam em conta a sua composição.
- Avaliar a utilização de diferentes modelos da pirólise na composição final dos produtos da pirólise de madeira e de bagaço.
- Investigar o efeito de parâmetros operacionais, como temperatura do reator e velocidade de fluidização, na distribuição dos produtos da pirólise de bagaço de cana, de forma a obter uma combinação que maximize a produção de cada produto.

Somado a estes objetivos, existem questões relevantes na modelagem fluidodinâmica de escoamentos multifásicos onde não há um consenso. Essas questões dizem respeito a hipótese de regime laminar ou turbulento em simulações de reatores de leito fluidizado borbulhante, além do modelo de arrasto e de transferência de calor ideais. Assim, são acrescentados mais dois objetivos ao trabalho:

- Estudar a influência da hipótese de regime laminar ou turbulento na pirólise.
- Avaliar os efeitos dos modelos de arrasto e correlações de transferência de calor sobre a distribuição dos produtos.

A simulação desses processos é feita em uma ferramenta de CFD de código aberto chamado MFIIX (*Multiphase Flow with Interphase Exchanges*). O objetivo final é determinar modelos cinéticos de pirólise que melhor representem os dados da pirólise de bagaço de cana-de-açúcar e madeira.

2. Fundamentos Teóricos

2.1. Biomassa

Biomassa pode ser genericamente definida como qualquer material que consiste principalmente de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. Fontes de biomassa incluem vários materiais orgânicos tais como madeira, bagaço, resíduos agrícolas e industriais, resíduos municipais e produtos animais. (YAMAN, 2004). Em comparação com o carvão, a biomassa possui mais umidade e concentração de voláteis (NEVES *et al.*, 2011).

A biomassa, assim como outros biocombustíveis, pode ser usada como substituta dos combustíveis fósseis na geração de calor e eletricidade, na criação de produtos químicos, além de trazer alguns benefícios como sustentabilidade, crescimento econômico regional, desenvolvimento social e agrícola, redução da emissão de gases tóxicos ao ambiente e ser uma fonte regular de energia (PEREIRA *et al.*, 2012).

Algumas vantagens da utilização de biomassa consistem na sua disponibilidade mundial, a qual assegura um suprimento ininterrupto de matéria-prima para a indústria além de ser menos sensível às flutuações de mercado e às incertezas nas importações de combustíveis. Assegura também uma maior autonomia e liberdade em relação aos países exportadores de combustíveis fósseis e gera empregos nas áreas rurais (PRAKASH e KARUNANITHI, 2008).

Em 2006, a demanda interna de energia no Brasil foi de 226 milhões de toneladas equivalentes de petróleo, ou 1,12 toneladas por habitante. Desse total, 27,2% veio da biomassa (PEREIRA *et al.*, 2012). No ano de 1991, a biomassa forneceu 14% de toda energia mundial, o equivalente a 25 milhões de barris de petróleo por dia. Mais de 80% do seu uso ocorre em países desenvolvidos onde a biomassa responde por 35% do total de energia produzida. Só os EUA obtêm o equivalente a 1,5 milhões de barris de petróleo por dia vindo da biomassa, incluindo 9000 MW de eletricidade (HALL, 1992).

Cada país tem sua fonte de biomassa ideal para geração de energia. No geral, as características que fazem uma certa biomassa ser a ideal são: a máxima produção por hectare, uma baixa energia para sua produção, um baixo custo de produção, uma composição com menos contaminante e menos características nutritivas. Também depende das condições de solo e do clima local (MCKENDRY, 2002).

Diferentemente de combustíveis líquidos ou gasosos, a biomassa não pode ser armazenada ou transportada facilmente. Conseqüentemente, a biomassa sólida precisa ser convertida em combustíveis líquidos e gasosos através de processos bioquímicos e termoquímicos (MUNIR *et al.*, 2009). O principal fator que determina a rota a ser seguida na conversão da biomassa é a quantidade de umidade presente. Biomassas com alto teor de umidade sofrem conversão biológica tal como a fermentação, já biomassas com menor teor de umidade são mais economicamente viáveis de sofrerem pirólise, combustão ou gaseificação. O fato de se usar a conversão biológica em tipos mais úmidos é porque a energia necessária para a sua secagem é muito maior se comparada à energia disponível no produto formado (MCKENDRY, 2002).

Outras características de interesse da biomassa que são decisórias para escolha do processamento ideal que irá sofrer são o poder calorífico, as proporções entre carbono fixo e voláteis, a quantidade de cinzas, resíduos e metais alcalinos, a razão celulose/lignina (MCKENDRY, 2002) além das razões atômicas O/C e H/C (BASU, 2010).

A quantidade de voláteis é a porção da biomassa que se transforma em gás após o aquecimento da mesma, já o carbono fixo é a massa que sobra após esse aquecimento excluindo-se as cinzas e umidade. O poder calorífico pode ser expresso de duas formas, o poder calorífico superior PCS (*High Heating Value*) ou inferior PCI (*Lower Heating Value*). O PCS é a energia total liberada quando o combustível é queimado com ar, incluindo o calor latente contido no vapor d'água e representa o máximo de energia potencialmente recuperada de uma dada biomassa (MCKENDRY, 2002; JENKINS *et al.*, 1998). Como a biomassa pode possuir teores de umidade elevados e, portanto, se utiliza uma parcela de energia liberando-a sob a forma de vapor, o poder calorífico inferior é o ideal para se avaliar a viabilidade da biomassa para um determinado uso.

A quantidade de cinzas presente na biomassa afeta o custo de processo na conversão da biomassa além de reduzir significativamente a energia disponível. Durante a conversão termoquímica, a composição química das cinzas pode representar problemas operacionais, especialmente para a combustão (MCKENDRY, 2002). A concentração de cinzas pode variar de 1% em madeiras até 15% em biomassas herbáceas e resíduos agrícolas (YAMAN, 2004).

A biomassa vegetal é composta praticamente por três constituintes: celulose, hemicelulose e lignina como mostrado na Fig. 2.1. A celulose ocupa geralmente 50% da biomassa enquanto a lignina e a hemicelulose ocupam 25% cada, em geral. A vantagem de saber a proporção entre esses constituintes é que se pode prever o

comportamento da biomassa durante a pirólise (BASU, 2010). A celulose é um homopolissacarídeo que pode ser composta por fases cristalinas e amorfas, dependendo do grau de organização de sua estrutura. A hemicelulose é um heteropolissacarídeo cuja composição varia dependendo do tipo de biomassa e é constituída apenas por uma fase amorfa. Já a lignina é um polímero amorfo composto de estruturas tridimensionais aromáticas complexas (COLLARD e BLIN, 2014). A celulose é o principal componente estrutural das células da biomassa. A lignina funciona como uma cola e fornece a resistência compressiva necessária nas paredes celulares. A hemicelulose une a celulose e a lignina criando uma complexa rede e fornecendo resistência estrutural (ZHANG *et al.*, 2011). Além destas características, a hemicelulose possui um grau de polimerização muito inferior ao da celulose (SHEN *et al.*, 2010).

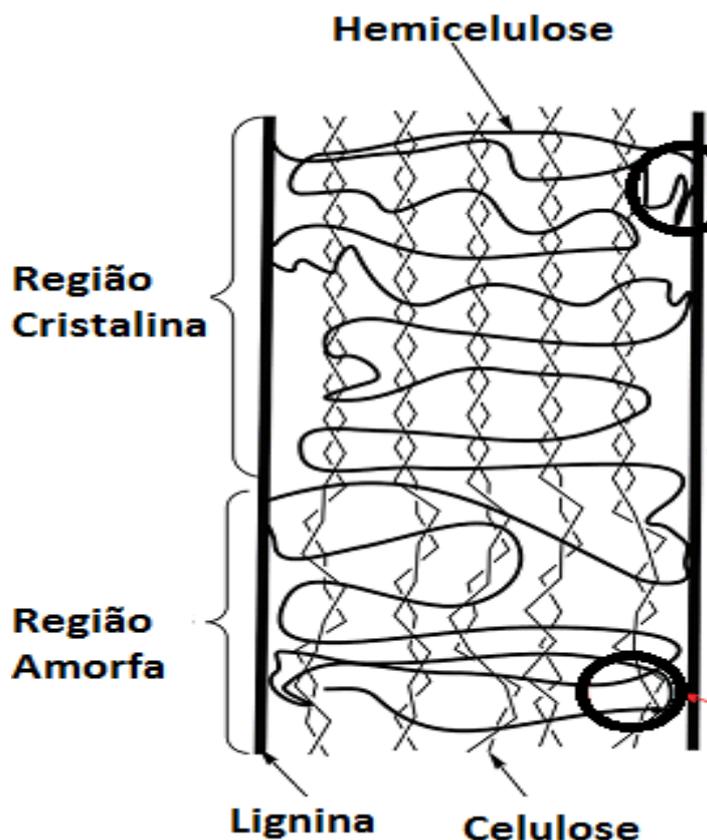


Figura 2.1 – Estrutura da biomassa. Adaptado de ZHANG *et al.* (2011).

Outro dado interessante é a composição elementar da biomassa e a razão atômica entre seus componentes elementares. Em comparação com o carvão, a biomassa possui uma maior proporção de oxigênio e hidrogênio e menos carbono, o que reduz o seu poder calorífico (MUNIR *et al.*, 2009), como mostrado na Fig. 2.2.

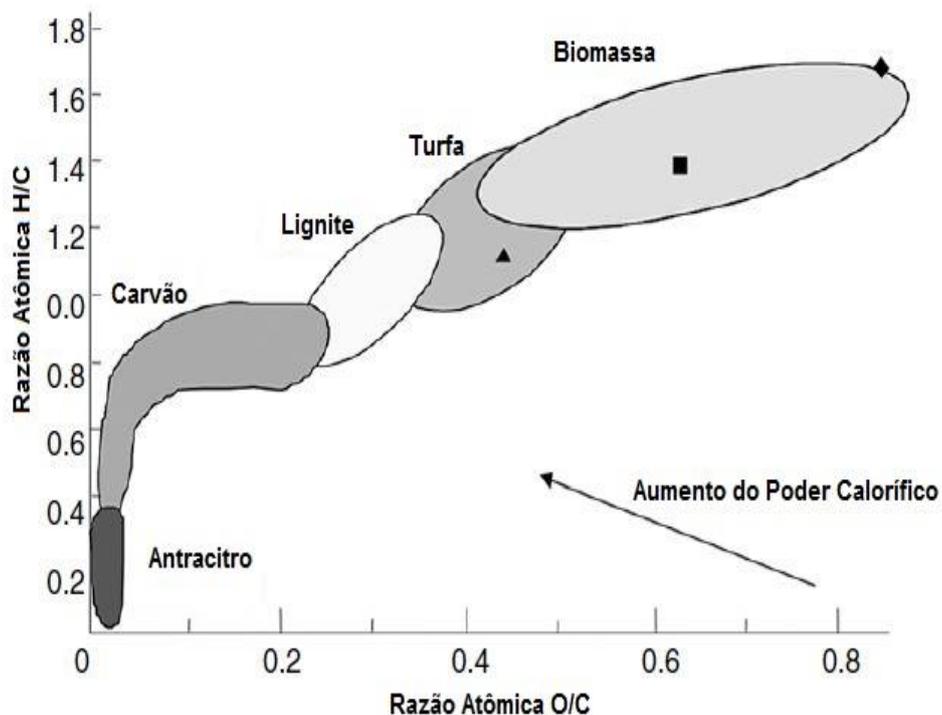


Figura 2.2 - Classificação dos combustíveis sólidos pelas razões hidrogênio/carbono e oxigênio/carbono (PINHO, 2012).

2.2. Conversão Termoquímica

A conversão termoquímica da biomassa usa calor e catalisadores para transformar matéria vegetal em combustíveis, energia e matéria-prima para a indústria química, em contraste com a conversão bioquímica que utiliza enzimas e microorganismos para a mesma finalidade. Apesar do processo bioquímico estar sendo amplamente estudado por ser considerado promissor, o termoquímico é considerado uma técnica mais madura sem necessidades de muitas melhorias, e portanto ainda é o mais utilizado (BROWN, 2011). Dentre as técnicas mais utilizadas tem-se o processo de gaseificação que engloba a secagem, pirólise, gaseificação e combustão. Em um gaseificador há a combinação desses quatro processos. A Fig. 2.3 mostra os tipos de processos termoquímicos.

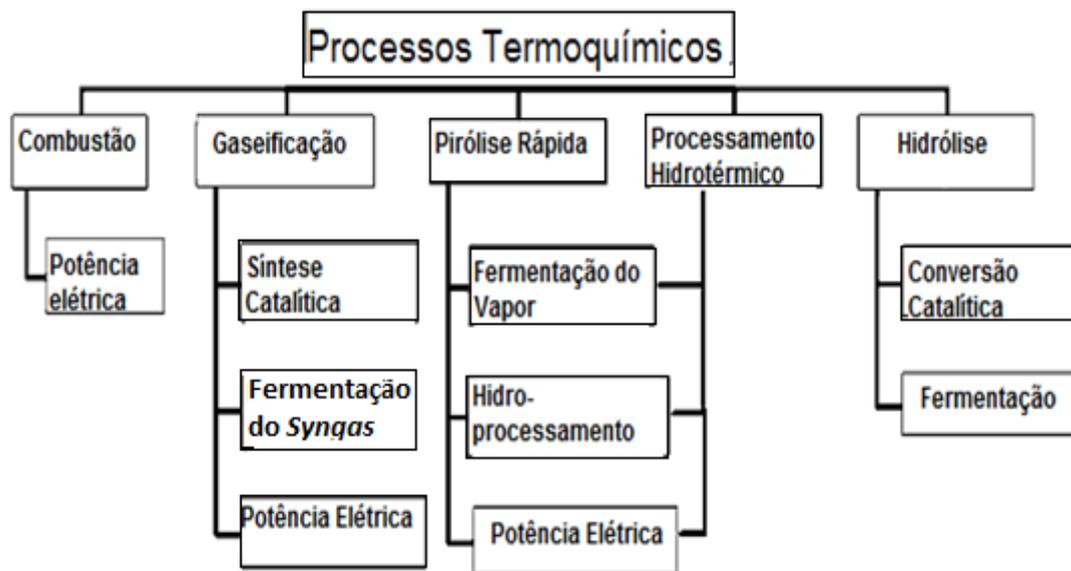


Figura 2.3 – Tipos de conversão termoquímica e processos posteriores. Adaptado de BROWN (2011).

2.2.1. Secagem

Independentemente de ser feito todo o processo de gaseificação ou apenas o de pirólise, a secagem é o processo inicial e ocorre assim que a biomassa entra no gaseificador recebendo calor dos gases da combustão que porventura possa estar ocorrendo, ou da corrente de gás fluidizante.

Durante o aquecimento, a umidade contida na biomassa é convertida em vapor d'água o qual pode reagir com a própria biomassa e com os voláteis liberados durante a pirólise e combustão (BROWN, 2011). Cada quilograma de umidade na biomassa leva no mínimo 2260 kJ de energia extra do gaseificador para se vaporizar. Essa energia não é recuperável, sendo um problema para fins energéticos (BASU, 2010). Estudos afirmam que o aumento da umidade na biomassa em 40% reduz o poder calorífico do gás de síntese em 1 MJ/m³, além de reduzir a quantidade de CO e aumentar a de CO₂ (PEREIRA *et al.*, 2012).

Para evitar estas perdas, um pré-aquecimento se faz necessário para que a biomassa já entre seca no gaseificador. A secagem ocorre na temperatura de evaporação da água, 100 °C na pressão atmosférica, o que é relativamente baixo se considerarmos a temperatura em que os outros processos ocorrem. Portanto alguns autores como, por exemplo, VAN DE WEERDHOF (2010) consideram que nessa temperatura a partícula é quimicamente inerte, o processo é instantâneo e, portanto, não há uma contribuição para os termos fontes na modelagem matemática. Para a

produção de um gás combustível com poder calorífico razoável, a biomassa deve conter em torno de 10% a 20% de umidade (BASU, 2010).

2.2.2. Pirólise

Pirólise é a decomposição térmica da biomassa na total ausência de agentes oxidantes ou com um suprimento limitado que não permita que a gaseificação e a combustão ocorram. Além das reações químicas, a pirólise envolve transferência de calor e massa e mudanças de fase. Durante a pirólise ocorrem mudanças dramáticas no volume específico dos reagentes aos produtos causando a saída dos produtos voláteis a uma alta velocidade (BRIDGWATER *et al.*, 2001).

A pirólise resulta em três componentes principais: mistura gasosa, mistura líquida, que é conhecida como bio-óleo, e *char*, que é o resíduo sólido da pirólise conhecido como carbonizado. Comparado ao carvão, a pirólise da biomassa produz uma quantidade 18 vezes maior de voláteis (VAN DE WEERDHOFF, 2010). A proporção entre cada um desses produtos na composição final depende de alguns fatores como taxa de aquecimento, velocidade da reação, tempo de residência dos produtos e tamanho das partículas. A pirólise lenta é tradicionalmente usada para obtenção de *char*. Já a pirólise rápida, que ocorre em tempos de residência muito curtos, porém com uma temperatura moderada ou alta e elevadas taxas de aquecimento, é usada para obtenção de uma grande quantidade de bio-óleo (YAMAN, 2004).

O bio-óleo é uma mistura de vapores de hidrocarbonetos condensáveis, altamente viscosos que condensam nas regiões de baixa temperatura de um gaseificador (BASU, 2010) e possuem um poder calorífico de aproximadamente metade do valor de um óleo derivado de combustível fóssil (BROWN, 2011). A sua composição depende da temperatura de reação, do tipo de matéria-prima, do tempo de residência do vapor e da presença de *char* (DI BLASI, 2008). Apesar da sua composição ser de difícil obtenção, NEVES *et al.* (2011) coletou diversos dados da literatura para diversas biomassas e concluiu que a composição acumulada do bio-óleo é bem parecida com a da biomassa que lhe deu origem, com uma maior concentração de oxigênio. Ainda segundo ele, a concentração de oxigênio diminui com o aumento da temperatura enquanto que as de carbono e hidrogênio aumentam. Segundo DI BLASI (2008), vapores mais oxigenados são associados a temperaturas de operação abaixo de 673-773 K, enquanto que os que possuíam mais hidrocarbonetos estavam relacionados com temperaturas de operação até 1123 K. Já para valores maiores, eram encontrados compostos aromáticos.

Embora a produção de bio-óleo seja um dos objetivos do processo de pirólise, em operações típicas de gaseificação a sua presença é indesejada, devido aos problemas operacionais ocasionados dependendo da aplicação do gás de síntese (BASU, 2010; KIEL *et al.*, 2004). Adicionalmente, a presença de cinzas no bio-óleo pode causar erosão, corrosão e incrustações quando utilizado em turbinas a gás (GARCÌA-PÈREZ *et al.*, 2002). Portanto, muitos estudos estão sendo realizados sobre os mecanismos da pirólise do bio-óleo (ANTAL, 1983; HOSOYA *et al.*, 2008a; HOSOYA *et al.*, 2008b; HOSOYA *et al.*, 2008c) e a sua cinética (BRANCA e DI BLASI, 2006; CUOCI *et al.*, 2007; NORINAGA *et al.*, 2013).

Já o *char* é um material poroso que apresenta uma estrutura aromática policíclica (COLLARD e BLIN, 2014). Geralmente é considerado que o *char* é composto apenas de carbono, porém como ele é o resíduo da pirólise, comumente também possui outros componentes (VAN DE WEERDHOFF, 2010). Taxas de aquecimentos mais lentas acopladas com altas pressões e longos tempos de residência do bio-óleo são as condições principais para se maximizar a produção de *char* (DI BLASI, 2008). O *char* pode ser posteriormente utilizado como combustível sólido e, na forma de carbono ativado, como um sorvente de carbono para melhorar a fertilidade do solo (CARRIER *et al.*, 2013).

Segundo COLLARD e BLIN (2014), a pirólise primária ocorre via três processos: formação de *char*, despolimerização e fragmentação. Na formação de *char*, anéis de benzeno se combinam em estruturas policíclicas através de rearranjos intra e intermoleculares os quais resultam em uma elevada estabilidade térmica. Esses rearranjos normalmente também resultam na liberação de água e gases não-condensáveis. A despolimerização consiste na quebra das ligações entre as unidades de monômeros dos polímeros, resultando em moléculas voláteis condensáveis na temperatura ambiente. Essa etapa não introduz nenhuma mudança na composição da partícula, mas modifica propriedades físicas, como a porosidade (DI BLASI, 2008). Por último, a fragmentação consiste na quebra das ligações covalentes dos polímeros e resulta na formação de gases não-condensáveis.

Se as condições do reator são favoráveis, os compostos condensáveis podem sofrer reações secundárias como craqueamento ou recombinação/repolimerização. O craqueamento consiste na quebra das ligações químicas do bio-óleo resultando na formação de moléculas de baixa massa molecular. Já a recombinação consiste na combinação de compostos voláteis resultando em moléculas de elevada massa molecular e *char* (BOROSON *et al.*, 1989 e COLLARD e BLIN, 2014). Segundo VAN ROSSUM *et al.* (2010), o *char* formado pelas reações de repolimerização é mais leve e macio do que o formado pela pirólise primária. Quando a taxa de aquecimento é

muito alta, essa reação de repolimerização do bio-óleo em *char* é inibida (VAN ROSSUM *et al.*, 2010).

Dependendo da pressão interna e temperatura interna da biomassa, o bio-óleo gerado permanece acumulado nos poros das partículas formando uma camada líquida intermediária chamada “metaplasto”. Quando o bio-óleo não consegue escapar pelo poros da partícula para o ambiente, a reação de recombinação leva à formação de mais *char*. Esse escape do bio-óleo depende da pressão e temperatura dentro da partícula de biomassa, podendo levar a uma sobre-pressão se a taxa de produção dos voláteis for mais rápida do que a taxa com esses produtos escapam para o ambiente através dos poros da biomassa (DUFOUR *et al.*, 2011). Essa sobre-pressão interna pode gerar uma ruptura na partícula pré-pirolisada da biomassa gerando partículas menores. Esta ruptura aumenta a velocidade de conversão da biomassa e aumenta a produção de bio-óleo, pois diminui o tempo de residência dos vapores condensáveis dentro dos poros da partícula, o que reduz o seu craqueamento (PARK *et al.*, 2010).

Cada componente tem um comportamento próprio durante a pirólise. Segundo YANG *et al.* (2007), a hemicelulose é fácil de ser degradada e sua pirólise ocorre numa faixa de temperatura de 220-315 °C. Já a pirólise da celulose ocorre numa faixa acima, de 315-400 °C, enquanto que a pirólise da lignina cobre uma enorme faixa de temperaturas de 150-900 °C. A pirólise da lignina é primeira a começar e a última a terminar. Além disso, para temperaturas abaixo de 500 °C, a pirólise da hemicelulose e a da lignina são exotérmicas, enquanto que a de celulose é endotérmica. Porém para temperaturas mais elevadas a situação é o inverso. As faixas de temperaturas baixas na qual a pirólise da hemicelulose ocorre é atribuída à sua estrutura amorfa que leva a baixas energias de ativação, e a extensa faixa com qua a pirólise da lignina ocorre é atribuída à sua estrutura complexa de moléculas aromáticas que produzem uma maior estabilidade térmica (YANG *et al.*, 2007; STEFANIDIS *et al.*, 2014). Segundo ÓRFÃO *et al.* (1999) e QU *et al.* (2011), há ainda um quarto componente chamado “extrativos” que engloba gorduras e proteínas e que sofre pirólise de maneira semelhante à lignina.

Há uma clara diferença também entre os produtos formados pelos componentes da biomassa. Enquanto a pirólise da celulose produz uma maior quantidade de bio-óleo com uma menor fração de umidade, a pirólise da hemicelulose produz uma elevada quantidade de gases permanentes e bio-óleo rico em umidade. Já a pirólise da lignina produz moderadas quantidades de bio-óleo, baixas quantidades de gás e bastante *char* (STEFANIDIS *et al.*, 2014). Esse bio-óleo possui grupos de componentes como carboidratos, fenóis, aldeídos, álcoois, ésteres e outros. Quando produzido pela celulose, o bio-óleo é rico em carboidratos e quando produzido pela

lignina é composto praticamente de fenóis, chegando até uma proporção de 75%. Já o bio-óleo produzido pela hemicelulose possui quantidades próximas de fenóis, ácidos e aldeídos dentre outros (QU *et al.*, 2011).

O fenômeno da pirólise da biomassa envolve dois mecanismos: efeitos difusivos de calor e massa e a cinética química. Os modelos de estudo são divididos em duas principais categorias: micropartículas e macropartículas. A pirólise das micropartículas envolve a decomposição térmica da biomassa de tamanho suficientemente pequeno de tal forma que os efeitos difusivos se tornam desprezíveis e a pirólise pode ser considerada cineticamente controlada. Já para as macropartículas a pirólise é caracterizada por grandes efeitos difusivos que afetam a sua evolução devido a gradientes de temperatura internos e externos, inércia térmica devido à resistência térmica na partícula e variações de temperatura devido às reações endotérmicas e exotérmicas (MILLER e BELLAN, 1997).

BELDEROK (2007) e CARRIER *et al.* (2013) apresentam uma maneira de determinar se o modelo deverá ser tratado como de micropartículas ou macropartículas. Segundo ele, há três números adimensionais importantes para tal verificação. Um deles é o número de Biot da partícula,

$$Bi = \frac{\gamma_{gm}L}{\kappa_{biom}} \quad (2.1)$$

onde γ_{gm} é o coeficiente de transferência de calor por convecção entre a fase gasosa e a fase sólida da biomassa e é definido mais adiante, κ_{biom} é a condutividade térmica da biomassa, L é o comprimento característico da partícula, tal que um regime cineticamente controlado acontece para $Bi < 0,1$. Entretanto, outros autores como BRYDEN e HAGGE (2003) afirmam que o regime pode ser considerado cineticamente controlado para $Bi < 0,2$. Os outros dois números adimensionais importantes são os números interno e externo de pirólise. O número interno de pirólise, P_y , é a medida da relação entre a condução de calor interna e as taxas de reação química:

$$P_y = \frac{\kappa_{biom}}{k_j \rho_{biom} C_p L^2} \quad (2.2)$$

onde ρ_{biom} é a massa específica da biomassa, C_p é o calor específico e k_j é a constante de reação química. O número externo de pirólise, P'_y , é o produto entre os números de Biot e número interno de pirólise, e representa a razão entre a taxa de convecção de calor e a taxa de reação,

$$P'_{y} = \frac{\gamma_{gm}}{k_j \rho_{biom} C_p L} \quad (2.3)$$

onde para altos valores de P'_{y} , temos uma pirólise controlada pela cinética química.

Alguns autores estudaram os processos físicos envolvidos na pirólise de macropartículas. Segundo ANTAL (1985), além da transferência de calor para a partícula por convecção e radiação e a condução interna de calor, esses processos físicos envolvem a difusão dos gases através de camadas ainda não pirolisadas, reações químicas intra e extra-particular, homogêneas e heterogêneas entre os produtos primários da pirólise, dentre outros.

DI BLASI (1994) modelou matematicamente a transferência de calor por condução, convecção e radiação, a difusão de massa e as variações de pressão e velocidade dentro das partículas porosas de celulose. Mais tarde, MILLER e BELLAN (1997) expandiram a modelagem para a composição superposta de celulose, hemicelulose e lignina. Os trabalhos de PAPADIKIS *et al.* (2008; 2009a; 2009b) apresentam os fenômenos da pirólise de macropartículas como difusão de calor e massa com uma abordagem lagrangeana em uma ferramenta de dinâmica dos fluidos computacional. Suas conclusões são mostradas adiante.

Tanto para a pirólise cineticamente controlada quanto para a que possui fenômenos difusivos, a modelagem da cinética química se faz bastante necessária para uma melhor abordagem do processo de pirólise e do posterior processo de gaseificação. Dentre os mecanismos de cinética disponíveis na literatura, temos os mecanismos de reações globais de passo único, mecanismos de reações competitivas e os mecanismos de reações paralelas. Além desses mecanismos, muitos trabalhos de simulação de gaseificação (PINHO, 2012; XIE *et al.*, 2012; VERISSIMO, 2014) tem considerado a pirólise como instantânea, levando a resultados aceitáveis. Porém, para a utilização dessa abordagem, são necessários dados experimentais dos produtos da pirólise para serem utilizados como dados de entrada da simulação. Esse requisito é inviável para biomassa pouco estudadas e, também, para simulações em condições operacionais diferentes da experimental.

BLONDEAU e JEANMART (2011) listam quatro características desejáveis para que um modelo de pirólise seja aplicável:

- ter uma pequena dependência da matéria-prima, pois o modelo deve ser aplicável para vários tipos de biomassa;
- permitir a predição da variação entre a proporção dos produtos de acordo com as condições de operação;

- levar em conta as reações secundárias de craqueamento do bio-óleo, de forma a prever a influência do tempo de residência dentro das partículas sobre os produtos formados;
- ser simples, para que possa ser incluído em modelos dimensionais.

O modelo global de passo único foi muito usado durante os estágios iniciais da modelagem do processo de pirólise e é mostrado na Fig. 2.4 onde k representa a constante de velocidade da reação com a taxa de formação dos produtos sendo representadas pelas Eqs. (2.4) e (2.5):

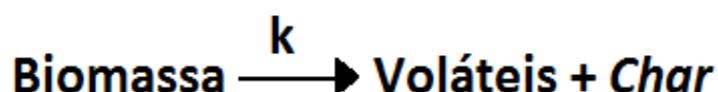


Figura 2.4 – Mecanismo global de passo único.

$$\frac{d[VOL]}{dt} = k[biom] \quad (2.4)$$

$$\frac{d[char]}{dt} = k[biom] \quad (2.5)$$

A principal desvantagem desse modelo é que não se consegue determinar a distribuição dos voláteis entre gases e bio-óleo (GRØNLI, 1996; MORF, 2001). Além disso, a proporção entre *char* e voláteis é fixa, não variando com o aumento da temperatura (DI BLASI, 2008).

GRØNLI (1996) propôs um aperfeiçoamento do modelo separando-o entre a celulose, hemicelulose e lignina que se degradavam independentemente, utilizando coeficientes estequiométricos para separar o bio-óleo e os gases. Porém segundo o autor, esse modelo continua com as mesmas desvantagens, pois os coeficientes estequiométricos tinham que ser previamente decididos.

O modelo de reações competitivas mais clássico é o apresentado na Fig 2.5 com as taxas de formação dos produtos sendo apresentadas pelas Eqs. (2.6) até (2.8):

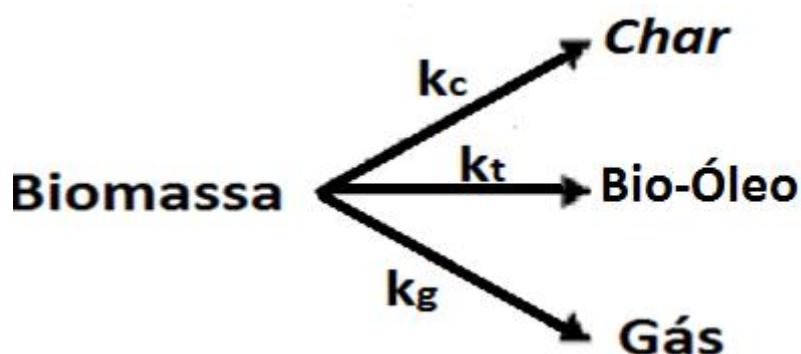


Figura 2.5 – Mecanismo de reações competitivas.

$$\frac{d[bio]}{dt} = k_t[biom] \quad (2.6)$$

$$\frac{d[char]}{dt} = k_c[biom] \quad (2.7)$$

$$\frac{d[gás]}{dt} = k_g[biom] \quad (2.8)$$

Esse modelo foi inicialmente desenvolvido para a madeira, porém modelos mais recentes estão sendo adaptados para os principais componentes da biomassa (VAN DE WEERDHOF, 2010). Os modelos de reações competitivas utilizam coeficientes de reação para a produção de cada um dos produtos, o que possibilita contabilizar o efeito da temperatura sobre a quantidade de bio-óleo, gases e *char* formados. O tratamento matemático usado na determinação dos coeficientes para o modelo de reações competitivas afeta significativamente os valores das energias de ativação, principalmente para taxas de reação a altas temperaturas (DI BLASI, 2008). É necessário observar ainda que esta abordagem possibilita que, sob determinadas condições, ocorra a conversão total da biomassa em apenas um dos produtos, em detrimento dos demais, o que entretanto não é verificado experimentalmente (MORF, 2001; VERISSIMO, 2014).

Os modelos com reações paralelas consideram as reações de decomposição para os três principais constituintes da biomassa: celulose, hemicelulose e lignina e é mostrado na Fig. 2.6 com as taxas de formação dos produtos mostradas nas Eqs. (2.9) e (2.10). Estes componentes, por possuírem estruturas moleculares diferentes entre si, possuem cinéticas de pirólise bastante distintas, assim como temperaturas nas quais se inicia o processo de pirólise (COLLARD e BLIN, 2014). A principal vantagem atribuída ao modelo de reações paralelas é que os coeficientes cinéticos não dependeriam da biomassa utilizada, ou seja, esse modelo poderia ser aplicado a qualquer biomassa, desde que se conhecesse a quantidade de cada um dos seus três

constituintes essenciais. Porém eles não levam em conta a interação entre os três constituintes principais, como observado por HOSOYA *et al.* (2007) e COUHERT *et al.* (2009), e nem a influência de materiais inorgânicos presentes nas cinzas da biomassa como estudado por RAVEENDRAN *et al.* (1995).

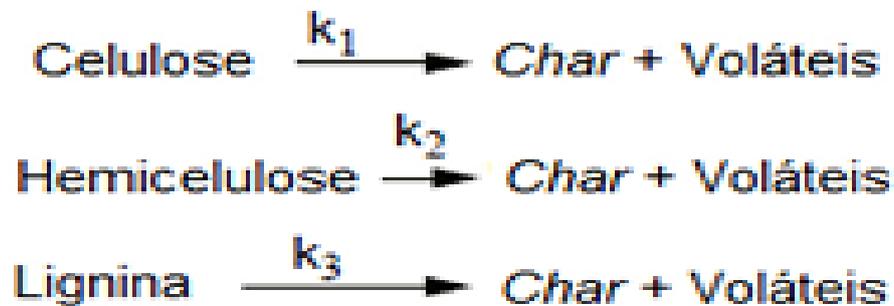


Figura 2.6 – Mecanismo de reações paralelas (VERISSIMO, 2014).

$$\frac{d[VOL]}{dt} = k_1[celu] + k_2[hemi] + k_3[lign] \quad (2.9)$$

$$\frac{d[char]}{dt} = k_1[celu] + k_2[hemi] + k_3[lign] \quad (2.10)$$

Para todas os modelos cinéticos de pirólise mostrados daqui em diante, as taxas de reação seguem o mesmo formato das mostradas nas Eqs. (2.4) até (2.10).

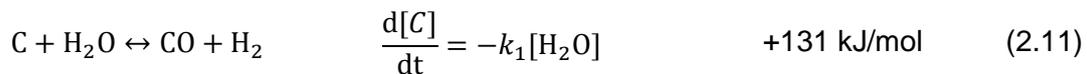
2.2.3. Gaseificação

Gaseificação é definida como a conversão térmica de matéria orgânica em gases combustíveis através de reações com oxigênio em condições sub-estequiométricas (BROWN, 2011). O processo de gaseificação ocorre mediante dois tipos de agentes gaseificadores: oxigênio ou vapor. O oxigênio pode ser utilizado puro ou fornecido através do ar atmosférico. A gaseificação com vapor oferece como vantagem uma alta formação de hidrogênio e uma ausência de nitrogênio no gás de síntese. Além disso, favorece a redução ou eliminação da produção de *char* e bio-óleo e, simultaneamente, aumenta a quantidade de gás de síntese produzido (AHMED e GUPTA, 2012). Caso o agente seja oxigênio, poderemos ter tanto a formação de monóxido de carbono ou dióxido de carbono dependendo do excesso ou não de oxigênio no processo de combustão (BASU, 2010). Para a gaseificação com ar, teremos a presença de nitrogênio no gás de síntese, o que reduz o seu poder calorífico (AHMED e GUPTA, 2012).

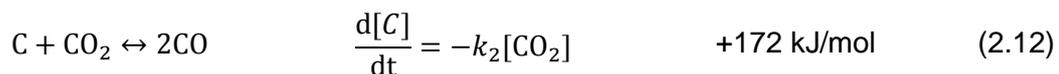
O poder calorífico e a composição dos gases produzidos são fortemente dependentes do tipo e da quantidade de agente gaseificante. Considerando o ar como agente gaseificante, é obtido um gás com poder calorífico baixo, valor ideal para uso em fornos, motores e turbinas. Gaseificação com vapor ou oxigênio puro produzem um gás com poder calorífico alto, valor ideal para produção do gás de síntese, que é uma mistura de CO e H₂ (GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010).

Como grande parte das reações de gaseificação são endotérmicas, é necessário que haja uma fonte de calor para que essas reações ocorram. O calor pode ser fornecido às reações de duas formas, subdividindo a gaseificação em autotérmica e alotérmica. Na gaseificação autotérmica ou direta, o calor é liberado através das reações de combustão do *char* e dos gases permanentes quando se usa oxigênio ou ar como agente gaseificante. Na alotérmica ou indireta, o agente gaseificante é o vapor e o calor é obtido através de fontes externas ao gaseificador (GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010). Segundo PINHO (2012), as principais reações de gaseificação que ocorrem em um reator são mostradas a seguir.

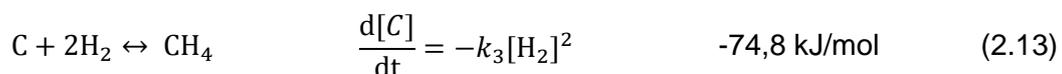
- Reação de gaseificação com vapor



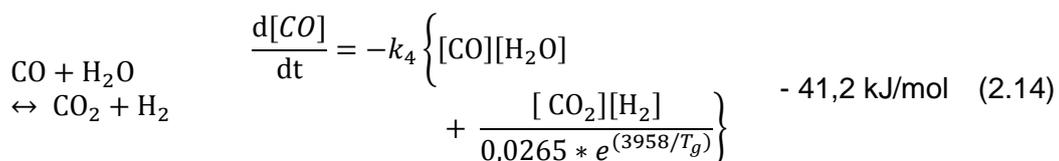
- Reação de Bouduard



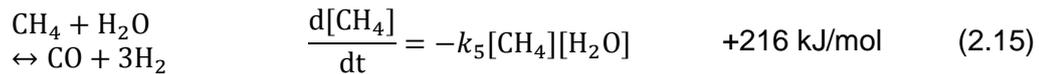
- Reação de formação do metano



- Reação de deslocamento da água



- Reação de reforma do metano com vapor:



Segundo NEVES *et al.* (2011), as constantes de velocidade das reações (2.11) e (2.12) de gaseificação do *char* são ordens de magnitude inferiores às da pirólise primária, o que limita a conversão do *char* durante a liberação dos voláteis.

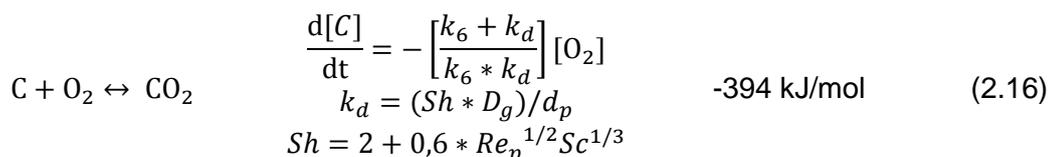
2.2.4. Combustão

Devido ao fato de que as reações de secagem, pirólise e algumas de gaseificação serem endotérmicas, há a necessidade de fornecer energia ao sistema e essa energia pode vir através das reações de combustão dos gases e *char* produzidos na pirólise. A combustão da biomassa é fortemente influenciada pelas suas propriedades e pelas condições de reação. A quantidade de calor liberado durante a combustão depende, além da quantidade de energia contida no combustível, da eficiência de conversão do reator (BROWN, 2011). Segundo JENKINS *et al.* (1998), para a combustão se manter contínua, ou seja, sem precisar de fonte externa de calor, há um limite de 65% de umidade. Acima disso, a energia liberada pela combustão é insuficiente para compensar o processo de evaporação da umidade.

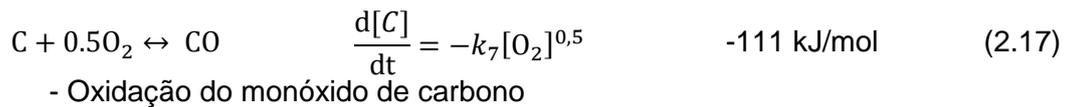
Segundo BASU (2010), a gaseificação e a combustão ou oxidação, são dois processos termoquímicos bem semelhantes, mas com diferenças essenciais. A gaseificação guarda a energia em ligações químicas nos gases dos produtos, enquanto que a combustão quebra essas ligações liberando a energia. O processo de gaseificação produz gases com altas razões entre as quantidades de hidrogênio e carbono (H/C), enquanto que a combustão oxida o hidrogênio em água e o carbono em dióxido de carbono. As reações de combustão também são mais rápidas do que as de gaseificação, sob as mesmas condições, em torno de uma ordem de magnitude.

A combustão ocorre na fase gasosa com a queima dos voláteis quase que instantaneamente assim que são liberados na pirólise, e na fase sólida com a oxidação mais lenta do *char* (BROWN, 2011). As principais reações de oxidação são mostradas a seguir.

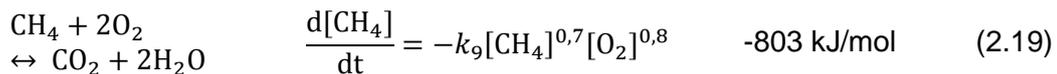
- Oxidação do carbono



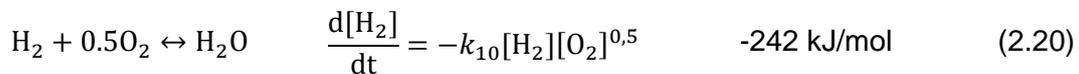
- Oxidação parcial do carbono



- Oxidação metano



- Oxidação hidrogênio



2.3. Tipos de Reatores

As etapas descritas anteriormente podem ter sua ordem alterada ou ocorrerem simultaneamente de acordo com o tipo de reator utilizado. Os reatores podem ser de leito fixo, de leito de arraste e de leito fluidizado. Cada tipo de reator possui a sua peculiaridade que influencia no produto final. A seguir será descrito o reator de leito fluidizado, pois será o reator utilizado no trabalho. Para detalhes sobre o leito de arraste e o fixo, sugere-se as referências QUAAK *et al.* (1999), BASU (2010), GÓMEZ-BAREA e LECKNER (2010), BROWN (2011).

2.3.1. Reatores de leito fluidizado

O leito fluidizado é formado pelo material sólido geralmente inerte que fica em estado suspenso, ou fluidizado, pela passagem do agente gaseificante em uma velocidade apropriada para vencer o peso das partículas. Esses reatores possuem uma ótima uniformidade da mistura e da temperatura devido à alta turbulência e ao contato entre sólidos e gás (BASU, 2010). Em comparação com os reatores de leito fixo, os de leito fluidizado possuem temperaturas inferiores, em torno de 750 a 900°C. Devido à alta taxa de mistura entre os componentes, o que favorece a transferência de calor e de massa e as reações químicas, é obtida uma pirólise mais rápida. Assim, o tamanho do reator pode ser reduzido em relação ao de leito fixo, porém as temperaturas mais reduzidas prejudicam a conversão do bio-óleo e a queima completa

do *char* (QUAAK *et al.*, 1999) quando a gaseificação é o objetivo final. Outra característica decorrente da alta taxa de mistura é que, os processos de secagem, devolatilização, combustão e gaseificação ocorrem simultaneamente e sem regiões definidas.

Apesar de temperaturas mais elevadas resultarem em maiores conversões de bio-óleo e *char* na gaseificação, ela deve ser mantida abaixo da temperatura de fusão das cinzas, de forma a evitar que as partículas do leito se aglomerem prejudicando o estado fluidizado do reator (BROWN, 2011). A temperatura também influencia a composição do gás produzido. O aumento da temperatura reduz a produção de CO, CO₂ e CH₄ e aumenta a de H₂ (PEREIRA *et al.*, 2012).

Os reatores de leito fluidizado podem ser do tipo borbulhante, mostrado na Fig. 2.7, ou circulante, mostrado na Fig. 2.8. No borbulhante há duas zonas principais: o leito, que é a parte inferior onde ocorre a mistura dos sólidos com o gás e o *freeboard*, que é uma área para aonde os sólidos são carregados através da expansão do leito e se separam do gás. As partículas mais pesadas retornam ao leito enquanto que as mais leves são arrastadas para fora do reator pelo gás (SOUZA-SANTOS, 2004). Há também uma zona chamada “zona de *splash*” entre as duas outras, que é caracterizada pela ruptura das bolhas e pelo retorno dos sólidos que foram arremessados para cima pela expansão do leito (GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010).

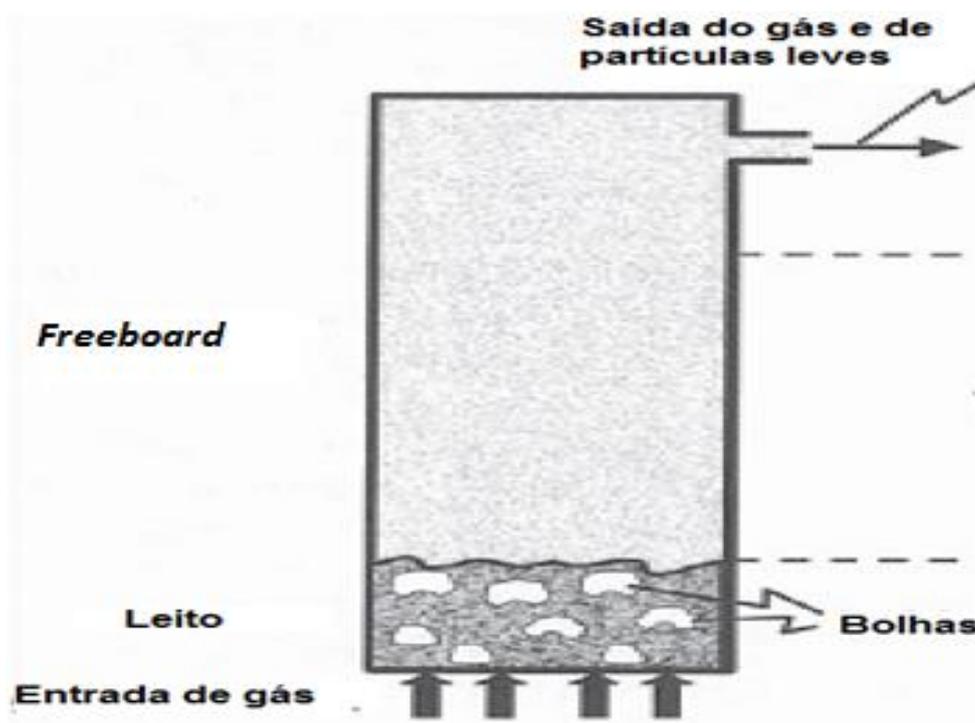


Figura 2.7 – Reator de leito fluidizado borbulhante. Adaptado de SOUZA-SANTOS (2004).

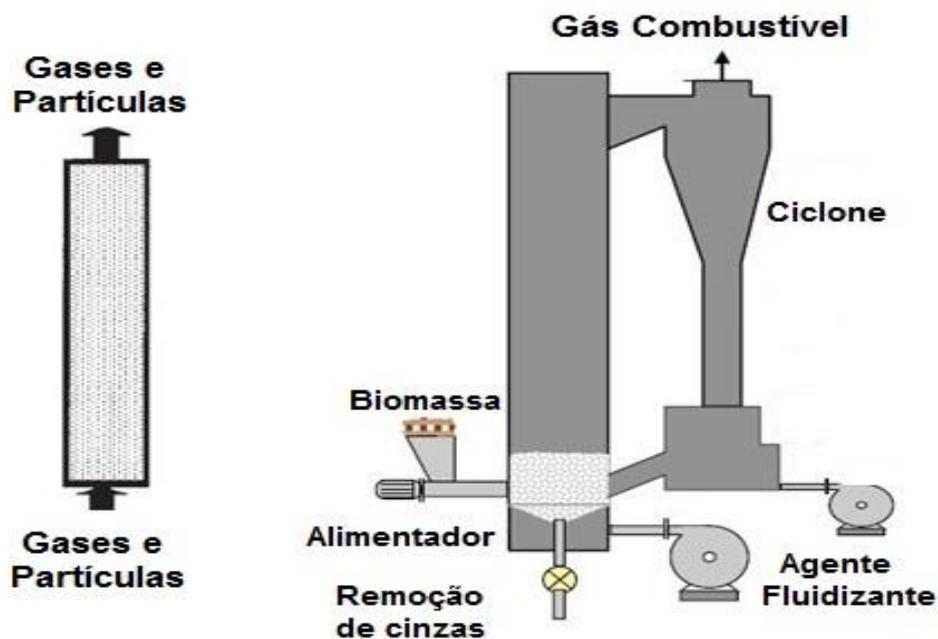


Figure 2.8 – Reator de leito fluidizado circulante (PINHO, 2012).

No reator de leito borbulhante o gás é injetado pela parte inferior com uma velocidade superficial controlada para manter o estado de fluidização, denominada velocidade mínima de fluidização. Na parte superior, a área do reator costuma aumentar de forma a diminuir a velocidade do gás para abaixo da velocidade de mínima fluidização, tal que as partículas sólidas retornem ao leito e para que aumente o tempo de residência do gás, permitindo que a pirólise ocorra completamente (BROWN, 2011). Esse gás é transportado por todo o leito através das bolhas formadas, que ajudam na mistura, permitindo que o reator borbulhante atinja temperaturas essencialmente uniformes (BASU, 2010).

No estado de fluidização, a perda de pressão por unidade de comprimento permanece praticamente constante. Aumentos na velocidade de injeção do agente fluidizante levam à expansão do leito e aumentam o tamanho das bolhas até que elas ocupem toda a área do leito, dando origem a um regime chamado escoamento pistonado. Esse escoamento causa instabilidades na operação (SOUZA-SANTOS, 2004).

Nos reatores de leito circulante o agente fluidizante é injetado com uma alta velocidade fazendo com que os sólidos fiquem dispersos por todo o reator. Os sólidos que atingem o topo são capturados por um ciclone e retornam para a base do reator permitindo um maior tempo de residência do gás e das partículas (BASU, 2010). A

hidrodinâmica dos reatores circulantes torna difícil diferenciar o leito do *freeboard* e portanto é dito que o reator trabalha em regime fludizado turbulento (BROWN, 2011).

Segundo BASU (2010), a principal vantagem do reator circulante em relação ao borbulhante se dá pelo fato de que no primeiro a partícula de *char* percorre um *loop* retornando ao início do reator. Esse percurso permite que o *char* seja completamente gaseificado, aumentando a eficiência da gaseificação. De forma diferente, no leito borbulhante muitas vezes as partículas menores de *char* são carregadas para fora do reator pelo gás. Além disso, a difusão de oxigênio das bolhas para a fase de emulsão é muito lenta, o que diminui a eficiência da combustão nos leitos borbulhantes.

2.4. Modelos Matemáticos

Os experimentos no processo de pirólise e gaseificação costumam ser caros e complicados, principalmente em reatores de larga escala. Assim, torna-se necessário dispor de um ou mais modelos de simulação de forma a se poder prever e/ou otimizar o processo de interesse. Além disso, os processos de pirólise, gaseificação e combustão em um gaseificador são parte de um sistema de escoamento multifásico envolvendo o escoamento de uma mistura gás-sólido densa e reativa com efeitos de transferência de calor e massa. Para tal, é necessário um bom entendimento dos processos físicos e químicos.

Os modelos podem ser úteis no projeto do reator, na predição das condições de operação, início e desligamento, além do comportamento quando se muda o combustível, a vazão ou outros parâmetros. A escolha do modelo ideal depende dos objetivos e das informações de operação disponíveis. Modelos mais avançados são mais úteis quando se quer uma grande quantidade de variáveis do processo e se tem todos os dados de entrada. Caso contrário, modelos mais simples podem ser mais apropriados apesar de suas limitações (GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010).

BASU (2010) classifica os modelos entre modelos de equilíbrio termodinâmico, modelos cinéticos ou de fluidização, modelos de dinâmica dos fluidos computacional e modelos de redes neurais. Já SOUZA-SANTOS (2004) os classifica de acordo com a quantidade de variáveis presentes, podendo ser zero-dimensional até tri-dimensional, transiente ou permanente. Aqui será tratado apenas o modelo de dinâmica dos fluidos computacional, pois é o foco do trabalho. Para detalhes sobre os outros modelos, sugere-se uma leitura das referências BASU (2010), GÓMEZ-BAREA e LECKNER (2010), PUIG-ARNAVAT *et al.* (2010), SINGH *et al.* (2013).

2.4.1. Modelo de Dinâmica dos Fluidos Computacional

Os modelos de CFD envolvem a discretização no domínio das equações de conservação de massa, quantidade de movimento e energia com as condições de contorno e iniciais. O seu uso tem sido essencial para a otimização dos reatores de leito fluidizado, permitindo uma melhor predição da concentração de material inerte, eficiência na mistura do combustível, perfil de temperatura das fases sólida e gasosa e fluxo de calor. Logo, tem substituído cada vez mais os modelos empíricos e semi-empíricos de fluidização em processos de larga escala (SINGH *et al.*, 2013).

Dentre os modelos utilizados tem-se o Euler-Euler e Euler-Lagrange. Em ambos, a fase gasosa é descrita como um meio contínuo com adição de termos referentes às interações com a fase sólida.

No método Euler-Euler, também chamado de método de dois fluidos, a fase sólida também é tratada como contínua, interpenetrando e interagindo com a fase gasosa. As equações de conservação de massa, quantidade de movimento e energia para ambas as fases geram incógnitas (como arrasto e tensão), que necessitam de outras equações para o fechamento do sistema. A teoria cinética de escoamentos granulares fornece equações constitutivas para a fase sólida e a interação entre gás e partícula (OEVERMANN *et al.*, 2009). Apesar do modelo Euleriano, com a teoria cinética de escoamentos granulares, ter possibilitado que a simulação em leitos fluidizados fossem computacionalmente menos onerosas (PAPADIKIS *et al.*, 2008), ele possui problemas quando se tem múltiplas fases, pois o fechamento das equações de conservação nem sempre é válido (OEVERMANN *et al.*, 2009).

No modelo Euler-Lagrange, a fase gasosa é tratada como contínua, sendo a sua equação de transporte resolvida pelas equações de Navier-Stokes. A fase sólida é tratada como dispersa e é resolvida por integração numérica das equações de movimento das partículas, computando assim a trajetória de um grande número de partículas através do campo (SINGH *et al.*, 2013). Essa técnica também é conhecida como método de elementos discretos, ou DEM.

Para descrever as colisões entre as partículas e para prever a frequência de flutuação de pressão, formação de bolhas e segregação da partícula, o método de elementos discretos é utilizado com base na simulação de esfera dura ou macia, onde a simulação de esfera macia envolve coeficientes empíricos de restituição e atrito, enquanto que a de esfera dura utiliza a concepção semelhante ao de molas para determinar empiricamente o seu coeficiente de rigidez (GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010). Esses modelos de esferas permitem, além da simulação do contato entre as partículas, uma melhor descrição da física do sistema (OEVERMANN *et al.*, 2009). A

principal vantagem de se utilizar o método de elementos discretos é a possibilidade de se calcular a difusão de calor e massa dentro da partícula durante a pirólise, que não pode ser considerada cineticamente controlada.

Devido ao maior tempo computacional envolvido na formulação lagrangeana, a euleriana tem sido mais utilizada, e fornece resultados suficientemente compatíveis com os casos experimentais.

3. Revisão Bibliográfica

Como o objetivo deste trabalho é simular os processos de pirólise em um reator de leito fluidizado borbulhante em uma ferramenta de CFD, neste capítulo é feita uma revisão sobre os trabalhos experimentais e de modelagem computacional. A pirólise a ser estudada será considerada cineticamente controlada, portanto as partículas são pequenas o suficiente para que os efeitos de difusão de calor e massa dentro delas sejam desconsiderados.

3.1. Pirólise de biomassa: Experimentos e mecanismos cinéticos

BRADBURY e SHAFIZADEH (1979) observaram que inicialmente a celulose apresenta um estágio de ativação antes de se degradar em *char*, bio-óleo e gases. O mecanismo desenvolvido por eles leva em conta a formação desse composto ativado e duas reações competitivas; uma predominante a baixas temperaturas produz *char* e gás e a outra predominante a altas temperaturas produz bio-óleo (PRAKASH e KARUNANITHI, 2008). Esse mecanismo conhecido como “Brodo-Shafizadeh” é o mais amplamente aceito e é mostrado na Fig. 3.1.



Figura 3.1 – Mecanismo de Brodo-Shafizadeh. Adaptado de VAN DE WEERDHOF (2010).

BOROSON *et al.* (1989) estudaram a pirólise de madeira com foco na pirólise secundária do bio-óleo, para identificar e quantificar os produtos e obter os parâmetros cinéticos das reações. Pelos experimentos foi observado que o CO₂ era o principal gás produzido pela pirólise primária, enquanto que o CO era o principal produto do craqueamento do bio-óleo. Eles obtiveram constantes cinéticas para a produção de cada gás permanente produzido na pirólise do bio-óleo, tanto para modelos de reações de primeira ordem quanto para o modelo de energia de ativação distribuída (*Distributed Activation Energy Model* ou DAEM). Segundo os autores, o modelo DAEM reproduzia melhor os valores experimentais. Por fim, os autores sugerem que o *char*

não é um produto da pirólise primária da madeira, e sim que é formado por reações de repolimerização de um composto intermediário de baixa volatilidade entre a madeira e o bio-óleo.

AIMAN e STUBINGTON (1993) investigaram a pirólise de bagaço de cana-de-açúcar a baixas taxas de aquecimento de forma a obterem as constantes cinéticas. As taxas estudadas foram 5, 10, 20 e 50 °C/min. A pirólise foi descrita por modelos globais de passo único de primeira ordem e de ordem n , como mostra a Fig. 2.4. Para as reações de ordem n foi observado que essa ordem variava entre 0,8 e 1,6. Porém, o modelo de primeira ordem representou melhor os dados experimentais. Além disso, foi observado que as constantes obtidas para o modelo de primeira ordem eram independentes da taxa de aquecimento e da umidade da partícula.

No ano seguinte, STUBINGTON e AIMAN (1994) estudaram a pirólise de bagaço de cana a altas taxas de aquecimento. As taxas estudadas variaram de 200-10000 °C/s. Foi observado que os produtos principais dessa pirólise eram bio-óleo, vapor d'água e CO₂ e que a reação secundária do bio-óleo gerava apenas gases combustíveis. Os autores observaram também que a umidade contida na biomassa influenciava na sua decomposição, produzindo mais *char* e gás e menos bio-óleo do que na partícula seca. Já o contato da partícula com vapor d'água não influenciava a pirólise primária, porém aumentava a taxa de pirólise secundária gerando mais gases.

DIEBOLD (1994) montou um mecanismo de pirólise para celulose com sete reações, baseado em estudos anteriores, como mostrado na Fig. 3.2. Esse mecanismo envolve reações de desidratação, em que há formação de *char* e liberação de água. Essas reações competem com reações de vaporização e de quebra das ligações intramoleculares, em que há a formação de voláteis. Já os voláteis sofrem reações de desidratação, descarboxilação e decarbonilação e se transformam em gases e bio-óleo secundário. Segundo o autor, esse bio-óleo secundário era similar ao óleo oriundo do carvão em vários aspectos e uma parte dele poderia ser originado por reações de polimerização dos gases secundários, seguido por reações de aromatização. Ainda segundo o autor, a celulose ativa era um material bastante reativo que tinha uma tendência muito forte a se degradar formando *char*.

RAVEENDRAN *et al.* (1995) estudaram o efeito da retirada de cinzas e de matéria mineral da biomassa na pirólise. Eles verificaram que, ao retirar as cinzas, a temperatura inicial de decomposição e a taxa de pirólise aumentavam, e maiores quantidades de bio-óleo e menores quantidades de gases permanentes eram obtidas. Além disso, o poder calorífico do bio-óleo e do *char*, e a área superficial do *char* também aumentavam. Segundo eles, o potássio presente nas cinzas agia como um

forte catalisador das reações de gaseificação do *char* com CO_2 e H_2O , aumentando as quantidades dos gases CO e H_2 e reduzindo a de *char*.

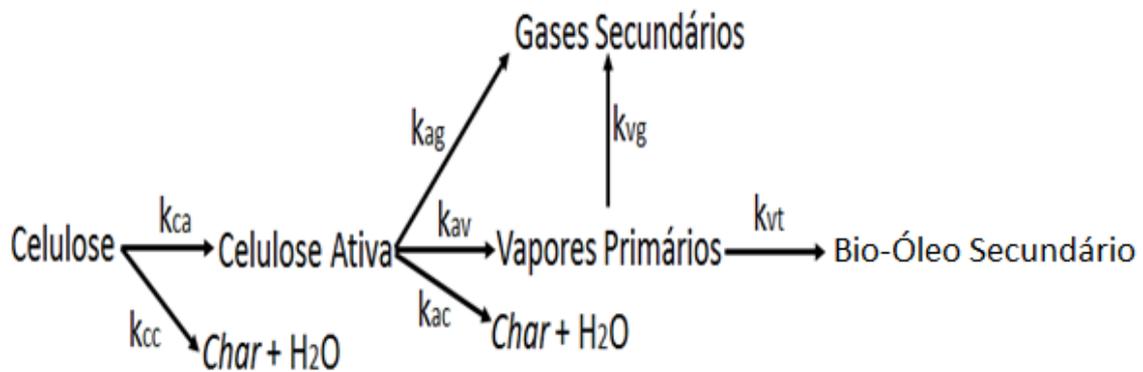


Figura 3.2 – Mecanismo de DIEBOLD (1994).

DI BLASI (1996) expandiu o mecanismo de três reações competitivas acrescentando reações secundárias de craqueamento do bio-óleo em gases e *char* como mostrado na Fig. 3.3. Segundo ele esse craqueamento está fortemente relacionado a transferência de calor e massa no meio reativo. É suposto que essas reações ocorrem apenas na fase de vapor dentro dos poros da biomassa e suas taxas são proporcionais a concentração de bio-óleo.

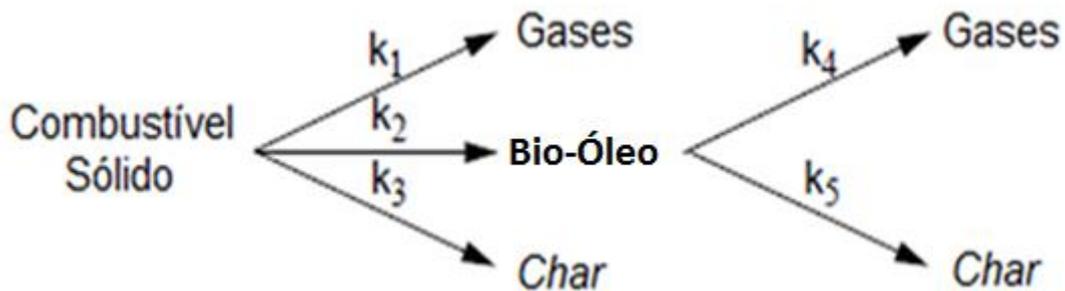


Figura 3.3 – Mecanismo de DI BLASI (1996). Retirado de VERISSIMO (2014).

MILLER e BELLAN (1997) expandiram o mecanismo de Brodo-Shafizadeh através de uma reação secundária para a conversão do bio-óleo em espécies gasosas de baixo peso molecular. Além disso eles implementaram o mecanismo que leva em conta a formação do composto ativado e duas reações competitivas para a hemicelulose e lignina ao modelo, possibilitando que este modelo seja usado para qualquer biomassa em termos dos seus constituintes.

Os autores dividiram as partículas em dois grupos, as micropartículas com diâmetro menor do que 1 mm, e as macropartículas com diâmetros maiores do que 1 mm. Para as partículas maiores, a transferência de calor por condução, convecção e radiação, a difusão de massa e as variações de pressão e velocidade dentro das partículas porosas foram modeladas matematicamente. Segundo eles, a produção de *char* aumentava com o aumento do tamanho da partícula, e para temperaturas elevadas do reator, a pirólise dentro da partícula ocorria a temperaturas menores. Já para temperaturas baixas do reator ocorria o oposto. Esta característica ocorria porque a produção de *char* é exotérmica e para temperaturas baixas, a sua produção é favorecida.

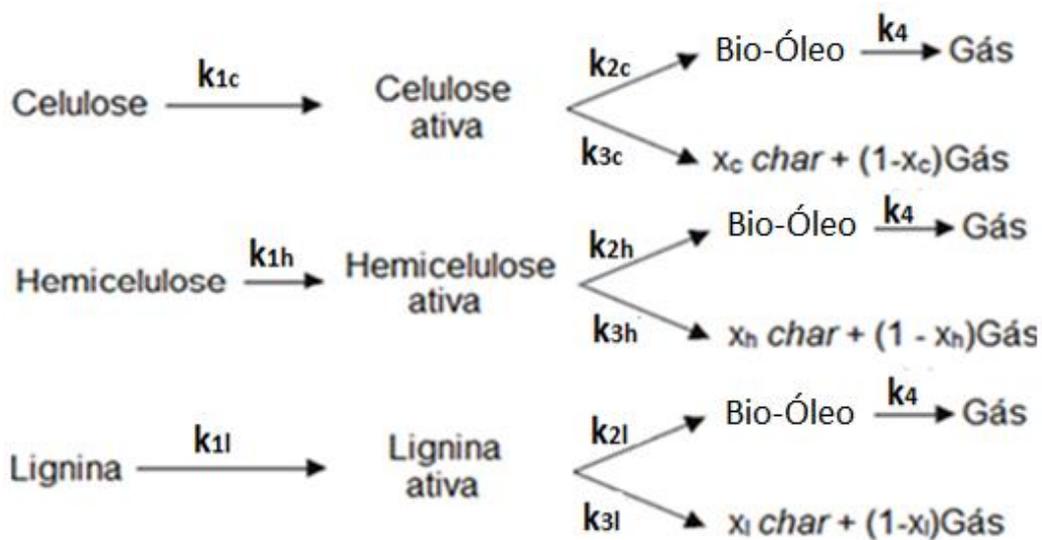


Figura 3.4 – Mecanismo de MILLER e BELLAN (1997).

ÓRFÃO *et al.* (1999) estudaram o comportamento da pirólise dos três componentes da biomassa sob ambientes contendo nitrogênio e ar. Foi observado que ao utilizar o ar como agente fluidizante, a taxa de decomposição é mais rápida e que a presença do oxigênio promove a formação de voláteis e a gaseificação do *char*. Também segundo os autores, um modelo de reação global de passo único de primeira ordem pode representar bem a cinética de pirólise da celulose, porém é incapaz de descrever adequadamente a decomposição da hemicelulose e da lignina.

MINKOVA *et al.* (2001) estudaram o efeito que a utilização de vapor d'água teria na pirólise de biomassa. Os autores notaram que a quantidade de bio-óleo aumentava em detrimento da quantidade de gases e *char*. Segundo eles, esta observação era devida à habilidade do vapor em penetrar o material sólido e ajudar na adsorção e remoção dos voláteis sem apresentar modificações em sua estrutura. Além

disso, o vapor é um agente reativo que reage com os produtos da pirólise gerando mais voláteis. Eles observaram que o *char* apresentava maiores teores de hidrogênio e oxigênio e menores de carbono e que a quantidade de compostos alifáticos e aromáticos do bio-óleo também era menor ao ser utilizado vapor. Por fim, afirmam que o vapor contribuía para a formação de um *char* com maior área superficial e boa capacidade de adsorção.

GARCÍA-PÉREZ *et al.* (2002) estudaram a pirólise a vácuo do bagaço de cana-de-açúcar para produção de bio-óleo de boa qualidade. Segundo os autores, partículas muito pequenas do bagaço devem ser descartadas, por possuírem quantidades muito altas de cinzas. Para que o bio-óleo seja utilizado em turbinas a gás, a sua quantidade de cinzas deve estar abaixo de 0,1% em peso. Nos experimentos realizados, o bio-óleo produzido atendia aos requisitos necessários para sua utilização em turbinas a gás, como baixa quantidade de cinzas, baixa viscosidade e alto poder calorífico.

No mesmo ano, SHENG e AZEVEDO (2002) adaptaram o método CPD (*Chemical Percolation Devolatilization*), inicialmente desenvolvido para o carvão, para os três componentes da biomassa. Esse método considera múltiplos mecanismos, incluindo quebra das ligações entre as moléculas, rearranjo dessas ligações e outros. Os autores também desenvolveram uma correlação empírica para se determinar a quantidade de celulose e lignina na biomassa a partir da razão molar H/C e O/C e da quantidade de material volátil.

BRYDEN e HAGGE (2003) utilizaram um modelo computacional unidimensional para avaliar o impacto da umidade e da redução de volume de partícula sobre o processo de pirólise de biomassa para diferentes tamanhos de partículas. Os resultados sugerem que para partículas muito pequenas, nas quais a condução de calor no interior da partícula pode ser desprezada (número de Biot $Bi < 0,2$), os parâmetros investigados não influenciaram o processo de pirólise. Por outro lado, para partículas maiores tanto a umidade presente nas partículas quanto a redução das partículas com a pirólise influenciaram a duração dos produtos do processo de pirólise.

HOSOYA *et al.* (2007) estudaram os efeitos da interação entre celulose e hemicelulose e entre celulose e lignina durante a pirólise. Para tal, eles pirolisaram misturas celulose-hemicelulose e celulose-lignina e compararam com valores obtidos pela pirólise individual dos componentes. Eles concluíram que a interação entre celulose e hemicelulose não era muito significativa na proporção entre *char*, gás e bio-óleo produzidos, porém os produtos voláteis próprios da celulose tendem a diminuir enquanto os da hemicelulose aumentam. Este fenômeno ocorria porque durante a

pirólise, a hemicelulose derreteria formando uma camada por cima da celulose, inibindo a formação dos seus voláteis. Já a interação entre celulose e lignina era mais acentuada. Apesar da lignina individualmente ser o composto que mais produzia *char*, essa quantidade diminuía ao ser pirolisada com celulose, enquanto que a de bio-óleo aumentava. Os autores concluíram que a presença da celulose inibia a reação de repolimerização dos voláteis gerados pela lignina em *char*, e favorecia a formação de compostos próprios da lignina, enquanto que a lignina inibia a repolimerização do levoglucosano, principal produto da celulose, favorecendo formação de compostos de baixo peso molecular.

RANZI *et al.* (2008) desenvolveram uma cinética para os três componentes da biomassa baseados no modelo de MILLER e BELLAN (1997), porém mais complexo como mostrado na Fig. 3.5. Este modelo considera que a decomposição da celulose possui inicialmente duas reações concorrentes, a formação de uma celulose ativa (polimerização) e a formação de *char* e bio-óleo, similar à proposta por DIEBOLD (1994). Após a polimerização, a celulose ativa se degrada a partir de duas reações competitivas que formam, respectivamente, (i) voláteis e *char*, e (ii) um tipo de açúcar, levoglucosano (LVG). Uma das grandes vantagens desse modelo é que ele é capaz de fornecer informações sobre a composição dos gases e do bio-óleo, uma vez que o modelo leva em conta algumas reações intermediárias para a formação dos principais grupos de bio-óleo e para os gases permanentes normalmente produzidos no processo de pirólise.

O processo de polimerização da hemicelulose envolve o aparecimento de dois monômeros ativos, HCEA1 e HCEA2, os quais representam as reações intermediárias na matriz sólida sujeita a sucessivos estágios de vaporização e degradação. A decomposição de HCEA1 é similar à da celulose, porém ao invés de LVG é formado um outro tipo de açúcar, xilose (XYL). Já HCEA2 se decompõe apenas em voláteis de baixo peso molecular e *char*. Por fim, devido à grande complexidade da estrutura da lignina, o modelo de Ranzi considera a existência de três tipos de lignina: LIG-C (rica em carbono), LIG-H (rica em hidrogênio) e LIG-O (rica em oxigênio). LIG-O e LIG-H se decompõem formando gases e o mesmo composto intermediário, LIG-OH, o qual se degrada em voláteis, *char* e um novo composto intermediário, LIG. O composto LIG sofre duas reações que competem entre si para formar (i) um tipo de fenol, sinaldeído (FE2MACR) e (ii) voláteis e *char*. Finalmente, LIG-C se transforma em voláteis, *char* e um novo composto intermediário, LIG-CC, que produz voláteis e *char*. Neste trabalho é desenvolvida também uma formulação para quantificação da celulose, hemicelulose e dos três tipos de lignina do seu modelo. Essa formulação é feita admitindo uma proporção entre celulose e hemicelulose, outra entre LIG-H e LIG-

C e uma terceira entre LIG-O e LIG-C. Por último, essas três proporções são utilizadas para um balanço de espécies C, H e O, obtendo-se os cinco componentes.

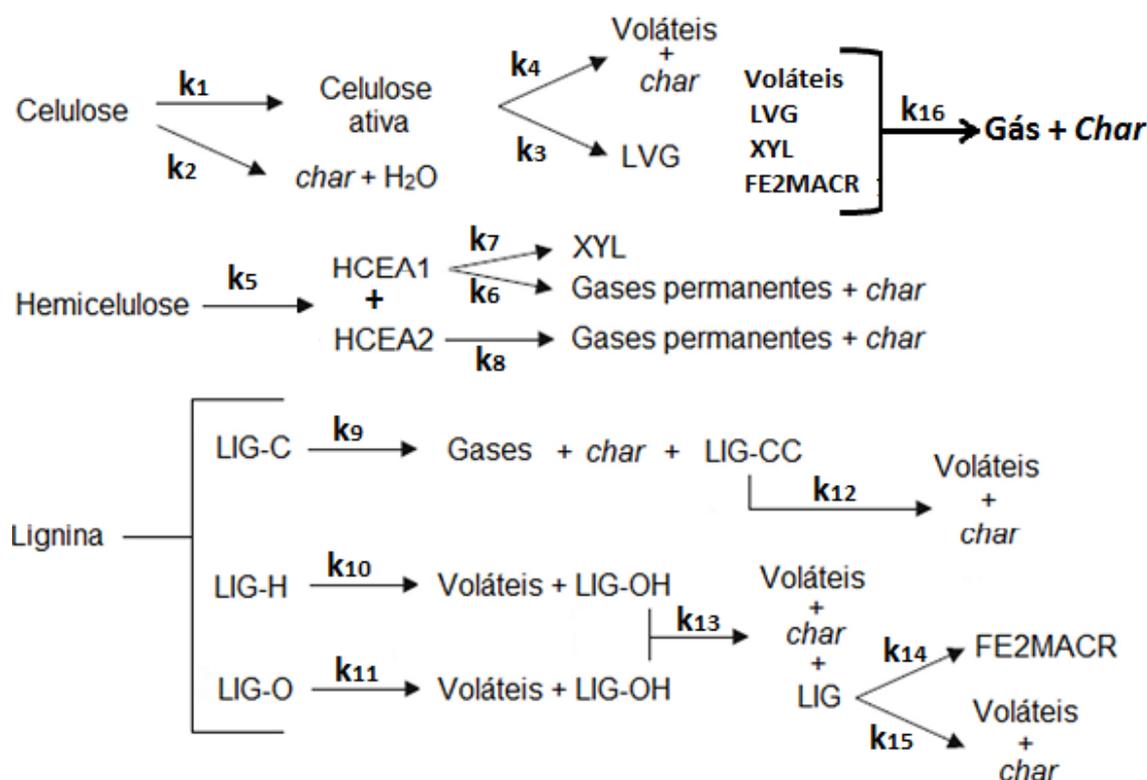


Figura 3.5 – Mecanismo de RANZI et al. (2008).

MANYÀ e ARAUZO (2008) apresentam um novo modelo cinético para a pirólise de micropartículas de bagaço de cana em condições isotérmicas com e sem a presença de cinzas, com base na superimposição dos principais constituintes da biomassa. Para tal, os experimentos foram realizados de forma a minimizar a transferência de calor dentro das partículas e as interações entre as partículas e os vapores condensáveis. O agente fluidizante utilizado foi o gás hélio, pois reduzia o gradiente de temperatura dentro do reator. Segundo os autores, para experimentos de termogravimetria a altas taxas de aquecimento, há um atraso térmico inerente. Eles sugerem que um aumento nos valores dos fatores pré-exponenciais, mantendo as energias de ativação constantes, deve ser considerado como uma maneira eficiente de contornar esse atraso. O modelo cinético foi comparado com o modelo de MILLER e BELLAN (1997) obtendo-se melhores resultados. A explicação para estes resultados é de que os coeficientes cinéticos foram obtidos para cada uma das amostras de biomassa, com e sem cinzas. Logo o efeito catalítico da matéria inorgânica está intrínseca ao modelo.

HOSOYA *et al.* (2008) estudaram a reatividade do bio-óleo e do *char* derivados da celulose e da lignina. Segundo os autores, a reatividade desses componentes influencia na taxa de gaseificação posterior. Para tal, tanto o bio-óleo quanto o *char* foram pirolisados com nitrogênio. Foi observado que a reatividade do bio-óleo da celulose é bem maior do que a reatividade do bio-óleo da lignina e do *char* de ambos os componentes. Essa observação era devida ao fato de que o bio-óleo da celulose possuía uma natureza alifática, enquanto que o bio-óleo da lignina e o *char* de ambos eram mais aromáticos. Devido a essa diferença de reatividade, a gaseificação da lignina era muito menos eficiente do que a da celulose. Como a celulose produz mais bio-óleo do que *char*, a sua gaseificação ocorre principalmente pela gaseificação do bio-óleo. Já para a lignina, que produz mais *char* do que bio-óleo, a sua gaseificação é mais afetada pela gaseificação do seu *char*. Os autores afirmam ainda que a formação de um *char* secundário oriundo das reações de repolimerização diminui a taxa de gaseificação, pois possui baixas reatividades.

MUNIR *et al.* (2009) realizaram experimentos de termogravimetria com algumas amostras de biomassas em ambientes inertes contendo apenas nitrogênio e em ar. Eles concluíram que em uma atmosfera oxidativa a degradação acontecia mais rapidamente e que as amostras com uma maior concentração de voláteis e uma menor concentração de cinzas possuíam uma maior taxa de degradação.

COUHERT *et al.* (2009) estudaram, para diferentes biomassas, os efeitos da interação entre celulose, hemicelulose e lignina dentro da partícula e a interação entre os produtos de cada componente fora da partícula na formação dos gases permanentes. Para o estudo dos efeitos dentro de partículas, eles trituraram os componentes e misturaram formando uma partícula maior. Já para estudar os efeitos que ocorriam fora das partículas, a pirólise foi realizada de forma que apenas o contato entre os produtos ocorria. Além disso, eles quiseram estudar os efeitos das cinzas dentro e fora das partículas. Segundo os autores, o processo de extração de cinzas da biomassa acaba retirando também quantidades de extrativos e de hemicelulose. Eles concluíram que quanto maior a interação entre os componentes dentro da partícula, maior a quantidade de CO₂ produzida. Foi concluído também que os minerais presentes nas cinzas favoreciam a formação de CO₂ e inibiam a produção de CO e CH₄.

HOSOYA *et al.* (2009) investigaram as interações entre os componentes e os produtos condensáveis da pirólise de celulose e lignina dentro e fora da partícula. Para este objetivo, eles realizaram dois experimentos. No primeiro, os dois componentes eram pirolisados juntos, e no segundo experimento era pirolisados de forma que apenas seus produtos voláteis entrassem em contato. Eles observaram que durante a

pirólise primária, a interação entre a partícula sólida e o condensável inibia a produção de *char*, vapor d'água e metano, e estimulava a de bio-óleo. Já quando havia interação apenas entre os produtos voláteis, havia uma redução das substâncias do bio-óleo oriundo da celulose e um aumento das substâncias do bio-óleo originado pela lignina. Segundo os autores, uma explicação para essas observações era de que os produtos da celulose agiam como doadoras de hidrogênio enquanto que os produtos da lignina agiam como receptores de hidrogênio. Além disso, no experimento em que havia interação entre as fases sólidas dos componentes, a produção de metano era muito inferior a produzida pelo experimento em que o contato era apenas entre os produtos voláteis. Eles concluíram que, talvez, a celulose inibia a produção de metano pela lignina.

Em PATWARDHAN *et al.* (2010) foi estudada a influência da presença de sais inorgânicos e das cinzas de biomassa sobre os produtos da pirólise primária da celulose, mais especificamente sobre a composição do bio-óleo resultante. Os autores identificaram uma grande redução na quantidade de LVG produzida com a presença de todos os sais minerais testados e das cinzas de biomassa. Para os demais compostos, tais como ácido fórmico e acetol, os diferentes sais produziram efeitos distintos. Os autores avaliam que o papel dos sais minerais e das cinzas presentes na biomassa é reduzir a energia de ativação das reações primárias, levando à formação direta de espécies de baixo peso molecular a partir da celulose. Adicionalmente, os autores também demonstram a grande sensibilidade do processo de pirólise em relação à temperatura.

SHEN *et al.* (2010) investigaram o comportamento da pirólise da hemicelulose e da formação dos principais componentes do bio-óleo e dos gases permanentes. Além disso, propuseram mecanismos para representar a pirólise das três principais unidades da hemicelulose. Pelos resultados dos produtos, os autores sugeriram que havia combinação entre reações competitivas e consecutivas na formação do bio-óleo e dos gases permanentes. Na análise do bio-óleo eles notaram que o aumento da temperatura resultava no aumento de furfural e metanol e na redução de ácido acético, o que poderia ser explicado por reações competitivas favorecendo uns e inibindo outros componentes a altas temperaturas. Pela análise dos gases permanentes, os autores observaram que o CO₂ era o principal elemento e que sua quantidade permanecia estável com o aumento da temperatura, o que indicava que sua produção era na pirólise primária. Já a quantidade de CO aumentava bastante com o aumento da temperatura, sendo principal produto da pirólise secundária.

JIANG *et al.* (2010) estudaram o comportamento da pirólise de lignina de diferentes biomassas, obtidas através de diferentes métodos de extração. O método

diferencial de Kissinger foi utilizado para determinar os coeficientes cinéticos da decomposição térmica das diferentes amostras de lignina estudadas. Uma das grandes contribuições deste trabalho é mostrar que as ligninas de biomassas variadas podem apresentar taxas de decomposição térmica diferentes. Também é mostrado que o próprio método de obtenção da lignina pode afetar suas taxas de pirólise, alterando os coeficientes cinéticos que descrevem a reação. Por fim, os autores sugerem que a hipótese de que a pirólise de lignina pode ser representada por uma reação de primeira ordem nem sempre é verdadeira, de modo que para alguns tipos de lignina a reação de devolatilização é de ordem n .

SANTOS *et al.* (2010) propuseram um modelo de reações paralelas para a pirólise do bagaço de cana. Neste modelo, assim como nos outros, cada componente (celulose, hemicelulose e lignina) se degrada como se não houvesse interações com os outros. Portanto, na curva de termogravimetria diferencial as condições finais e o tempo de conversão de cada componente são utilizados como condições iniciais para a leitura de outro componente. Segundo os autores, para diferentes taxas de aquecimento, a ordem de reação para a pirólise da hemicelulose é em torno de 2, para a celulose em torno de 1 e para a lignina há uma variação grande, dependendo da taxa de aquecimento.

HUGO (2010) realizou experimentos de pirólise de bagaço de cana-de-açúcar e comparou os resultados das pirólises lenta, rápida e a vácuo. Segundo ele, a pirólise rápida produz a maior quantidade de bio-óleo e com uma qualidade melhor, ou seja, maior poder calorífico e menor umidade. Já a pirólise lenta produz mais *char* com qualidade superior e com poder calorífico mais elevado do que nos outros processos. Porém, a pirólise a vácuo produz um *char* com maior área superficial, que é um fator importante na utilização do *char* como carbono ativado em determinadas áreas da indústria.

PARK *et al.* (2010) estudaram a pirólise de madeira experimentalmente e teoricamente desenvolvendo um mecanismo de pirólise baseado no modelo de Kilzer-Brodo. Os autores analisaram o comportamento da temperatura no centro da partícula e em sua superfície durante a pirólise e notaram que a curva de temperatura no centro possuía uma certa planura na faixa entre 610-640 K, o que indicava reações endotérmicas. Porém, ela aumentava bruscamente a partir dessa faixa devido ao início de reações exotérmicas. Eles tentaram atribuir essa exotermicidade a fatores como: craqueamento do bio-óleo secundário e decomposição de um sólido intermediário. Depois de comparar os seus resultados experimentais para o perfil de temperatura da partícula com a taxa de decomposição, concluíram que essa exotermicidade era explicada pela decomposição de um sólido intermediário gerando *char*, e que a reação

de formação desse sólido intermediário era competitiva com a produção de voláteis. Portanto, os autores propuseram o mecanismo mostrado na Fig. 3.6. Neste mecanismo, a madeira é pirolisada via três reações competitivas gerando gases, bio-óleo e o sólido intermediário. O bio-óleo sofre craqueamento gerando gases, e repolimerização gerando *char*. Já o sólido intermediário sofre reação exotérmica gerando mais *char*.

Também segundo os autores, para baixas temperaturas, a partícula é aquecida lentamente e o gradiente de temperatura ao longo da direção radial é pequeno. Este fenômeno resulta em uma ampla zona de pirólise na direção radial. Como a permeabilidade da biomassa não pirolisada é menor do que a do *char* e ela está aumentando devido a pirólise parcial, existe um gradiente de permeabilidade na zona de pirólise. Logo, como a taxa de formação de voláteis é pequena, o pico de pressão dentro da partícula é devido à baixa permeabilidade. Já para o caso a altas temperaturas em que a formação de voláteis é alta, a zona de pirólise ao longo da direção radial é mais fina e a permeabilidade na superfície é maior do que no centro da partícula. Logo o pico de pressão é resultado da grande quantidade de fluxo de voláteis dentro do *char* e da biomassa parcialmente pirolisada.

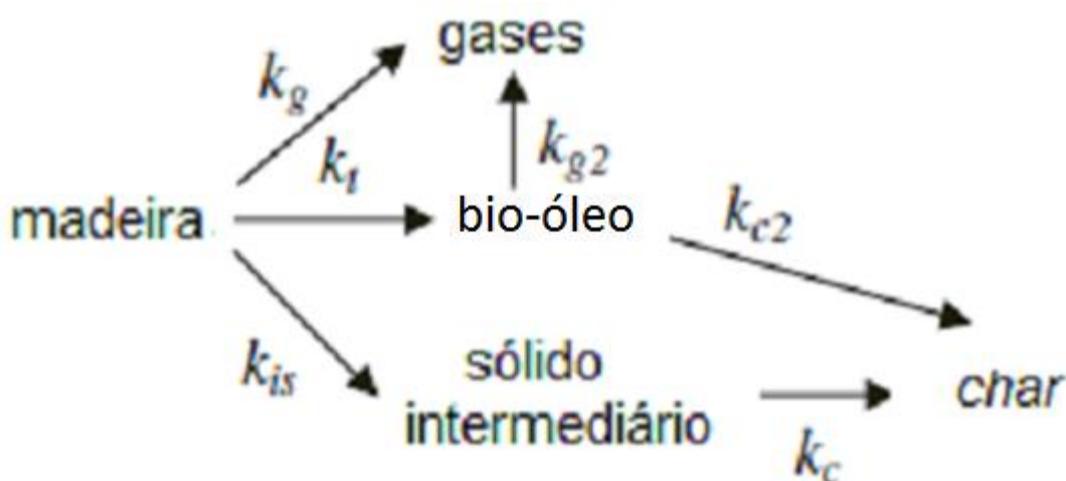


Figure 3.6 – Mecanismo proposto por PARK *et al.* (2010). Retirado de VERISSIMO (2014).

ZHANG *et al.* (2011) realizaram experimentos de pirólise em reator de leito fluidizado utilizando os gases N_2 , CO_2 , CO , CH_4 e H_2 como agente fluidizante. Pelos resultados, os autores concluíram que quando utiliza-se CO como o agente fluidizante, obtém-se as menores quantidades de bio-óleo, devido às reações dos vapores condensáveis com esse gás gerando gases permanentes. A utilização tanto do gás CO quanto do CO_2 como o agente fluidizante, aumenta a produção de cetonas e

ácidos e reduz a de fenóis e açúcares no bio-óleo. Os autores perceberam também que quando era utilizado CO_2 , menos *char* era produzido pois a reação de gaseificação do *char* era potencializada gerando mais CO . Por último, quando utilizaram N_2 na fluidização obtiveram um bio-óleo com o menor poder calorífico, e quando utilizaram H_2 obtiveram o bio-óleo de maior poder calorífico.

DUFOUR *et al.* (2011) estudaram os tempos característicos dos principais fenômenos intra-particulares que ocorriam durante a pirólise para desenvolver um novo mecanismo para modelagem de pirólise intra-molecular, mostrado na Fig. 3.7. Esses fenômenos são: reação química, difusão e convecção de líquidos e gases dentro dos poros da partícula e transferência de calor interna. Segundo os autores, o bio-óleo se encontra na forma líquida dentro das partículas porosas e, a partir da sua difusão através de bolhas para os poros da partícula, se evapora. Portanto o modelo desenvolvido contemplou este fenômeno ao adicionar a espécie líquida do bio-óleo. Esse bio-óleo líquido sofre duas reações competitivas entre a lei de evaporação de Clasius-Clayperon gerando o bio-óleo em forma de vapor, e reações secundárias de craqueamento e repolimerização que ocorrem dentro das partículas.

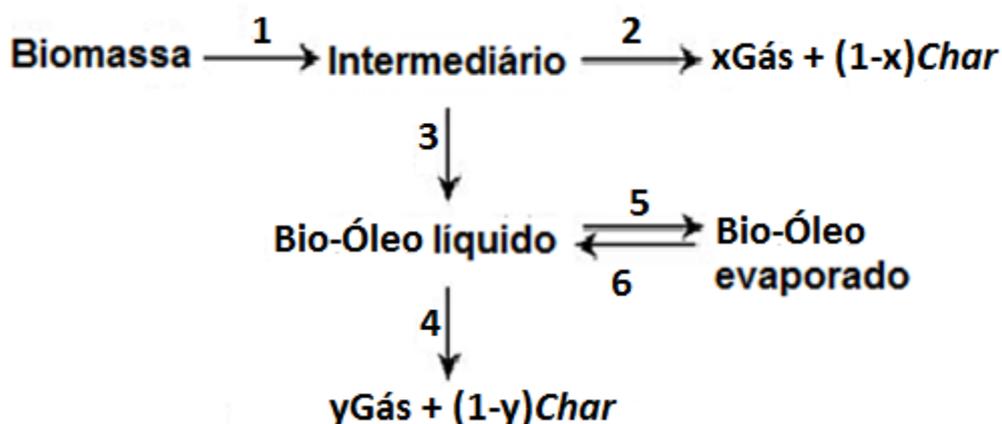


Figura 3.7 – Mecanismo proposto por DUFOUR *et al.* (2011).

Em QU *et al.* (2011) foi investigada a pirólise rápida de celulose, hemicelulose e lignina individualmente. Uma das conclusões obtidas é de que o bio-óleo produzido pela celulose sofria a pirólise secundária mais rapidamente do que o bio-óleo produzido pelos outros componentes. Também concluíram que para temperaturas acima de $450\text{ }^\circ\text{C}$, o *char* apresentava em torno de 70% de grupos aromáticos em sua composição. Já com relação aos gases permanentes, a celulose era o principal responsável pela produção de CO devido à alta quantidade de carbonil, enquanto que a hemicelulose era a que mais produzia CO_2 devido à alta quantidade de carboxil. Já a

lignina era o componente que mais produz CH_4 devido ao alto teor de metoxil presente. Por fim, a presença de minerais nas cinzas favorecia a produção de gases e *char*.

ZHANG *et al.* (2011) estudou a interação entre celulose, hemicelulose e lignina focando nas ligações químicas que os uniam. Segundo eles, a ligação de hidrogênio era a mais importante conexão entre a celulose e a hemicelulose. Já a hemicelulose e a lignina estão conectadas por ligações de alfa-éteres e alfa-ésteres. Portanto, durante a pirólise, a interação entre hemicelulose e lignina seria menos estável. Ainda segundo os autores, as partes amorfa e cristalina da celulose possuíam taxas de degradação diferentes.

Em BLONDEAU e JEANMART (2011) foram propostas modificações no modelo de MILLER e BELLAN (1997) de modo a possibilitar a sua aplicação em situações com temperaturas elevadas, como combustão de biomassa em caldeiras. Os autores adicionaram uma reação de decomposição de *char* ao modelo e uma reação de evaporação da água, a qual foi suposta instantânea originalmente. O conjunto de modificações também incluiu a variação do tamanho de partícula. Os resultados obtidos se mostraram em concordância com os dados experimentais. Entretanto, para implementação desta metodologia em um modelo de CFD, os autores tiveram que fazer algumas simplificações, tal que o tempo de pirólise acabou sendo subestimado.

No ano seguinte, BLONDEAU e JEANMART (2012) identificaram que o modelo de RANZI (2008) subestima a quantidade de bio-óleo formado quando o método é aplicado para altas temperaturas. Dessa forma, foram propostas duas alterações para o método ilustrado na Fig. 3.5, de maneira a aproximar a estimativa de bio-óleo daquela obtida experimentalmente. Uma dessas modificações foi utilizar a energia de ativação e o fator pré-exponencial do modelo de MILLER e BELLAN (1997) para todas as reações que coincidem nos dois modelos. A segunda modificação foi incluir reações secundárias de craqueamento térmico de bio-óleo que ocorre dentro das partículas. Os autores utilizaram uma mesma energia de ativação e um mesmo fator pré-exponencial para as reações secundárias de todas as 10 espécies de bio-óleo consideradas no modelo de Ranzi. Os autores relatam que as modificações propostas conseguiram aproximar os resultados numéricos dos resultados experimentais, porém a composição do bio-óleo continuou divergindo dos valores medidos. Essa divergência foi atribuída ao fato das reações secundárias terem sido modeladas arbitrariamente com as mesmas constantes cinéticas.

A influência da presença de vapor sobre o processo de pirólise da biomassa também foi estudada por KANTARELIS *et al.* (2013). Os autores realizaram diversos

experimentos com diferentes razões de vapor e biomassa (S/B) em um reator de leito fluidizado borbulhante e compararam os produtos da pirólise destes casos com um experimento realizado com N₂ apenas. Os resultados mostraram que a presença de vapor durante a pirólise afeta tanto a distribuição quanto a composição dos produtos, de modo que o vapor pode ser considerado um agente reativo durante o processo. Adicionalmente, a quantidade de *char* produzida foi reduzida com o aumento da fração de vapor, enquanto que uma tendência diferente foi observada para as frações de líquidos e de gases. O vapor também aparentou inibir as reações de decomposição de açúcares em furanos, uma vez que o aumento da razão S/B aumentou a quantidade de levoglucosano presente no líquido produzido. Por fim, a composição dos líquidos produzidos sugere que a presença de vapor afeta mais a decomposição de celulose e hemicelulose do que a de lignina.

CARRIER *et al.* (2013) realizaram experimentos de pirólise de algumas biomassas em reator de leito fluidizado borbulhante para investigar o efeito da proporção entre seus componentes nas propriedades e nas quantidades produzidas de *char* e bio-óleo. Pelos resultados, os autores conseguiram definir uma relação matemática que prescrevia a quantidade de *char*, bio-óleo e vapor produzido através da quantidade de hemicelulose e lignina presentes. Segundo eles, havia uma interação entre hemicelulose e lignina de tal forma que, uma razão entre eles igual a 1 favorecia a formação de bio-óleo. Foi observado que a quantidade de hemicelulose estava diretamente relacionada com o *pH* da superfície do *char* e que a quantidade de celulose influenciava na condutividade elétrica do *char*. Já a capacidade de troca de cátions, que é um importante indicador da habilidade do *char* de ser usado para melhorar a fertilidade do solo, diminuía com o aumento da quantidade de hemicelulose e aumentava com o aumento da quantidade de celulose.

URIAS *et al.* (2014) estudaram a cinética de pirólise de bagaço de cana empregando o modelo de reações paralelas independentes reparametrizado. Segundo os autores, a equação de Arrhenius não possui linearidade paramétrica e, portanto, não garante a confiabilidade estatística da estimação de parâmetros. Após eliminarem a dependência entre os parâmetros cinéticos, foi possível observar que a energia de ativação dos três componentes principais tende a diminuir com o aumento da taxa de aquecimento.

STEFANIDIS *et al.* (2014) estudaram a pirólise rápida dos três componentes da biomassa em um reator onde o leito era de catalisadores e um outro leito com material inerte. Além disso, eles também realizaram análises de termogravimetria da pirólise de cada componente individualmente e em misturas. Eles obtiveram faixas de decomposição de cada componente similares às observadas por YANG *et al.* (2007).

Segundo os autores, a decomposição da hemicelulose não era alterada quando misturada aos outros componentes, porém para a celulose, a faixa de temperatura em que ocorria a sua decomposição era maior e o pico de decomposição acontecia a temperaturas maiores. Ao observarem os produtos individuais de cada componente, notaram que o bio-óleo da celulose era formado praticamente por levoglucosano e outros açúcares, o da hemicelulose era formado majoritariamente por fenóis, cetonas cíclicas, hidroxiacetona e outros ácidos. Já o bio-óleo da lignina era rico em fenóis. Ao utilizar o leito catalisador, eles notaram que os gases permanentes, vapor e o *char* aumentavam enquanto que o bio-óleo diminuía. Para a composição do bio-óleo da celulose foi observado que a quantidade de levoglucosano reduzia drasticamente enquanto que fenóis, furanos e hidrocarbonetos aromáticos eram formados. No bio-óleo da hemicelulose, houve um aumento considerável da produção de hidrocarbonetos aromáticos e fenóis, enquanto que a produção de ácidos e cetonas foi reduzida. Porém o bio-óleo da lignina não sofreu mudanças significativas.

SHARMA *et al.* (2014) desenvolveram um modelo intra-partícula unidimensional para descrever a pirólise de madeira, levando em conta o impacto combinado de alguns parâmetros do processo, tais como teor de umidade e redução do tamanho de partícula. A alteração das propriedades físicas das partículas com o decorrer da reação também foi levada em conta. A reação de pirólise é descrita utilizando um modelo de reações competitivas. Este modelo, como pode ser visto na Fig. 3.8, é semelhante ao modelo de PARK *et al.* (2010). Contudo os autores consideraram a existência de um bio-óleo primário, que sofre craqueamento térmico, e a de um bio-óleo secundário, que está submetido à reação de recombinação. Os resultados obtidos no trabalho foram compatíveis com os experimentos. Além disso, as simulações mostraram que partículas com diâmetros maiores do que 1 mm possuem gradiente de temperatura relevante entre a superfície e o centro da partícula, mostrando a necessidade de se levar em conta esse fato para partículas grandes.

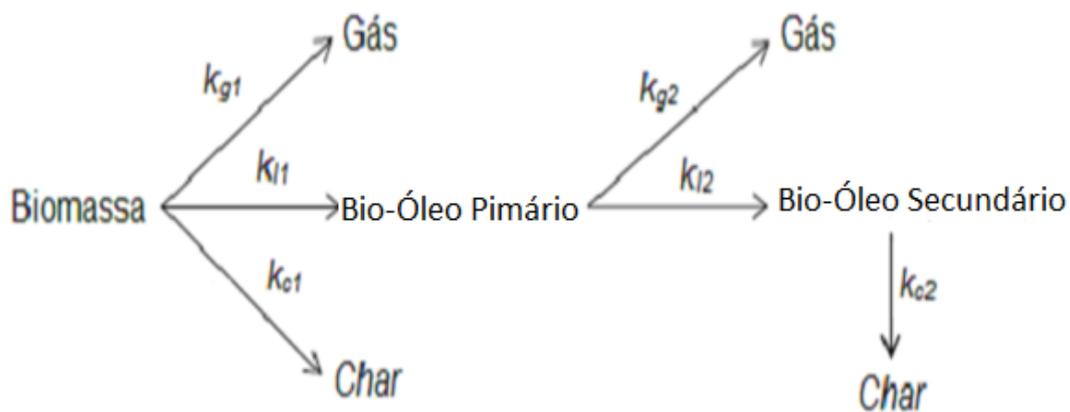


Figure 3.8 – Mecanismo de pirólise proposto por SHARMA *et al.* (2014).

ANCA-COUCÉ *et al.* (2014a) obtiveram constantes cinéticas para a decomposição térmica de celulose, hemicelulose e lignina provenientes de biomassas variadas, utilizando métodos diferentes de ajuste de curva, i.e., os métodos isoconversionais KAS e Kissinger e o método dos mínimos quadrados. Os autores compararam seus resultados com os obtidos na literatura em diferentes estudos e observaram uma grande diferença nas constantes cinéticas. Estas diferenças foram atribuídas a três fatores: limitações de transporte, reações secundárias e/ou análise incorreta dos dados. Contudo, em relação à lignina, deve ser ressaltado que o tipo de biomassa e o método de sua extração influenciam no processo de pirólise deste componente, como mostrado em JIANG *et al.* (2010). Logo, é possível que este também seja um fator responsável pela diferença nos dados disponíveis na literatura referentes à pirólise da lignina. Por fim, os autores também questionaram o fato da maioria dos modelos de reações paralelas considerar que todos os componentes se decompõem através de reações de primeira ordem. Os resultados obtidos pelos autores sugerem que esta hipótese pode não ser sempre válida, assim como também sugerido por JIANG *et al.* (2010) em relação à lignina. Desta forma, os autores indicam que a ordem da reação de pirólise não deve ser estimada a priori, mas sim determinada pelo método de ajuste dos dados.

Ainda no mesmo ano, ANCA-COUCÉ *et al.* (2014b) propuseram uma alteração ao modelo de Ranzi, de modo a incluir as reações secundárias de recombinação de bio-óleo. Essas modificações foram feitas a partir da inclusão de alguns parâmetros, como mostrado na Fig. 3.9.

Para a celulose foi considerado que ela se decompõe diretamente em gases, voláteis e *char*, sendo que uma parte é devida às reações secundárias. Neste caso, um parâmetro x_1 , dependente do tempo de retenção do bio-óleo no interior da partícula, da pressão parcial, da presença de minerais e da temperatura, é utilizado

para determinar a dominância da reação de decomposição primária ou das reações secundárias. As constantes cinéticas desta reação correspondem às constantes da reação de ativação da celulose do modelo de Ranzi. A formação de LVG é desprezada, uma vez que a presença de minerais reduz a produção de LVG drasticamente, como já demonstrado por outros autores (e.g., PATWARDHAN *et al.*, 2010; JIANG *et al.*, 2010; COLLARD e BLIN, 2014).

Em relação a hemicelulose um procedimento semelhante foi adotado. No modelo de Ranzi a hemicelulose possui dois compostos ativos, HCEA1 e HCEA2. O processo de decomposição térmica de HCEA1 é idêntico ao da celulose, de maneira que o passo de ativação é suprimido para a formação de uma reação que considera a decomposição de HCEA1, reações secundárias e a formação de HCEA2. A formação de XYL a partir de HCEA1 é desprezada sob a mesma justificativa adotada para desconsiderar a formação de LVG. Os produtos da decomposição de HCEA1 e das reações secundárias são então considerados de acordo com um parâmetro x_5 , que depende das mesmas variáveis que o parâmetro x_1 .

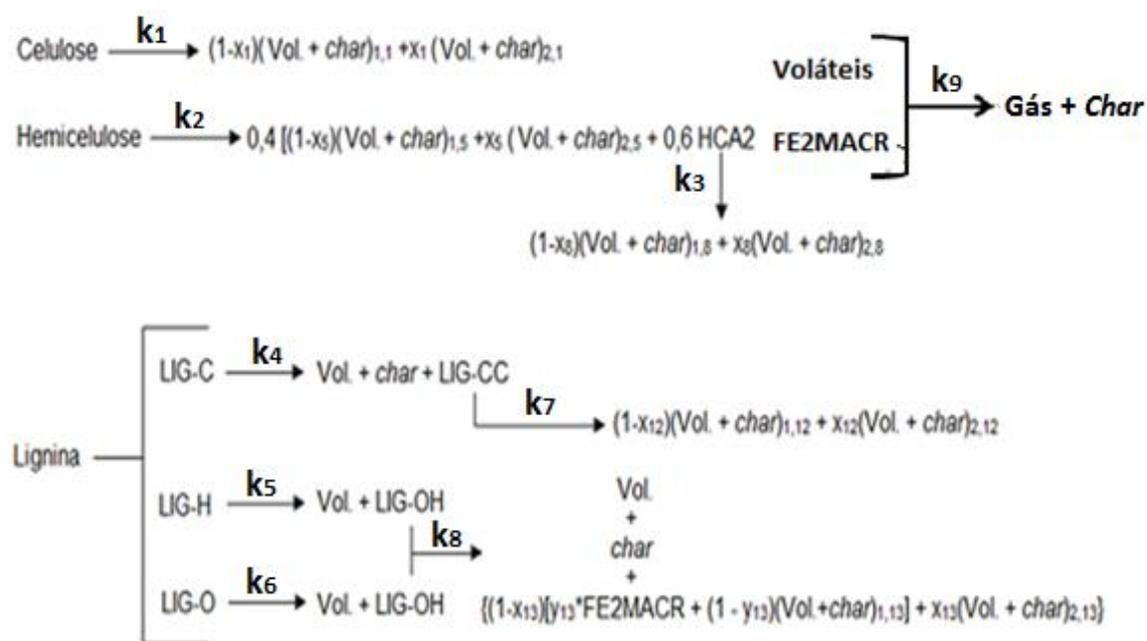


Figura 3.9 – Modificações propostas por ANCA-COUCÉ *et al.* (2014b)

Quanto à lignina, as alterações foram propostas nas reações de decomposição de LIG-CC e de LIG-OH. Parâmetros x_{12} e x_{13} foram definidos com os mesmos objetivos dos demais parâmetros. Contudo, a formação de açúcar (FE2MACR) durante a decomposição de LIG-OH não foi desprezada, uma vez que, segundo os autores, o efeito catalítico dos minerais da biomassa aumenta a formação desse composto.

Desta forma, é utilizado um outro parâmetro y_{13} , dependente apenas da temperatura, para contabilizar a quantidade de FE2MACR produzida. Os autores sugerem uma expressão para o cálculo do parâmetro y_{13} .

Os autores testaram o modelo para partículas de 1 mm em um reator de leito fixo para biomassas e temperaturas diferentes, utilizando um valor de 0,3 para todos os parâmetros x . Os resultados obtidos com a modelagem sugerida foram comparados com dados experimentais e com o modelo de Ranzi. A metodologia proposta obteve resultados mais acurados do que o modelo de Ranzi no que tange às quantidades totais de sólidos, vapor de água, carbonilas, álcoois e açúcares, enquanto que o modelo de Ranzi foi mais acurado na predição das quantidades totais de gases permanentes e de fenóis. Testes com outros valores para os parâmetros x também foram realizados, contudo para os casos estudados os melhores resultados foram obtidos com os valores dos parâmetros iguais a 0,3 e 0,4. Segundo os autores, essa margem de valores para o parâmetro é recomendada para a pirólise lenta em reator de leito fixo com tamanho de partícula da ordem de centímetros. Por fim, os autores avaliam que uma escolha mais apropriada desses parâmetros pode ajudar a aproximar os resultados do modelo aos resultados experimentais.

3.2. Simulações em CFD

LATHOUWERS e BELLAN (2001) simularam o processo de pirólise de biomassa em um reator de leito fluidizado utilizando uma abordagem Euler-Euler para descrever as fases sólidas e gás, e o modelo cinético de MILLER e BELLAN (1997) para descrever o processo de pirólise. Segundo os autores, uma análise detalhada indica que a transferência de calor entre partículas durante sua colisão pode ser considerada desprezível. Como as equações das reações químicas envolvem tempos de escalas diferentes, são classificadas como rígidas ou *stiff*. Portanto neste trabalho foi utilizado um método em que o passo no tempo é dividido. Primeiro são calculadas as equações de conservação com termos fontes nulos e a solução gerada é usada como condição inicial para o balanço de massa, espécie e energia das fases gasosas e sólidas. Os autores avaliam que o parâmetro mais importante para a produção de bio-óleo é a temperatura de do agente fluidizante. Avaliam também que a segregação entre o material inerte e a biomassa é prejudicial para a produção de bio-óleo. Ademais, é concluído que o modelo captura as principais características do processo de pirólise e constitui uma ferramenta de otimização para a geometria de reatores e para operações de controle.

PAPADIKIS *et al.* (2008) modelaram a fluidodinâmica em reatores de leito fluidizado borbulhante utilizando modelagem euleriana 2D e 3D para analisarem os efeitos do arrasto no movimento de uma única partícula de biomassa injetada no reator utilizando a ferramenta FLUENT 6.2. O leito é formado por areia como material inerte, e nitrogênio é utilizado como agente fluidizante. Um dos dados que eles observaram foi em relação entre a força de arrasto, a força de massa virtual e a velocidade e posição da partícula. A força de massa virtual é a inércia adicionada a um corpo ao ser carregado por um fluido e é dependente dos gradientes de velocidade entre as fases. Segundo eles, o maior arrasto é produzido quando a partícula de biomassa se encontra em contato com a areia, enquanto que é diminuído drasticamente quando a partícula se encontra dentro de uma bolha. Além disso, a força de massa virtual é aumentada quando a biomassa é injetada no reator devido ao alto gradiente de velocidade que é formado, e é reduzida quando a partícula se encontra em regiões de alta concentração de areia. Ao modelarem o mesmo caso em 3D, eles observaram que a formação das bolhas perde sua simetria, pois o leito também se expande em mais uma direção.

PAPADIKIS *et al.* (2009a) deram continuidade ao trabalho do ano anterior acrescentando o processo de pirólise e a difusão de calor dentro da partícula. O modelo de pirólise adotado foi o reportado em DI BLASI (1996). Nesse trabalho, a partícula sofre a pirólise, porém seu diâmetro é considerado constante. Essa consideração tem uma influência importante, pois a redução da partícula durante a pirólise altera a sua massa específica, o que a faz ser arrastada para fora do reator pelo agente fluidizante. Assim, há a alteração da composição dos produtos dentro do reator e na sua saída. Porém, como a partícula usada possui um tamanho pequeno, e consequentemente um número de Biot também pequeno, o perfil de temperatura na direção radial é praticamente constante, o que resulta em uma geração de produtos radialmente uniforme.

Ainda no mesmo ano, PAPADIKIS *et al.* (2009b) modelaram a pirólise rápida de uma partícula de biomassa em reatores de leito de arraste utilizando a formulação Euler-Lagrange. O modelo de pirólise utilizado foi o mesmo do seu trabalho anterior. Com esse trabalho eles concluíram que o modelo lagrangeano consegue simular o processo de pirólise simultaneamente com a posição da partícula no reator e os produtos gerados. Utilizando massa específica variável com o tempo, eles também foram capazes de determinar o tempo em que a partícula demora para deixar o reator e quanto de sua massa não foi pirolisada, encontrando resultados compatíveis com o reator de leito de arraste. Também é concluído que o gradiente de temperatura ao

longo do raio da partícula tem um papel importante, pois a diferença de temperatura no centro e na superfície da partícula resultam em taxas de degradação diferentes.

XUE *et al.* (2011) simularam a pirólise rápida em reator de leito fluidizado utilizando a cinética superposta entre celulose, hemicelulose e lignina proposta por MILLER e BELLAN (1997) e utilizando a abordagem euleriana no código aberto MFIX. Foi empregada a forma algébrica da temperatura granular. Para a reprodução da variação das propriedades físicas durante a pirólise, a biomassa foi simulada com massa específica variável utilizando o conceito de porosidade, onde esses poros são preenchidos pelo gás gerado. Os autores utilizaram a mesma técnica de divisão do passo de tempo empregada por LATHOUWERS e BELLAN (2001). Foram simuladas as pirólises de celulose apenas e de bagaço. Eles puderam notar que a massa específica da biomassa se reduz em um sexto logo na altura de entrada do reator, confirmando que o processo de pirólise ocorre de forma muito rápida. Ao compararem os produtos, eles concluíram que a celulose é a maior responsável pela produção de bio-óleo, enquanto que a lignina contida no bagaço era responsável por uma maior produção de *char*.

No ano seguinte, XUE *et al.* (2012) validaram o modelo desenvolvido por XUE *et al.* (2011). A validade da utilização de um domínio 2D também é avaliada através da comparação entre resultados obtidos com simulações 3D, mostrando que a simplificação bidimensional não necessariamente acarreta em grande influência nos produtos da pirólise. Os autores estudaram ainda o impacto da variação da temperatura do leito e da velocidade superficial do agente fluidizante. Os resultados mostraram que o aumento da temperatura reduz a quantidade de bio-óleo formado, como também foi observado no trabalho experimental de QU *et al.* (2011). Por outro lado, o aumento da velocidade dos gases aumentou a concentração de bio-óleo na saída do reator.

BOATENG e MTUI (2012) simularam a pirólise de biomassa em reator de leito fluidizado utilizando a ferramenta FLUENT e a abordagem Euler-Euler. A cinética de pirólise empregada foi a global de passo único como mostrado na Fig. 2.4, porém a pirólise secundária não foi considerada. Para a determinação dos coeficientes estequiométricos do *char*, bio-óleo e gases permanentes, foram utilizados dados experimentais e balanço de massa. Os autores afirmam que a proporção entre os produtos se encontra dentro da faixa do erro experimental. Porém os gases permanentes possuem um erro muito maior, o que é justificado pelo uso do modelo cinético global de passo único. Segundo os autores, a taxa de reação é mais lenta na parte inferior do reator.

Em BRUCHMÜLLER *et al.* (2012) o processo de pirólise rápida de biomassa é simulado a partir de uma abordagem Euler-Lagrange. Os autores consideraram efeitos de radiação térmica entre as partículas e entre as partículas e as paredes do reator. O processo de pirólise levou em conta a evaporação da água, a redução do diâmetro e a degradação das propriedades da partícula com o decorrer do processo de decomposição térmica. O modelo cinético utilizado foi o desenvolvido por MILLER e BELLAN (1997), porém sem as reações secundárias. Os autores obtiveram resultados compatíveis com os dados experimentais de XUE *et al.* (2012). Os resultados sugerem que o teor de umidade da partícula não afeta o processo de pirólise de biomassa, apenas a quantidade de água presente nos produtos. Também é verificado que a velocidade de fluidização afeta drasticamente as taxas de mistura e de transferência de energia para as partículas. Uma grande contribuição deste trabalho é o acompanhamento feito para uma partícula desde a sua entrada no leito até a sua saída do reator, tornando possível observar os locais onde os processos de secagem e pirólise tem início e fim. Adicionalmente os autores identificam que, ao contrário do que é normalmente especulado na literatura, as partículas do leito lançadas na região do *freeboard* não foram lançadas pela esteira das bolhas, mas sim devido ao tamanho das bolhas. Nenhuma das partículas elutriadas estava nas esteiras das bolhas, mas sim no interior das bolhas.

XIONG *et al.* (2013a) realizaram a simulação do processo de pirólise de carvalho vermelho em um reator de leito fluidizado borbulhante utilizando uma abordagem Euler-Euler 2D e a ferramenta OpenFOAM e compararam com o resultado experimental de XUE *et al.* (2012). Uma equação algébrica foi utilizada para calcular a temperatura granular das fases sólidas. O modelo de MILLER e BELLAN (1997) foi utilizado para descrever o processo de pirólise. Os autores utilizaram a mesma idéia que foi proposta por XUE *et al.* (2011) para considerar a massa específica da partícula variável em função de sua porosidade. O modelo proposto se mostrou adequado para descrever o processo de pirólise, embora a quantidade de bio-óleo prevista na simulação tenha sido menor do que a observada experimentalmente. Além disso, foi observado que a quantidade de bio-óleo aumentava à medida em que se aumentava a velocidade em que o nitrogênio era injetado e à medida em que se aumentava a altura do ponto de injeção da biomassa.

XIONG *et al.* (2013b) investigaram os efeitos das condições operacionais na pirólise rápida de biomassa utilizando a abordagem euleriana, a cinética de MILLER e BELLAN (1997) e o modelo de arrasto EMMS (*Energy Minimization Multi-Scale*). Assim como LATHOUWERS e BELLAN (2001), foi empregada a técnica de dividir o passo de tempo para os cálculos. Os parâmetros operacionais estudados foram a

temperatura do reator, a velocidade de injeção do nitrogênio, tamanho das partículas de areia e biomassa, vazão de biomassa e altura inicial do leito. Foi observado que, além de um aumento na temperatura do reator influenciar na redução de bio-óleo e aumento dos gases permanentes, o aumento da velocidade de injeção do nitrogênio e do tamanho da partícula de areia contribuíam para reduzir significativamente a quantidade de gases permanentes. Segundo os autores, a explicação para esse fenômeno era de que com o aumento da velocidade de injeção do nitrogênio, o tempo de residência do bio-óleo dentro do reator reduzia, o que reduzia o seu craqueamento. Já o aumento do tamanho das partículas de areia tornava o leito mais pesado e mais difícil de ser fluidizado, necessitando de maiores velocidades de fluidização, reduzindo o tempo de residência do bio-óleo e o seu craqueamento. Por fim, o aumento do diâmetro da partícula de biomassa e da sua vazão não possuem efeitos significativos nos produtos.

MELLIN *et al.* (2013) simularam a pirólise de biomassa empregando a cinética de MILLER e BELLAN (1997) e uma abordagem Euler-Euler tridimensional. O modelo de turbulência utilizado foi o $\kappa - \varepsilon$. Para o modelo de arrasto, os autores utilizaram o modelo de Syamlal and O'Brien (SYAMLAL *et al.*, 1993) com os parâmetros modificados de acordo com a velocidade de mínima fluidização calculada. Os resultados mostraram que existe uma homogeneização maior da temperatura no leito com o aumento da velocidade superficial dos gases. Eles observaram que ao aumentarem a velocidade de fluidização, o pico de produção de bio-óleo ocorria em maiores alturas do reator, e que logo depois desse pico há um aumento na velocidade dos gases. Porém, esse aumento da velocidade de fluidização produzia poucos impactos na produção do bio-óleo.

MELLIN *et al.* (2014a) modelaram o processo de pirólise de biomassa em reator de leito fluidizado utilizando a ferramenta FLUENT 14.5 e o método Euler-Euler. Para a discretização das equações de transporte foi utilizado o método QUICK (*Quadratic Upstream Interpolation for the Convection Kinematics*). O escoamento foi considerado laminar, portanto não foi utilizado nenhum modelo de turbulência. Para a pirólise foi utilizada a cinética química proposta por RANZI *et al.* (2008). Assim como XUE *et al.* (2011), o autor também utilizou a técnica de dividir o passo de tempo para não haver problemas de instabilidades no sistema de equações. Uma das conclusões foi de que na zona de *splash* há altas velocidades para o gás devido à ruptura das bolhas resultando em altas taxas de transferência de calor por convecção. Ao analisarem a composição de biomassa que não tinha reagido, eles notaram que a hemicelulose era o componente de menor percentual devido ao fato de sua pirólise

começar em temperaturas mais baixas do que os outros componentes. Pela análise dos produtos, os autores confirmaram que a maior parte do bio-óleo vem da celulose.

MELLIN *et al.* (2014b) simularam a pirólise de biomassa utilizando nitrogênio e vapor como agentes fluidizantes de forma a investigar o impacto que isso teria no fluxo de calor e na fluidodinâmica dentro do reator. Assim como em MELLIN *et al.* (2014a), o escoamento é considerado laminar e a cinética utilizada é a de RANZI *et al.* (2008). Os autores notaram que ao utilizar o vapor, a pressão no *freeboard* era menor. Além disso, o fluxo de calor entre as fases era um pouco maior. Porém, esse aumento era desprezível, pois ao utilizar vapor, esse fluxo era mais uniformemente distribuído pelo leito. Como consequência, havia a formação dos produtos nas partes inferiores do leito aumentando o tempo de contato entre sólidos e vapores. Por fim, os autores confirmaram o resultado do experimento de KANTARELIS *et al.* (2013) ao observarem que a quantidade de *char* era reduzida quando se empregava vapor como agente fluidizante. Os autores sugerem a inclusão de reações secundárias no modelo para tentarem explicar as diferenças entre os dois tipos de pirólise.

XIONG e KONG (2014) estudaram numericamente os efeitos de modelos de arrasto e de transferência de calor na simulação de pirólise de biomassa. A ferramenta empregada foi o código BIOTC (*BIOMass Thermochemical Conversion*) com a abordagem euleriana, o modelo $\kappa - \epsilon$ para a turbulência e a cinética de MILLER e BELLAN (1997). Foram utilizados três modelos de transferência de calor e três modelos de arrasto, sendo que um deles considera estruturas detalhadas de submalha. Os autores perceberam que a proporção entre os produtos e o perfil de temperatura no reator eram mais dependentes dos modelos de arrasto do que dos coeficientes de transferência de calor utilizados. A produção de bio-óleo era o principal parâmetro afetado pela escolha do modelo de arrasto. Por fim, eles relatam que a utilização do modelo de submalha apresenta resultados mais próximos ao experimental e aconselham o seu emprego quando uma malha grosseira for utilizada.

XIONG *et al.* (2014) comparam a cinética de reações paralelas de MILLER e BELLAN (1997) com dois modelos de reações competitivas, o primeiro sem considerar o craqueamento do bio-óleo como mostrado na Fig. 2.5 e o outro que possui a pirólise secundária do bio-óleo em gás e *char* como mostrado na Fig. 3.3. Os autores observaram que os três modelos de cinética apresentavam resultados parecidos para o perfil de temperatura e de fração volumétrica de biomassa dentro do reator. Porém, o mecanismo de reações paralelas apresentou melhores resultados para a quantidade de bio-óleo e *char* produzidos, enquanto que o mecanismo de reações competitivas com pirólise secundária foi melhor para prever a quantidade de gases permanentes.

SHARMA *et al.* (2015) realizaram a simulação Euler-Euler 2D da pirólise de carvalho vermelho em um reator de leito fluidizado borbulhante utilizando o modelo cinético proposto pelos autores em SHARMA *et al.* (2014). Contudo, os autores argumentam que como as temperaturas do leito simuladas são menores que 800 °C a reação secundária de polimerização de bio-óleo em *char* pode ser desprezada. O escoamento foi considerado laminar e as propriedades físicas da biomassa foram modificadas com o decorrer da decomposição térmica. A comparação dos resultados numéricos com dados experimentais de XUE *et al.* (2012) revelou que a metodologia adotada superestimou em cerca de 8% a formação de bio-óleo e subestimou a formação de *char* em torno de 45%. Os autores analisaram ainda os efeitos de diferentes temperaturas de leito, velocidade superficial dos gases e tamanhos de partícula sobre a distribuição dos produtos de pirólise.

Como visto pela revisão bibliográfica, não há trabalhos numéricos de pirólise de bagaço de cana-de-açúcar e mesmo os trabalhos de pirólise de madeira não mostraram uma preocupação com relação ao modelo cinético empregado, sendo que há uma análise apenas no trabalho de XIONG *et al.* (2014). Somado a isto, nenhum trabalho se preocupou em avaliar os efeitos da hipótese de regime laminar ou turbulento sobre a pirólise.

Portanto, este trabalho irá fornecer uma contribuição à literatura ao preencher este vazio na fluidodinâmica, além de funcionar com uma base para futuros trabalho envolvendo pirólise de bagaço de cana-de-açúcar.

4. Formulação Matemática

A modelagem computacional da pirólise da biomassa no reator de leito fluidizado será feita utilizando um modelo fluidodinâmico Euler-Euler. Portanto, serão resolvidas as equações de conservação de quantidade de movimento, da energia, de espécies e de massa tanto para a fase gasosa quanto para a fase sólida.

Segundo SYAMLAL *et al.* (1993), para monitorar o comportamento de partículas com características distintas, seja volume, massa específica ou composição, utilizando um modelo euleriano, deve ser considerada a existência de múltiplas fases sólidas como visto na Fig. 4.1. Como as partículas no interior do gaseificador passam por diversos processos e transformações, o escoamento a ser modelado é um escoamento multifásico.

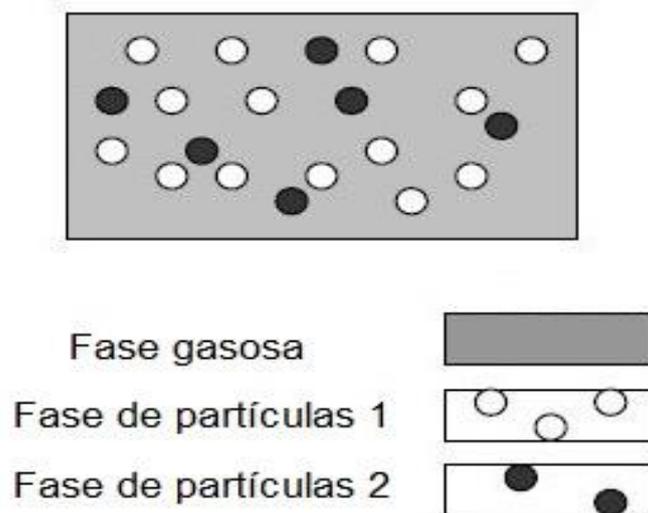


Figura 4.1 – Fases do escoamento multifásico (PINHO, 2012).

Como o método Euler-Euler supõe que as fases distintas são descritas como contínuas e interpenetrantes, duas abordagens diferentes são usadas na formulação das equações do escoamento multifásico: a aproximação por média e por mistura. Na aproximação por média, que é o método adotado no programa MFIX (SYAMLAL *et al.*, 1993), as equações das variáveis de campo são derivadas no espaço e no tempo em uma região que é grande se comparada ao tamanho das partículas e pequena se comparada ao domínio computacional.

As fases que compõem o escoamento multifásico se interpenetram umas às outras. No entanto, o volume de uma determinada fase i não pode ser ocupado pelas

demais fases na mesma posição e tempo. A partir dessa observação, deve ser introduzido o conceito de fração de volume (GIDASPOW, 1994). No presente texto será adotada a notação de SYAMLAL *et al.* (1993) e a fração de volume da fase gasosa é ε_g e para as fases sólidas ε_{sm} , onde o subscrito m indica o número da fase sólida. A fração de volume é suposta como uma função contínua no espaço e no tempo. Segundo COWIN (1974), quando a fração volumétrica da fase sólida é representada por uma função contínua numa determinada posição, ela representa a fração volumétrica na vizinhança cujo centro é essa posição. Por definição a soma da fração de volume de todas as fases deve ser igual a 1, logo pode ser escrito:

$$\varepsilon_g + \sum_{m=1}^M \varepsilon_{sm} = 1 \quad (4.1)$$

sendo que M é o numero total de fases sólidas. Da fração volumétrica das fases deriva-se a massa específica efetiva, para a fase gás

$$\rho_{g'} = \varepsilon_g \rho_g \quad (4.2)$$

e para a fase sólida

$$\rho_{s'm} = \varepsilon_{sm} \rho_{sm} \quad (4.3)$$

A partir destes conceitos são derivadas as equações de conservação de massa, quantidade de movimento e energia para as fases do escoamento.

4.1. Conservação de Massa

A equação da continuidade para a fase gasosa pode ser escrita como

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_g \rho_g) + \nabla \cdot (\varepsilon_g \rho_g \vec{V}_g) = \sum_{n=1}^{N_g} R_{gn} \quad (4.4)$$

A fase gasosa será modelada como sendo um gás ideal, de modo que a equação de estado dos gases ideais pode ser usada

$$\rho_g = \frac{P_g M_w}{\tilde{R} T_g} \quad (4.5)$$

sendo M_w o peso molecular da mistura gasosa e \tilde{R} a constante universal dos gases. Para as fases sólidas temos a seguinte equação:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_{sm} \rho_{sm}) + \nabla \cdot (\varepsilon_{sm} \rho_{sm} \vec{V}_{sm}) = \sum_{n=1}^{N_{sm}} R_{smn} \quad (4.6)$$

O primeiro e o segundo termo à esquerda da Eq. (4.4) ou (4.6) representam, respectivamente, a taxa temporal de variação de massa por unidade de volume e o fluxo líquido convectivo de massa por unidade de volume de cada uma das fases. Os termos do lado direito representam a transferência de massa entre as fases decorrente de processos químicos e físicos, como reações e evaporação, por exemplo.

4.2. Conservação de Quantidade de Movimento

Para a fase gás a equação que descreve a conservação da quantidade de movimento é

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_g \rho_g \vec{V}_g) + \nabla \cdot (\varepsilon_g \rho_g \vec{V}_g \vec{V}_g) = \nabla \cdot \bar{\bar{S}}_g + \varepsilon_g \rho_g \vec{g} - \sum_{m=1}^M \vec{I}_{gm} \quad (4.7)$$

O primeiro e o segundo termo à esquerda da Eq. (4.7) representam a variação temporal local e o fluxo líquido convectivo de quantidade de movimento por unidade de volume, respectivamente. Já o primeiro termo à direita representa o divergente do tensor tensão, enquanto o segundo representa as forças de corpo que atuam na fase gás. O terceiro termo do lado direito representa a soma das transferências de quantidade de movimento devido à interação entre a fase gasosa e as respectivas fases sólidas. Para as fases sólidas tem-se

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_{sm} \rho_{sm} \vec{V}_{sm}) + \nabla \cdot (\varepsilon_{sm} \rho_{sm} \vec{V}_{sm} \vec{V}_{sm}) = \nabla \cdot \bar{\bar{S}}_{sm} + \varepsilon_{sm} \rho_{sm} \vec{g} + \vec{I}_{gm} - \sum_{m=1}^M \vec{I}_{ml} \quad (4.8)$$

Os termos do lado esquerdo da equação acima têm os mesmos significados dos termos presentes na equação da fase gasosa. No entanto, para os termos à direita da igualdade, o primeiro termo representa o divergente do tensor tensão da fase sólida e o segundo representa as forças de corpo atuante na fase sólida. O terceiro termo do lado direito representa a interação entre a fase sólida e a fase gasosa e o último termo representa a interação entre as fases sólidas.

Segundo GIDASPOW (1994), os termos fontes das equações de conservação de massa e quantidade de movimento devem ser invariantes com o referencial sendo função apenas da velocidade relativa entre as fases.

A transferência da quantidade de movimento entre as fases gás-sólido contempla diversos efeitos. Dentre os efeitos mais importantes, destacam-se: i) os de força de arraste, devido às diferenças de velocidade entre as fases; ii) os de força de empuxo causado por gradientes de pressão na fase fluido; e iii) os devidos à transferência de massa. SYAMLAL *et al.* (1993) sugere a seguinte equação que engloba esses três efeitos:

$$\vec{I}_{gm} = -\varepsilon_{sm} \nabla P_g - F_{gm}(\vec{V}_{sm} - \vec{V}_g) + R_{gm}[\xi_{gm} \vec{V}_{sm} + \bar{\xi}_{gm} \vec{V}_g] \quad (4.9)$$

O primeiro termo do lado direito da igualdade representa a força de empuxo, o segundo a força de arraste e o terceiro a transferência de quantidade de movimento devido à transferência de massa. Na Eq. (4.9) o termo R_{gm} representa a transferência de massa da fase gás para a fase sólida e os termos ξ_{gm} e $\bar{\xi}_{gm}$, são

$$\xi_{gm} = \begin{cases} 1 & \text{para } R_{gm} < 0 \\ 0 & \text{para } R_{gm} \geq 0 \end{cases} \quad (4.10)$$

$$\bar{\xi}_{gm} = 1 - \xi_{gm} \quad (4.11)$$

onde o coeficiente F_{gm} é derivado de correlações experimentais, disponíveis na literatura, que incluem a combinação de diversos parâmetros do escoamento.

O conhecimento que se tem acerca do fenômeno de transferência de quantidade de movimento entre as fases sólidas, quando comparado com o que ocorre entre as fases gás-sólido, é menor. Segundo SYAMLAL *et al.* (1993), o arraste entre as fases, devido a diferenças de velocidade, é o maior responsável pela variação da quantidade de movimento das fases e sugere a seguinte equação:

$$\vec{I}_{ml} = -F_{sm}(\vec{V}_{sl} - \vec{V}_{sm}) + R_{ml}[\xi_{ml} \vec{V}_{sl} + \bar{\xi}_{ml} \vec{V}_{sm}] \quad (4.12)$$

A equação acima contempla a transferência de quantidade de movimento devido aos efeitos da força de arraste e devido à transferência de massa. O termo R_{ml} representa a transferência de massa da fase m para a l e

$$\xi_{ml} = \begin{cases} 1 & \text{para } R_{ml} < 0 \\ 0 & \text{para } R_{ml} \geq 0 \end{cases} \quad (4.13)$$

$$\bar{\xi}_{ml} = 1 - \xi_{ml} \quad (4.14)$$

Já o coeficiente de força de arraste F_{sml} é derivado de correlações experimentais por SYAMLAL (1987) como

$$F_{sml} = \frac{3(1 + e_{lm}) \left(\frac{\pi}{2} + C_{flm} \frac{\pi^2}{8} \right) \varepsilon_{sl} \rho_{sl} \varepsilon_{sm} \rho_{sm} (d_{pl} + d_{pm})^2 g_{0lm} |\vec{V}_{sl} - \vec{V}_{sm}|}{2\pi(\rho_{sl} d_{pl}^3 + \rho_{sm} d_{pm}^3)} \quad (4.15)$$

onde e_{lm} é o coeficiente de restituição e C_{flm} é o coeficiente de fricção entre as fases sólidas l e m . Segundo GIDASPOW (1994), o coeficiente de restituição é uma função das propriedades do material e das propriedades dinâmicas associadas com o escoamento plástico. A função de distribuição radial, g_{0lm} é definida por LEBOWITZ (1964) como

$$g_{0lm} = \frac{1}{\varepsilon_g} + \frac{3d_{pl}d_{pm}}{\varepsilon_g^2(d_{pl} + d_{pm})} \sum_{k=1}^M \frac{\varepsilon_{sk}}{d_{pk}} \quad (4.16)$$

A modelagem do tensor tensão da fase gás é feita normalmente, da mesma forma que a feita para um escoamento de fluido newtoniano monofásico. Para efeito de modelagem, o tensor tensão é dividido em dois.

$$\bar{\bar{S}} = -P_g \bar{\bar{I}} + \bar{\bar{\tau}}_g \quad (4.17)$$

O primeiro termo do lado direito da Eq. (4.17) é o tensor isotrópico, que representa um esforço normal sobre um elemento de fluido. O segundo termo é o tensor anisotrópico que representa um esforço de deformação sobre um elemento de fluido e tem a seguinte forma:

$$\bar{\bar{\tau}}_g = 2\varepsilon_g \mu_g \bar{\bar{D}}_g + \varepsilon_g \lambda_g \text{tr}(\bar{\bar{D}}_g) \bar{\bar{I}} \quad (4.18)$$

$$\bar{D}_g = \frac{1}{2} [\nabla \vec{V}_g + (\nabla \vec{V}_g)^T] \quad (4.19)$$

O tensor tensão de uma fase sólida é modelado em função do tipo de regime de escoamento que essa fase se encontra. O escoamento granular pode ser classificado como: i) viscoso ou de cisalhamento rápido no qual as tensões aumentam devido à transferência de quantidade de movimento por translação ou por colisão; ii) plástico ou de cisalhamento lento no qual as tensões aumentam devido à fricção entre as partículas no contato contínuo (JENKINS e COWIN, 1979). A Fig. 4.2 ilustra os dois tipos de escoamentos granulares.

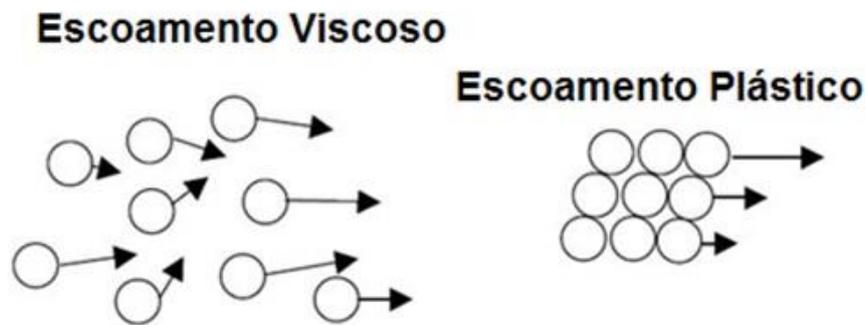


Figura 4.2 – Escoamento granular viscoso e granular plástico (PINHO, 2012).

O que separa os dois regimes de escoamento granular é uma fração volumétrica da fase gás crítica, ε_g^* , a qual, em geral, é definida como a fração de volume para a mínima fluidização (SYAMLAL *et al.*, 1993). De forma análoga à escrita para a fase fluido, o tensor tensão para a fase sólida também é dividido em duas partes, conforme mostrado a seguir.

$$\bar{S}_{sm} = - \begin{cases} -P_{sm}^p \bar{I} + \bar{\tau}_{sm}^p & se \quad \varepsilon_g \leq \varepsilon_g^* \\ -P_{sm}^v \bar{I} + \bar{\tau}_{sm}^v & se \quad \varepsilon_g > \varepsilon_g^* \end{cases} \quad (4.20)$$

onde P_{sm} é a pressão da fase sólida, $\bar{\tau}_{sm}$ é o tensor anisotrópico da fase sólida, o sobrescrito p é para regime plástico e v para viscoso. Para descrever a transferência de quantidade de movimento e para derivar expressões para o tensor de tensão do regime viscoso, JENKINS e SAVAGE (1983) introduziram métodos da teoria cinética dos gases e FARRELL *et al.* (1986) expandiram para uma mistura binária de

partículas. Nos escoamentos granulares viscosos, a energia mecânica primeiro se degrada em energia cinética de flutuações aleatórias das partículas e então se dissipa em energia interna térmica devido as colisões inelásticas (GIDASPOW, 1994). A energia cinética das flutuações é resolvida através da temperatura granular θ_m , que é uma medida das vibrações moleculares dentro da partícula (SYAMLAL *et al.*, 1993). A partir do conceito de temperatura granular são derivadas expressões para a pressão granular e para o tensor de tensões viscoso granular:

$$P_{sm}^v = K_{1m} \varepsilon_{sm}^2 \theta_m \quad (4.21)$$

$$\bar{\tau}_{sm}^v = 2 \mu_{sm}^v \bar{D}_{sm} + \lambda_{sm}^v \text{tr}(\bar{D}_{sm}) \bar{I} \quad (4.22)$$

sendo:

$$\lambda_{sm}^v = K_{2m} \varepsilon_{sm} \sqrt{\theta_m} \quad (4.23)$$

$$\mu_{sm}^v = K_{3m} \varepsilon_{sm} \sqrt{\theta_m} \quad (4.24)$$

$$\bar{D}_{sm} = \frac{1}{2} [\nabla \vec{V}_{sm} + (\nabla \vec{V}_{sm})^T] \quad (4.25)$$

e:

$$K_{1m} = 2(1 + e_{lm}) \rho_{sm} g_{0lm} \quad (4.26)$$

$$K_{2m} = \frac{4d_{pm} \rho_{sm} (1 + e_{lm}) \varepsilon_{sm} g_{0lm}}{3\sqrt{\pi}} - \frac{2}{3} K_{3m} \quad (4.27)$$

$$K_{3m} = \frac{d_{pm} \rho_{sm}}{2} \left\{ \frac{\sqrt{\pi}}{3(3 - e_{lm})} [1 + 0.4(1 + e_{lm})(3e_{lm} - 1) \varepsilon_{sm} g_{0lm}] + \frac{8\varepsilon_{sm} g_{0lm} (1 + e_{lm})}{5\sqrt{\pi}} \right\} \quad (4.28)$$

Enquanto que a teoria cinética é utilizada para os modelos constitutivos do escoamento viscoso, nos escoamentos plásticos os modelos que contabilizam a contribuição da fricção entre as partículas são principalmente empíricos (JOHNSON e JACKSON, 1987) e usualmente descritos por teorias da mecânica dos solos. O termo de pressão para o regime plástico é representado por uma função que permite que haja certa compressibilidade na fase sólida,

$$P_{sm}^p = \varepsilon_{sm} P^* \quad (4.29)$$

$$P^* = A(\varepsilon_g^* - \varepsilon_g)^n \quad (4.30)$$

onde valores típicos de $A = 10^{25}$ e $n = 10$ são adotados. O tensor de tensões é definido por SCHAEFFER (1987) e adaptado por BENYAHIA *et al.* (2012) como:

$$\bar{\tau}_{sm}^p = 2\mu_{s1}^p \bar{D}_{s1} \quad (4.31)$$

$$\mu_{sm}^p = \min\left(\frac{P^* \sin \phi (1 - \varepsilon_g)}{\sqrt{4I_{2D}} \sum_{m=1}^M \varepsilon_{sm}}, \mu_s^{m\acute{a}x}\right) \quad (4.32)$$

onde o termo ϕ é o ângulo de atrito interno e o segundo invariante do tensor de tensões é dado por:

$$I_{2D} = \frac{1}{6} [(D_{s11} - D_{s22})^2 + (D_{s22} - D_{s33})^2 + (D_{s33} - D_{s11})^2] + D_{s12}^2 + D_{s23}^2 + D_{s31}^2 \quad (4.33)$$

4.3. Conservação de Energia

A equação de conservação da energia interna que será resolvida, sugerida por SYAMLAL *et al.* (1993), incorpora diversas simplificações:

- o aumento da energia interna devido à dissipação viscosa e também devido aos efeitos de compressão e expansão não são considerados;
- a transferência de calor entre diferentes fases sólidas é desprezada;
- a transferência de calor por radiação não é considerada;

O termo do calor de reação inclui tanto a variação de entalpia, quanto a reação, bem como a transferência de energia decorrente do fato de que os produtos e os reagentes podem possuir temperaturas diferentes. A equação que descreve a conservação de energia para a fase gás em termos da sua temperatura é

$$\begin{aligned} \varepsilon_g \rho_g C_{pg} \frac{\partial T_g}{\partial t} + \varepsilon_g \rho_g C_{pg} \vec{V}_g \cdot \nabla T_g \\ = -\nabla \cdot \vec{q}_g - \sum_{m=1}^M H_{gm} - \Delta H_{rg} + H_{wall}(T_{wall} - T_g) \end{aligned} \quad (4.34)$$

Os termos do lado esquerdo representam, respectivamente, a variação local temporal e o fluxo líquido convectivo de energia interna. Do lado direito, o primeiro

termo representa o fluxo de calor condutivo dentro da fase gás. Na sequência, o segundo termo representa a soma da transferência de calor entre a fase gás e as fases sólidas, o terceiro termo representa o calor das reações que ocorrem na fase gás. O último termo representa a transferência de calor para as paredes do reator.

Com relação às fases sólidas, a não consideração das transferências mútuas de calor simplifica a formulação do problema. A simplificação sugerida por SYAMLAL *et al.* (1993) sugere que além da fase sólida 1, as demais encontram-se em equilíbrio térmico. Desta forma temos

$$\varepsilon_{s1}\rho_{s1}C_{ps1}\left(\frac{\partial T_{s1}}{\partial t} + \vec{V}_{s1} \cdot \nabla T_{s1}\right) = -\nabla \cdot \vec{q}_{s1} + H_{g1} - \Delta H_{rs1} \quad (4.35)$$

onde \vec{q}_{s1} representa o fluxo de calor por condução na fase sólida 1, H_{g1} a transferência de calor entre a fase sólida e a fase gás e ΔH_{rs1} o calor de reação da fase sólida 1. Para as demais fases sólidas ($m = 2$ até M):

$$\sum_{m=2}^M \varepsilon_{sm}\rho_{sm}C_{psm}\left(\frac{\partial T_{s2}}{\partial t} + \vec{V}_{sm} \cdot \nabla T_{s2}\right) = -\nabla \cdot \vec{q}_{s2} + H_{g2} - \Delta H_{rs2} \quad (4.36)$$

onde os termos com subscrito 2 representam a média entre as fases sólidas.

A transferência de calor entre a fase gás e a fase sólida m tem-se a Eq. (4.37),

$$H_{gm} = -\gamma_{gm}(T_{sm} - T_g) \quad (4.37)$$

onde γ_{gm} é o coeficiente de transferência de calor entre as fases e é dado por

$$\gamma_{gm} = \frac{6\kappa_g\varepsilon_{sm}Nu_{sm}}{d_{pm}^2} \quad (4.38)$$

onde Nu_{sm} é o número de Nusselt para a troca de calor. O fluxo de calor por condução no interior da fase gás é modelado conforme a lei de Fourier,

$$\vec{q}_g = -\varepsilon_g\kappa_g\nabla T_g \quad (4.39)$$

onde κ_g é a condutividade térmica da fase gás. Para as fases sólidas,

$$\vec{q}_{sm} = -\varepsilon_{sm}\kappa_{sm} \nabla T_{sm} \quad (4.40)$$

Entretanto o coeficiente κ_{sm} , condutividade da fase sólida m , é calculado a partir de correlações derivadas por KUIPERS *et al.* (1992) para partículas esféricas:

$$\kappa_{sm} = \sqrt{1 - \varepsilon_g} [7.26 * 10^{-3} * A + (1 - 7.26 * 10^{-3})\Gamma] \kappa_{g0} \quad (4.41)$$

$$\Gamma = \frac{2}{\left(1 - \frac{B}{A}\right)} \left[\frac{A-1}{\left(1 - \frac{B}{A}\right)^2} \frac{B}{A} \ln\left(\frac{A}{B}\right) - \frac{B-1}{\left(1 - \frac{B}{A}\right)} - \frac{B+1}{2} \right] \quad (4.42)$$

$$A = \frac{\kappa_{sm0}}{\kappa_{g0}} \quad (4.43)$$

$$B = 1.25 \left(\frac{1 - \varepsilon_g}{\varepsilon_g} \right)^{10/9} \quad (4.44)$$

onde κ_{g0} e κ_{sm0} são os valores para as condutividades microscópicas.

O calor de reação é dado por:

$$\Delta H_{ri} = \sum_{j=1}^m h_{rij} \tilde{r}_j MW_n \quad (4.45)$$

$$h_{rij} = \left[(n_{nij} h_n MW_n)_{prod} - (n_{nij} h_n MW_n)_{reag} \right] \tilde{r}_j \quad (4.46)$$

sendo h_{rij} a energia liberada pela reação j , \tilde{r}_j é a taxa de consumo dos reagentes da reação j , MW_n é a massa molecular da espécie n , n_{nij} é o coeficiente estequiométrico da espécie n da fase i na reação j e h_n é a entalpia da espécie n . Segundo SYAMLAL *et al.* (1993), nas reações envolvendo interações entre gás e sólidos, a divisão entre o calor de reações entre as fases é arbitrária, pois essas reações ocorrem em uma interface de dimensões infinitesimais. Portanto essa divisão deve ser feita com base em conhecimentos físicos.

4.4. Conservação de Espécies

As equações de conservação de espécies são escritas uma para cada espécie n que se deseja monitorar. Para as espécies pertencentes à fase gás tem-se a Eq. (4.46),

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_g \rho_g X_{gn}) + \nabla \cdot (\varepsilon_g \rho_g X_{gn} \vec{V}_g) = \nabla(D_g \nabla X_{gn}) + R_{gn} \quad (4.47)$$

Para as espécies pertencentes à fase sólida utiliza-se a Eq. (4.47),

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_{sm} \rho_{sm} X_{smn}) + \nabla \cdot (\varepsilon_{sm} \rho_{sm} X_{sm} \vec{V}_{sm}) = \nabla(D_{mn} \nabla X_{sm}) + R_{smn} \quad (4.48)$$

em que X_{gn} e R_{gn} são, respectivamente, a fração mássica e a taxa de geração ou de consumo da espécie n na fase gás e X_{smn} e R_{smn} são a fração mássica e taxa de geração ou consumo da espécie n da fase sólida m . O primeiro termo após o sinal de igualdade representa o fluxo mássico devido à difusão de espécies. Os termos para as taxas de geração ou consumo das espécies são calculados por:

$$R_i = MW_n \sum_{k=1}^M \sum_{j=1}^N (n_{nij} \tilde{r}_j) \quad (4.49)$$

$$\tilde{r}_j = k_j [X_i]^{\alpha_j} [Y_i]^{\beta_j} \quad (4.50)$$

$$k_j = A_j \exp\left(-\frac{E_a}{\tilde{R}T_i}\right) \quad (4.51)$$

onde o subscrito i corresponde a fase em que ocorre a reação, os termos α_j e β_j equivalem à ordem de cada reação j , enquanto que o termo k_j é a constante da reação. Já o termo A_j é o fator pré-exponencial para a reação j , E_a é a energia de ativação da reação j , \tilde{R} é a constante universal dos gases.

4.5. Conservação da Energia Granular

Diversos trabalhos contribuíram para o desenvolvimento da teoria cinética de escoamentos granulares (COWIN, 1974; JENKINS e SAVAGE, 1983; SAVAGE, 1983; LUN *et al.*, 1984; FARRELL *et al.*, 1986; JOHNSON e JACKSON, 1987, DING e GIDASPOW, 1990 dentre outros). A temperatura granular, conforme SYAMLAL *et al.* (1993), é proporcional à energia granular, uma vez que a energia granular é definida como a energia cinética específica do movimento aleatório de uma partícula,

$$E_{\theta_m} = \frac{1}{2} \overline{C_m^2} \quad (4.52)$$

$$\frac{3}{2}\theta_m = E_{\theta_m} \quad (4.53)$$

sendo que \vec{C}_m é a componente de flutuação da velocidade instantânea \vec{c}_m de uma partícula da fase sólida m , conforme:

$$\vec{c}_m = \vec{V}_{sm} + \vec{C}_m \quad (4.54)$$

A equação de conservação da energia granular, de acordo com SYAMLAL *et al.* (1993), tem a forma

$$\begin{aligned} \frac{3}{2} \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_{sm} \rho_{sm} \theta_m) + \frac{3}{2} \nabla \cdot \varepsilon_{sm} \rho_{sm} \theta_m \vec{V}_{sm} \\ = \bar{S}_{sm} : \nabla \vec{V}_{sm} - \nabla \cdot \vec{q}_{\theta_m} - \gamma_{\theta_m} + \phi_{gm} + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq m}}^M \phi_{lm} \end{aligned} \quad (4.55)$$

Os termos do lado esquerdo representam a taxa de variação local e o fluxo convectivo de energia granular, respectivamente. O primeiro termo do lado direito representa a geração de energia granular devido aos efeitos do tensor tensão da fase sólida m . Já o segundo representa o fluxo de energia granular devido aos efeitos difusivos. O terceiro representa a dissipação de energia granular provocada pelas colisões inelásticas. O quarto termo leva em conta a transferência de energia granular entre a fase gás e a fase sólida m . Por fim, o último termo representa a transferência de energia granular entre as fases sólidas envolvidas no escoamento.

A resolução da Eq. (4.51) demanda um grande esforço computacional. Em alguns trabalhos, como por exemplo PINHO (2012), XUE *et al.* (2012) e VERISSIMO (2014), é usada uma expressão algébrica obtida da equação da energia de LUN *et al.* (1984). Essa equação adota a hipótese de que a energia granular é dissipada localmente e os termos convectivos e difusivos são desprezados, mantendo apenas o termos de geração e dissipação da energia (SYAMLAL *et al.*, 1993)

$$\theta_m = \left\{ \frac{-k_{1m} \varepsilon_{sm} \text{tr}(\bar{D}_{sm}) + \sqrt{\left(k_{1m} \varepsilon_{sm} \text{tr}(\bar{D}_{sm})\right)^2 + 4k_{4m} \varepsilon_{sm} \left(k_{2m} \text{tr}^2(\bar{D}_{sm}) + 2k_{3m} \text{tr}(\bar{D}_{sm}^2)\right)}}{2\varepsilon_{sm} K_{4m}} \right\}^2 \quad (4.56)$$

onde

$$K_{4m} = \frac{12(1 - e_{lm}^2)\rho_{sm}g_{0lm}}{d_{pm}\sqrt{\pi}} \quad (4.57)$$

4.6. Turbulência: Modelo $\kappa - \epsilon$

O único modelo de turbulência presente no MFIX é o $\kappa - \epsilon$. Além da média de Reynolds das equações de conservação da fase gasosa, são resolvidas mais duas equações para o cálculo do tensor tensão turbulento de Reynolds. Uma para a energia cinética turbulenta κ ,

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_g \rho_g \kappa) + \nabla \cdot (\epsilon_g \rho_g \vec{V}_g \kappa) = \nabla \cdot \left(\frac{\mu_T}{\sigma_\kappa} \nabla \kappa \right) + G_\kappa - \rho_g \epsilon \quad (4.58)$$

e outra para a taxa de dissipação ϵ ,

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_g \rho_g \epsilon) + \nabla \cdot (\epsilon_g \rho_g \vec{V}_g \epsilon) = \nabla \cdot \left(\frac{\mu_T}{\sigma_\epsilon} \nabla \epsilon \right) + \frac{\epsilon}{\kappa} (C_{1\epsilon} G_\kappa - C_{2\epsilon} \rho_g \epsilon) \quad (4.59)$$

onde G_κ é a produção de energia turbulenta e a viscosidade turbulenta μ_T e as demais constantes do modelo são dadas por:

$$\mu_T = \rho_g C_\mu \frac{\kappa^2}{\epsilon} \quad (4.60)$$

$$C_\mu = 0.09 \quad (4.61)$$

$$C_{1\epsilon} = 1.44 \quad (4.62)$$

$$C_{2\epsilon} = 1.92 \quad (4.63)$$

$$\sigma_\kappa = 1.0 \quad (4.64)$$

$$\sigma_\epsilon = 1.3 \quad (4.65)$$

4.7. Condições iniciais e de contorno

Em simulações de escoamento multifásico, os valores transientes não são de interesse, portanto a solução passa a ser determinada pelas condições de contorno. Nesses casos, as condições iniciais devem ser acuradas para permitirem uma convergência e uma rápida obtenção do regime permanente (SYAMLAL *et al.*, 1993).

Porém, nessas simulações de escoamento multifásico, o problema jamais irá atingir um regime permanente. O que se obtém é um regime periódico apresentando oscilações com o tempo em torno de um valor médio de uma determinada grandeza. Esse regime é chamado de pseudo-permanente (VERISSIMO, 2014).

Para as condições de contorno, temos os três tipos conhecidos do cálculo diferencial.

- Condição de contorno de Primeiro Tipo ou de Dirichlet: o valor da grandeza é prescrita ao longo da parede,

$$\phi_w = \phi \quad (4.66)$$

- Condição de contorno de Segundo Tipo ou de Neumann: o gradiente normal da grandeza é prescrito ao longo da parede,

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial \vec{n}}\right)_w = q_\phi \quad (4.67)$$

- Condição de contorno de Terceiro Tipo ou de Robin: a condição imposta no contorno é uma combinação das condições de primeiro e segundo tipos,

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial \vec{n}}\right)_w + c\phi = q_\phi \quad (4.68)$$

Para a equação de conservação da quantidade de movimento existem três condições de contorno conhecidas da mecânica dos fluidos.

- Condição de não-escorregamento, onde a componente tangencial da velocidade na parede é zero,

$$v = 0 \quad (4.69)$$

- Condição de livre escorregamento, onde a componente normal da velocidade e o gradiente da velocidade normal à parede são iguais a zero,

$$u = 0 \quad (4.70)$$

$$\frac{\partial u}{\partial \vec{n}} = 0 \quad (4.71)$$

- Condição de escorregamento parcial, que contabiliza os efeitos de fricção e de colisão entre as partículas e a parede sólida e foi desenvolvida por JOHNSON e JACKSON (1987).

5. Metodologia

5.1. MFIX

O MFIX (*Multiphase Flow with Interphase Exchanges*) é um código aberto que se propõe a modelar e simular escoamentos multifásicos descrevendo as reações químicas bem como os fenômenos de transferência de calor envolvidos. O código foi desenvolvido pelo Laboratório Nacional de Tecnologia de Energia dos Estados Unidos. Ele é escrito na linguagem Fortran e é apropriado para sistemas operacionais Linux.

O MFIX não possui interface gráfica. A configuração do problema a ser resolvido, assim como a forma de resolvê-lo é feita em um arquivo de texto, chamado de *mfix.dat*. Ao ser executado, o código gera vários arquivos de saída, alguns no formato de texto e outros no formato binário, os quais contem as informações da solução do problema.

A técnica de discretização utilizada pelo MFIX para as equações de conservação a serem resolvidas é a dos Volumes Finitos. O acoplamento pressão velocidade é feito a partir do método SIMPLE (*Semi-Implicit Method for Pressure Linked Equations*), com duas extensões. Segundo SYAMLAL (1998), a primeira extensão se refere ao uso de uma equação de correção para a fração volumétrica da fase sólida, ao invés da equação para correção da pressão da fase sólida. Essa correção ajuda na convergência quando a fase sólida está mais dispersa e, também, incorpora o efeito da pressão para estabilizar os cálculos em regiões com altas concentrações de fase sólida. A segunda extensão se refere à utilização de passo de tempo variável para assegurar uma progressão mais rápida. Esse passo no tempo variável permite também o cálculo de um sistema de equações ditas rígidas ou *stiff*.

O MFIX utiliza um arranjo de malhas deslocadas, implicando que as grandezas escalares são armazenadas no centro dos volumes de controle, enquanto que as velocidades são armazenadas nas faces dos volumes. Desse modo, as equações para pressão, fração de vazio, temperatura e frações mássicas são resolvidas na malha principal e as equações para as componentes da velocidade são resolvidas na malha deslocada.

Segundo PINHO (2012), as equações de conservação de massa, de conservação da energia interna e de conservação de espécies têm todos os seus termos discretizados de forma implícita. Os termos convectivos e difusivos das equações de conservação de quantidade de movimento são diferenciados

explicitamente, enquanto que os termos de pressão e de arraste são tratados de forma implícita.

O código oferece quatro opções de métodos para resolver o sistema algébrico de equações lineares derivado da discretização das equações de conservação, sendo eles:

- o Método das Sobre Relaxações Sucessivas (SOR);
- o método dos Mínimos Resíduos Generalizados (GMRES);
- o Método do Gradiente Biconjugado Estabilizado (BiCGSTAB);
- o Método do Gradiente Conjugado (CG).

A cada passo de tempo, o código busca a solução do sistema equações até que seja alcançada a tolerância desejada ou o número máximo de iterações. Ambos os critérios de parada podem ser definidos no arquivo de configurações do problema.

Quanto ao esquema de discretização a ser utilizado, o MFIX permite a escolha entre um esquema de primeira ordem chamado FOU (*First Order Upwind*), esquemas de ordens superiores, como o de terceira ordem ULTRA-QUICK, e os esquemas TVD (*Total Variation Diminishing*) ou limitadores de fluxo.

O algoritmo utilizado para resolver o problema é descrito por VERISSIMO (2014), como mostrado a seguir.

1. Cálculo das propriedades físicas, coeficientes de transferência, e taxas de reações.
2. Cálculo dos campos de velocidade estimados (u_m^* , v_m^* e w_m^*) baseados no campo de pressão atual (P_g^*).
3. Cálculo da correção de pressão da fase fluída (P_g').
4. Atualização do campo de pressão da fase fluída, utilizando um fator de sob relaxação, ω_{pg} , ou seja, $P_g = P_g^* + \omega_{pg}P_g'$.
5. Cálculo das correções dos campos de velocidade da fase fluída, a partir da correção de pressão calculada no passo 3, e atualização dos campos de velocidade, $u_m = u_m^* + \omega_{ug}u_m'$.
6. Cálculo dos gradientes de pressão ($\partial P_m / \partial \varepsilon_m$) para uso na equação de correção da fração volumétrica da fase sólida.
7. Cálculo da correção de fração volumétrica da fase sólida, ε_m' .
8. Atualização das frações volumétricas da fase sólida, $\varepsilon_m = \varepsilon_m^* + \omega_{ps}\varepsilon_m'$.
9. Cálculo das correções de velocidade das fases sólidas e atualização dos campos de velocidade das fases sólidas, $u_s = u_s^* + \omega_{us}u_s'$.

10. Cálculo da fração de vazio: $\varepsilon_g = 1 - \sum_{m \neq 0} \varepsilon_m$.
11. Cálculo da pressão da fase sólida a partir da equação de estado $P_m = P_m(\varepsilon_m)$.
12. Cálculo dos campos de temperatura e de fração mássica das espécies químicas.
13. Análise da convergência do procedimento, através da avaliação dos resíduos calculados no passos 2, 3, 5 e 9. Se o critério de convergência estabelecido não for satisfeito, as iterações continuam a partir do passo 2. Por outro lado, se este critério for obedecido, o próximo passo de tempo é calculado repetindo o procedimento a partir do passo 1.

Os coeficientes de sub-relaxação, utilizados durante a atualização das grandezas são necessários como forma de tentar evitar divergências durante o procedimento iterativo. Entretanto, segundo VERISSIMO (2014), o fator de sub-relaxação de atualização da fração volumétrica da fase sólida (passo 8), é utilizado apenas em regiões em que existe um elevado grau de empacotamento dos sólidos, ou seja,

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

onde ε_{ct} é a fração de vazio de empacotamento. Para as demais grandezas, isto é, temperatura e frações mássicas dos gases, também existe a necessidade de utilização de fatores de sub-relaxação.

Para mais detalhes sobre o código recomenda-se a leitura de SYAMLAL (1998) e VERISSIMO (2014).

O MFIX tem implementado apenas o modelo de dinâmica dos fluidos computacional, sendo necessário implementar o processo químico em um sub-rotina específica. Primeiramente, as taxas de todas as reações, homogêneas e heterogêneas são calculadas, assim como os balanços de massa para todas as espécies químicas envolvidas. Após, são calculadas as transferências de massa entre as fases que compõem o problema. Por último, são calculadas as quantidades de energia das reações químicas.

6. Pirólise de Madeira

O primeiro caso a ser modelado e analisado é a pirólise de madeira. Esse estudo é baseado no trabalho experimental de XUE *et al.* (2012) e no trabalho numérico de XIONG *et al.* (2013a). Nesse capítulo será descrito o problema físico e serão avaliadas as cinéticas químicas. Segundo GERBER *et al.* (2010) e MELLIN *et al.* (2014a), a utilização de modelos de turbulência em leitos fluidizados borbulhantes não é necessária. Como nenhum dos autores verificou o impacto da hipótese de escoamento laminar, neste capítulo também serão analisados comparativamente os comportamentos da pirólise com e sem o emprego do modelo $\kappa - \epsilon$.

O MFIX suporta tanto coordenadas retangulares quanto cilíndricas. Apesar da utilização da geometria tridimensional representar o processo real, ela acarreta em um custo computacional muito elevado. Portanto, o emprego do modelo tridimensional é evitado em simulações de reatores de escala industrial. Os estudos de XIE *et al.* (2008), XUE *et al.* (2012), XIONG *et al.* (2013b) e VERISSIMO (2014) mostraram que a utilização de geometria bidimensional com coordenadas cartesianas consegue representar muito bem o escoamento, levando a valores próximos aos experimentais e aqueles correspondentes à geometria tridimensional. O sistema de coordenadas cilíndricas bidimensional também poderia ser utilizado no programa. Porém, XIE *et al.* (2008) não aconselham o seu uso pois afirmam, que a sua utilização acarreta em um processo de formação de bolhas que não é físico.

6.1. Modelagem e Simulações

O reator de leito fluidizado simulado é mostrado na Fig. 6.1, onde possui um diâmetro de 3,81 cm e uma altura de 34,29 cm. O leito inicial de areia tem uma altura de 5,5 cm. As condições de contorno foram as mesmas impostas por XIONG *et al.* (2013a). Para a simulação em 2D de um problema tridimensional é necessário manter a velocidade superficial do agente fluidizante e a razão entre as vazões de biomassa e do agente fluidizante iguais aos respectivos valores da situação em 3D (PINHO, 2012), tal que

$$\frac{Q_{fluid-3D}}{Q_{biom-3D}} = \frac{Q_{fluid-2D}}{Q_{biom-2D}} \quad (6.1)$$

Para as equações de conservação da quantidade de movimento, condições de não deslizamento e de impenetrabilidade foram impostas para todas as paredes do reator. Com relação às equações de conservação de energia, foram utilizadas temperaturas prescritas para simulação de um aquecimento externo até uma altura de 8 cm, e no restante a parede foi considerada adiabática. Por último, para as equações de conservação de espécies, é utilizada uma condição de impenetrabilidade nas paredes.

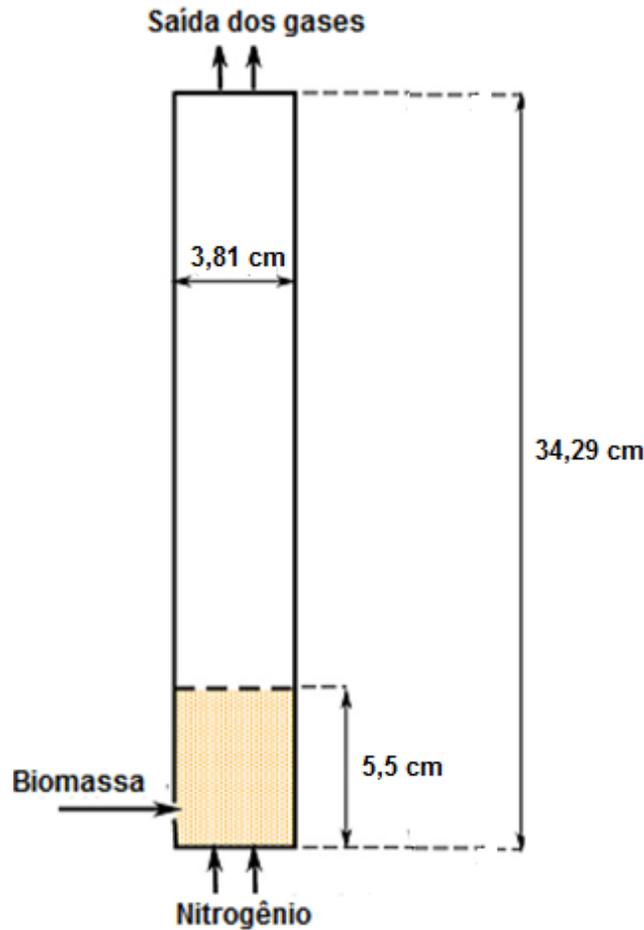


Figura 6.1 – Geometria bidimensional do reator de XUE *et al.* (2012).

Para o termo de transferência de quantidade de movimento entre as fases gasosa e sólida m , F_{gm} , é utilizada a correlação de Gidaspow (GIDASPOW, 1994):

$$F_{gm} = \begin{cases} \frac{3}{4} C_D \frac{\rho_g \varepsilon_g \varepsilon_{sm} |\vec{V}_g - \vec{V}_{sm}|}{d_{pm}} \varepsilon_g^{-2.65}, & \varepsilon_g \geq 0.8 \\ 150 \frac{\varepsilon_{sm} (1 - \varepsilon_g) \mu_g}{\varepsilon_g d_{pm}^2} + \frac{7 \rho_g \varepsilon_{sm} |\vec{V}_g - \vec{V}_{sm}|}{4 d_{pm}}, & \varepsilon_g < 0.8 \end{cases} \quad (6.2)$$

$$C_D = \begin{cases} \frac{24}{Re} (1 + 0.15Re^{0.687}), & Re < 1000 \\ 0.44, & Re \geq 1000 \end{cases} \quad (6.3)$$

onde o número de Reynolds é definido por

$$Re = \frac{\rho_g d_{pm} |\vec{V}_g - \vec{V}_{sm}|}{\mu_g} \quad (6.4)$$

Já para a troca de calor entre a fase gás e a sólida é empregada a correlação de Ranz-Marshall (RANZ e MARSHALL, 1952) para o número de Nusselt,

$$Nu_{sm} = 2 + 0.6Re^{1/2} Pr^{1/3} \quad (6.5)$$

onde o número de Prandtl é definido por

$$Pr = \frac{C_{pg}\mu_g}{\kappa_g} \quad (6.6)$$

As propriedades físicas das espécies químicas são mostradas na Tab. 6.1. As condições de contorno e os parâmetros físicos das fases sólidas são mostradas nas Tabs. 6.2 e 6.3, respectivamente, sendo que e_{lm} é o coeficiente de restituição de colisão entre as partículas, C_{flm} é o coeficiente de fricção entre as fases sólidas e Φ é o ângulo de fricção interno. A biomassa utilizada para representar a madeira é o carvalho vermelho, que é composto por frações mássicas de celulose, hemicelulose e lignina iguais a 0,41, 0,32 e 0,27, respectivamente, segundo XUE *et al.* (2012) e XIONG *et al.* (2013a). A malha utilizada é a mesma que foi empregada por XIONG *et al.* (2013a) e possui 10x90 volumes finitos, e o método *FOU (First Order Upwind)* será empregado para discretização das equações de conservação, assim como foi utilizado por XUE *et al.* (2012) e XIONG *et al.* (2013a).

Como nas simulações em leitos fluidizados o interesse principal está no regime permanente do problema, foi utilizada uma condição inicial para o campo de temperatura próxima ao campo do regime permanente obtido por XIONG *et al.* (2013a).

O programa MFIX permite utilizar passo de tempo variável nas simulações. Segundo VERISSIMO (2014), essa técnica reduz pela metade o tempo necessário

para a simulação. Portanto, foi utilizado passo de tempo variável em todas as simulações.

Tabela 6.1 – Propriedades físicas das espécies químicas para a pirólise de madeira.

Espécie	Massa Específica [g/cm ³]	Diâmetro [cm]	Calor Específico [J/kg K]	Viscosidade Dinâmica [kg/m s]	Condutividade Térmica [W/m K]
Bio-óleo	-	-	2500	3*10 ⁻⁵	2,577*10 ⁻²
Gás	-	-	1100	3*10 ⁻⁵	2,577*10 ⁻²
Nitrogênio	-	-	1121	3,58*10 ⁻⁵	5,63*10 ⁻²
Biomassa	0,4	0,04	2300	-	0,3
Areia	2,649	0,052	800	-	0,27

Tabela 6.2 – Condições de Contorno.

Entrada de Biomassa	
T_{biom}	300 K
$\dot{m}_{biom-3D}$	0,1 kg/h
Entrada de Agente Fluidizante	
T_{fluid}	773 K
V_{fluid}	36 cm/s
Temperatura da parede	
$h \leq 8 \text{ cm}$	$T_{wall} = 800 \text{ K}$
$h > 8 \text{ cm}$	Adiabática

Tabela 6.3 – Parâmetros físicos das fases sólidas.

e_{lm}	0,9
C_{ftm}	0,1
Φ	30°

Primeiramente será analisado o comportamento de seis modelos cinéticos de pirólise. Três mecanismos de reações paralelas que levam em conta a composição da biomassa em termos dos seus constituintes: modelo de Miller e Bellan (MILLER e BELLAN, 1997), modelo de Ranzi (RANZI *et al.*, 2008) e a modificação do mecanismo de Ranzi proposta por BLONDEAU e JEANMART (2012), chamada neste trabalho de modelo BJ/Ranzi. Os outros três mecanismos são de reações competitivas que não levam em conta a composição da biomassa: um modelo de reações competitivas com

as cinéticas propostas por GRØNLI e MELAAEN (2000) e com o craqueamento do bio-óleo em gases permanentes e bio-óleo inerte proposto por BOROSON *et al.* (1989), mostrado na Fig. 6.2 e denominado aqui de GM/Boroson, o modelo de Park (PARK *et al.*, 2010) e o modelo de Sharma (SHARMA *et al.*, 2014). Por último será avaliado o efeito da variação dos valores dos parâmetros da cinética do modelo de Anca-Couce (ANCA-COUCÉ *et al.*, 2014b) de forma a tentar determinar um valor que represente melhor a pirólise da madeira.

As Tabs. 6.4 a 6.9 mostram as constantes de velocidade da reação, k , para as reações de cada modelo cinético empregado, como mostram as figuras respectivas à cada modelo. A modificação proposta por BLONDEAU e JEANMART (2012) ao modelo de Ranzi consiste em trocar os valores das constantes k_1 , k_3 , k_4 , k_5 , k_6 , k_7 , k_{14} e k_{15} da cinética de Ranzi pelos valores das constantes k_{1c} , k_{2c} , k_{3c} , k_{1h} , k_{3h} , k_{2h} , k_{2l} e k_{3l} da cinética de Miller e Bellan.

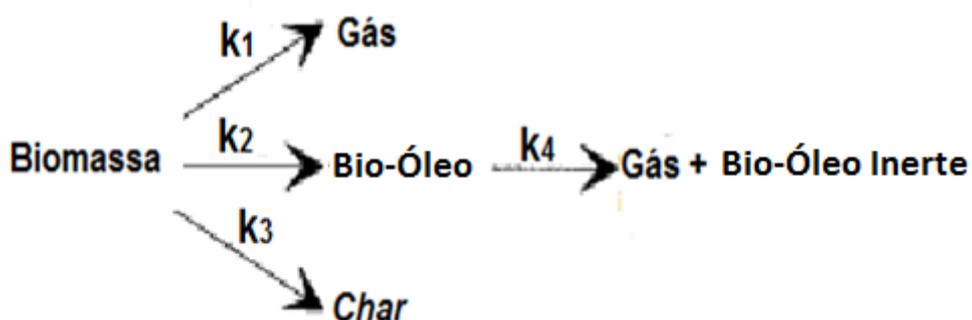


Figura 6.2 – Modelo de GM/Boroson.

Tabela 6.4 – Parâmetros cinéticos do modelo de Miller e Bellan (MILLER e BELLAN, 1997).

Reação	A_j (s ⁻¹)	E_a (J/mol)
k_{1c}	$2,8 \cdot 10^{19}$	$242,4 \cdot 10^3$
k_{2c}	$3,28 \cdot 10^{14}$	$196,5 \cdot 10^3$
k_{3c}	$1,3 \cdot 10^{10}$	$150,5 \cdot 10^3$
k_{1h}	$2,1 \cdot 10^{16}$	$186,7 \cdot 10^3$
k_{2h}	$8,75 \cdot 10^{15}$	$202,4 \cdot 10^3$
k_{3h}	$2,6 \cdot 10^{11}$	$145,7 \cdot 10^3$
k_{1l}	$9,6 \cdot 10^8$	$107,6 \cdot 10^3$
k_{2l}	$1,5 \cdot 10^9$	$143,8 \cdot 10^3$
k_{3l}	$7,7 \cdot 10^6$	$111,4 \cdot 10^3$
k_4	$4,25 \cdot 10^6$	$108,0 \cdot 10^3$

Tabela 6.5 - Parâmetros cinéticos do modelo de GM/Boroson (GRØNLI e MELAAEN, 2000; BOROSON *et al.*, 1989).

Reação	A_j (s ⁻¹)	E_a (J/mol)
k_1	$1,3 \cdot 10^8$	$140,3 \cdot 10^3$
k_2	$2,0 \cdot 10^8$	$133,1 \cdot 10^3$
k_3	$1,10 \cdot 10^7$	$121,3 \cdot 10^3$
k_4	$1,0 \cdot 10^{4.98}$	$93,3 \cdot 10^3$

Tabela 6.6 - Parâmetros cinéticos do modelo de Park (PARK *et al.*, 2010).

Reação	A_j (s ⁻¹)	E_a (J/mol)
k_g	$4,38 \cdot 10^9$	$152,7 \cdot 10^3$
k_t	$1,08 \cdot 10^{10}$	$148,0 \cdot 10^3$
k_{is}	$3,75 \cdot 10^6$	$111,7 \cdot 10^3$
k_{g2}	$4,28 \cdot 10^6$	$108,0 \cdot 10^3$
k_c	$1,38 \cdot 10^{10}$	$161,0 \cdot 10^3$
k_{c2}	$1,0 \cdot 10^5$	$108,0 \cdot 10^3$

Tabela 6.7 - Parâmetros cinéticos do modelo de Ranzi (RANZI *et al.*, 2008).

Reação	A_j (s ⁻¹)	E_a (J/mol)
k_1	$8,0 \cdot 10^{13}$	$192,5 \cdot 10^3$
k_2	$8,0 \cdot 10^7$	$125,5 \cdot 10^3$
k_3	$4,0 \cdot T$	$41,8 \cdot 10^3$
k_4	$1,0 \cdot 10^9$	$133,9 \cdot 10^3$
k_5	$1,0 \cdot 10^{10}$	$129,7 \cdot 10^3$
k_6	$3,0 \cdot 10^9$	$113,0 \cdot 10^3$
k_7	$3,0 \cdot T$	$46,0 \cdot 10^3$
k_8	$1,0 \cdot 10^{10}$	$138,1 \cdot 10^3$
k_9	$4,0 \cdot 10^{15}$	$202,9 \cdot 10^3$
k_{10}	$2,0 \cdot 10^{13}$	$156,9 \cdot 10^3$
k_{11}	$1,0 \cdot 10^9$	$106,7 \cdot 10^3$
k_{12}	$5,0 \cdot 10^6$	$131,8 \cdot 10^3$
k_{13}	$3,0 \cdot 10^8$	$125,5 \cdot 10^3$
k_{14}	$8,0 \cdot T$	$50,2 \cdot 10^3$
k_{15}	$1,2 \cdot 10^9$	$125,5 \cdot 10^3$
k_{16}	$4,25 \cdot 10^6$	$108,0 \cdot 10^3$

Tabela 6.8 - Parâmetros cinéticos do modelo de Sharma (SHARMA *et al.*, 2014).

Reação	A_j (s ⁻¹)	E_a (J/mol)
k_{g1}	$4,38 \cdot 10^9$	$152,7 \cdot 10^3$
k_{t1}	$1,08 \cdot 10^{10}$	$148,0 \cdot 10^3$
k_{c1}	$3,27 \cdot 10^6$	$111,7 \cdot 10^3$
k_{g2}	$1,48 \cdot 10^6$	$144,0 \cdot 10^3$
k_{t2}	$1,48 \cdot 10^6$	$144,0 \cdot 10^3$
k_{c2}	$1,0 \cdot 10^5$	$108,0 \cdot 10^3$

Tabela 6.9 - Parâmetros cinéticos do modelo de Anca-Couce (ANCA-COUCÉ *et al.*, 2014b).

Reação	A_j (s ⁻¹)	E_a (J/mol)
k_1	$8,0 \cdot 10^{13}$	$192,5 \cdot 10^3$
k_2	$1,0 \cdot 10^{10}$	$129,7 \cdot 10^3$
k_3	$1,0 \cdot 10^{10}$	$138,1 \cdot 10^3$
k_4	$4,0 \cdot 10^{15}$	$202,9 \cdot 10^3$
k_5	$2,0 \cdot 10^{13}$	$156,9 \cdot 10^3$
k_6	$1,0 \cdot 10^9$	$106,7 \cdot 10^3$
k_7	$5,0 \cdot 10^6$	$131,8 \cdot 10^3$
k_8	$3,0 \cdot 10^8$	$125,5 \cdot 10^3$
k_9	$4,25 \cdot 10^6$	$108,0 \cdot 10^3$

Alguns autores como XUE *et al.* (2011), XUE *et al.* (2012) e XIONG *et al.* (2013a) utilizaram a massa específica variável como função da porosidade que varia de acordo com o progresso da reação química,

$$\rho_{aparente} = \rho_{real}(1 - \epsilon_p) \quad (6.7)$$

onde ϵ_p é a porosidade da partícula. Portanto, inicialmente foi utilizado este conceito e o modelo de Miller e Bellan, que também foi utilizado por XIONG *et al.* (2013a) para a validação. Pela Tab. 6.10 é possível notar que a simulação neste trabalho com o MFIX obteve melhores resultados que a simulação de XIONG *et al.* (2013a) feita no OpenFOAM. Porém, o tempo computacional para o caso com massa específica variável foi de 28 dias. Esse tempo não é viável para testes de várias cinéticas químicas. Portanto, como forma de obtermos simulações com tempos computacionais

mais realistas, passa-se a utilizar porosidade constante. Um valor de 0,6 para essa porosidade fornece os resultados mais próximos ao valor simulado com porosidade variável, com 19,30%, 64,52% e 16,17% para as quantidade de gás, bio-óleo e *char* respectivamente e uma temperatura de saída de 773,97 K, como mostra a Tab. 6.11 mais adiante e será empregado nas próximas simulações.

Tabela 6.10 – Comparação entre resultados experimentais e simulados neste trabalho e por XIONG *et al.* (2013a) com massa específica variável.

	Gás [%]	Bio-Óleo [%]	Char [%]	Temperatura de saída [K]
Experimental (XUE <i>et al.</i>, 2012)	19,20-21,80	70,30-73,10	11,50-14,50	773,00
Simulação (XIONG <i>et al.</i>, 2013a)	22,30	60,70	17,00	775,00
Simulação com $\rho_{aparente}$ variável (presente trabalho)	20,13	64,65	15,22	774,58

6.2. Resultados e Análise

Nesta parte do capítulo são mostrados os resultados e as análises para a quantidade dos produtos gerados em comparação aos valores experimentais. Essa comparação é feita também entre a consideração de escoamento laminar e a utilização do modelo de turbulência. Depois dessa comparação, é feita uma análise do comportamento e efeito de cada cinética ao longo do reator na geração dos produtos, na transferência de calor e na temperatura utilizando o modelo de turbulência. Por último, as mesmas comparações e análises são feitas com o modelo de Anca-Couce para valores diferentes dos parâmetros x1, x5, x8, x12 e x13. As simulações foram realizadas até atingirem regime pseudo-permanente para as temperaturas de saída, frações mássicas de gás e bio-óleo na saída e frações volumétricas de biomassa e *char* no volume do reator.

A Tab. 6.11 mostra o resultado para a proporção entre os produtos gerados por cada modelo cinético considerando a hipótese de escoamento laminar e turbulento. É importante observar que os resultados experimentais não somam 100% como esperado, porém o autor do experimento os fornece assim. Os resultados das

simulações foram tomados como média no tempo no regime pseudo-permanente, ou periódico, na saída do reator. Na coluna referente ao *char*, estão somadas a quantidade calculadas de *char* produzido mais a quantidade de biomassa que não reagiu e também saiu do reator. Isso foi feito pois grande parte dos trabalhos experimentais, incluindo o tomado como referência de XUE *et al.* (2012), quantificam todo o material sólido que sai do reator como sendo *char*.

Tabela 6.11 – Porcentagem dos produtos gerados em cada modelo cinético utilizado.

		Gás [%]	Bio-Óleo [%]	Char [%]	Temperatura de saída [K]
Experimental (XUE <i>et al.</i>, 2012)		19,20-21,80	70,30-73,10	11,50-14,50	773,00
Miller e Bellan	Laminar	19,30	64,52	16,17	773,97
	Turbulento	19,53	64,52	15,94	773,27
Ranzi	Laminar	31,58	60,38	8,04	750,24
	Turbulento	31,69	60,11	8,19	749,93
BJ/Ranzi	Laminar	25,85	64,34	9,80	753,85
	Turbulento	26,29	65,28	8,43	753,25
GM/Boroson	Laminar	13,04	53,96	33,00	771,04
	Turbulento	13,60	56,27	30,13	770,34
Park	Laminar	25,90	65,77	8,34	773,65
	Turbulento	26,17	65,55	8,28	773,63
Sharma	Laminar	15,13	77,43	7,44	774,36
	Turbulento	15,19	77,74	7,07	774,22

Pela Tab. 6.11 nota-se que o modelo de Miller e Bellan apresentou melhores resultados tanto para a composição dos produtos quanto para a temperatura de saída do reator. O modelo de Ranzi é conhecido por prever maiores quantidades de gases permanentes produzidos e menores quantidades de bio-óleo para condições a altas temperaturas (BLONDEAU e JEANMART, 2012), como pode ser visto também pela Tab. 6.11. Apesar de o modelo BJ/Ranzi levar a melhores resultados para as quantidades de gás e bio-óleo e para a temperatura de saída prevista, o seu efeito sobre a quantidade de *char* produzido não é muito significativo.

A Tab. 6.11 também mostra que os três modelos mais simples que não levam em conta a composição da biomassa conseguiram prever ótimos resultados para a temperatura de saída do reator. Porém o modelo de GM/Boroson, que já foi usado por

alguns autores como GERBER *et al.* (2010), apresenta muita discrepância no resultado para a composição dos produtos. Já os modelos de Park e Sharma apresentam melhores resultados que o de GM/Boroson e melhores até mesmo que o modelo mais detalhado de Ranzi. Observa-se ainda que o modelo de Park apresenta a composição dos produtos muito próxima à do modelo de BJ/Ranzi. Apesar de ser mais simples, o modelo de Park prevê uma temperatura bem próxima à experimental e bem melhor que o modelo de Ranzi. Os mecanismos de Park e Sharma são mais recentes que o de GM/Boroson e, de fato, eles apresentam melhores resultados.

Resultados para simulações considerando regime laminar e turbulento para o escoamento também são mostrados na Tab. 6.11. Para ambos os regimes, nenhuma diferença significativa é observada com relação à composição dos produtos e à temperatura de saída. Para o regime turbulento, menos biomassa (não mostrado na tabela) é observada na saída do reator devido ao aumento das características de transporte típicas do escoamento turbulento, o que ajuda a reduzir a quantidade de material sólido na saída do reator. A turbulência também possui um efeito nas reações de geração e craqueamento do bio-óleo. Dentre os modelos, o de GM/Boroson mostrou ser o mais sensível ao regime do escoamento empregado, seguido do modelo de Sharma e de Miller e Bellan, como pode ser confirmado pela Figs. 6.5, 6.6 e 6.7. Outra observação importante é que todos os modelos apresentaram menores temperaturas com o regime turbulento como será explicado mais adiante.

As Figs. 6.3, 6.4 e 6.5 mostram a taxa de formação para o gás e para o *char* e a taxa global de reação (produção menos consumo) para o bio-óleo para os seis mecanismos cinéticos e considerando hipótese de regime turbulento. Pelas figuras nota-se que o modelo de Miller e Bellan difere dos demais para os três produtos, apresentando um pico em regiões inferiores do reator. Essa característica pode sugerir que esse modelo possui uma cinética mais rápida do que os demais. Os demais modelos apresentam o pico da reação na fronteira entre o leito e o *freeboard* chamada de zona de *splash*. Ao observarmos as curvas relativas as taxas de formação do gás e global de reação do bio-óleo dos modelos de Ranzi e BJ/Ranzi, podemos perceber que o pico da taxa de formação do gás é superior ao valor do pico da taxa global de reação do bio-óleo. Além disso, ao observarmos a região do *freeboard*, que é onde praticamente ocorre a pirólise secundária, percebemos que a produção de gás é menor que a prevista pelo modelo de Miller e Bellan. Assim, podemos inferir que o fato dos modelos de Ranzi e BJ/Ranzi preverem maiores quantidades de gases e menores de bio-óleo é devido ao mecanismo da pirólise primária e não devido a simplificação da cinética da pirólise secundária, como dito por BLONDEAU e JEANMART (2012).

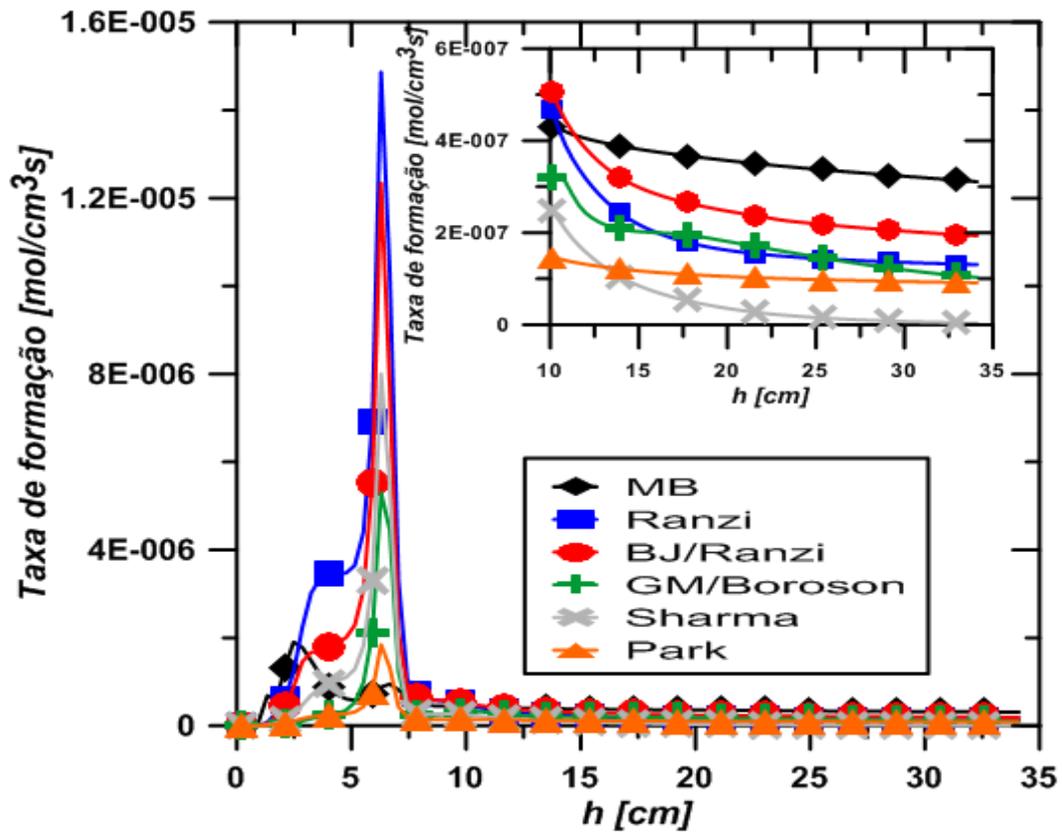


Figura 6.3 - Taxa de formação do gás.

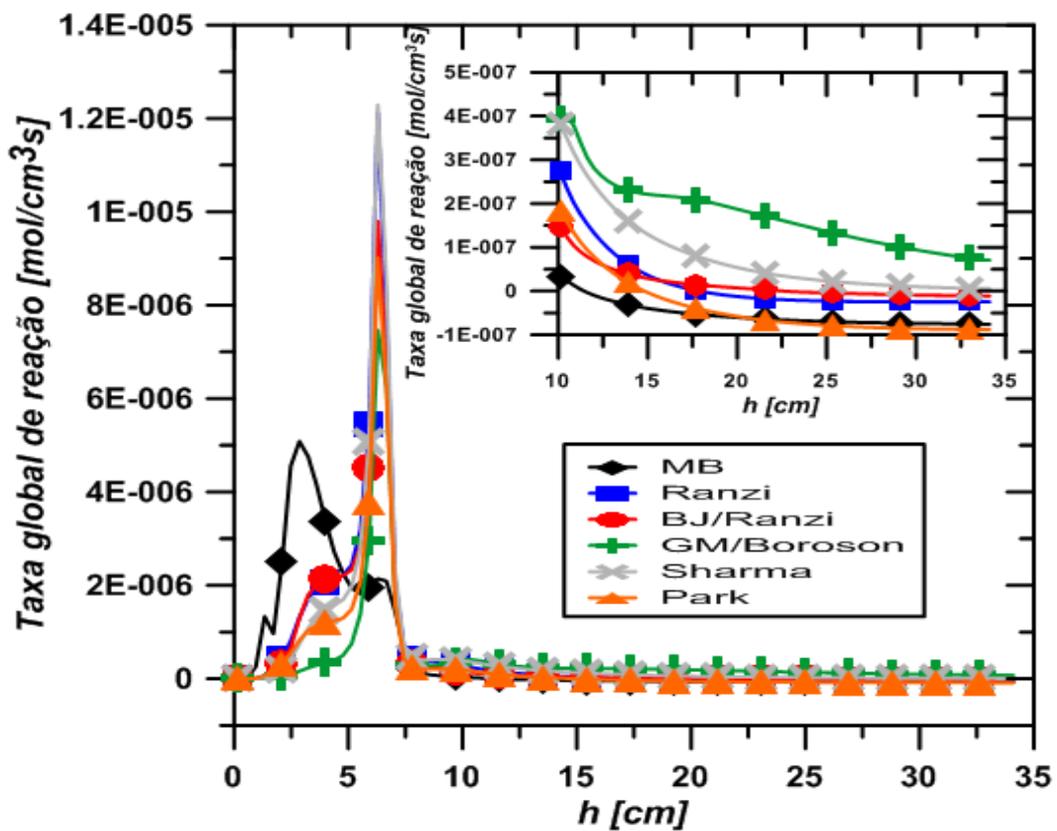


Figura 6.4 - Taxa global de reação do bio-óleo.

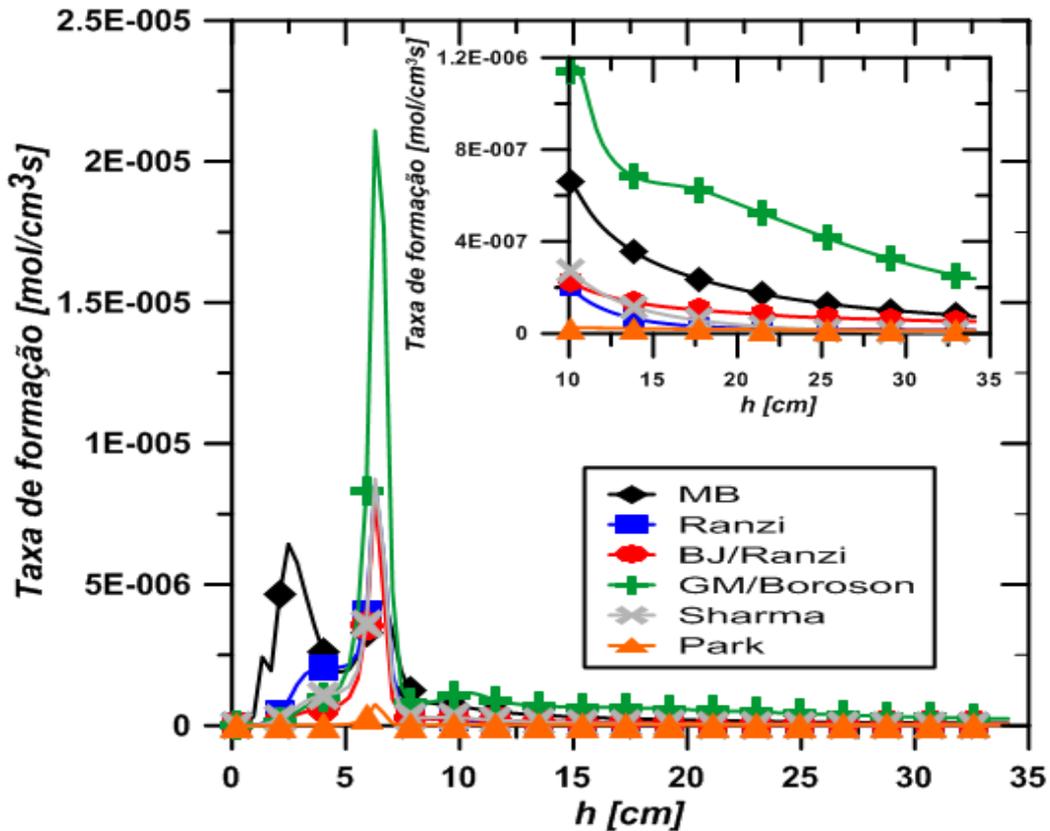


Figura 6.5 - Taxa de formação do *char*.

Pela Fig. 6.6 nota-se que o maior pico da transferência de calor entre a fase gasosa e a biomassa se encontra na região próxima à entrada de biomassa, tendo ainda um segundo pico com menor intensidade na região da fronteira entre leito e *freeboard*, chamado de zona de *splash*. A alta transferência de calor entre a biomassa e a fase gasosa na região próxima à entrada de biomassa influencia muito mais o modelo de Miller e Bellan do que os outros. Assim, a pirólise primária do modelo de Miller e Bellan ocorre mais rapidamente no reator, levando a uma fração volumétrica mais uniforme ao longo do reator. Para os outros modelos, como a biomassa demora mais para sofrer a pirólise, ela é levada através das bolhas para a zona de *splash*. Ali a biomassa fica concentrada, Fig. 6.7, gerando segregação do leito e dando origem aos picos de reação mostrados nas Figs. 6.3, 6.4 e 6.5. Pode ser visto que o modelo de GM/Boroson é o modelo que mais causa essa concentração de biomassa, indicando uma cinética mais lenta. Já pela Fig. 6.8 observa-se que os modelos de Miller e Bellan, GM/Boroson, Park e Sharma possuem perfis de temperatura ao longo do reator bem semelhantes. Os modelos de Ranzi e BJ/Ranzi possuem perfis semelhantes entre si dentro do leito, porém na região do *freeboard* o modelo de Ranzi apresenta uma queda na temperatura em relação ao de BJ/Ranzi. O motivo dos modelos de Ranzi e BJ/Ranzi possuírem temperaturas inferiores aos outros modelos ao

longo do reator, e portanto terem previsto temperaturas baixas na saída do reator, pode ser explicado pela alta quantidade de reações endotérmicas da pirólise primária desses modelos.

As Figs 6.9 a 6.14 mostram as taxas de formação do gás e do *char* e as taxas globais de reação do bio-óleo para os seis mecanismos cinéticos considerando o regime laminar e turbulento. Elas mostram que para os modelos de Ranzi, BJ/Ranzi e Park não há diferença significativa entre as taxas. Os modelos de GM/Boroson e Sharma possuem comportamentos parecidos, com a turbulência favorecendo altas taxas de reações. Já no modelo de Miller e Bellan, nota-se que as curvas são parecidas, porém para o regime laminar o pico está em posições superiores do reator, sugerindo que o regime laminar atrasa a reação com a utilização desse mecanismo cinético.

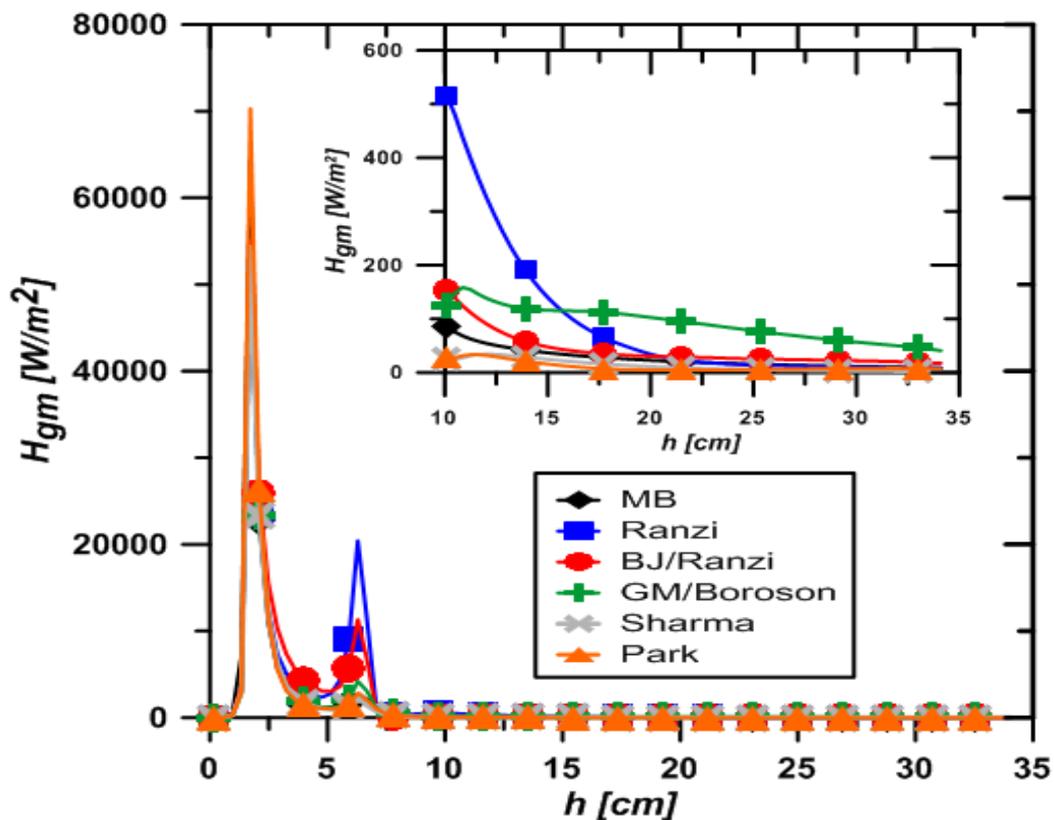


Figura 6.6 - Perfil de transferência de calor por convecção entre a fase gasosa e a fase da biomassa ao longo do reator.

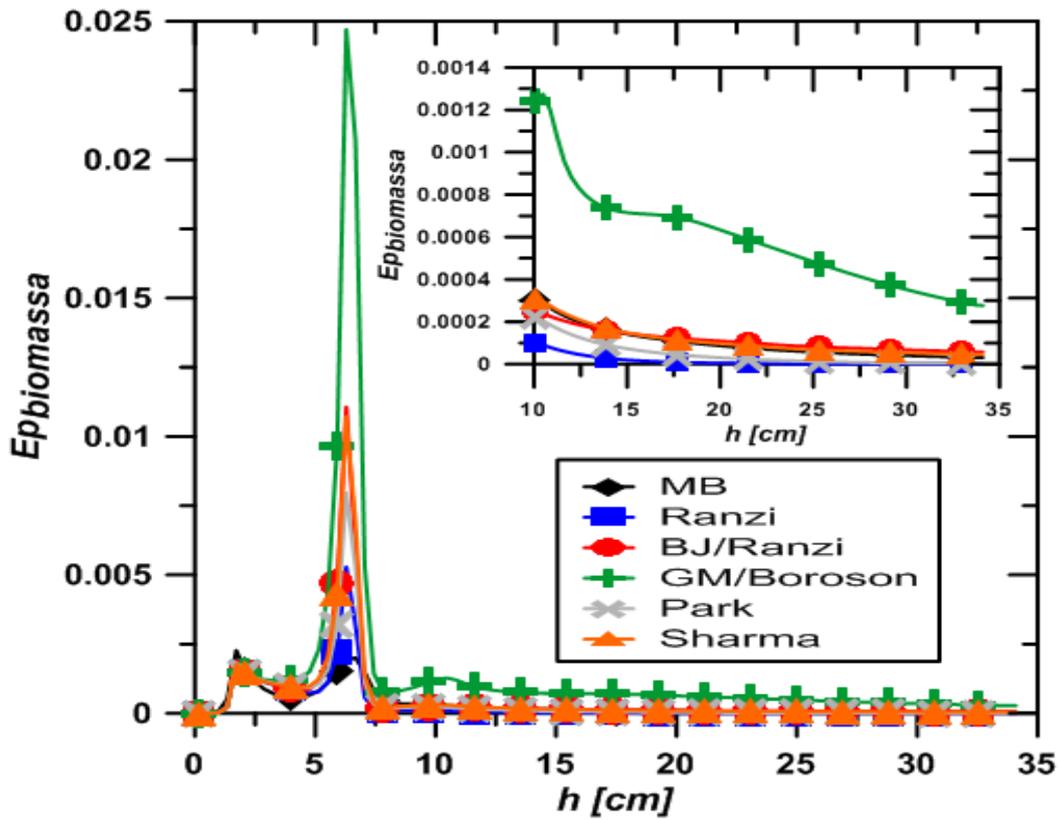


Figura 6.7 - Perfil de fração volumétrica de biomassa ao longo do reator.

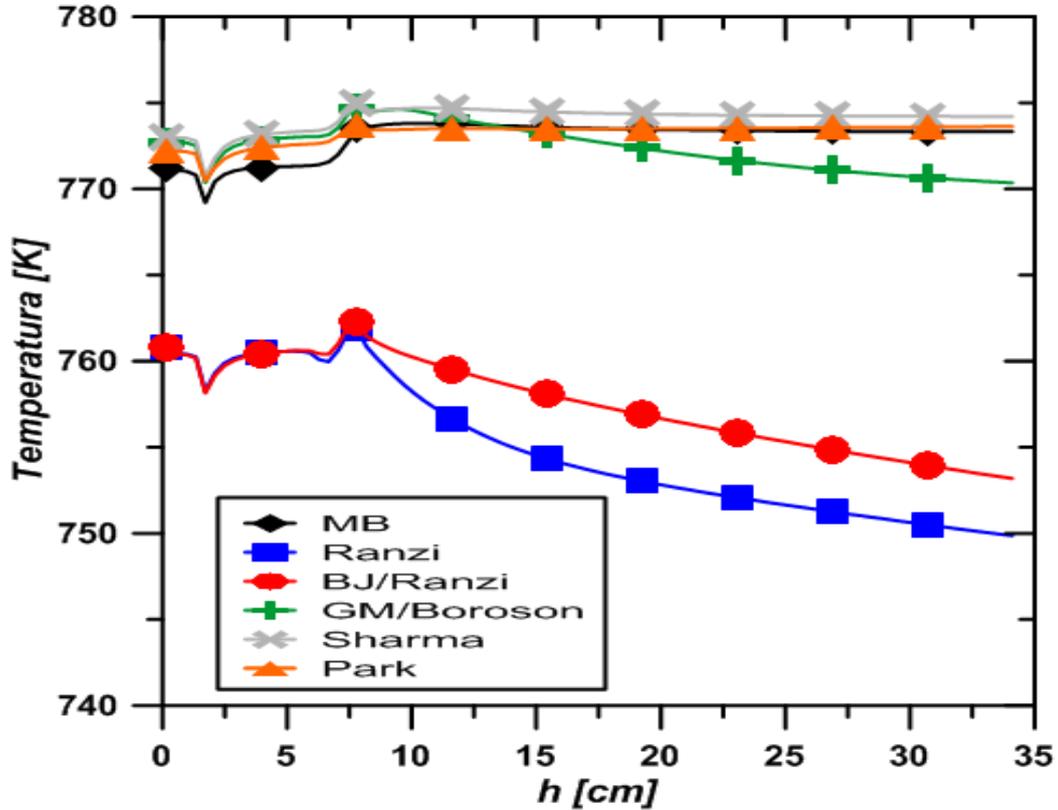


Figura 6.8 - Perfil de temperatura ao longo do reator.

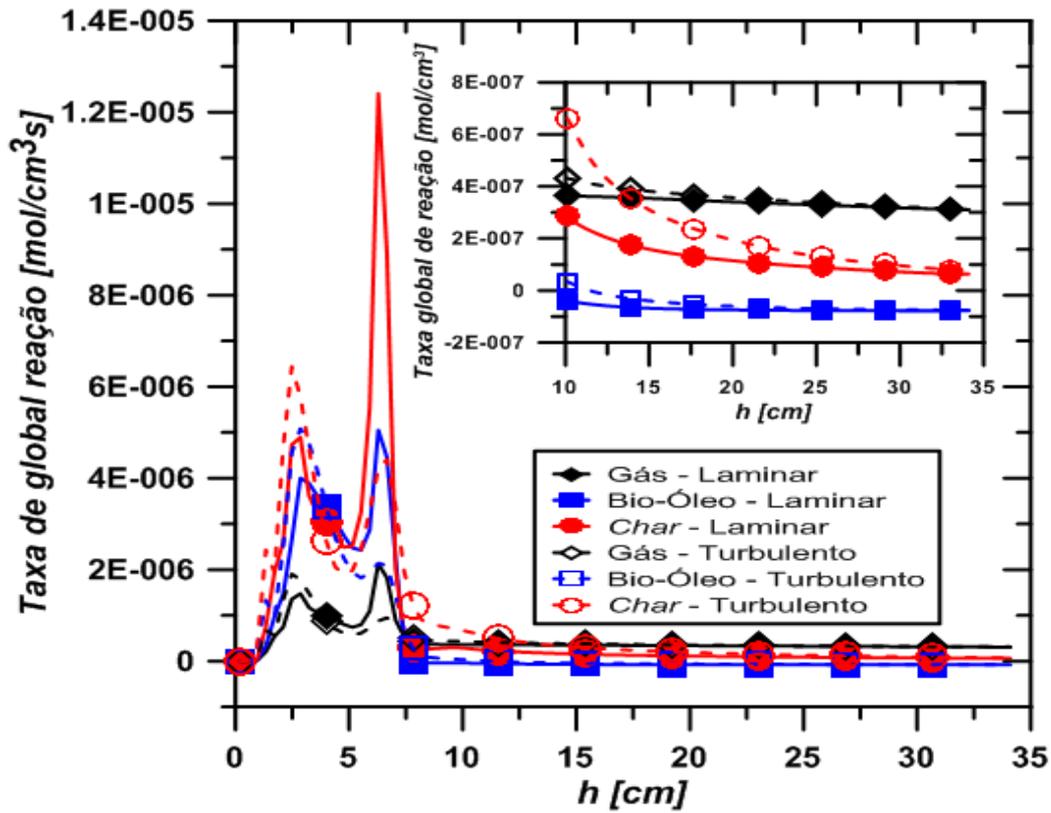


Figura 6.9 - Taxas globais de reação dos produtos para os modelos de Miller e Bellan considerando regime laminar e turbulento.

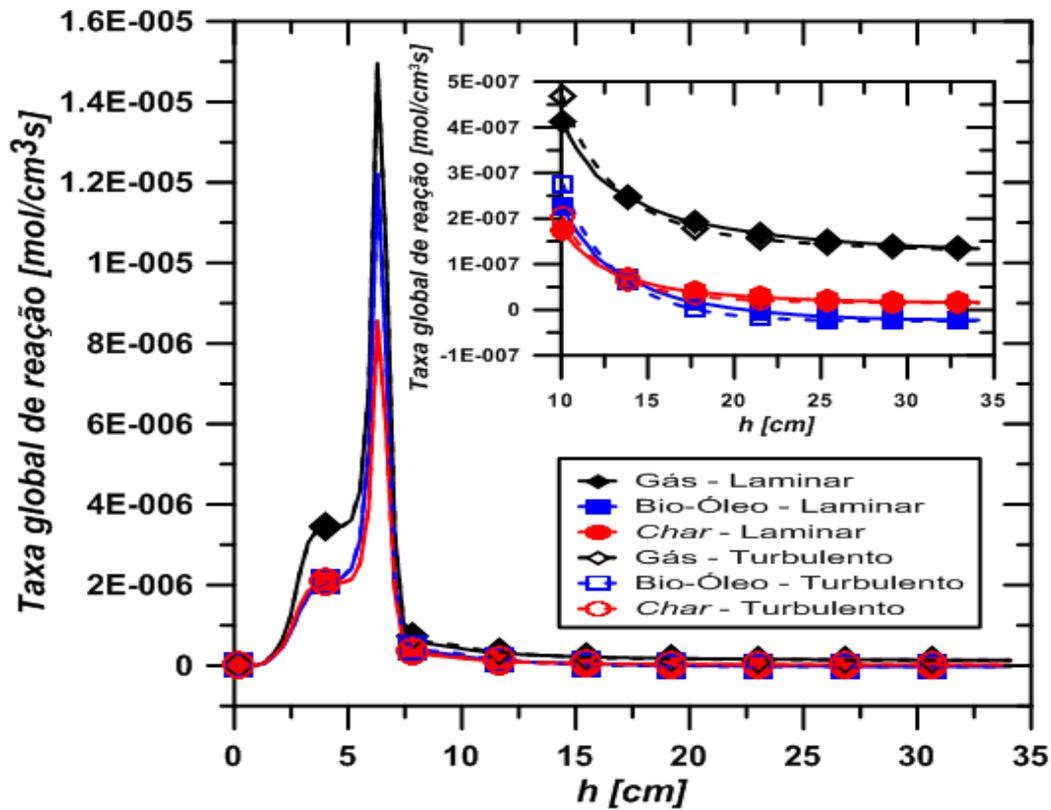


Figura 6.10 - Taxas globais de reação dos produtos para os modelos de Ranzi considerando regime laminar e turbulento.

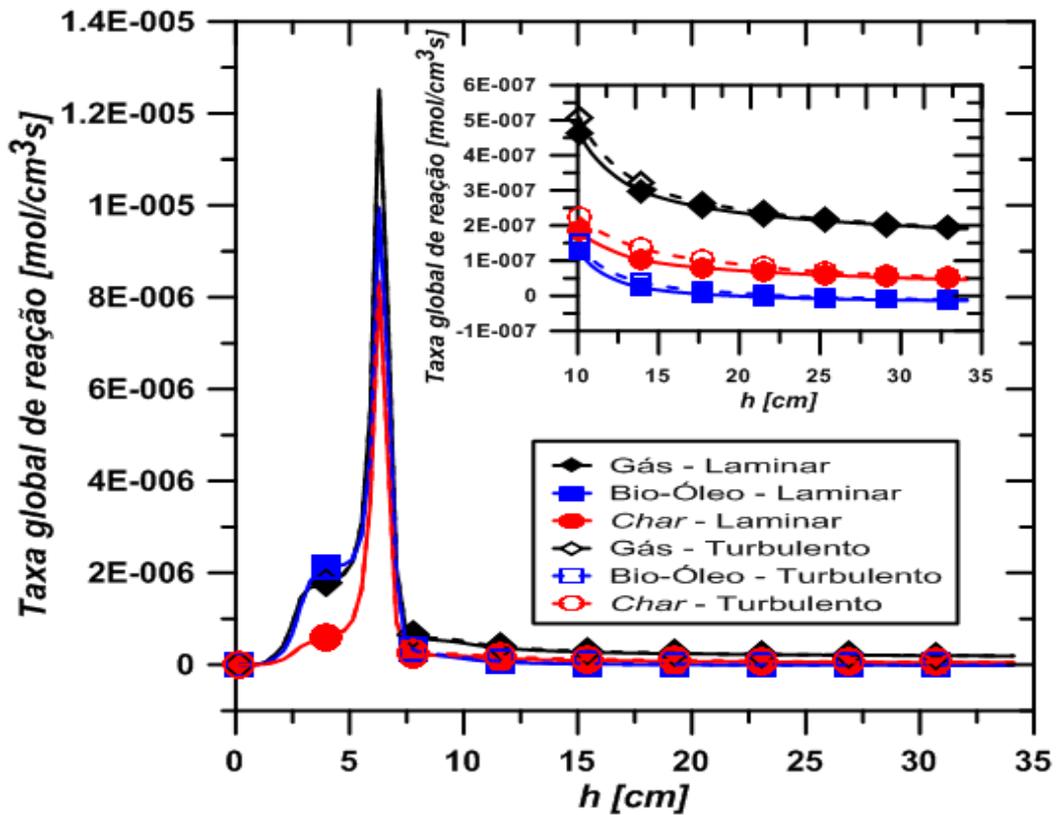


Figura 6.11 - Taxas globais de reação dos produtos para os modelos de BJ/Ranzi considerando regime laminar e turbulento.

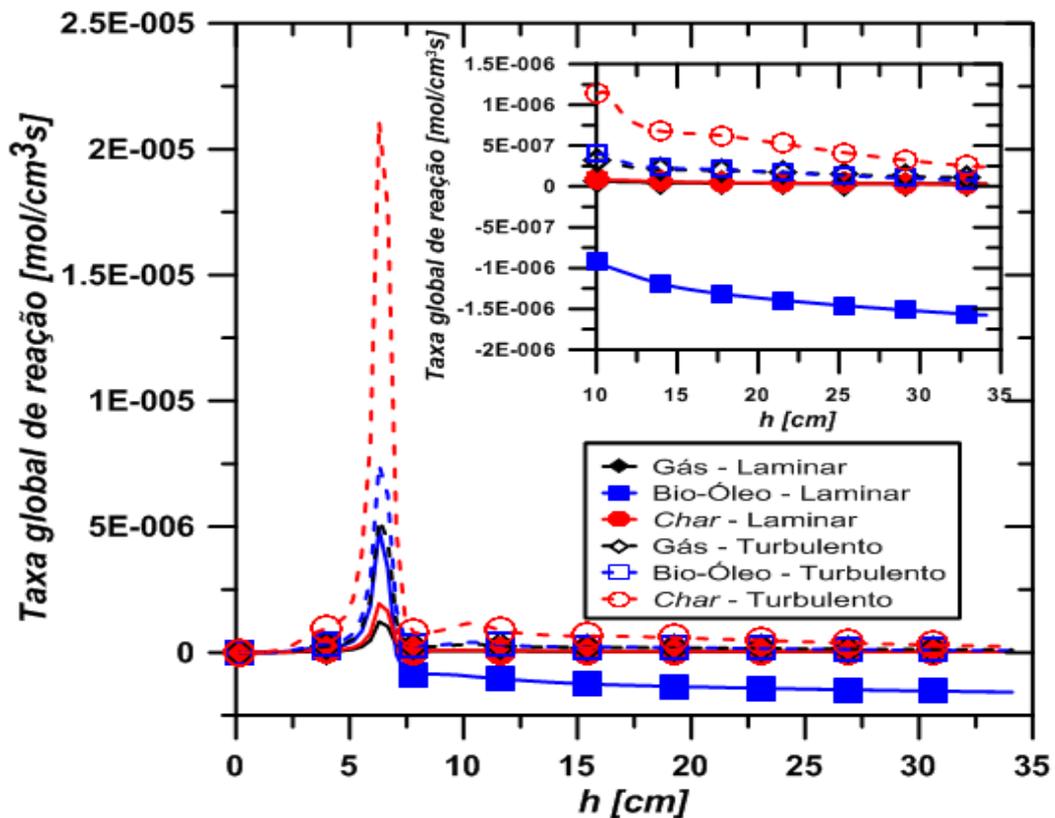


Figura 6.12 - Taxas globais de reação dos produtos para os modelos de GM/Borson considerando regime laminar e turbulento.

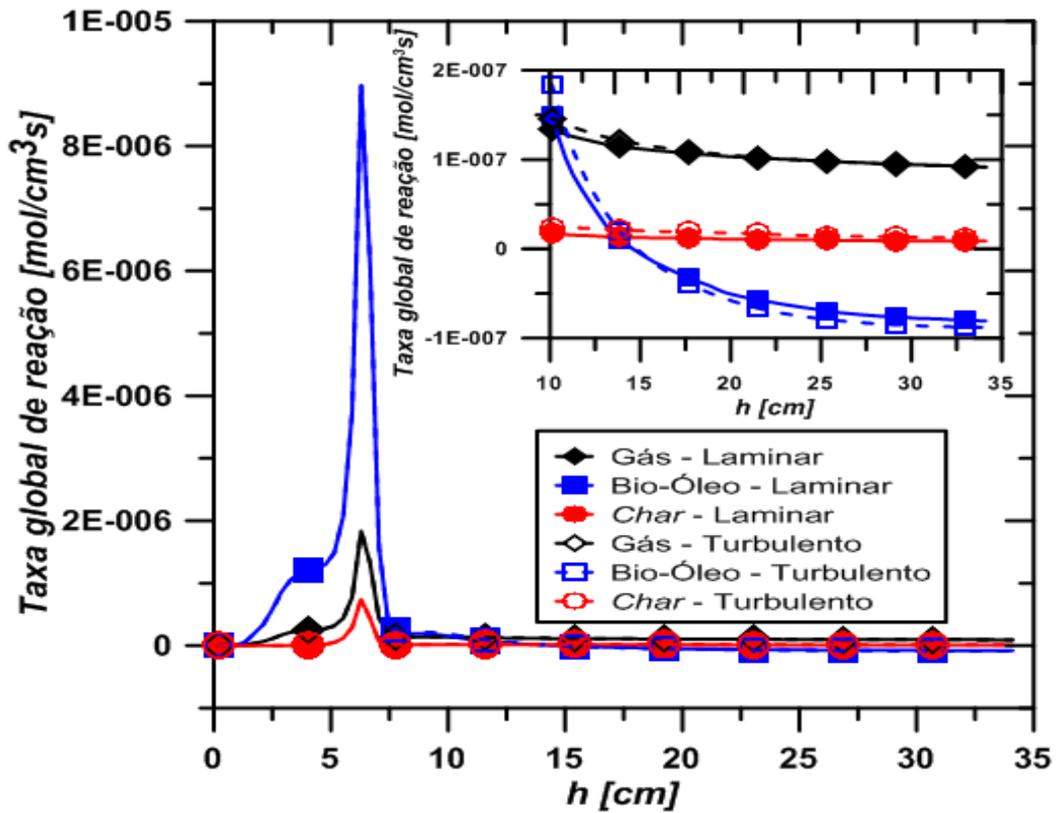


Figura 6.13 - Taxas globais de reação dos produtos para os modelos de Park considerando regime laminar e turbulento.

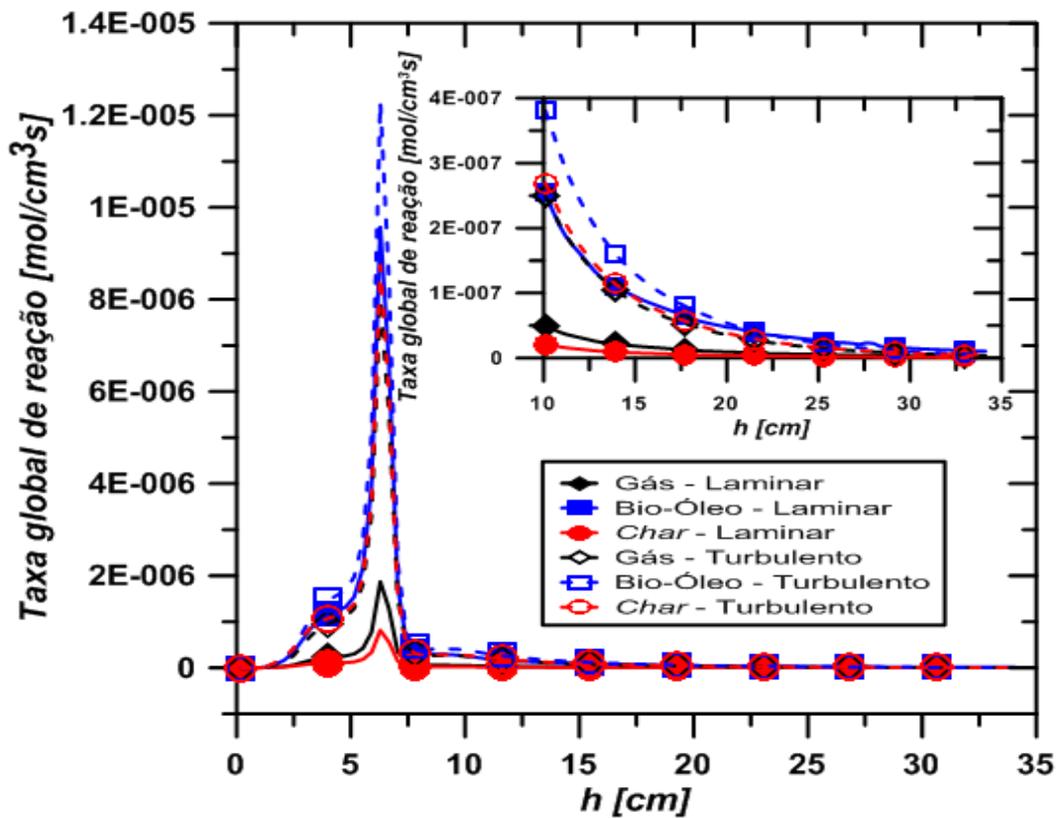


Figura 6.14 - Taxas globais de reação dos produtos para os modelos de Sharma considerando regime laminar e turbulento.

As Figs. 6.15, 6.16 e 6.17 mostram os perfis de temperatura ao longo do reator para regime laminar e turbulento para os modelos cinéticos testados. Pode ser observado que para todos os modelos cinéticos, a turbulência causa queda de temperatura. Uma possível causa para tal, é o fato da turbulência intensificar a troca de calor entre as fases. Para cada um dos modelos estudados, a soma das contribuições dos calores de reação de cada etapa fornece um calor de reação global endotérmico. Logo, a intensificação devida à turbulência intensificava a endotermicidade da pirólise, o que faz com que a temperatura caia.

Pode ser observado também que o modelo de Miller e Bellan apresenta as maiores diferenças de temperatura entre os regimes de escoamento ao longo de todo o reator. Para os modelos de Ranzi e BJ/Ranzi, a temperatura para os dois regimes de escoamento são bem próximas entre si na região do leito, porém a diferença entre elas aumenta na região do *freeboard*. Já para as cinéticas de GM/Boroson, Park e Sharma, a temperatura entre os dois regimes é praticamente igual na região do leito e diferente no *freeboard*.

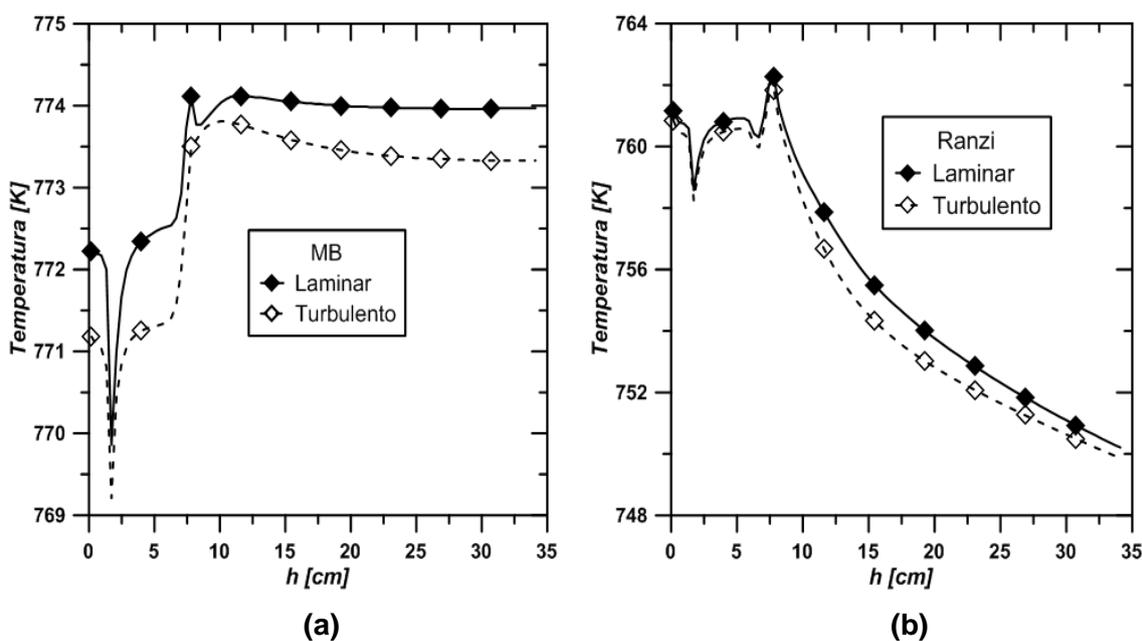


Figura 6.15 – Perfis de temperatura para os regimes laminar e turbulento para os modelos de Miller e Bellan (a) e Ranzi (b).

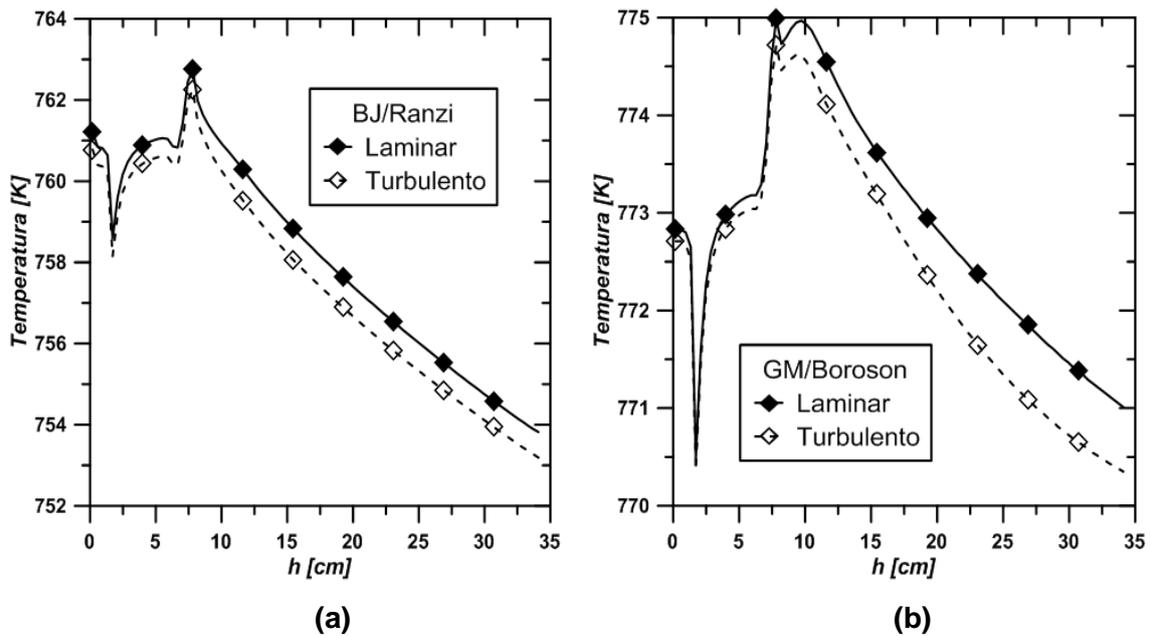


Figura 6.16 - Perfis de temperatura para os regimes laminar e turbulento para os modelos de BJ/Ranzi (a) e GM/Boroson (b).

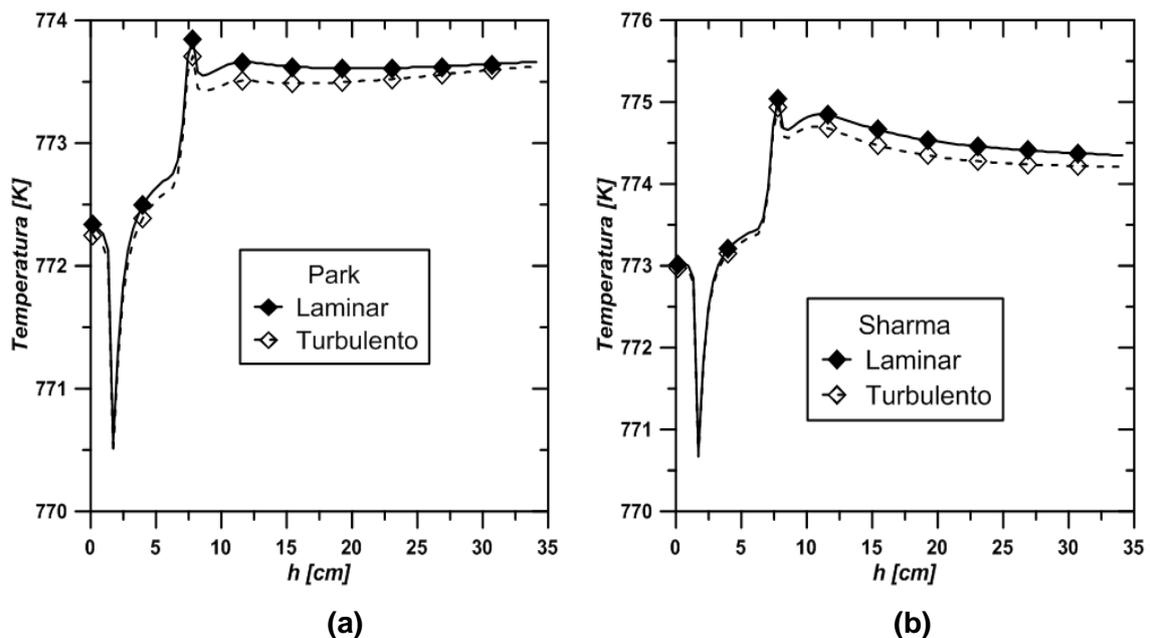


Figura 6.17 - Perfis de temperatura para os regimes laminar e turbulento para os modelos de Park (a) e Sharma (b).

Como já dito, a pirólise pode ser uma etapa inicial do processo de gaseificação em que o objetivo é obter gás combustível apenas, ou um processo como um todo em que o objetivo é obter gases, bio-óleo e *char* como no trabalho experimental de XUE *et al.* (2012). Como visto nos resultados, o modelo de Miller e Bellan mostrou os melhores resultados tanto para a composição do produto final quanto para a temperatura de saída. Porém, se em futuros trabalhos se desejar realizar simulações

de gaseificação, o modelo de Miller e Bellan já não será apropriado, pois ele não fornece os componentes dos gases permanentes que serão oxidados e gaseificados. Portanto, é necessário um modelo mais detalhado. Visto que os modelos de Ranzi e BJ/Ranzi não forneceram bons resultados para a quantidade de gases, *char* e bio-óleo, o modelo de Anca-Couce aparece como uma solução plausível.

O modelo de Anca-Couce consiste em uma alteração dos mecanismos do modelo de Ranzi. Isso é feito através da utilização de cinco parâmetros (x_1 , x_5 , x_8 , x_{12} , x_{13}), como pode ser visto na Fig. 3.9. Apesar de ANCA-COUCÉ *et al.* (2014b) utilizarem valores constantes para esses parâmetros, eles informam que os valores dependem de fatores como temperatura, tamanho de partícula e quantidade de cinzas. Obter uma função para esses parâmetros está longe do escopo deste trabalho, portanto será analisada a influência que esses parâmetros possuem nos produtos, ao serem empregados individualmente para cada componente da biomassa de forma a obter um valor ótimo que melhor reproduza os resultados experimentais.

Na Tab. 6.12 é mostrado o resultado do emprego do modelo de Anca-Couce quando utilizado individualmente em cada componente (celulose, hemicelulose e lignina), sendo que os outros componentes mantêm a estrutura original do modelo de Ranzi. Também é mostrado quando os parâmetros são empregados em todos os componentes ao mesmo tempo. A variável denominada $x_{celulose}$ representa o parâmetro das reações da celulose x_1 , já a variável $x_{hemicelulose}$ representa os parâmetros das reações da hemicelulose x_5 e x_8 . Por último a variável $x_{lignina}$ representa os parâmetros das reações da lignina x_{12} e x_{13} . Quando é mostrado apenas os valores $x = 0,0$ e $x = 1,0$, significa que todos os cinco parâmetros possuem esse mesmo valor e que os três componentes lignocelulósicos sofrem as reações modificadas do modelo de Anca-Couce. Já quando é mostrado apenas $x_{celulose}$ significa que apenas as reações para a celulose sofrem a modificação do modelo de Anca-Couce enquanto que as reações para hemicelulose e lignina são as originais do modelo de Ranzi. O mesmo raciocínio é utilizado quando mostradas as variáveis $x_{hemicelulose}$ e $x_{lignina}$.

São mostrados apenas os valores extremos para os parâmetros. Desta forma, podemos fazer uma melhor análise do comportamento da cinética e escolher um valor ideal para os parâmetros, assim como definir quais componentes lignocelulósicos terão suas reações modificadas pelo modelo de Anca-Couce. Pela Tab. 6.12 pode-se perceber que a quantidade de gás depende fortemente do valor do parâmetro escolhido para a hemicelulose, variando muito pouco com o valor do parâmetro da lignina e permanecendo praticamente constante com a variação do valor do parâmetro

da celulose. A quantidade de *char* mostrou depender dos valores dos parâmetros dos três componentes, resultando em um aumento significativo com o aumento desses valores. Já a quantidade de bio-óleo mostrou comportamentos diferentes: ela depende mais dos valores dos parâmetros escolhidos para a celulose e lignina do que para a hemicelulose. Entretanto, há um aumento da quantidade de bio-óleo com o aumento do valor do parâmetro da hemicelulose e uma redução com o aumento dos valores dos parâmetros da lignina e, principalmente, com o da celulose.

A presente análise da influência individualizada dos parâmetros confirma o que é observado por alguns autores de que a quantidade de bio-óleo é mais dependente da celulose e a quantidade de gás é mais dependente da hemicelulose.

Tabela 6.12 – Porcentagem dos produtos gerados pela variação dos parâmetros do modelo de Anca-Couce.

		Gás [%]	Bio-óleo [%]	Char [%]	Temperatura de saída [K]
Experimental (XUE <i>et al.</i>, 2012)		19,20-21,80	70,30-73,10	11,50-14,50	773,00
$x = 0,0$		34,94	55,08	9,99	755,53
$x = 1,0$		15,38	38,06	46,55	761,67
$x_{celulose}$	0,0	34,92	56,10	8,98	757,66
	1,0	34,01	42,06	23,93	764,59
$x_{hemicelulose}$	0,0	31,77	59,94	8,29	751,32
	1,0	16,84	64,33	18,83	751,25
$x_{lignina}$	0,0	30,77	60,08	9,15	745,00
	1,0	27,92	51,44	20,64	744,08

Como pode ser visto na Tab. 6.12, o único parâmetro cuja variação permite resultados mais próximos aos experimentais é o relativo às reações da hemicelulose. Nota-se ainda que um valor próximo a 1,0 proporcionaria melhores resultados para as quantidades de gás e *char*, porém não superaria o resultado do modelo de Miller e Bellan. O valor de 0,7 obteve os melhores resultados com 21,32%, 63,03% e 15,64% para as quantidades de gás, bio-óleo e *char*, respectivamente, com uma temperatura de saída de 751,27 K.

Apesar da obtenção de bons resultados, no presente trabalho será proposta uma modificação ao modelo de Anca-Couce. A modificação consiste na mesma idéia que culminou com o modelo de BJ/Ranzi: as constantes k_1 , k_2 e k_8 da Tab. 6.9 são

trocadas pelos valores k_{1c} , k_{1h} e k_{2l} da Tab. 6.4 dando origem a um novo modelo aqui denominado de BJ/Anca-Couce.

Pelos resultados apresentados na Tab. 6.13 percebe-se que a dependência da distribuição dos produtos em relação aos componentes individuais permanece. Porém, pode ser observado que um valor do parâmetro das reações da hemicelulose próximo a 1,0 e um valor do parâmetro das reações da lignina próximo a 0,0 fornecem resultados mais próximos aos valores experimentais. A combinação de um valor de 0,8 para o parâmetro das reações da hemicelulose e de 0,0 para o parâmetro das reações da lignina fornece os melhores resultados com 20,36%, 64,93% e 14,71% para as quantidades de gás, bio-óleo e *char*, respectivamente, com uma temperatura de saída de 760,46 K.

Tabela 6.13 – Porcentagem dos produtos gerados pela variação dos parâmetros do modelo BJ/Anca-Couce.

		Gás [%]	Bio-óleo [%]	Char [%]	Temperatura de saída [K]
Experimental (XUE et al., 2012)		19,20-21,80	70,30-73,10	11,50-14,50	773,00
$x = 0,0$		34,50	51,65	13,85	758,51
$x = 1,0$		14,78	36,94	48,28	766,61
$x_{celulose}$	0,0	29,21	60,87	9,92	760,18
	1,0	27,79	47,22	24,99	767,44
$x_{hemicelulose}$	0,0	30,91	58,97	10,12	749,40
	1,0	16,26	63,92	19,82	754,53
$x_{lignina}$	0,0	25,95	68,67	5,37	753,56
	1,0	23,87	57,76	18,36	752,80

Pelo resultado observa-se que o novo modelo BJ/Anca-Couce forneceu melhores resultados para a distribuição dos produtos e temperatura de saída do que o modelo de Anca-Couce. Ao comparar o resultado do modelo de BJ/Anca-Couce obtido com uma combinação de um valor de 0,8 para o parâmetro das reações da hemicelulose e de 0,0 para o parâmetro das reações da lignina com o resultado do modelo de Miller e Bellan, nota-se que também foi obtido uma melhora no resultado da quantidade de bio-óleo e *char*. Porém, a temperatura continua sendo abaixo do valor experimental e do previsto pelo modelo de Miller e Bellan.

As Figs. 6.18 até 6.25 mostram as taxas de formação do gás e do *char* e a taxa global de reação do bio-óleo com a variação individual dos parâmetros de cada

componente e da variação deles em conjunto para as cinéticas de Anca-Couce e BJ/Anca-Couce, respectivamente. Pelas Figs. 6.18 até 6.21, observa-se que na cinética de Anca-Couce as variações dos parâmetros produzem perfis semelhantes das taxas do gás, bio-óleo e *char* ao longo do reator, sendo diferentes apenas em intensidade. Observa-se também que todos possuem o pico da reação na mesma região que é a zona de *splash*. Já pelas Figs. 6.22 até 6.25, se observa que a cinética de BJ/Anca-Couce apresenta perfis diferentes dependendo de qual parâmetro foi empregado, podendo apresentar picos na zona de *splash*, no meio do leito ou nos dois pontos. Pode ser notado que esses perfis possuem certa semelhança com o perfil apresentado pelo modelo de Miller e Bellan. Isso pode justificar o fato de a combinação de parâmetros do modelo de BJ/Anca-Couce proporcionar resultados semelhantes aos de Miller e Bellan.

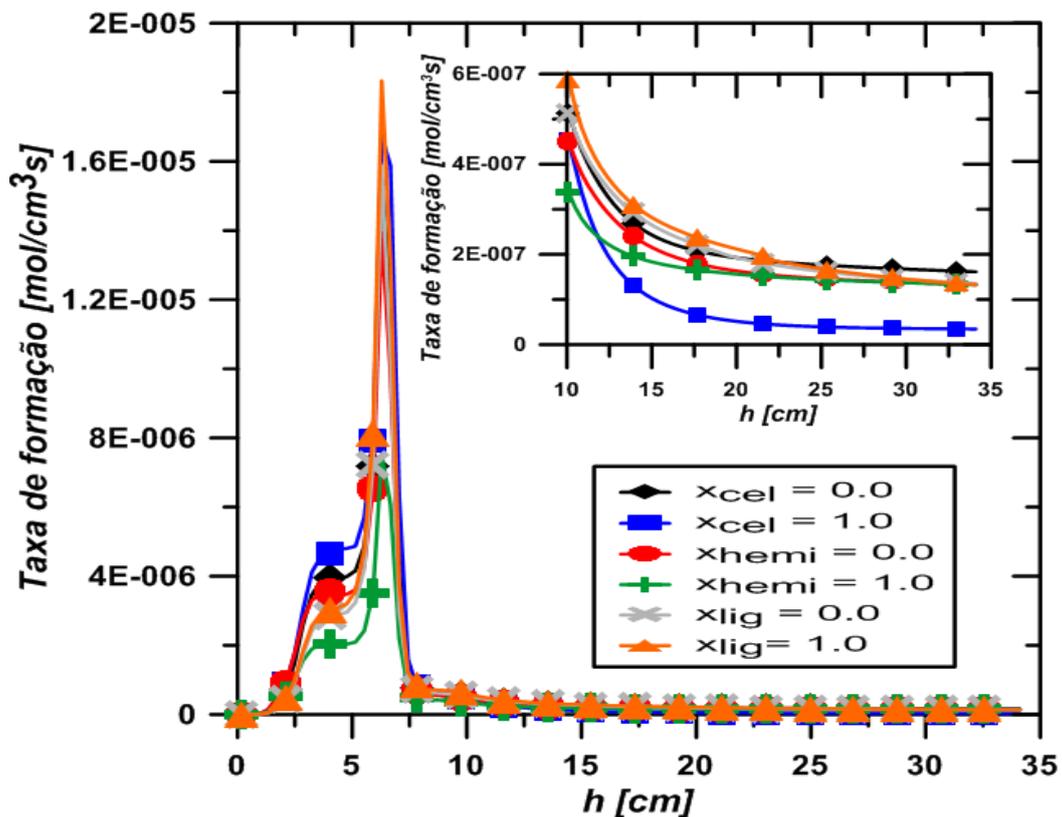


Figura 6.18 - Taxas de formação do gás para a variação individual dos valores dos parâmetros de cada componente para a cinética de Anca-Couce.

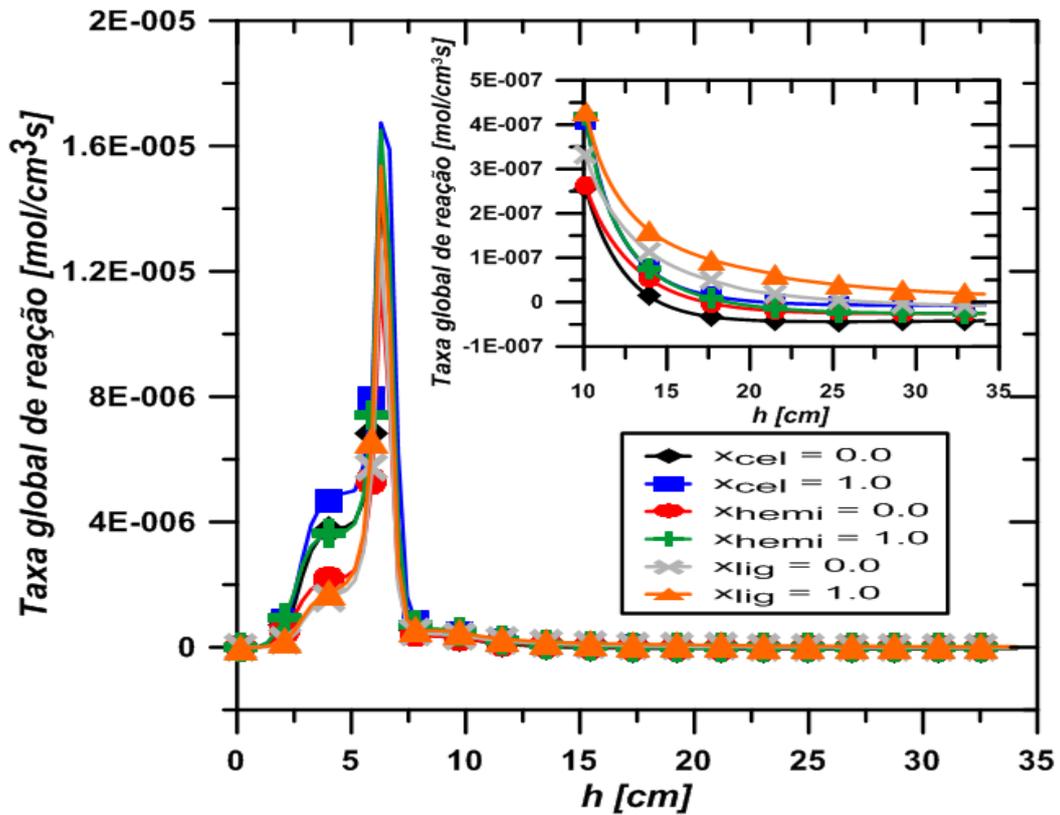


Figura 6.19 - Taxas globais de reação do bio-óleo para a variação individual dos valores dos parâmetros de cada componente para a cinética de Anca-Couce.

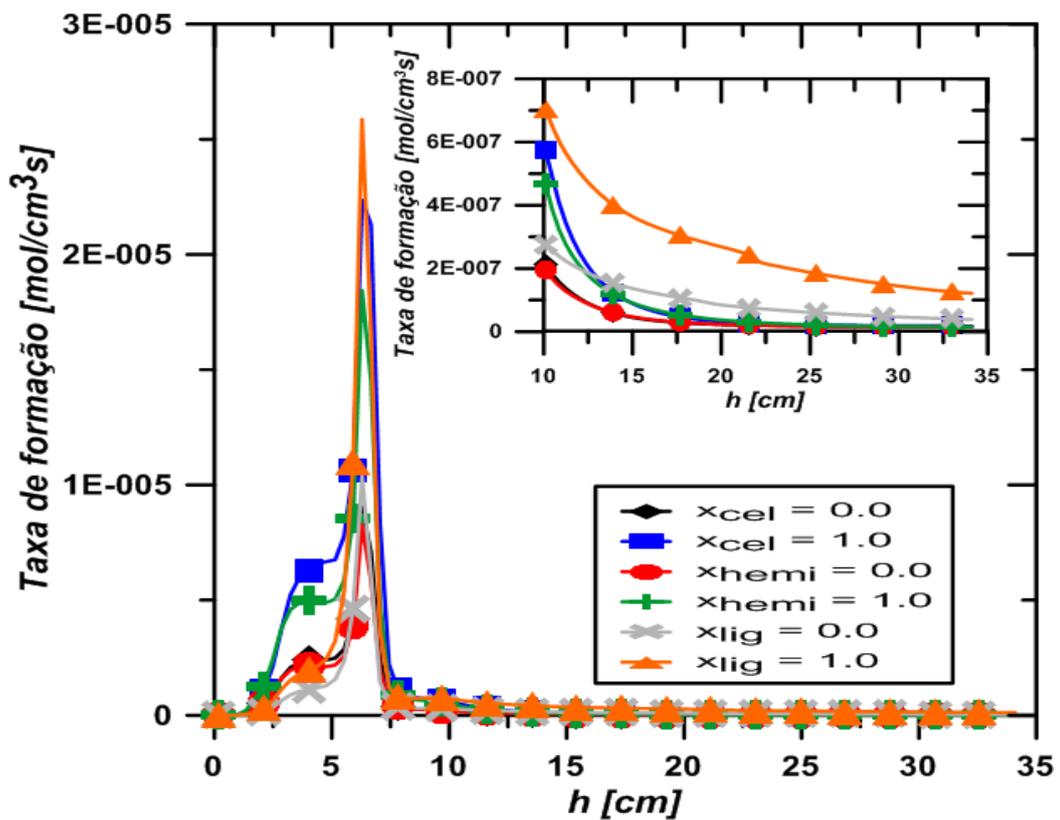


Figura 6.20 - Taxas de formação do *char* para a variação individual dos valores dos parâmetros de cada componente para a cinética de Anca-Couce.

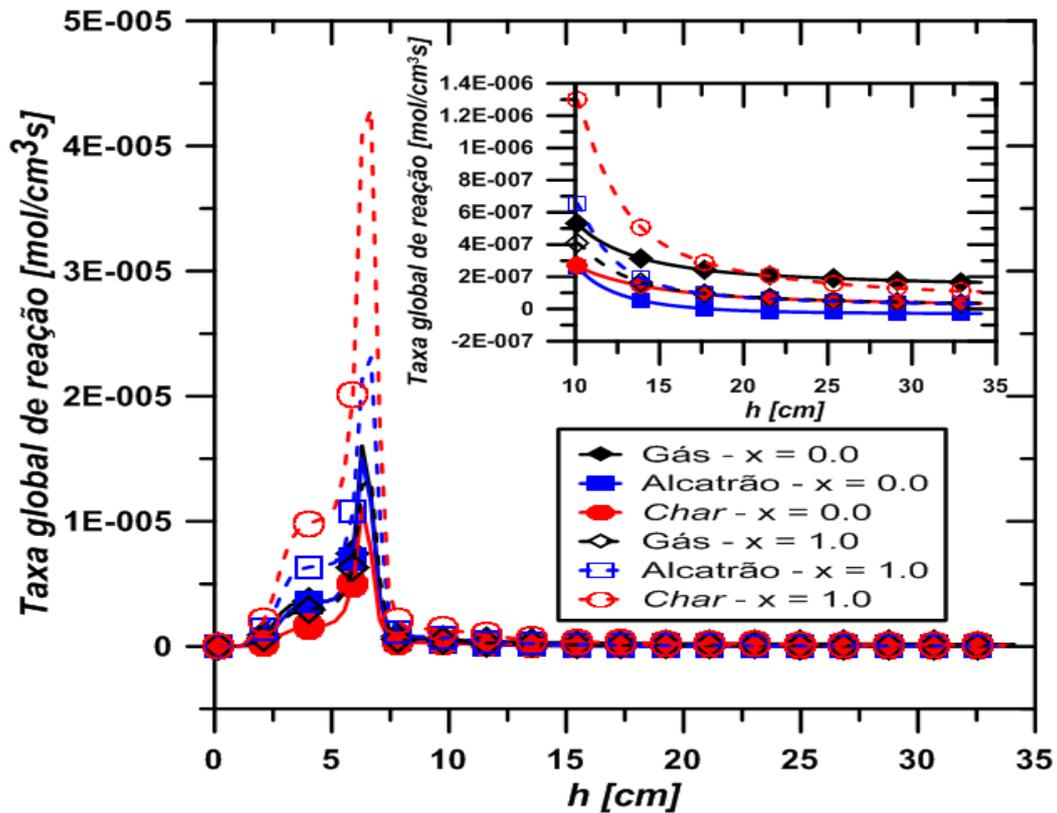


Figura 6.21 – Taxas globais de reação do gás, bio-óleo e *char* para a variação dos valores dos parâmetros dos três componentes para a cinética de Anca-Couce.

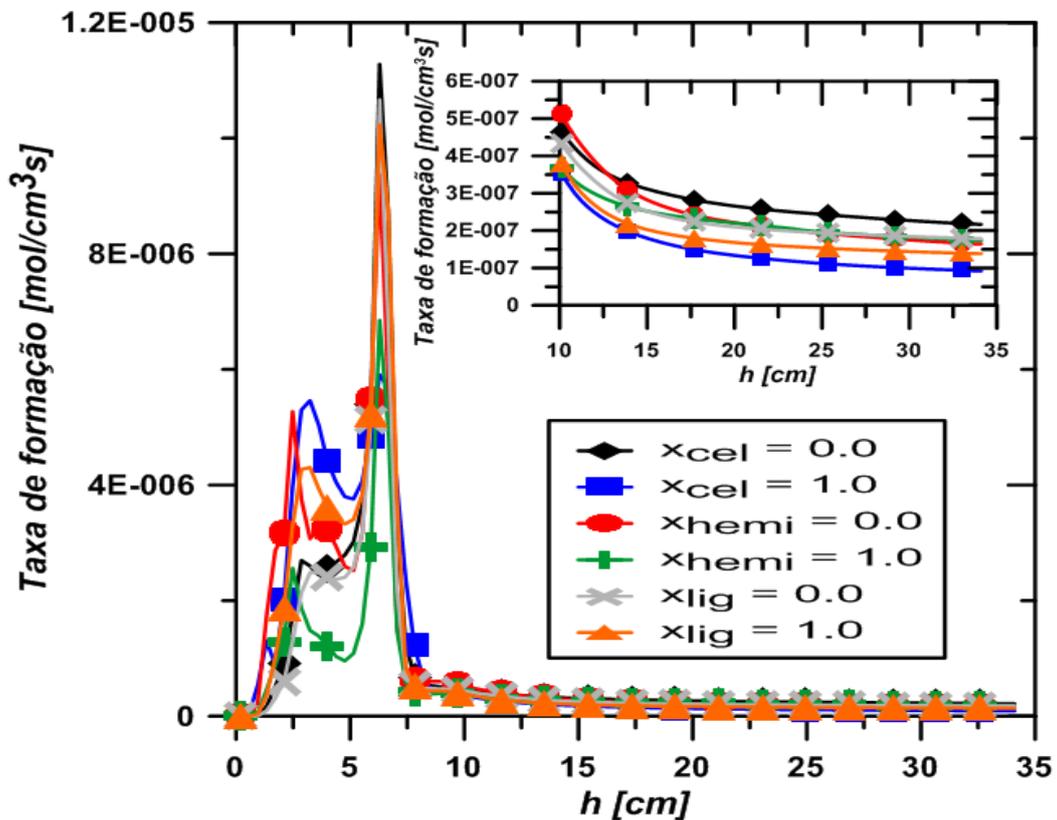


Figura 6.22 - Taxas de formação do gás para a variação individual dos valores dos parâmetros de cada componente para a cinética de BJ/Anca-Couce.

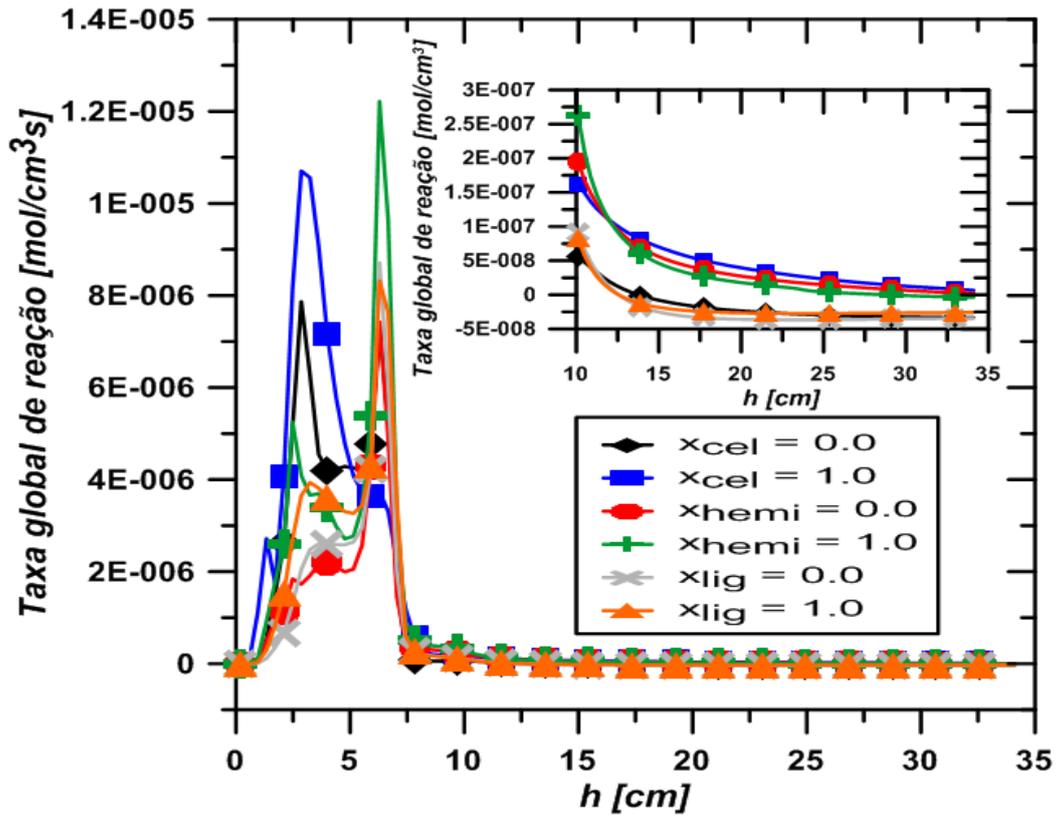


Figura 6.23 - Taxas globais de reação do bio-óleo para a variação individual dos valores dos parâmetros de cada componente para a cinética de BJ/Anca-Couce.

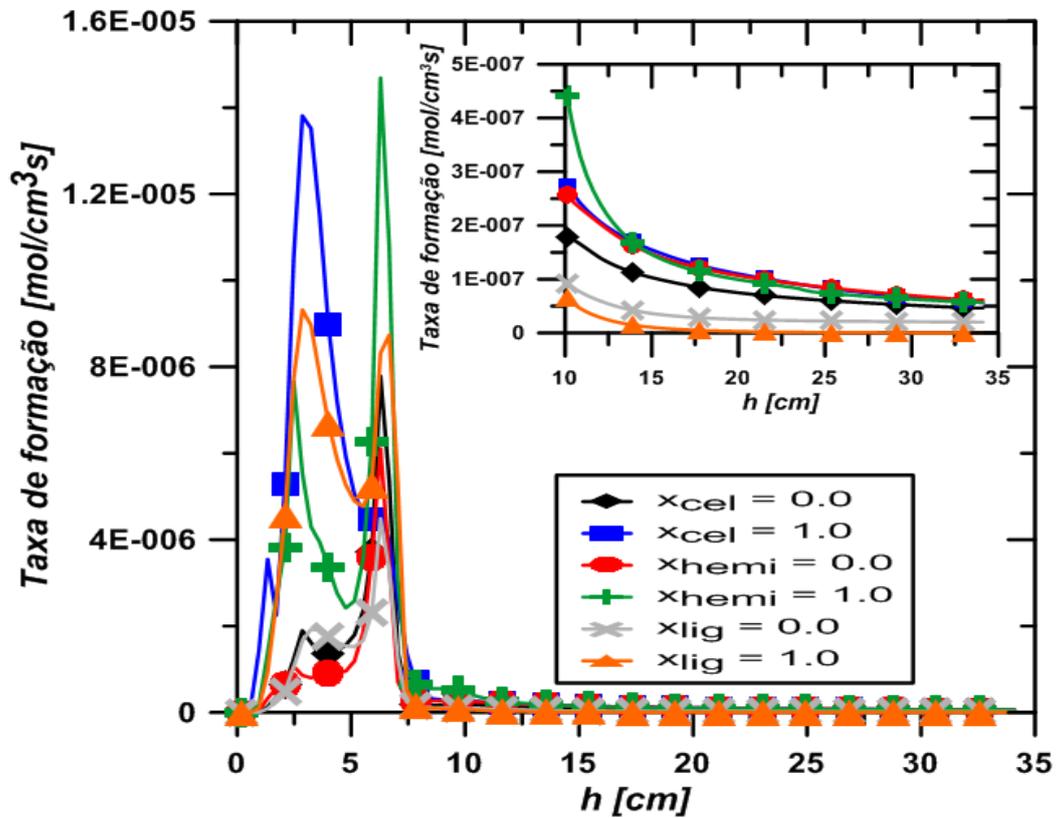


Figura 6.24 - Taxas de formação do *char* para a variação individual dos valores dos parâmetros de cada componente para a cinética de BJ/Anca-Couce.

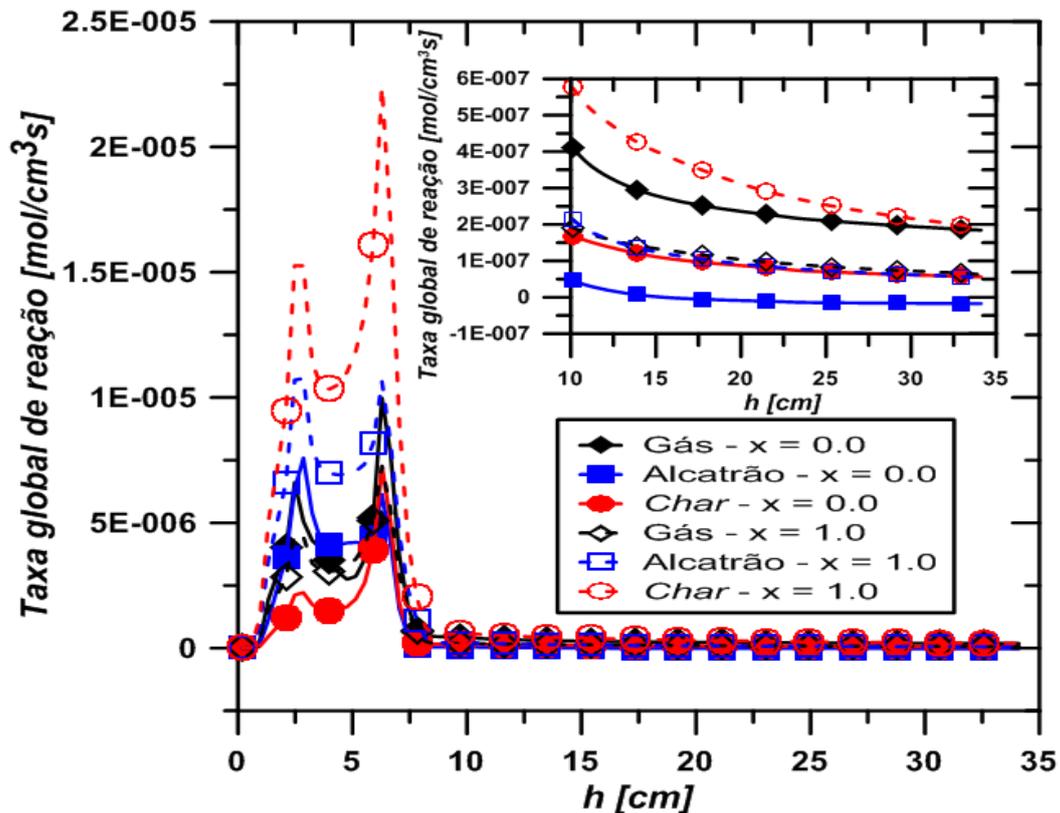
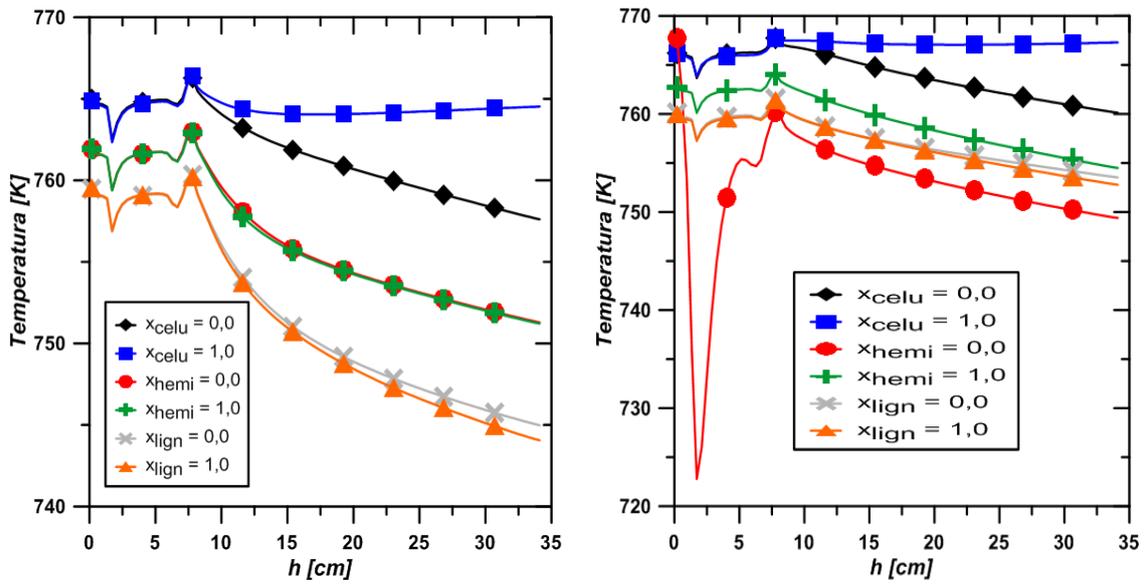


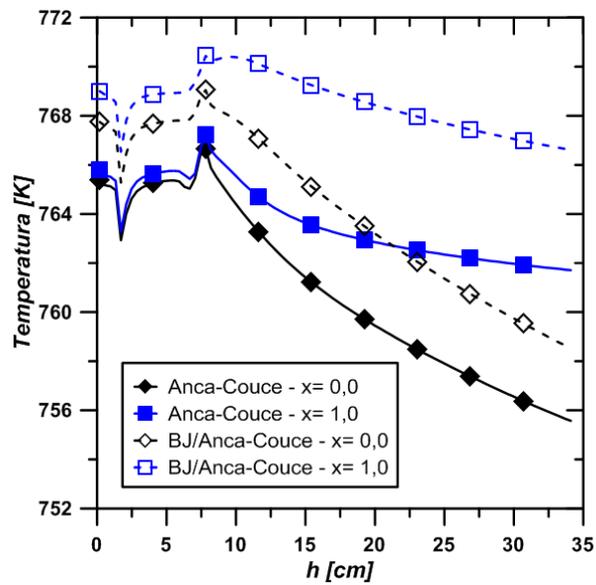
Figura 6.25 - Taxas globais de reação do gás, bio-óleo e *char* para a variação dos valores dos parâmetros dos três componentes para a cinética de BJ/Anca-Couce.

Por último, as Figs .6.26(a-c) mostram os perfis de temperatura ao longo do reator variando-se os valores dos parâmetros dos modelos de Anca-Couce e BJ/Anca-Couce. Observa-se efeitos distintos na temperatura dependendo de qual componente teve seu parâmetro utilizado. Para a celulose, nota-se que a temperatura do leito permanece a mesma enquanto que a do *freeboard* aumenta com o aumento do valor do parâmetro, para os dois modelos cinéticos. Também pode ser visto que para os dois modelos cinéticos, a variação do parâmetro da lignina quase não altera a temperatura ao longo do reator. Já para a hemicelulose, a temperatura ao longo do reator permanece constante com a variação do seu parâmetro no modelo de Anca-Couce, porém, para o modelo de BJ/Anca-Couce essa variação é bem significativa. Pela Fig. 6.26(c) notamos que ao utilizarmos os parâmetros de todos os componentes, há um aumento da temperatura ao longo do reator ao aumentarmos os valores dos parâmetros. Esse fenômeno ocorre pois com o aumento do valor do parâmetro há uma maior redução na produção dos compostos do bio-óleo, como pode ser visto em ANCA-COUCÉ *et al.* (2014b). Como o craqueamento de muitos desses compostos são reações endotérmicas, uma menor produção desses compostos acarreta em menos reações endotérmicas de craqueamento, elevando a temperatura.



(a)

(b)



(c)

Figura 6.26 – Perfis de temperatura para a variação individual dos valores dos parâmetros de cada componente para a cinética de Anca-Couce (a), BJ/Anca-Couce (b) e dos valores de todos os parâmetros nos dois modelos (c).

7. Pirólise de Bagaço de Cana-de-Açúcar

Neste capítulo é modelada e analisada a pirólise de bagaço de cana-de-açúcar com base no trabalho experimental de HUGO (2010). Neste trabalho é realizada a pirólise de bagaço em três temperaturas diferentes. Portanto, é analisado o comportamento das cinéticas de Miller e Bellan, Ranzi, BJ/Ranzi, Park e Sharma nas três faixas de temperatura para determinarmos qual melhor se aplica aos dados experimentais. O modelo de GM/Boroson não será utilizado devido aos resultados incompatíveis na pirólise de madeira observados no Cap. 6. Além disso, é analisado o efeito da variação da velocidade de fluidização nos produtos para as três faixas de temperatura experimentais. Por último, é avaliado o efeito de parâmetros numéricos, como o modelo de arrasto e de transferência de calor entre gás e biomassa nos produtos. Para todos os casos simulados neste capítulo é empregado o modelo de turbulência $\kappa - \epsilon$. Assim como no caso para madeira, as simulações realizadas são todas bidimensionais.

7.1. Modelagem e Simulações

Como observado na Fig. 7.1, o reator possui altura de 64 cm com o seu diâmetro variando ao longo da altura. A biomassa entra seca e misturada a uma corrente de nitrogênio por uma entrada lateral com diâmetro de 5,2 cm. A entrada do agente fluidizante, que também é nitrogênio, se localiza na parte inferior do reator e possui um diâmetro de 5,6 cm. As condições de entrada da biomassa e do agente fluidizante são mostradas na Tab. 7.1.

No trabalho experimental de HUGO (2010) não é informada a altura do leito, porém de acordo com os resultados obtidos por XIONG *et al.* (2013b), a altura do leito não influencia na proporção entre os produtos da pirólise. Portanto foi considerada uma altura do leito de 22 cm.

Como as simulações são realizadas em domínio bidimensional, a Eq. (6.1) também é empregada para transformar as vazões de biomassa e nitrogênio do domínio 3D para o 2D. Pela vazão volumétrica do agente fluidizante, chega-se a uma velocidade de injeção de 37,19 cm/s.

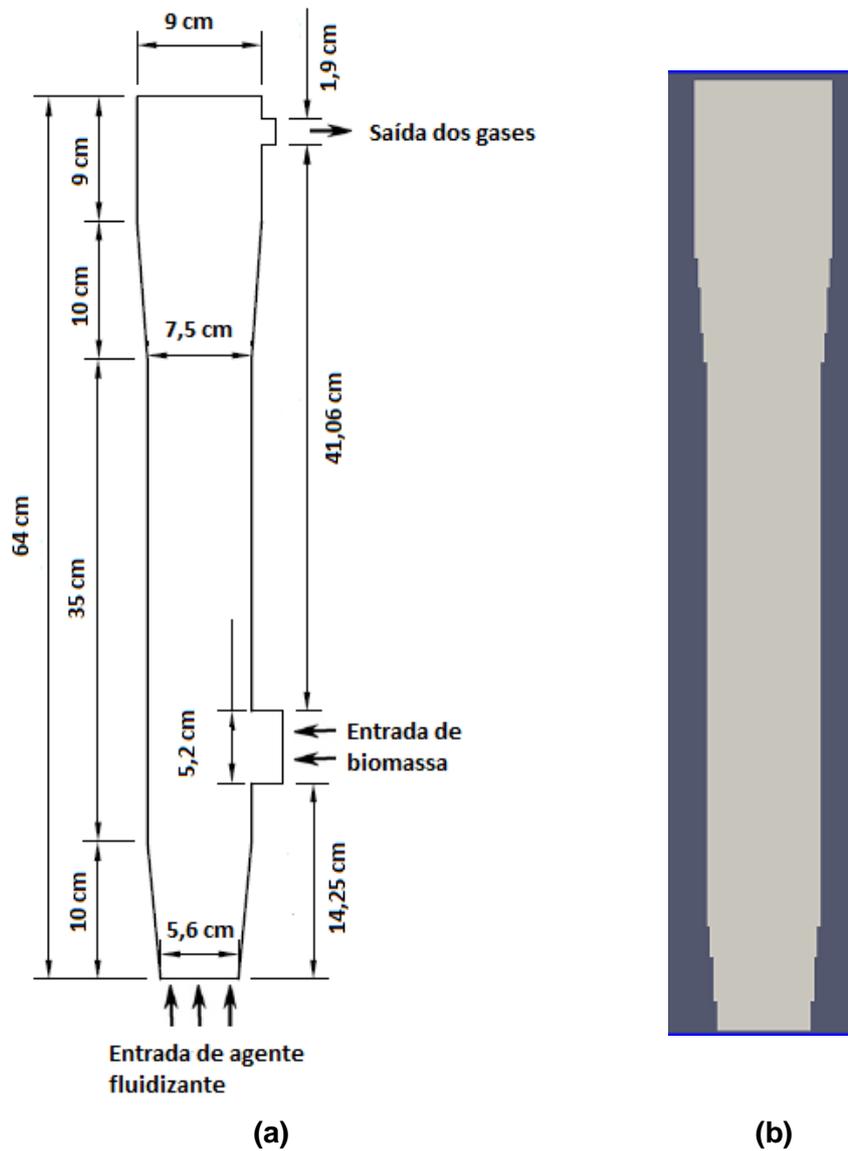


Figura 7.1 – Geometria bidimensional (a) e domínio computacional (b) do reator de HUGO (2010).

Tabela 7.1 – Condições de entrada de biomassa e do agente fluidizante.

Entrada de Agente Fluidizante	
T_{fluid}	500 °C
$Q_{fluid-3D}$	3,3 m ³ /h
Entrada de Biomassa e Nitrogênio	
T_{biom}	50 °C
$\dot{m}_{biom-3D}$	0,9 kg/h
T_{N_2}	50 °C
Q_{N_2-3D}	0,4 m ³ /h

Para as equações de conservação da quantidade de movimento, condições de não deslizamento e de impenetrabilidade foram impostas em todas as paredes do reator. Para as equações de conservação de espécies, é utilizada uma condição de impenetrabilidade nas paredes. Já para as equações de energia, foram empregadas temperaturas prescritas ao longo de todo o reator de forma a simular o aquecimento vindo de um forno, pois não é possível utilizar um fluxo de temperatura variável com o tempo, que foi utilizado no trabalho experimental de HUGO (2010), no MFIX.

Para início da execução das simulações, é necessário primeiramente fazermos um estudo de convergência de malha. O estudo a seguir utilizou três tamanhos de malha diferentes: a primeira com 28x64 volumes finitos, a segunda com 38x128 e a terceira com 74x256 elementos. A cinética empregada neste estudo foi a de Miller e Bellan. Foi considerado uma temperatura de 800 K ao longo de toda a parede do reator e o tempo total de simulação foi de 50 segundos.

Através de estudos realizados, VERISSIMO (2014) afirma que os resultados com passo de tempo fixo são muito próximos aos resultados com passo de tempo variável, tendo uma diferença relativa máxima de 2%. Portanto, para reduzirmos o tempo necessário das simulações, elas são realizadas com passo de tempo variável.

O bagaço de cana-de-açúcar utilizado por HUGO (2010) possui a composição química, retirando-se elementos como nitrogênio e enxofre, mostrada na Tab. 7.2. Através da composição química do bagaço é possível calcular as quantidades de celulose, hemicelulose e lignina. Para isso, há duas opções: as fórmulas desenvolvidas por SHENG e AZEVEDO (2002) ou o método proposto por RANZI *et al.* (2008). Como dito na revisão bibliográfica, no trabalho de SHENG e AZEVEDO (2002) são propostas fórmulas para o cálculo das porcentagens de celulose, Eq. (7.1), e lignina, Eq. (7.2), levando-se em conta as razões molares O/C e H/C e a quantidade de voláteis em base seca livre de cinzas,

$$\begin{aligned}
 \text{Celulose} = & -1019,07 + 293,81 \left(\frac{O}{C}\right) - 187,639 \left(\frac{O}{C}\right)^2 + 65,1426 \left(\frac{H}{C}\right) \\
 & - 19,3025 \left(\frac{H}{C}\right)^2 + 21,7448(VOL) - 0,132123(VOL)^2
 \end{aligned} \tag{7.1}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Lignina} = & 612,099 + 195,366 \left(\frac{O}{C}\right) - 156,535 \left(\frac{O}{C}\right)^2 + 511,357 \left(\frac{H}{C}\right) \\
 & - 177,025 \left(\frac{H}{C}\right)^2 - 24,3224(VOL) + 0,145306(VOL)^2
 \end{aligned} \tag{7.2}$$

Já no trabalho de RANZI *et al.* (2008), é desenvolvida também uma formulação para quantificação da celulose, hemicelulose e dos três tipos de lignina do seu modelo.

Essa formulação é feita admitindo uma proporção entre celulose e hemicelulose, outra entre LIG-H e LIG-C e uma terceira entre LIG-O e LIG-C denominadas de S1, S2 e S3, respectivamente, como mostra a Fig. 7.2 do diagrama criado pelo autor do método para facilitar a visualização do seu modelo. Por último, essas três proporções são utilizadas para um balanço de espécies C, H e O, obtendo-se os cinco componentes.

Tabela 7.2 – Composição química do bagaço de cana-de-açúcar utilizado.

Análise Elementar [% base seca]	
C	50,48
H	6,27
O	43,25
Análise Próxima [% base seca]	
Carbono Fixo	11,90
Voláteis	82,50
Cinzas	5,60

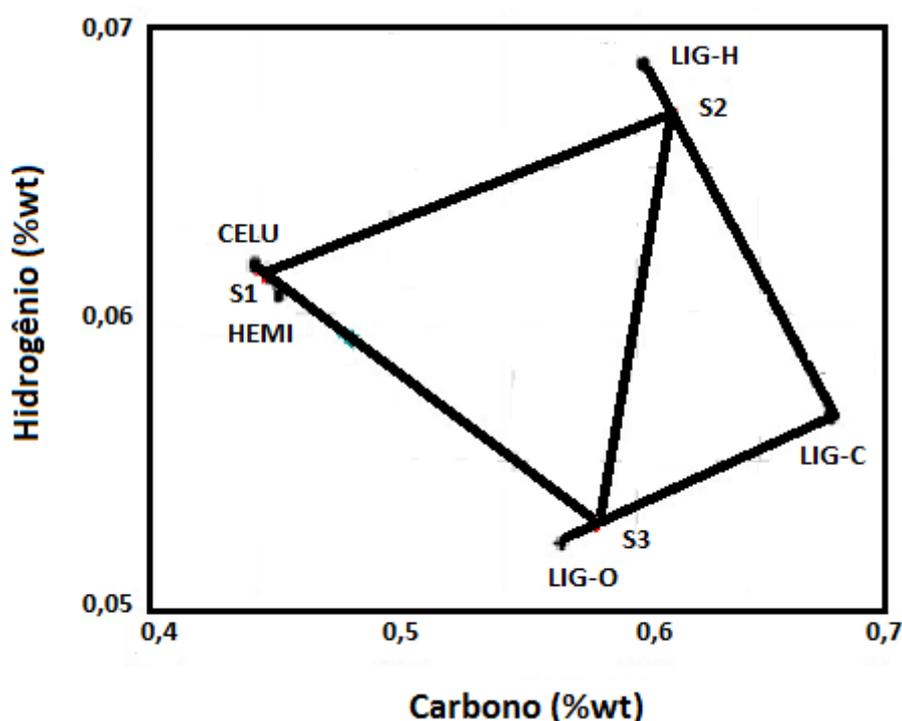


Figura 7.2 – Método proposto por RANZI *et al.* (2008) para o cálculo dos componentes. Adaptado de CUOCI *et al.* (2007).

Ao comparar os dois métodos observa-se algumas vantagens do método de RANZI *et al.* (2008). Essa formulação fornece as quantidades dos três tipos de lignina (LIG-C, LIG-H e LIG-O) do seu modelo além das quantidade de celulose e

hemicelulose. Já a formulação de SHENG e AZEVEDO (2002) só fornece a quantidade total da lignina, sem diferenciar quanto que é de cada tipo, e de celulose. Além disso, não fornece a quantidade exata de hemicelulose. Não se pode afirmar que o valor que precisa ser somado às Eqs. (7.1) e (7.2) para dar 100% corresponde apenas a hemicelulose, devido à quantidade de extrativos que aparecem na quantificação dos componentes em muitos trabalhos na literatura. Como não há uma cinética química para a pirólise dos extrativos e como o modelo de RANZI *et al.* (2008) apresenta a divisão da lignina, ele acaba sendo o mais apropriado para a determinação dos componentes. Assim obtemos a composição mostrada na Tab. 7.3. Como nenhum dos modelos cinéticos empregados contabiliza o efeito catalítico das cinzas, ela é considerada como espécie inerte.

Tabela 7.3 – Componentes lignocelulósicos em base seca calculados pelo método de RANZI (2008).

Componentes lignocelulósicos	
[% base seca]	
Celulose	40,58
Hemicelulose	22,04
LIG-C	4,10
LIG-H	27,11
LIG-O	0,57
Cinzas	5,60

Na Tab. 7.4 são mostradas as propriedades físicas das espécies envolvidas. Assim como no caso para madeira, os valores dos calores específicos, das condutividades térmicas e das viscosidades dinâmicas foram considerados constantes. Já na Tab. 7.5 são mostrados os parâmetros físicos das fases sólidas empregados nas simulações.

Devido à grande difusão numérica relacionada ao esquema de discretização de primeira ordem, GUENTHER e SYAMLAL (2001) relatam que este esquema não consegue descrever o processo de formação de bolhas de forma realística e BRAUN *et al.* (2010) aconselha a usá-lo apenas com malhas muito refinadas. Portanto diferentemente do caso para madeira, nas simulações da pirólise de bagaço de cana seguiremos as sugestões de GUENTHER e SYAMLAL (2001) e BRAUN *et al.* (2010) e utilizaremos métodos de discretização de ordens superiores. Os métodos de ordens superiores disponíveis no MFX são limitadores de fluxo (TVD) de segunda ordem

(Superbee, SMART, MUSCL, MINMOD e van Leer) e os métodos de terceira ordem ULTRA-QUICK e o QUICKEST.

Segundo SYAMLAL (1997), os métodos Superbee e ULTRA-QUICK são os que apresentam a solução para fração de volume da fase sólida mais próxima da exata, porém o custo computacional é muito elevado. Já o método SMART apresenta solução muito próxima da exata com o menor custo computacional dentre todos os esquemas de discretização. GUENTHER e SYAMLAL (2001) mostram que para malhas mais refinadas o método MINMOD é mais rápido do que o SMART, porém apresenta um formato das bolhas menos realista. Por último, LIU e HINRICHSEN (2014) afirmam que os esquemas Superbee e MUSCL ao serem usados para discretização da equação de continuidade da fase sólida geram uma matriz dos coeficientes negativa destruindo a convergência, e aconselham o uso do método van Leer. Devido ao fato de possuir uma solução mais estável, exata e com menor custo computacional, o método SMART (GASKELL e LAU, 1988) apresenta-se como a melhor escolha e é empregado neste capítulo.

Tabela 7.4 - Propriedades físicas das espécies químicas para a pirólise de bagaço.

Espécie	Massa Específica [g/cm ³]	Diâmetro [cm]	Calor Específico [J/kg K]	Viscosidade Dinâmica [kg/m s]	Condutividade Térmica [W/m K]
Bio-óleo	-	-	2500	$3 \cdot 10^{-5}$	$2,577 \cdot 10^{-2}$
Gás	-	-	1100	$3 \cdot 10^{-5}$	$2,577 \cdot 10^{-2}$
Nitrogênio	-	-	1121	$3,58 \cdot 10^{-5}$	$5,63 \cdot 10^{-2}$
Biomassa	0,2	0,2	2300	-	0,3
Areia	2,65	0,05	800	-	0,27

Tabela 7.5 - Parâmetros físicos das fases sólidas.

e_{lm}	0,97
$C_{f_{lm}}$	0,1
Φ	55°

Nas Figs. 7.3 (a-d) são mostrados valores para a temperatura e para as frações mássicas de gás e bio-óleo na saída do reator e para a fração volumétrica de *char* em todo o reator. Por essas figuras pode-se observar que os três tamanhos de malha produzem resultados muito próximos, sendo a maior diferença entre eles relativa à temperatura de saída do reator. Outro dado observável é que a malha de tamanho

intermediário 38x128 apresenta resultados mais próximos ao da malha mais grosseira para a temperatura de saída do que ao da malha mais refinada. Já a diferença entre o valor da fração mássica de bio-óleo da malha mais grosseira e da malha mais refinada é menor do que a diferença de valores entre a malha mais refinada e a intermediária, como pode ser visto pela Tab. 7.6.

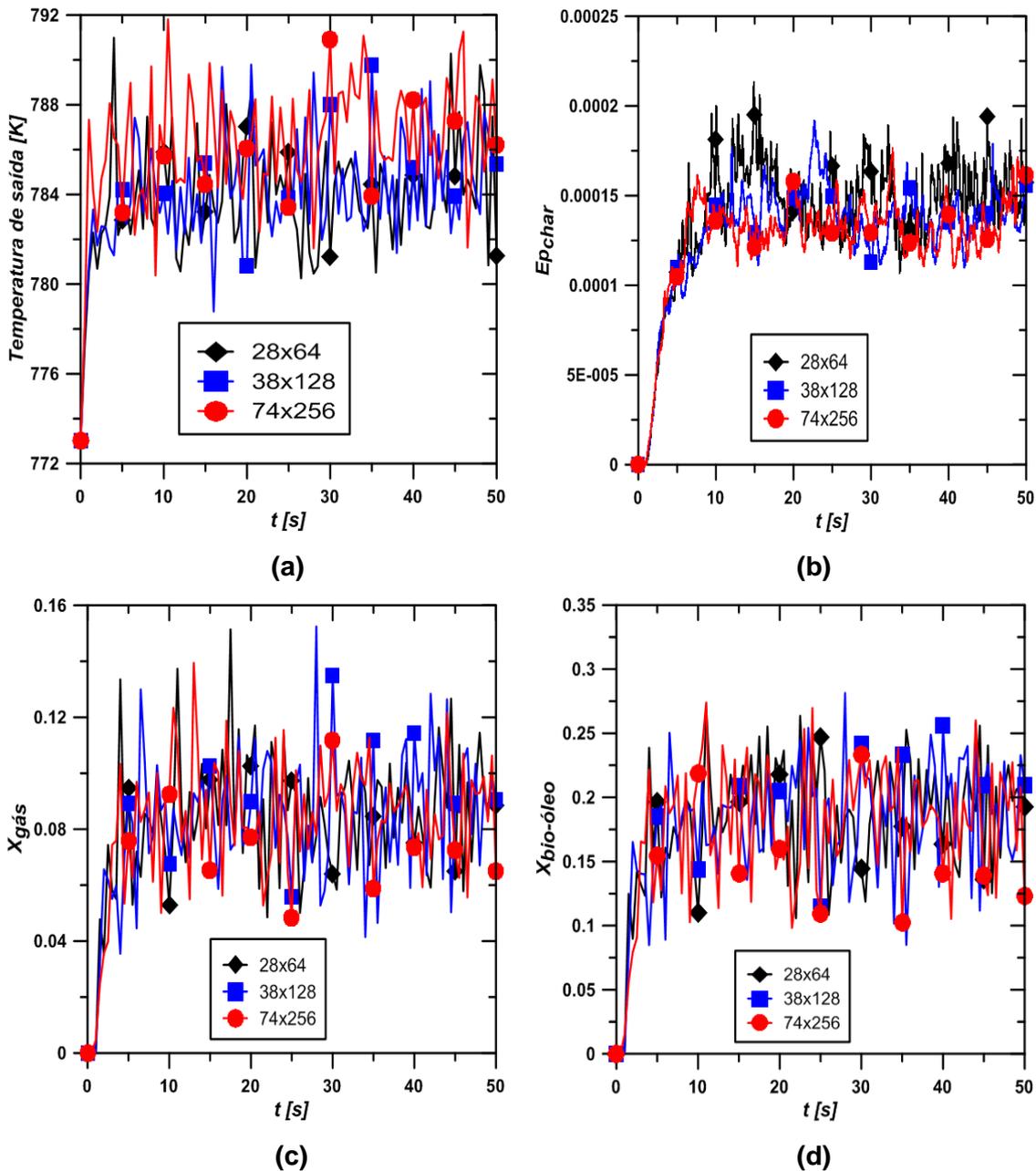


Figura 7.3 - Temperatura na saída (a), fração volumétrica de *char* (b), fração mássica de gás na saída (c) e fração mássica de bio-óleo na saída (d) do reator para as três malhas testadas.

Outra questão importante de se notar é que as simulações nas três malhas entraram em regime periódico pseudo-permanente ao mesmo tempo, o que indica

uma rápida convergência temporal. Pelos resultados nota-se qualquer uma das três malhas poderiam ser empregadas, portanto a malha escolhida foi a de tamanho intermediário 38x128.

Tabela 7.6 – Média das variáveis nos últimos 20 segundos de simulação.

	Malha 28x64	Malha 38x128	Malha 74x256
$T_{saída}[K]$	784,39	784,77	787,28
ϵ_{char}	0,00015	0,00014	0,00013
$X_{gás} [\%]$	8,61	8,72	8,73
$X_{bio-óleo} [\%]$	18,69	18,81	18,55

Um dos resultados da pirólise de madeira do Cap. 6 é de que o modelo de Miller e Bellan reproduz com bastante exatidão a temperatura de saída. Portanto, para determinarmos a temperatura de parede que melhor reproduz o aquecimento fornecido pelo forno, a pirólise é simulada utilizando o modelo de Miller e Bellan como referência e testando-se, por tentativa e erro, algumas temperaturas prescritas. Assim, obtemos as condições de contorno mostradas na Tab. 7.7 que são as temperaturas de parede que fornecem os melhores resultados para a temperatura de saída. No trabalho experimental de HUGO (2010) são realizados três casos para faixas de temperatura de saída distintas, chamadas aqui de Caso A, Caso B e Caso C.

Tabela 7.7 – Temperaturas prescritas para cada caso experimental

	Temperatura de saída experimental [°C]	Temperatura de parede utilizada nas simulações [°C]
Caso A	428 ± 5	439
Caso B	495 ± 2	506
Caso C	526 ± 3	536

7.2. Resultados e Análise

Nesta seção são mostrados os resultados para a pirólise de bagaço de cana-de-açúcar e são feitas análises destes resultados. Como dito na seção anterior, são testados três caso com faixas de temperatura operacionais distintas (Caso A, Caso B

e Caso C). Para cada faixa operacional foram simulados cinco modelos cinéticos já mostrados no Cap. 6. Com o modelo que apresentar o melhor resultado para a proporção entre os produtos em cada faixa operacional, será feita uma análise do comportamento de formação dos produtos variando-se a velocidade de injeção do agente fluidizante. Além disso, dentre esses melhores resultados, será selecionado o melhor deles para análise do efeito dos parâmetros numéricos de arrasto e transferência de calor entre as fases na pirólise. Para as simulações do Caso B também foram comparados o tempo computacional necessário para a simulação de 50 segundos do problema. Os últimos 20 segundos em regime permanente foram utilizados para a obtenção dos resultados.

Pela Tab. 7.8 observa-se que para o Caso A, que é o caso de temperatura operacional mais baixa, o modelo de Ranzi foi o que melhor previu a proporção entre os produtos principais, apesar da temperatura de saída ser inferior ao valor experimental.

Tabela 7.8 – Distribuição dos produtos e temperatura de saída para o Caso A.

Caso A – Produtos e temperatura de saída				
	Gás [%]	Bio-Óleo [%]	Char [%]	Temperatura de saída [°C]
Experimental	25 – 33	56 – 62	10 - 12	423 – 433
Miller e Bellan	14,88	64,28	20,83	429,65
Ranzi	24,11	65,57	10,33	406,15
BJ/Ranzi	23,53	68,91	7,57	406,75
Park	16,36	71,88	11,75	416,95
Sharma	13,35	74,38	12,27	426,85

As Tabs. 7.9 e 7.10 mostram o resultado para o Caso B. Observa-se que com o aumento da temperatura do Caso A para o Caso B o modelo de Ranzi passa a ter erros maiores, enquanto que o modelo de BJ/Ranzi passa a fornecer o melhor resultado para os três produtos. Esse resultado já era esperado de acordo com a observação de BLONDEAU e JEANMART (2012) de que o modelo de Ranzi funciona melhor com baixas temperaturas e de que o modelo deles, BJ/Ranzi, representaria melhor as condições com temperaturas mais elevadas. Pode ser concluído também que há uma temperatura entre 433 °C e 493 °C que funcionaria como um limite entre os dois modelos para a pirólise de bagaço de cana-de-açúcar. Comparando com o

modelo de BJ/Ranzi, o modelo de Park também apresentou ótimos resultados para os três produtos, com um tempo computacional em torno de 1,9 vezes menor.

Tabela 7.9 - Distribuição dos produtos e temperatura de saída para o Caso B.

Caso B – Produtos e temperatura de saída				
	Gás [%]	Bio-Óleo [%]	Char [%]	Temperatura de saída [°C]
Experimental	21 – 29	62 – 68	8 – 10	493 - 497
Miller e Bellan	22,88	59,63	17,49	496,55
Ranzi	30,17	59,59	10,25	473,45
BJ/Ranzi	27,36	63,86	8,78	472,25
Park	24,15	66,44	9,40	472,25
Sharma	14,78	77,31	7,92	494,25

Tabela 7.10 – Tempo computacional gasto para simulação de 50 segundos.

Caso B – Tempo computacional para 50 s de simulação	
	Tempo [h]
Miller e Bellan	41,73
Ranzi	52,83
BJ/Ranzi	56,60
Park	30,42
Sharma	33,25

A Tab. 7.11 mostra os resultados para o Caso C. Observa-se que, assim como para o Caso B, os melhores resultados foram para os modelo de BJ/Ranzi e Park. Esse resultado confirma a tendência citada anteriormente de que, para temperaturas maiores do que uma temperatura limite, entre 433 °C e 493 °C, o modelo de BJ/Ranzi passa a funcionar melhor que o modelo de Ranzi. Nota-se, por outro lado, pelas Tabs. 7.9 e 7.11 que o modelo de Ranzi não possui erros tão grandes com relação ao valor experimental

Tabela 7.11 - Distribuição dos produtos e temperatura de saída para o Caso C.

Caso C – Produtos e temperatura de saída				
	Gás [%]	Bio-Óleo [%]	Char [%]	Temperatura de saída [°C]
Experimental	25 – 33	56 – 62	10 - 12	523 - 529
Miller e Bellan	31,63	52,69	15,68	528,15
Ranzi	34,79	54,61	10,59	499,75
BJ/Ranzi	31,89	59,24	8,87	498,85
Park	32,11	59,48	8,41	507,75
Sharma	15,21	77,91	6,88	523,35

Outro fato importante a ser observado é que tanto para o Caso B quanto para o Caso C o modelo de Park forneceu valores muito próximos aos valores do modelo de BJ/Ranzi. Porém, esta proximidade dos valores não foi observado para o Caso A. Podemos concluir que para simulações apenas de pirólise e para temperaturas maiores que a temperatura limite que faz a transição do modelo de Ranzi para o BJ/Ranzi, o modelo de Park consegue substituir o modelo de BJ/Ranzi. Essa tendência também pode ser observada no caso para pirólise de madeira, Tab. 6.10. Essa característica traz uma grande vantagem, visto que pela Tab 7.10 o modelo de Park é o mais rápido e o de BJ/Ranzi é o mais lento. Nota-se ainda que no Caso C, a temperatura de saída com o modelo de Park foi mais próxima ao valor experimental do que o modelo de BJ/Ranzi. Pode ser observado também que os resultados do modelo de Miller e Bellan se aproximam do valor experimental com o aumento da temperatura experimental. Assim, para temperaturas maiores que a faixa de temperatura do Caso C, o modelo de Miller e Bellan pode ser capaz de prever o resultado dentro da faixa para a pirólise de bagaço de cana.

Outro dado importante a ser observado são as temperaturas de saída. Além do modelo de Miller e Bellan, o modelo de Sharma também previu bons valores para a temperatura dentro da faixa experimental para os três casos operacionais. Observa-se que os modelos de Ranzi e BJ/Ranzi fornecem temperaturas muito próximas entre si para os todos os casos simulados. Esses dois comportamentos também ocorrem no caso da madeira (Tab. 6.10). Já a temperatura prevista pelo modelo de Park se comportou de maneira diferente. Nos três casos simulados, a temperatura calculada está fora da faixa experimental. Diferentemente, no caso de madeira a temperatura foi muito próxima do valor experimental. As tabelas mostram também que o modelo de

Sharma foi o menos afetado pela variação de temperatura operacional, possuindo variação significativa apenas na quantidade de *char* produzido.

Por último, pode ser visto pelos valores experimentais que a quantidade de bio-óleo aumenta do Caso A para o Caso B, atingindo um valor máximo e depois diminuindo para o Caso C. As quantidades de gás e *char* diminuem do Caso A para o Caso B, atingindo um valor mínimo e depois aumentando no Caso C. É importante notar que nenhum dos modelos cinéticos foi capaz de simular esse comportamento.

As Figs. 7.4 a 7.18 mostram os perfis das taxas de formação para gás e *char* e taxas globais de reação para o bio-óleo para os três casos simulados com os cinco modelos cinéticos. O primeiro ponto importante a ser observado é comum a todos os modelos e para os três produtos. Para o Caso A, que é o de menor temperatura, as reações demoram mais a ocorrer, possuindo valores muito próximos a zero ao longo do reator, ocorrendo apenas na região final do leito onde atingem um elevado pico. Já para os Casos B e C, de temperatura mais elevada, observa-se formação dos produtos mais rapidamente numa região no meio do leito devido à pirólise primária. Ao observar essa região nota-se que a variação de temperatura possui maior efeito na pirólise primária dos modelos de Miller e Bellan, principalmente para a produção de bio-óleo, e de Park, principalmente para produção de *char*. As Figs. 7.6 e 7.15 mostram ainda que para temperaturas mais baixas, o favorecimento da formação de *char* consegue ser capturado pelo modelos de Miller e Bellan e de Park.

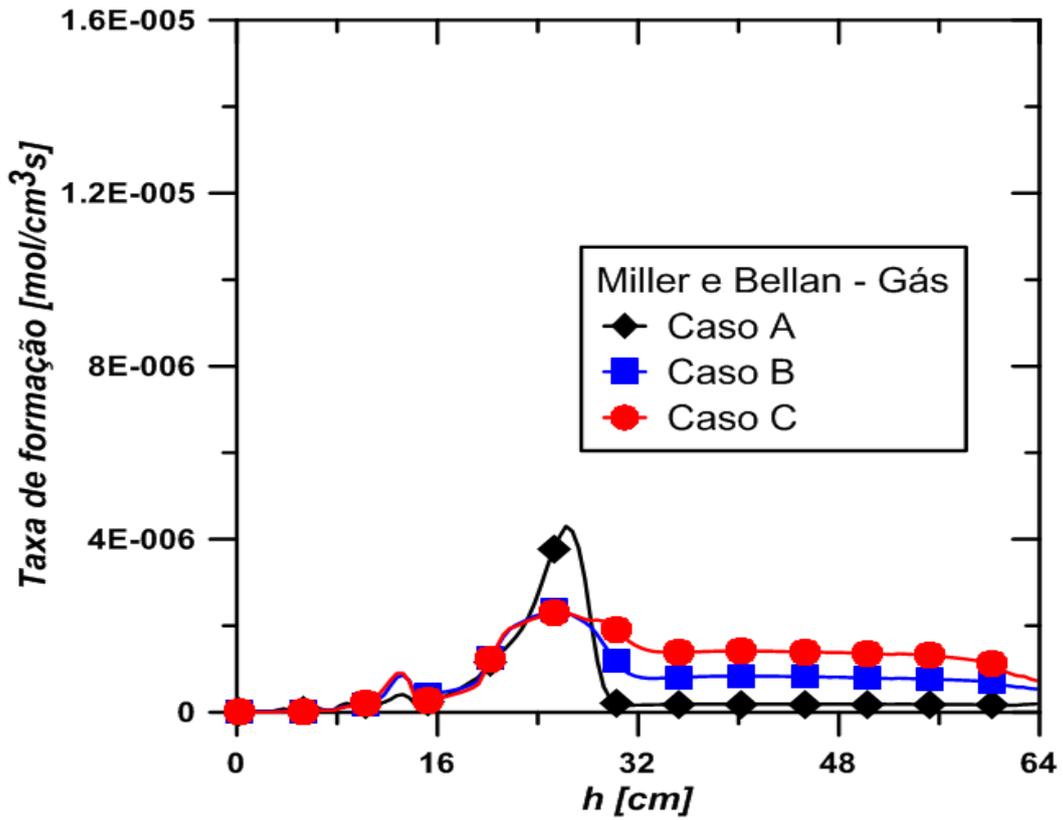


Figura 7.4 - Taxas de formação do modelo de Miller e Bellan para gás ao longo do reator para os três casos.

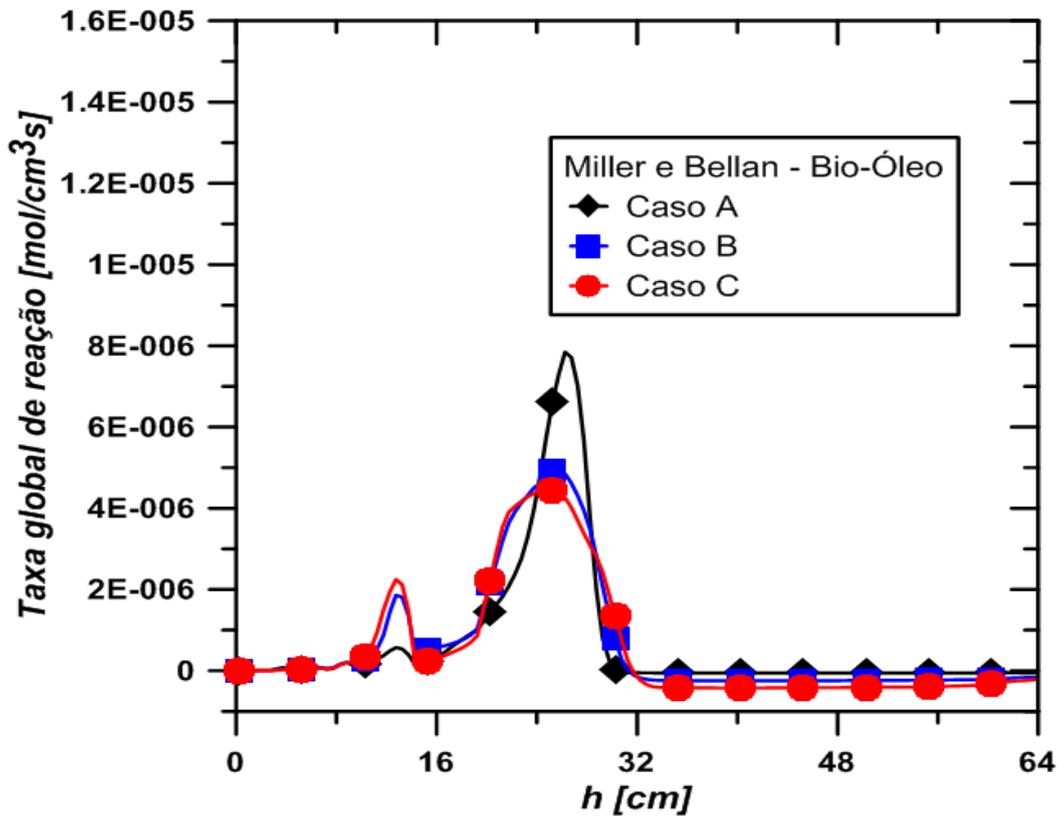


Figura 7.5 - Taxas globais de reação do modelo de Miller e Bellan para bio-óleo ao longo do reator para os três casos.

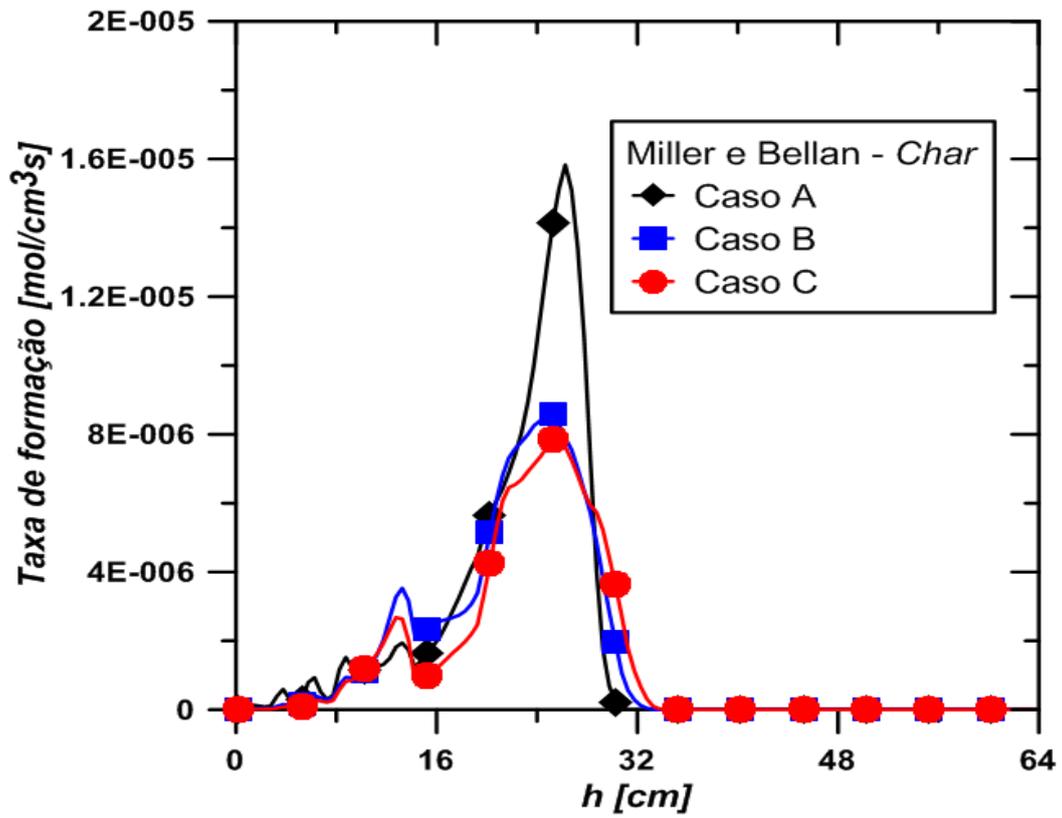


Figura 7.6 - Taxas de formação do modelo de Miller e Bellan para *char* ao longo do reator para os três casos.

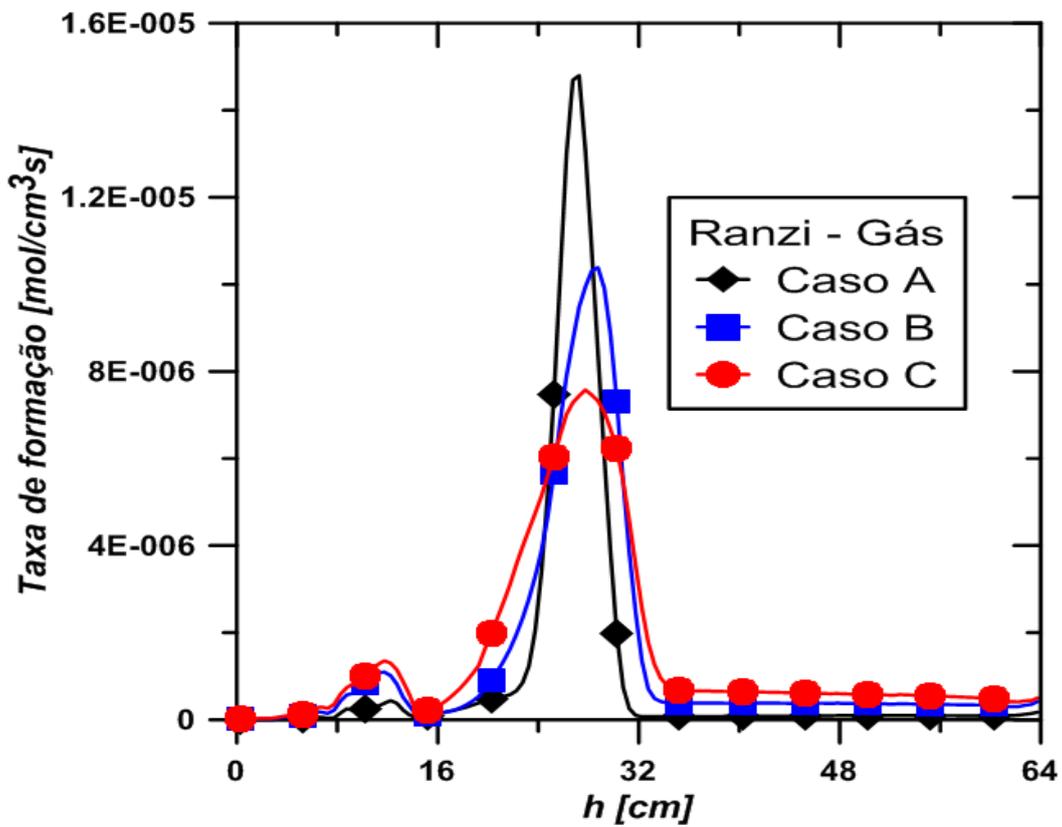


Figura 7.7 - Taxas de formação do modelo de Ranzi para gás ao longo do reator para os três casos.

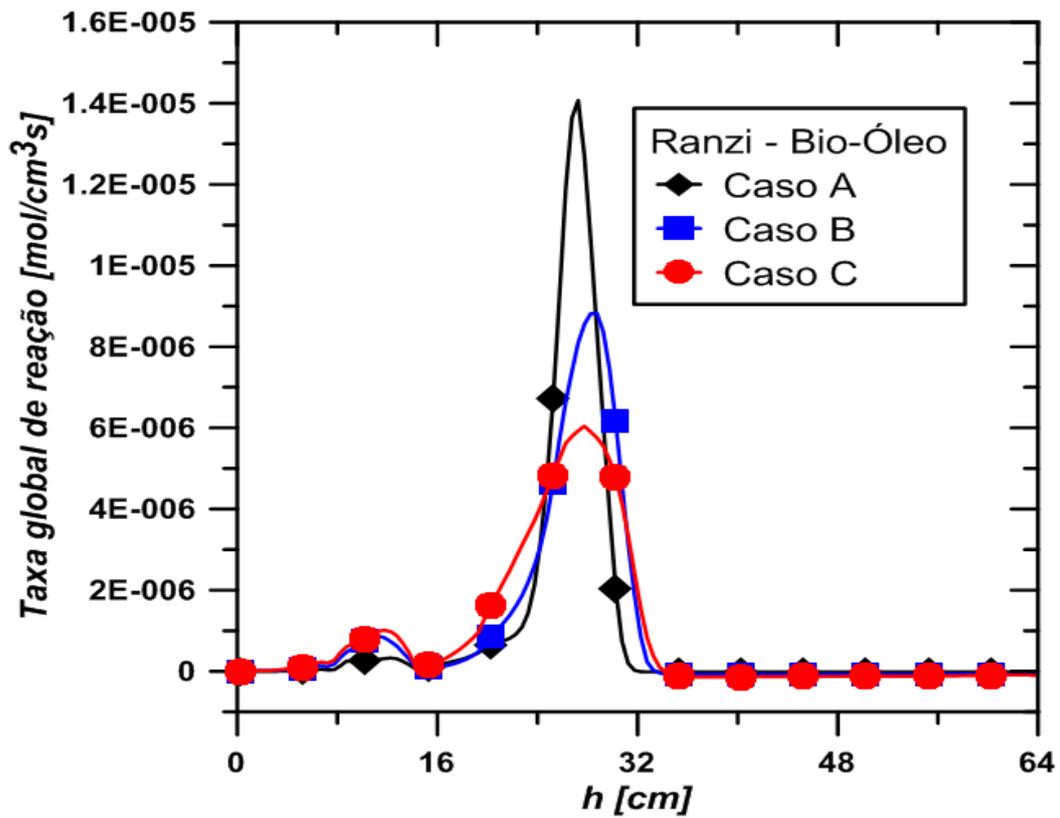


Figura 7.8 - Taxas globais de reação do modelo de Ranzi para bio-óleo ao longo do reator para os três casos.

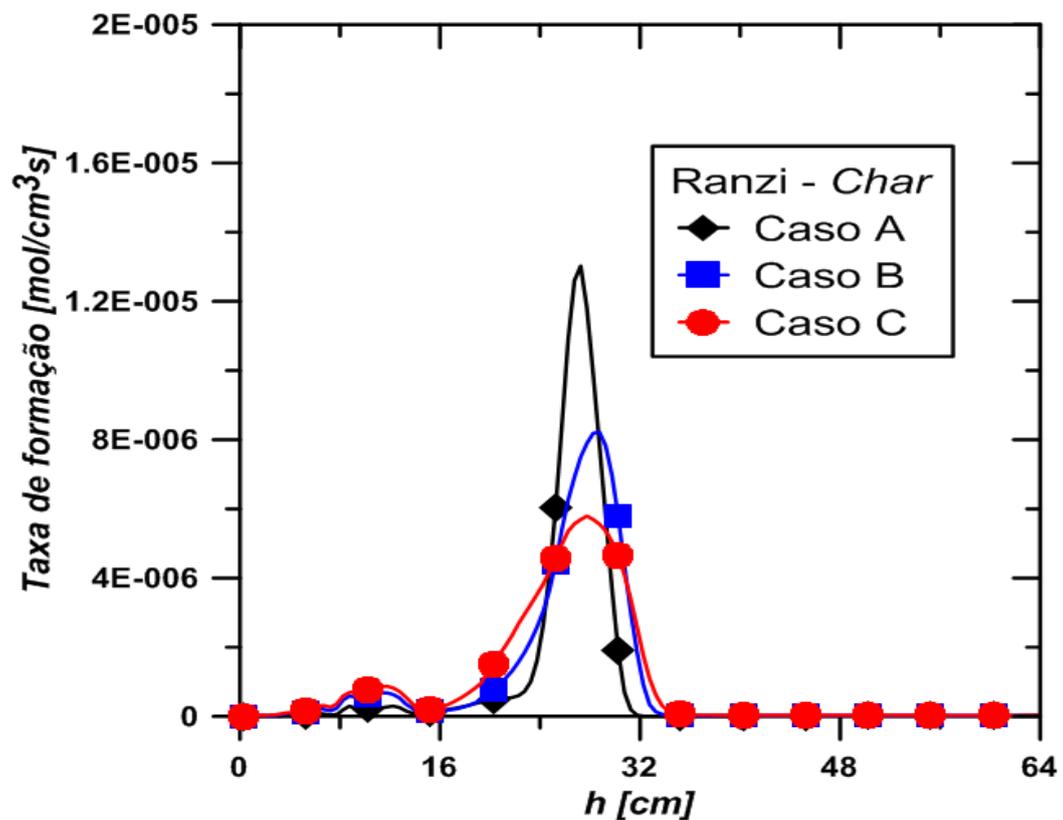


Figura 7.9 - Taxas de formação do modelo de Ranzi para char ao longo do reator para os três casos.

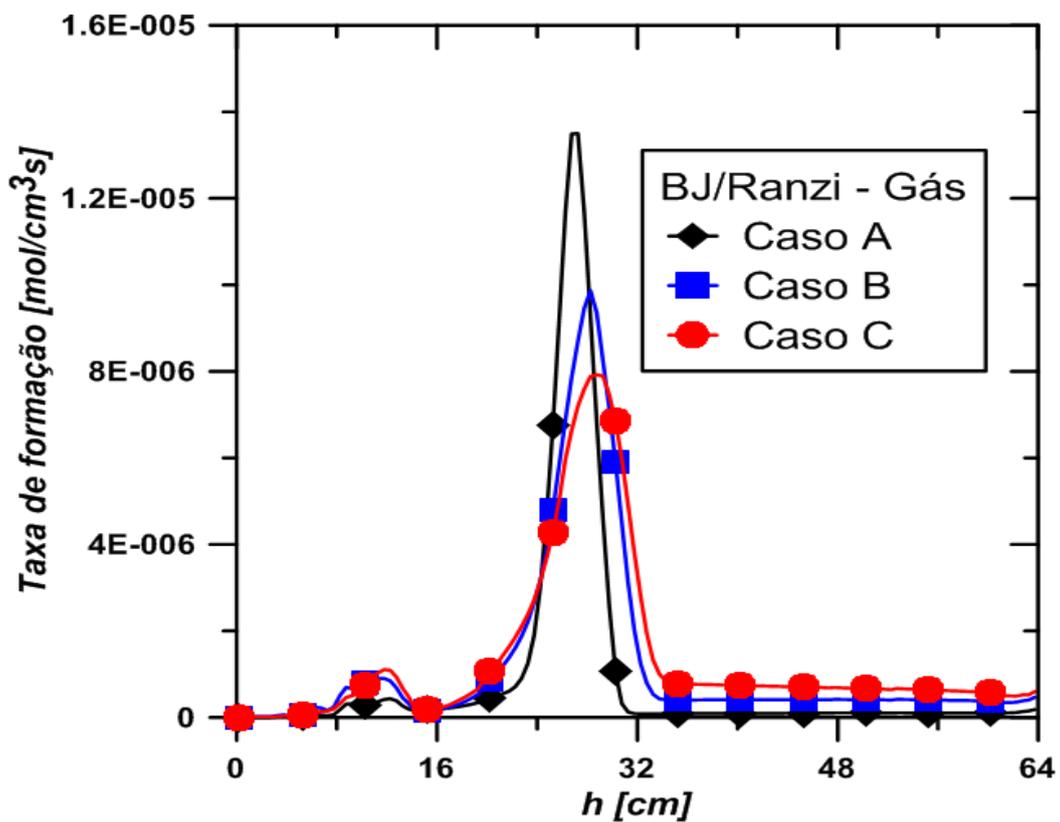


Figura 7.10 - Taxas de formação do modelo de BJ/Ranzi para gás ao longo do reator para os três casos.

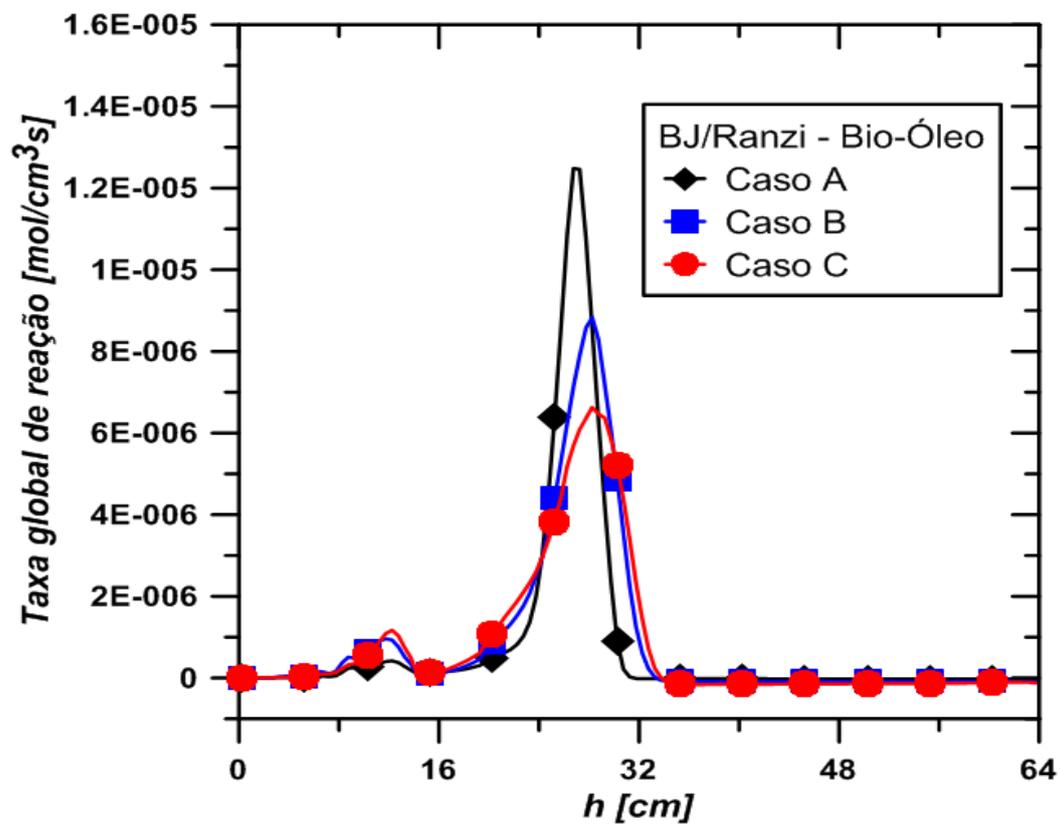


Figura 7.11 - Taxas globais de reação do modelo de BJ/Ranzi para bio-óleo ao longo do reator para os três casos.

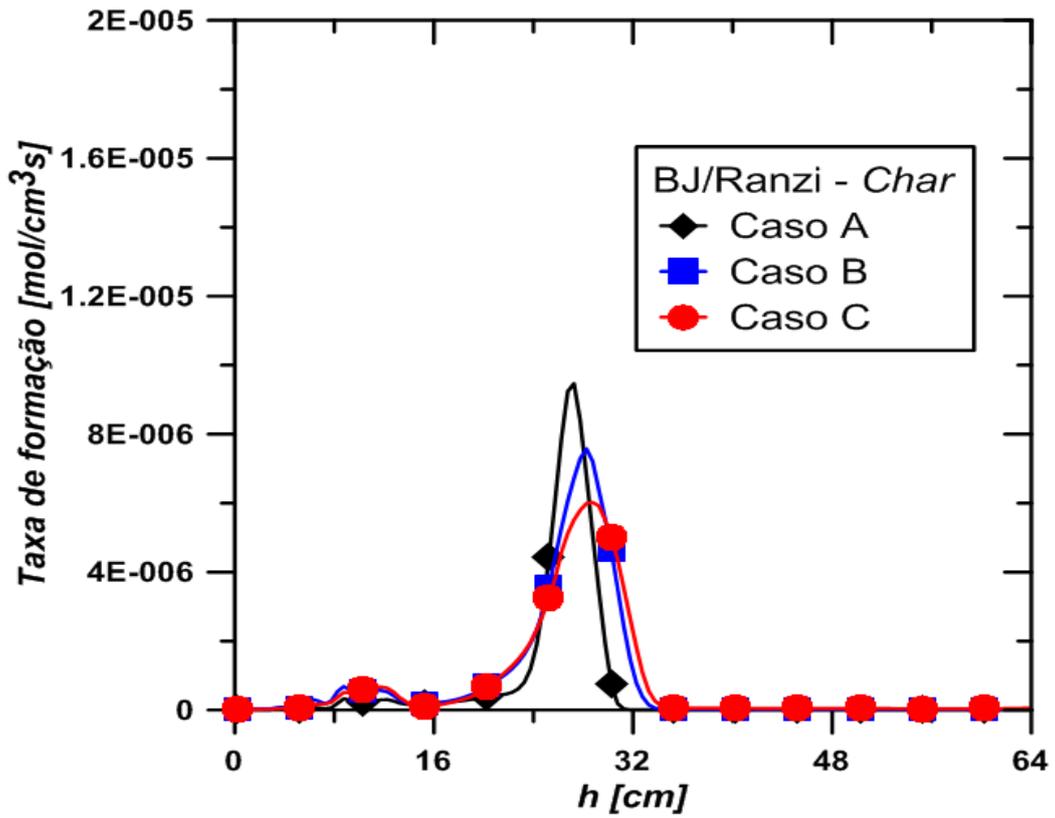


Figura 7.12 - Taxas de formação do modelo de BJ/Ranzi para *char* ao longo do reator para os três casos.

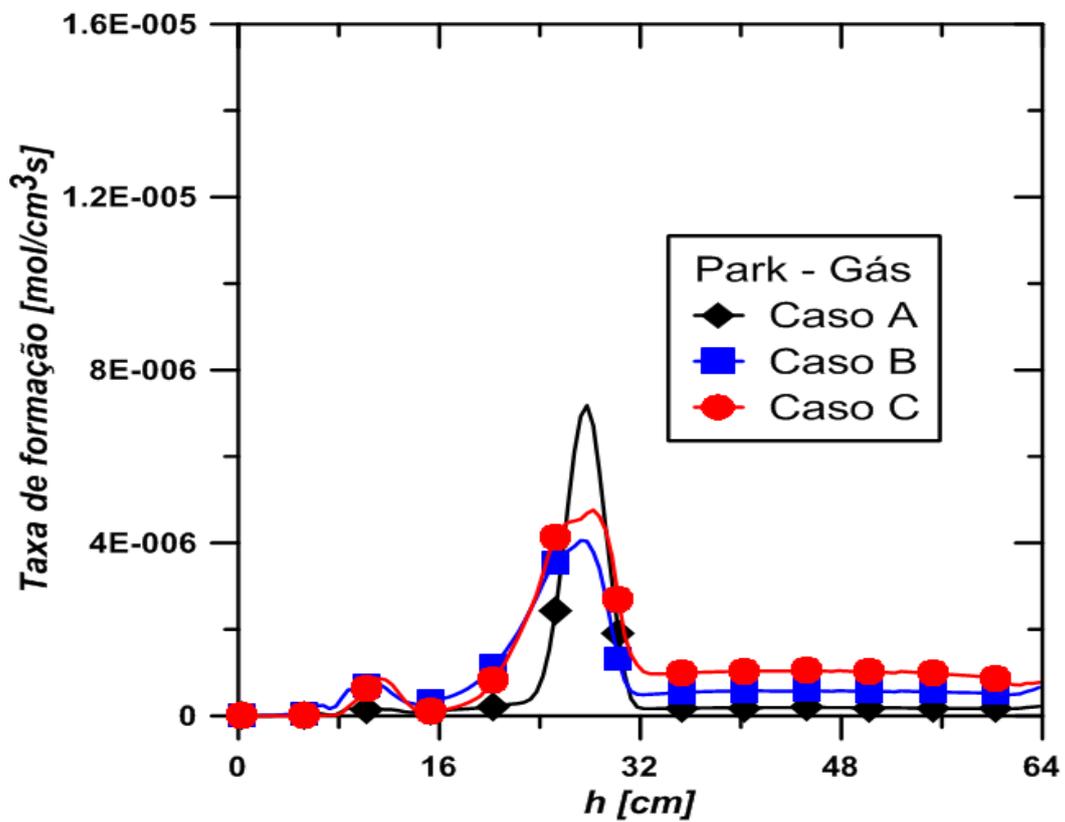


Figura 7.13- Taxas de formação do modelo de Park para gás ao longo do reator para os três casos.

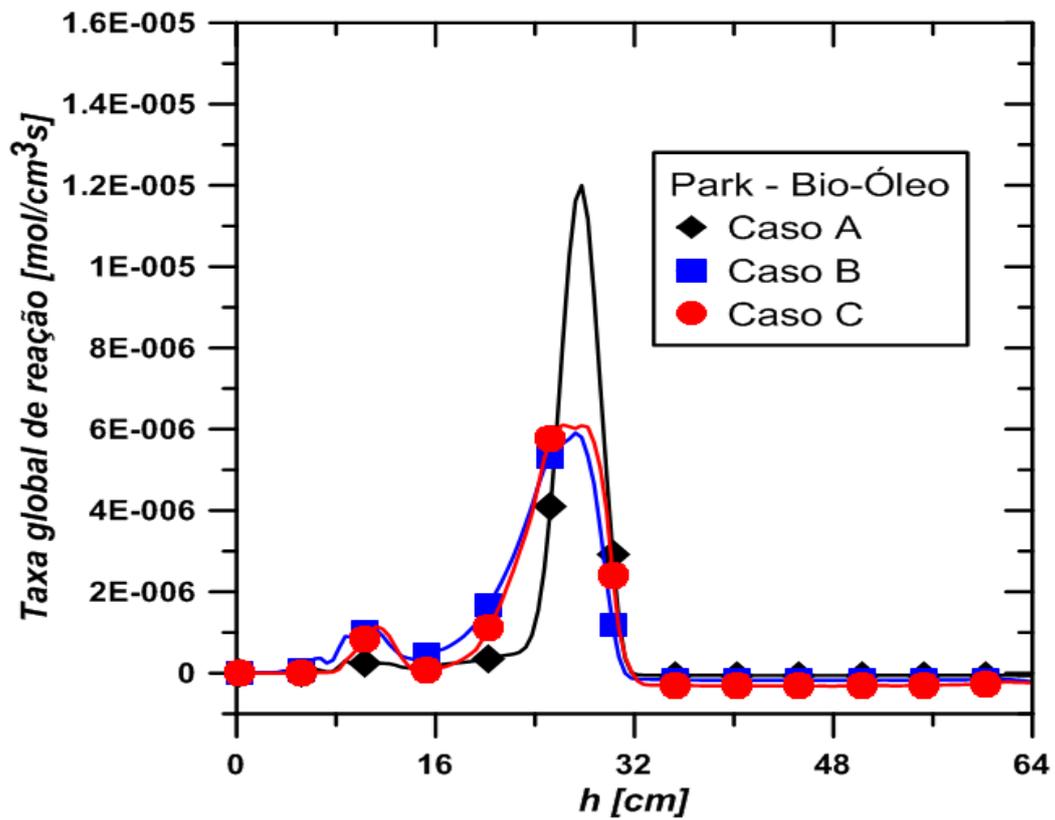


Figura 7.14 - Taxas globais de reação do modelo de Park para bio-óleo ao longo do reator para os três casos.

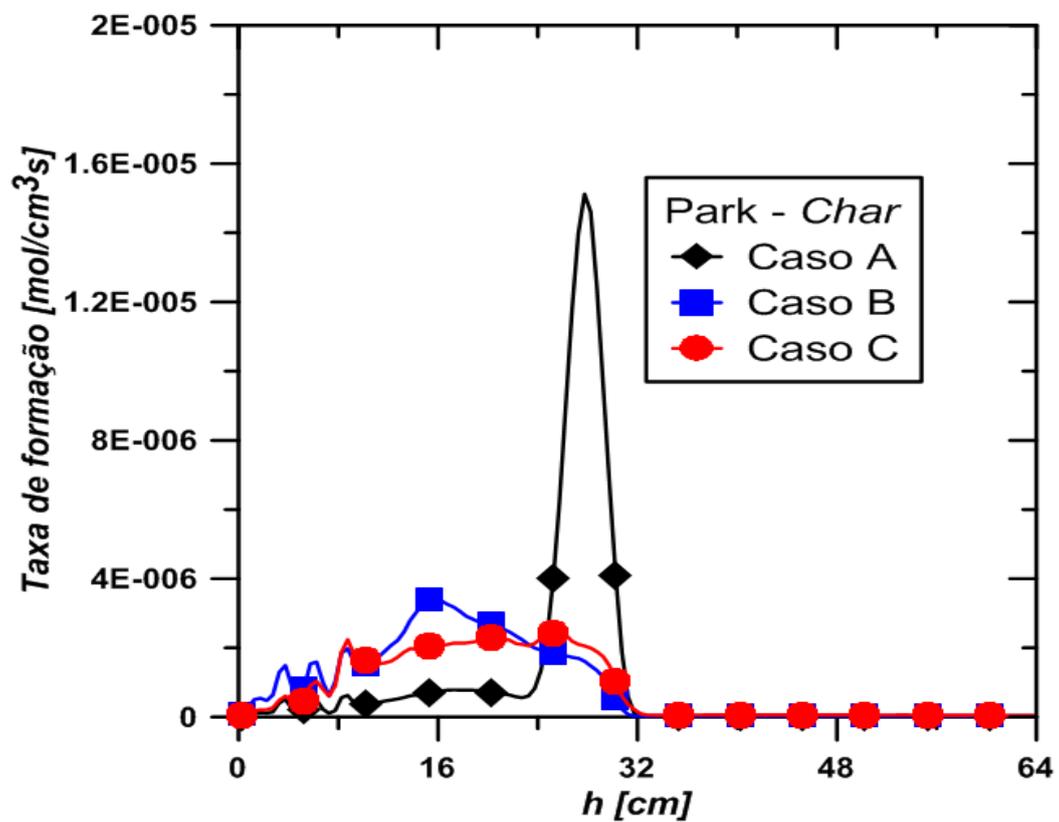


Figura 7.15 - Taxas de formação do modelo de Park para *char* ao longo do reator para os três casos.

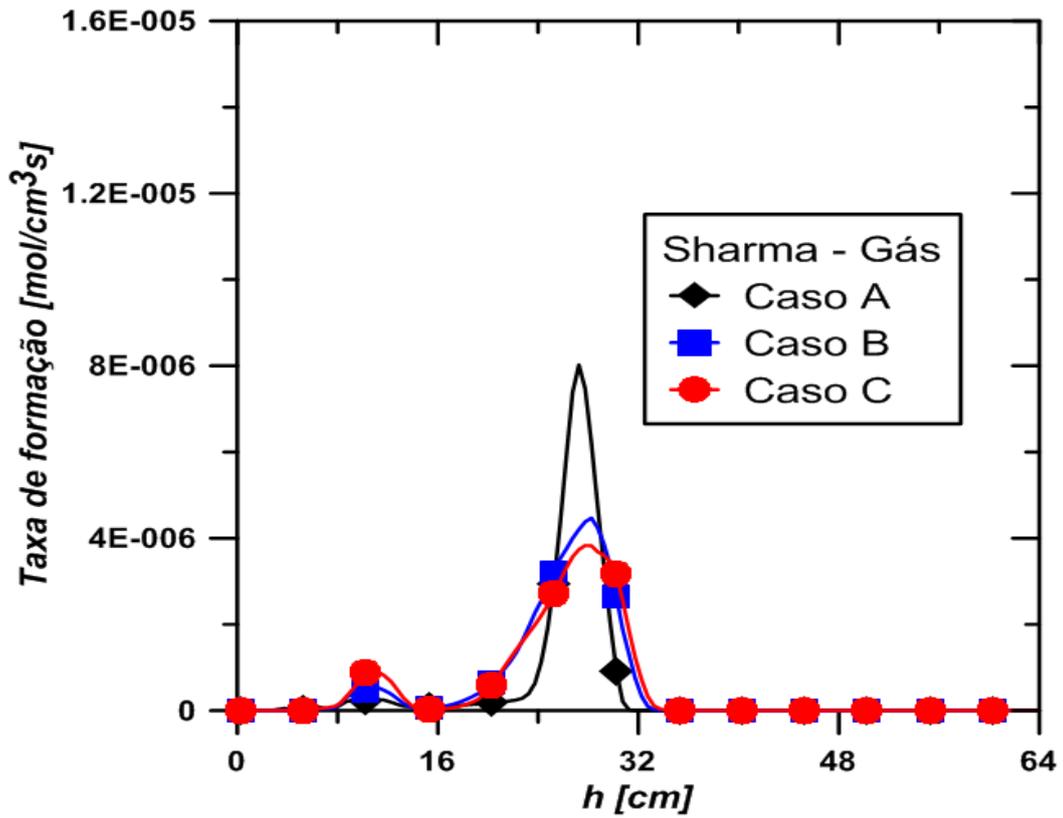


Figura 7.16 - Taxas de formação do modelo de Sharma para gás ao longo do reator para os três casos.

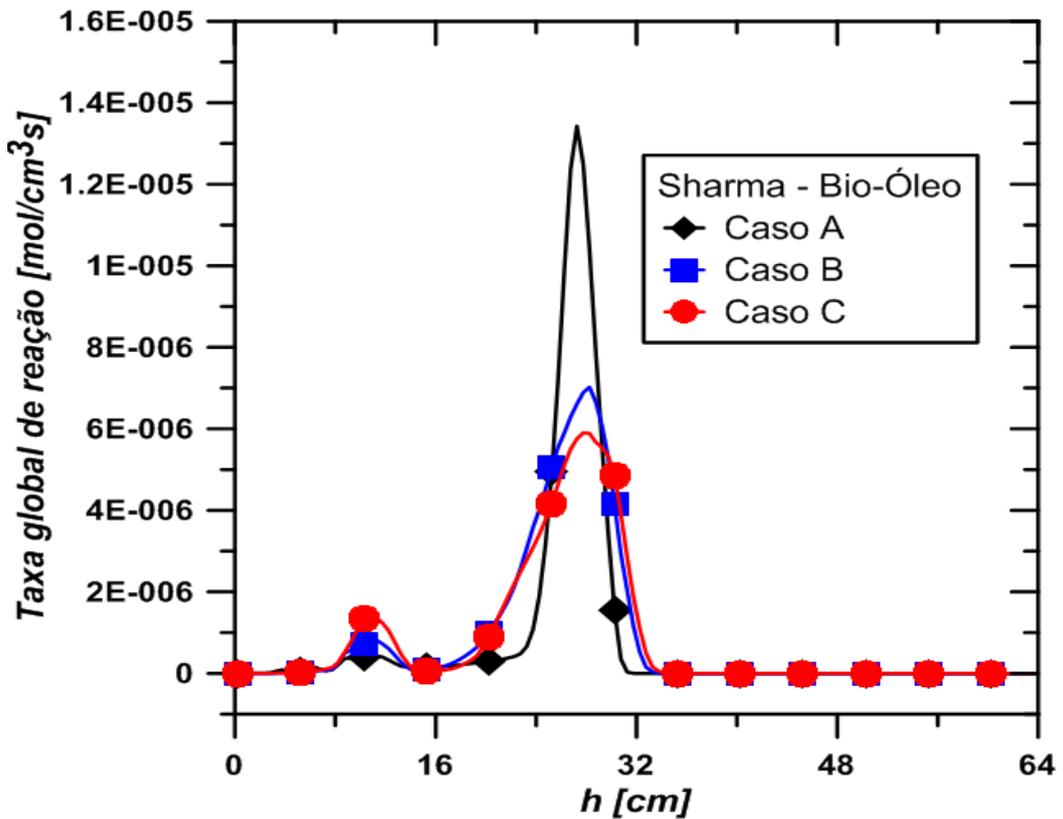


Figura 7.17 - Taxas globais de reação do modelo de Sharma para bio-óleo ao longo do reator para os três casos.

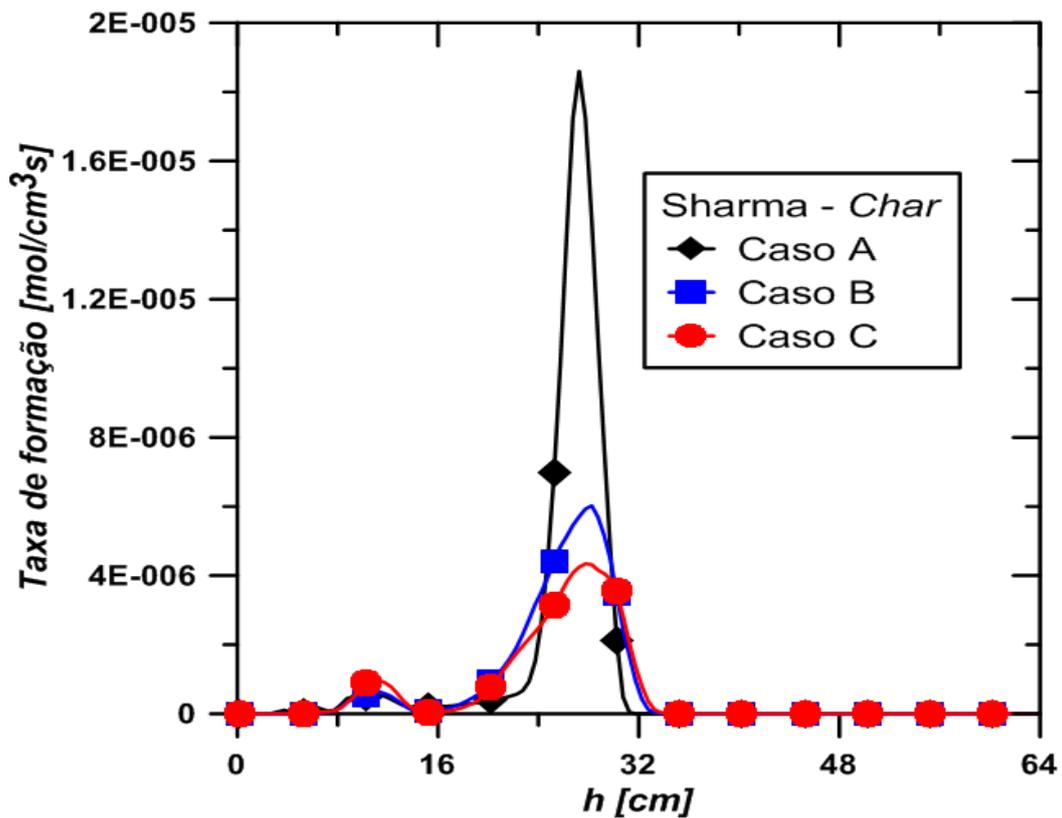


Figura 7.18 - Taxas de formação do modelo de Sharma para *char* ao longo do reator para os três casos.

As Figs. 7.4 a 7.18 mostram também o efeito da variação da temperatura na pirólise secundária. Esse efeito é mostrado nas regiões acima de 25 cm nas figuras, que correspondem a região do *freeboard*. Assim como na pirólise primária, a pirólise secundária dos modelos de Miller e Bellan e Park são as mais influenciadas pela variação da temperatura operacional, gerando mais gases. Nos modelos de Ranzi, BJ/Ranzi e Park a pirólise secundária gera gás permanente e *char*. Porém, observa-se que a formação de *char* não é significativa na pirólise secundária destes modelos para as faixas de temperatura experimentais.

As Figs. 7.16 a 7.18 mostram que as faixas de temperatura simuladas não são suficientes para ativarem a pirólise secundária do modelo de Sharma. Analisando os resultados das Tabs.7.8, 7.9 e 7.11 para o modelo de Sharma, podemos concluir que o emprego de outros valores para as constantes cinéticas da pirólise secundária pode ser a chave para que este modelo forneça resultados consistentes.

Outro conjunto de dados fornecido pelo autor do trabalho experimental é a análise elementar do bio-óleo para os três casos estudados. A comparação dos valores experimentais com os simulados por cada cinética está mostrada nas Tabs. 7.12, 7.13 e 7.14. Apenas os modelos de Miller e Bellan, Ranzi e BJ/Ranzi são capazes de prever a composição do bio-óleo, pois ele é formado através de cada

componente (celulose, hemicelulose e lignina). Já para os modelos de Park e Sharma, como o bio-óleo é oriundo de uma biomassa geral, ele possui a mesma composição da biomassa estudada, independente das condições operacionais.

Tabela 7.12 – Análise elementar do bio-óleo para o Caso A.

Caso A – Análise elementar do bio-óleo			
	C [%]	H [%]	O [%]
Experimental	48,21 – 52,21	6,52 – 6,72	41,17 – 45,17
Miller e Bellan	48,29	6,07	45,64
Ranzi	44,28	7,32	48,40
BJ/Ranzi	44,35	7,11	48,54
Park	-	-	-
Sharma	-	-	-

Tabela 7.13 - Análise elementar do bio-óleo para o Caso B.

Caso B – Análise elementar do bio-óleo			
	C [%]	H [%]	O [%]
Experimental	43,29 – 47,29	6,30 – 6,50	46,31 – 50,31
Miller e Bellan	49,22	6,05	44,73
Ranzi	44,05	7,36	48,59
BJ/Ranzi	45,22	7,09	47,68
Park	-	-	-
Sharma	-	-	-

Tabela 7.14 - Análise elementar do bio-óleo para o Caso C.

Caso C – Análise elementar do bio-óleo			
	C [%]	H [%]	O [%]
Experimental	52,34 – 56,34	6,32 – 6,52	37,34 – 41,34
Miller e Bellan	49,45	6,05	44,50
Ranzi	43,41	7,46	49,13
BJ/Ranzi	45,17	7,11	47,71
Park	-	-	-
Sharma	-	-	-

Estas tabelas mostram que para os casos experimentais de menor e maior temperaturas, a composição do bio-óleo fica muito próxima à composição da própria

biomassa. Dentre os modelos que conseguem prever a composição do bio-óleo, o de Miller e Bellan obtém bons resultados para o caso mais frio, enquanto que para o caso de temperatura intermediária os modelos de Ranzi e BJ/Ranzi obtém os melhores resultados. Já para o caso mais quente, nenhum modelo obteve valores dentro da faixa, porém o de Miller e Bellan foi o que mais se aproximou. Pode ser observado também que apesar dos bons resultados para os Casos A e B, nenhum modelo obteve um valor para a quantidade de hidrogênio dentro da faixa experimental. Assim como nos valores experimentais das proporção entre os produtos da pirólise, nos resultados para a composição do bio-óleo há uma redução da quantidade de carbono do Caso A para o Caso B e em seguida o seu aumento do Caso B para o Caso C. Há também um aumento da quantidade de oxigênio do Caso A para o Caso B e em seguida a sua redução do Caso B para o Caso C. Apenas o modelo de BJ/Ranzi foi capaz de simular este tipo de comportamento, porém foi o inverso do observado experimentalmente.

Para simularmos o efeito da variação da velocidade de injeção do agente fluidizante, ou velocidade de fluidização, na composição do produtos para os três casos são utilizadas as cinéticas que melhor previram o resultado para cada caso. A velocidade de fluidização do caso experimental é em torno de 85% maior que a velocidade mínima de fluidização. Serão testadas e comparadas também velocidades 25%, 145% e 205% maiores que a de mínima fluidização.

As Tabs. 7.15, 7.16 e 7.17 mostram que o aumento da velocidade de injeção do agente fluidizante eleva a temperatura de saída para qualquer que seja a condição operacional. Além disso, elas mostram que para se maximizar a quantidade de gases permanentes produzidos na pirólise de bagaço de cana é necessário uma alta temperatura operacional e uma velocidade de injeção em torno de 85% maior que a velocidade mínima de fluidização. Já para se maximizar a produção de bio-óleo são necessárias baixas temperaturas operacionais e uma alta velocidade de injeção. Por último, para a maximização da produção de *char*, é preciso ter baixas temperaturas operacionais aliadas a baixas velocidades de injeção do agente fluidizante, algo em torno de 25% acima do valor mínimo.

Tabela 7.15 - Distribuição dos produtos e temperatura de saída com a variação da velocidade de fluidização para o Caso A.

Caso A – Ranzi				
	Gás [%]	Bio-Óleo [%]	Char [%]	Temperatura de saída [°C]
1,25*U_{mf}	26,69	62,14	11,17	389,25
1,85*U_{mf}	24,11	65,57	10,33	406,15
2,45*U_{mf}	24,35	65,75	9,90	419,81
3,05*U_{mf}	24,16	66,02	9,82	424,70

Tabela 7.16 - Distribuição dos produtos e temperatura de saída com a variação da velocidade de fluidização para o Caso B.

Caso B – BJ/Ranzi				
	Gás [%]	Bio-Óleo [%]	Char [%]	Temperatura de saída [°C]
1,25*U_{mf}	26,53	64,69	8,77	436,25
1,85*U_{mf}	27,36	63,86	8,78	472,25
2,45*U_{mf}	27,20	64,27	8,52	481,15
3,05*U_{mf}	26,55	64,71	8,74	485,25

Tabela 7.17 - Distribuição dos produtos e temperatura de saída com a variação da velocidade de fluidização para o Caso C.

Caso C – Park				
	Gás [%]	Bio-Óleo [%]	Char [%]	Temperatura de saída [°C]
1,25*U_{mf}	28,08	61,34	10,57	466,65
1,85*U_{mf}	32,11	59,48	8,41	507,75
2,45*U_{mf}	29,76	61,89	8,35	509,05
3,05*U_{mf}	27,62	64,21	8,17	509,65

Analisando individualmente cada tabela notamos que para o Caso A ocorre o que é observado na literatura (LATHOUWERS e BELLAN, 2001; XIONG *et al.*, 2013a; XIONG *et al.*, 2013b): o aumento da velocidade de injeção do agente fluidizante reduz o tempo de residência do bio-óleo no reator e, portanto, menos bio-óleo é craqueado em gases e *char*. Já para os Casos B e C, observa-se uma competição entre fenômenos. Ao aumentarmos a velocidade, a quantidade de bio-óleo primeiramente

diminui e depois aumenta, e a quantidade de gás primeiramente aumenta e depois reduz. Esse comportamento ocorre pois o aumento da velocidade também aumenta a temperatura no reator. Num primeiro momento, com uma velocidade em torno de 85% maior que a mínima, o fenômeno da pirólise secundária se sobressai ao aumento da velocidade, o que faz com que o tempo necessário para o seu craqueamento seja mais curto do que o tempo que leva pro bio-óleo deixar o reator. Portanto, a quantidade de bio-óleo diminui e a de gás aumenta. Já para velocidades superiores, o tempo de residência do bio-óleo é mais curto do que o tempo necessário para o seu craqueamento, logo a sua quantidade volta a aumentar e a quantidade de gás volta a diminuir.

A Tab. 7.18 mostra a variação da análise elementar do bio-óleo com a velocidade de injeção do agente fluidizante para o Caso B. É mostrado apenas para o Caso B pois foi o único caso em que o modelo cinético que obteve bons resultados para a análise elementar do bio-óleo foi o mesmo que obteve bons resultados para a proporção entre os produtos. Esta tabela mostra que o aumento da velocidade de injeção do agente fluidizante acarreta em um aumento da quantidade de carbono e uma redução na quantidade de oxigênio do bio-óleo. A redução da quantidade de oxigênio do bio-óleo é algo desejado quando se deseja reutilizar o bio-óleo em outros processos, além de aumentar o seu poder calorífico superior. Assim como aconteceu com a proporção dos produtos, a análise elementar do bio-óleo também parece mostrar o mesmo efeito de competição entre fenômenos.

Tabela 7.18 – Análise elementar do bio-óleo com a variação da velocidade de fluidização para o Caso B.

Caso B – BJ/Ranzi				
	C [%]	H [%]	O [%]	PCS [MJ/Kg]
1,25*U_{mf}	44,76	7,14	48,11	19,064
1,85*U_{mf}	44,05	7,36	48,59	19,028
2,45*U_{mf}	45,35	7,08	47,57	19,255
3,05*U_{mf}	45,44	7,07	47,49	19,283

As Figs. 7.19 até 7.30 mostram os perfis das taxas de formação para o gás e para o *char* e a taxa global de reação para o bio-óleo ao longo do reator variando-se as velocidades de injeção do agente fluidizante para os três casos. O aumento da velocidade de fluidização melhora a fluidização do reator, o que aumenta a taxa de mistura entre as fases e, assim, aumenta as taxas de reação, como é mostrado na

região do leito para todos os casos simulados. Em todas as figuras, nota-se também que para a velocidade mais baixa, a biomassa é transportada para a região final do leito pelas bolhas em vez de ser distribuída, onde fica concentrada e começa a ser pirolisada, dando origem à alta magnitude do pico das taxas. Este fenômeno é chamado na literatura de segregação do leito.

Ainda nas Figs. 7.19 até 7.22 nota-se que há uma semelhança entre as curvas para velocidades 25% e 85% acima da velocidade mínima. Como a temperatura influencia na velocidade de um gás, velocidades de injeção mais elevadas não serão suficientes para uma boa fluidização e mistura entre as fases para casos em que a temperatura operacional é baixa. Para o Caso A, a velocidade utilizada pelo autor do experimento de 85% acima da mínima não foi suficiente para tal, e apenas causou uma expansão do leito levando ao pico das reações que ocorrem na mesma intensidade porém em maiores alturas do reator.

A Fig 7.31 mostra a diferença de fluidização para as quatro velocidades de injeção de agente fluidizante testadas para o Caso B. Pode ser visto que, para as velocidades testadas, quanto maior a velocidade, maior o tamanho das bolhas. Esse comportamento favorece a taxa de mistura entre as fases e por consequência a taxa de reação, o que é demonstrado pelas Figs. 7.19 até 7.30.

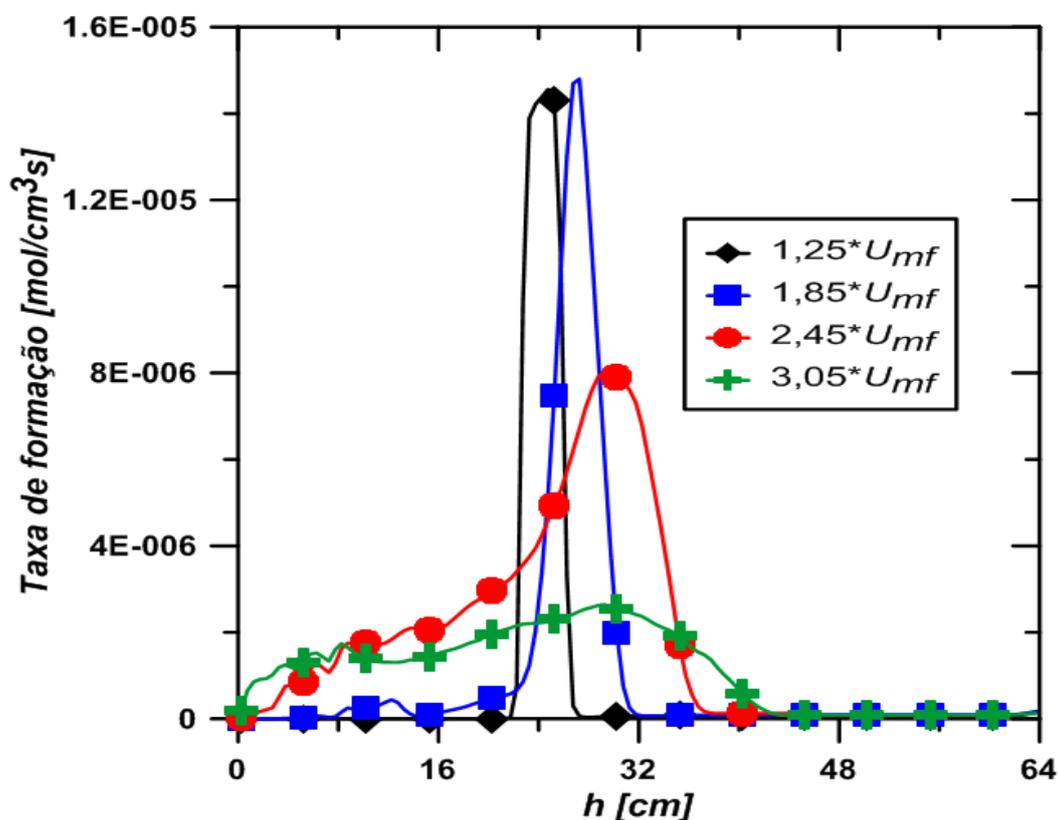


Figura 7.19 - Taxas de formação do gás com diferentes velocidades de fluidização para o Caso A.

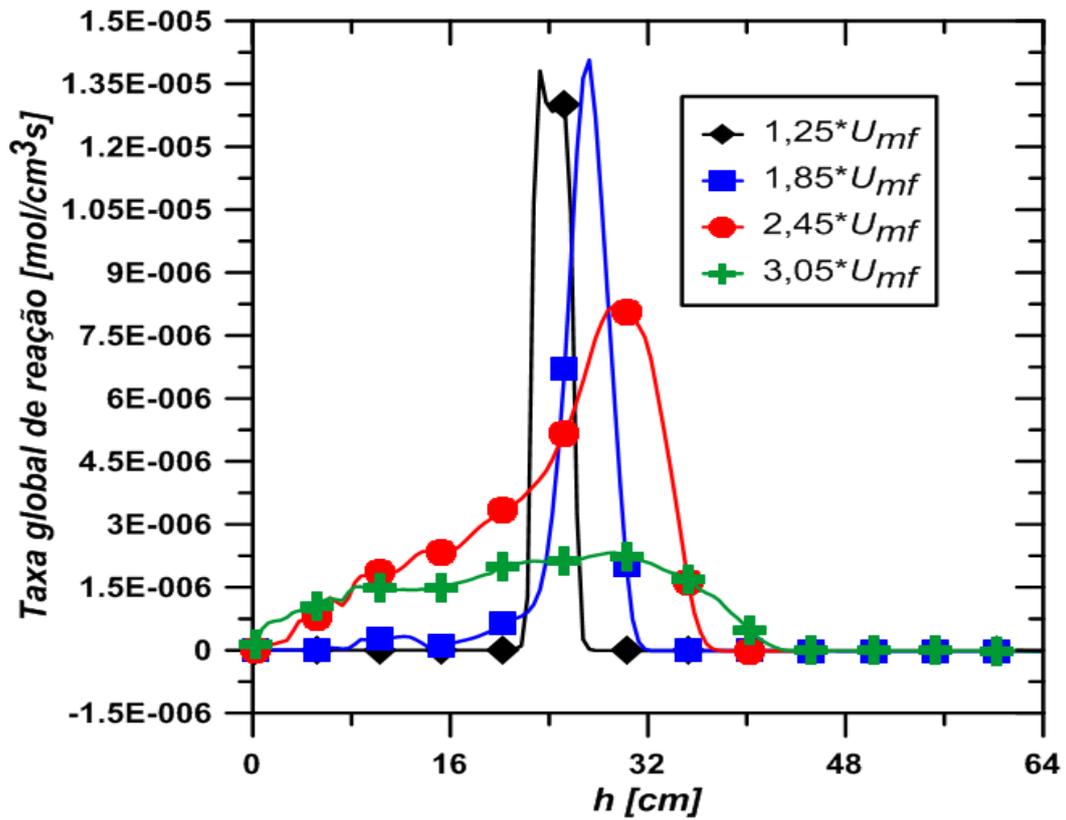


Figura 7.20 - Taxas globais de reação do bio-óleo com diferentes velocidades de fluidização para o Caso A.

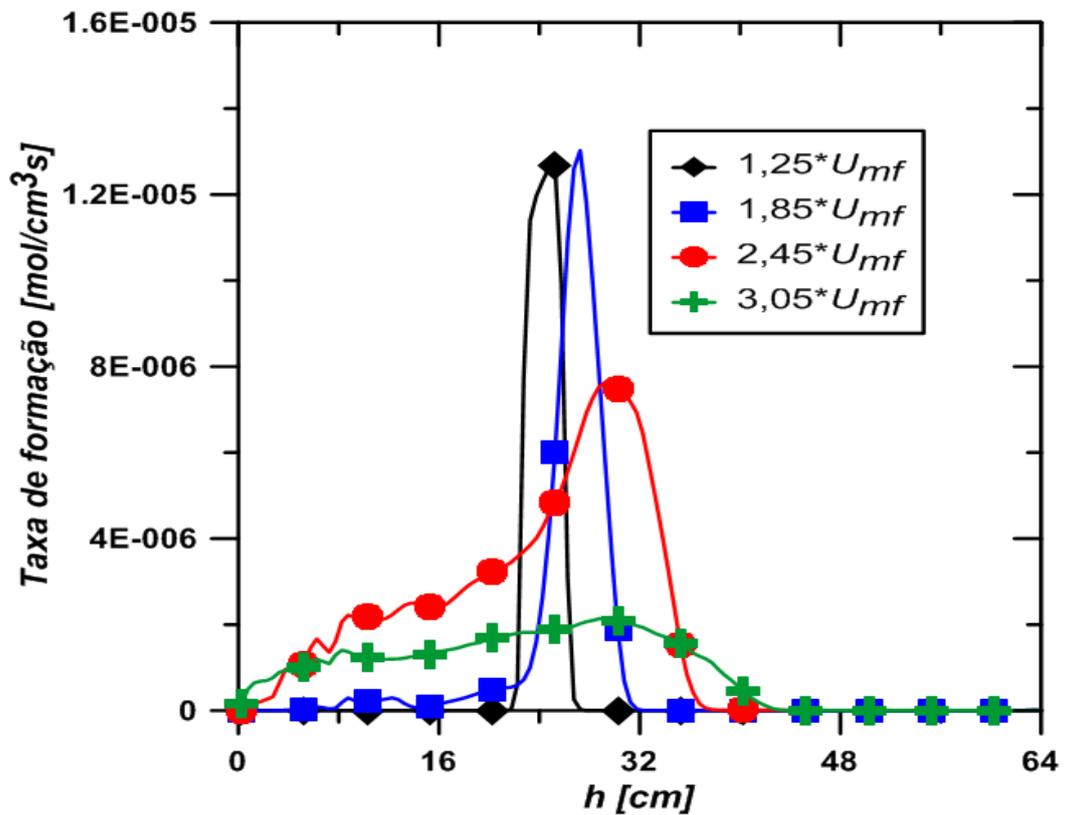


Figura 7.21 - Taxas de formação do char com diferentes velocidades de fluidização para o Caso A.

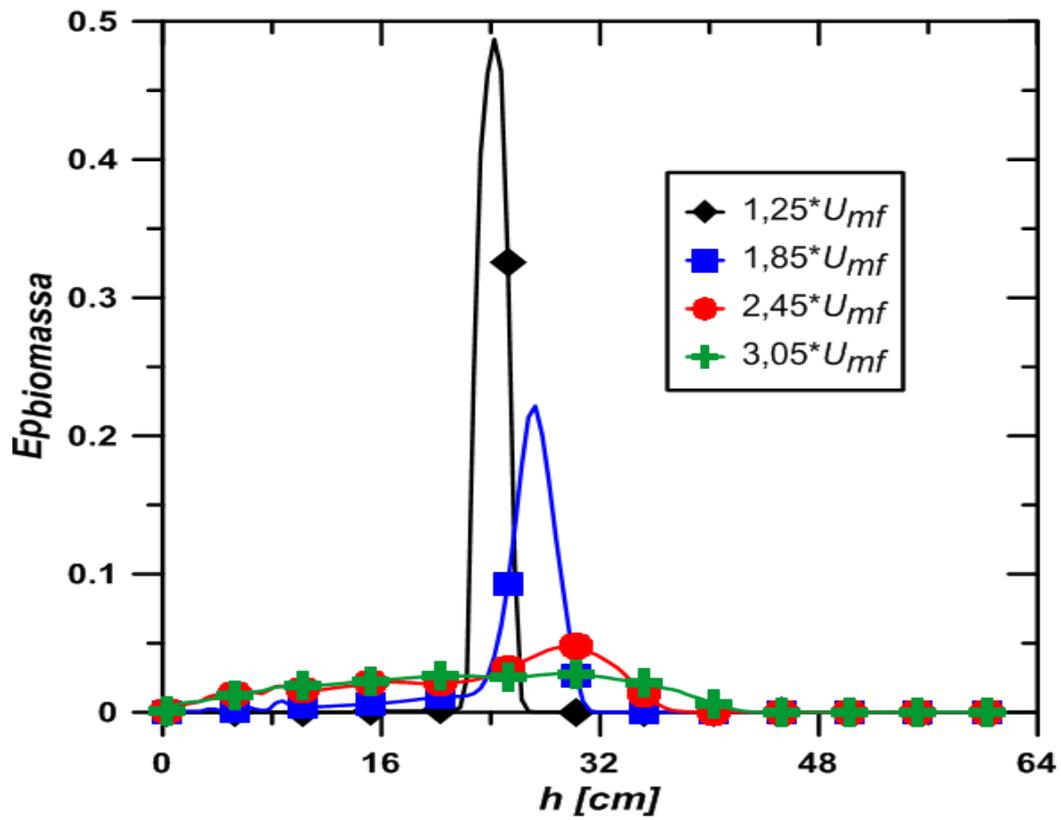


Figura 7.22 – Perfil de fração volumétrica de biomassa com diferentes velocidades de fluidização para o Caso A.

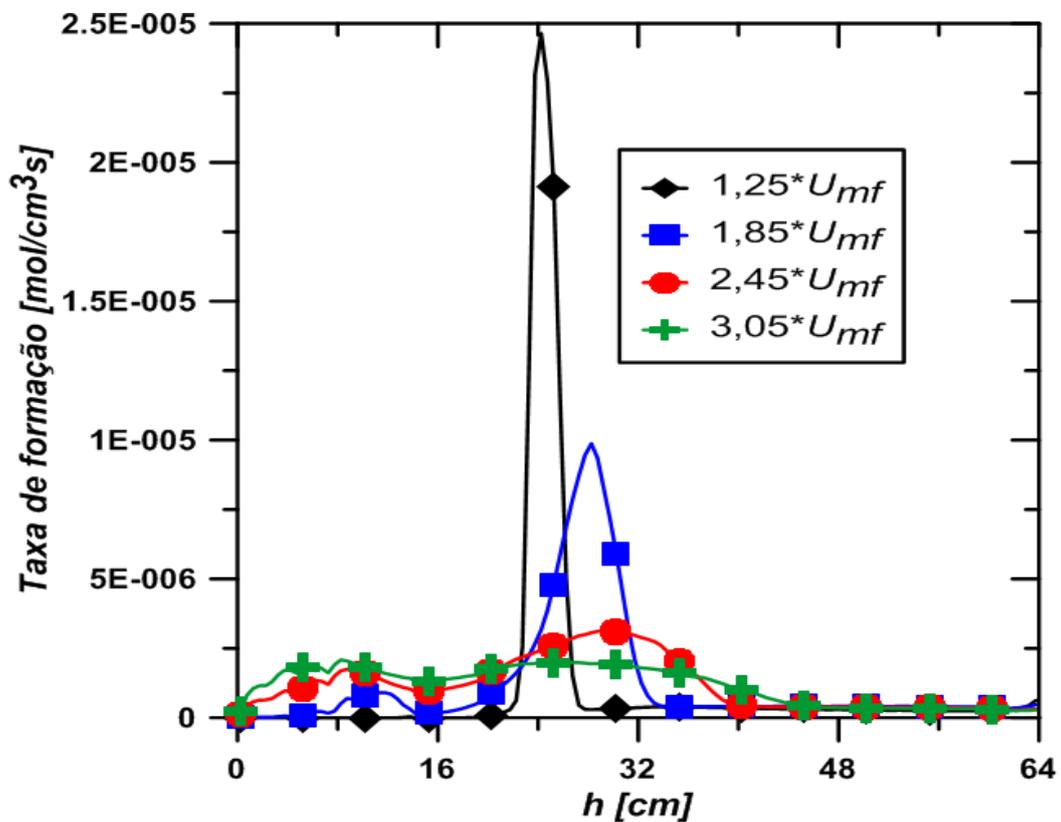


Figura 7.23 - Taxas de formação do gás com diferentes velocidades de fluidização para o Caso B.

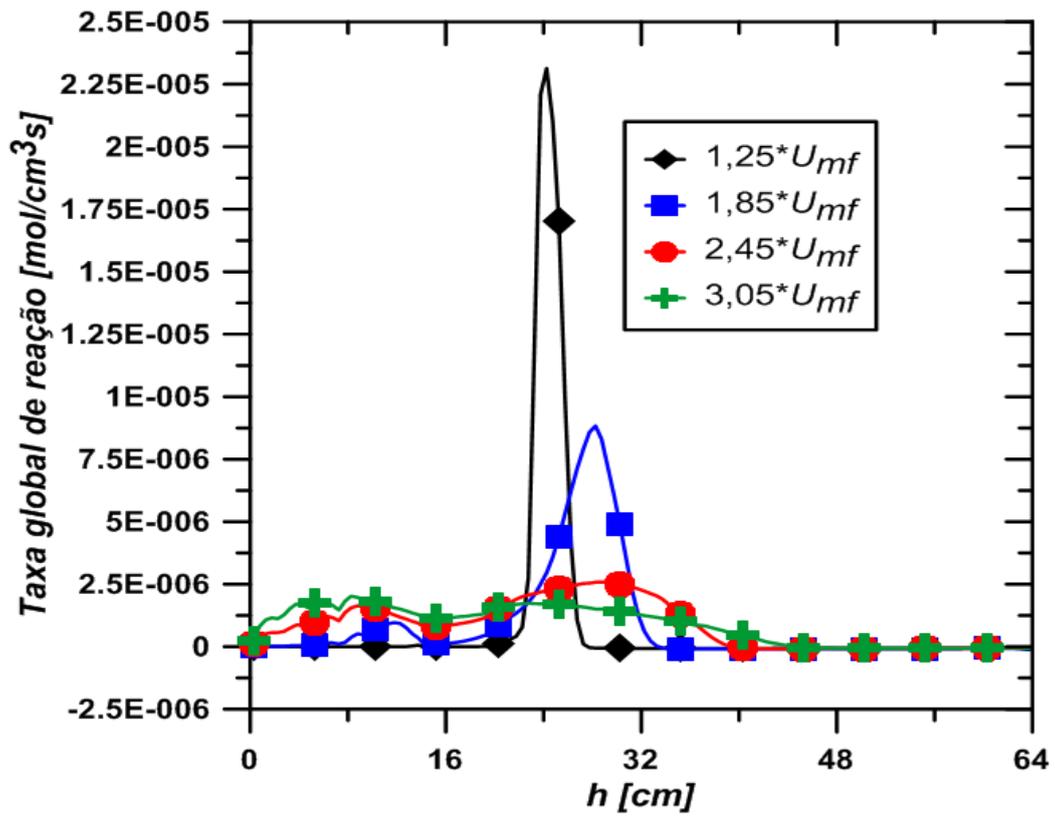


Figura 7.24 - Taxas globais de reação do bio-óleo com diferentes velocidades de fluidização para o Caso B.

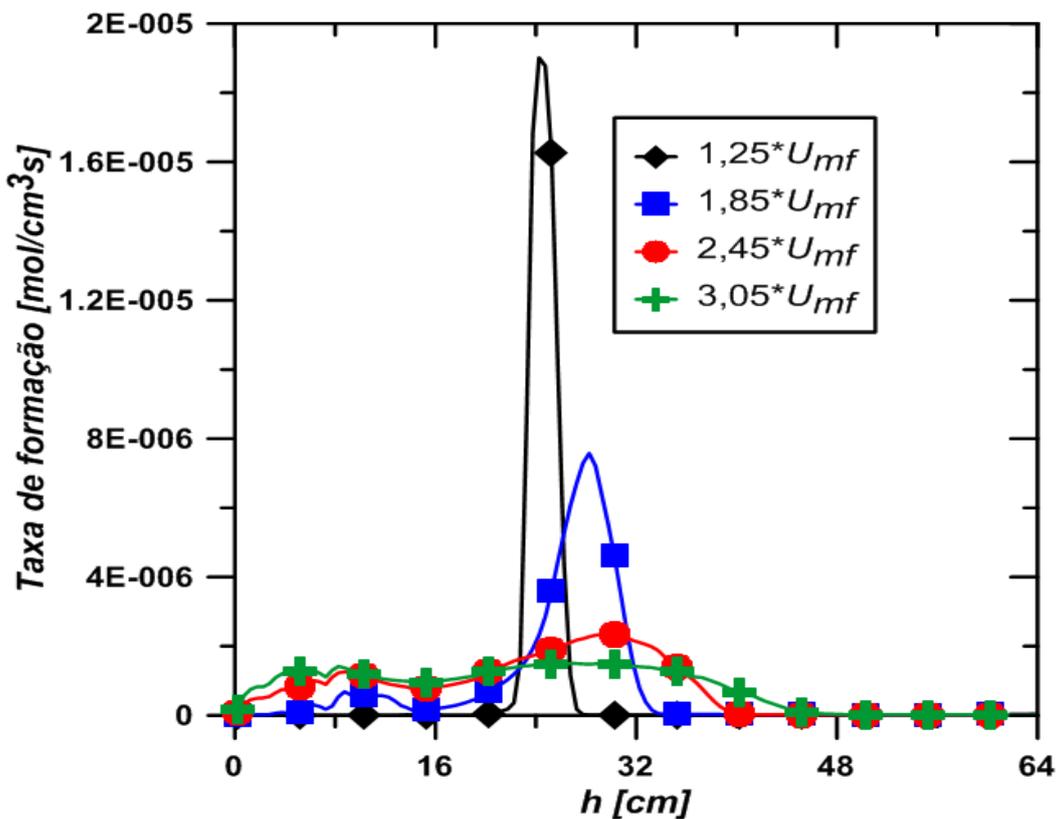


Figura 7.25 - Taxas de formação do char com diferentes velocidades de fluidização para o Caso B.

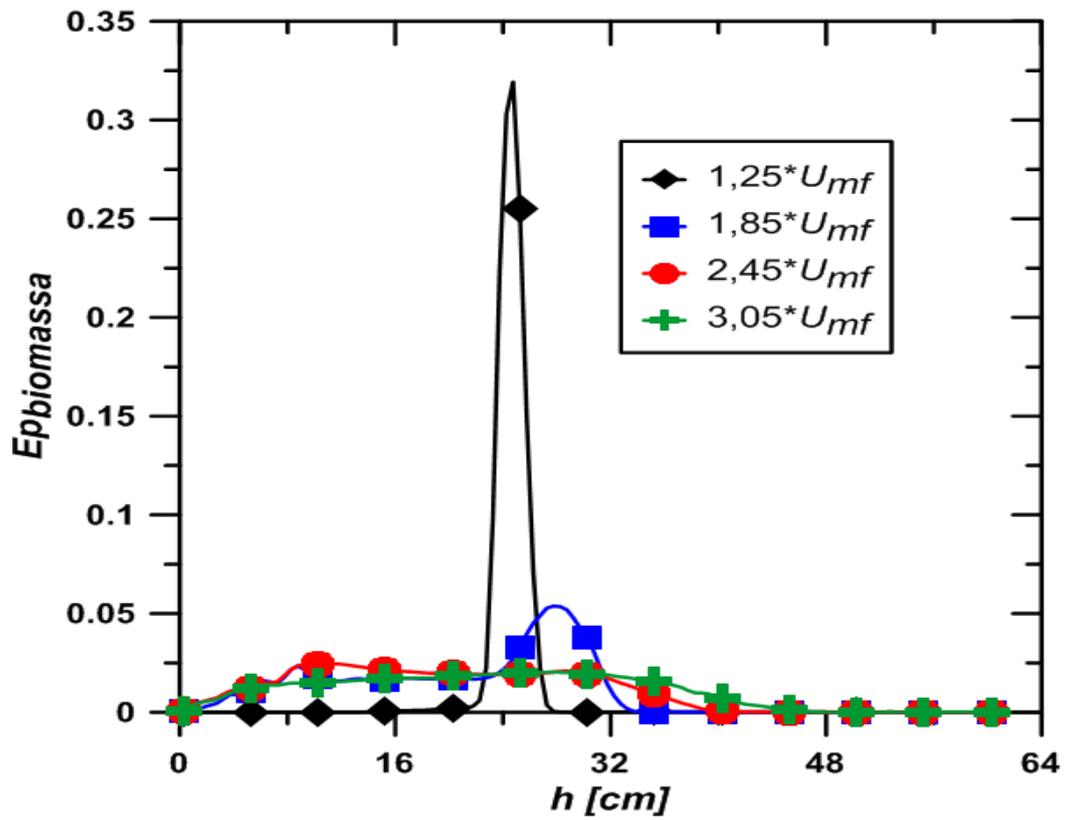


Figura 7.26 - Perfil de fração volumétrica de biomassa com diferentes velocidades de fluidização para o Caso B.

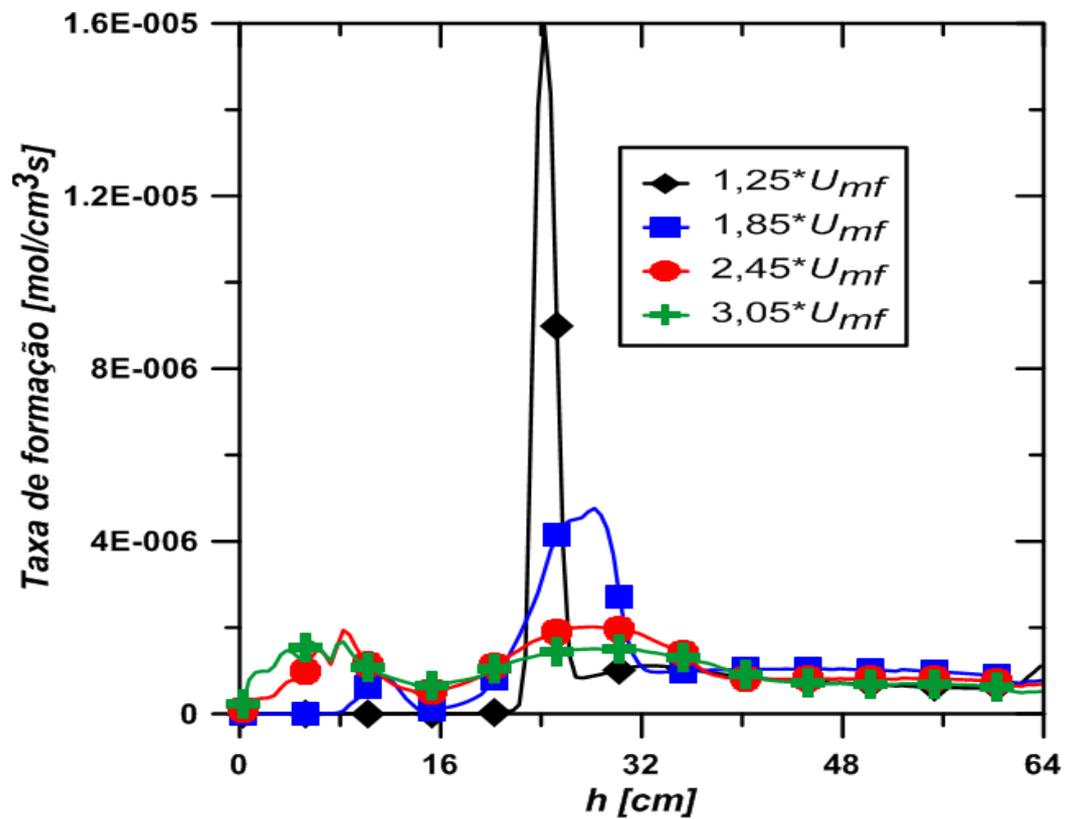


Figura 7.27 - Taxas de formação do gás com diferentes velocidades de fluidização para o Caso C.

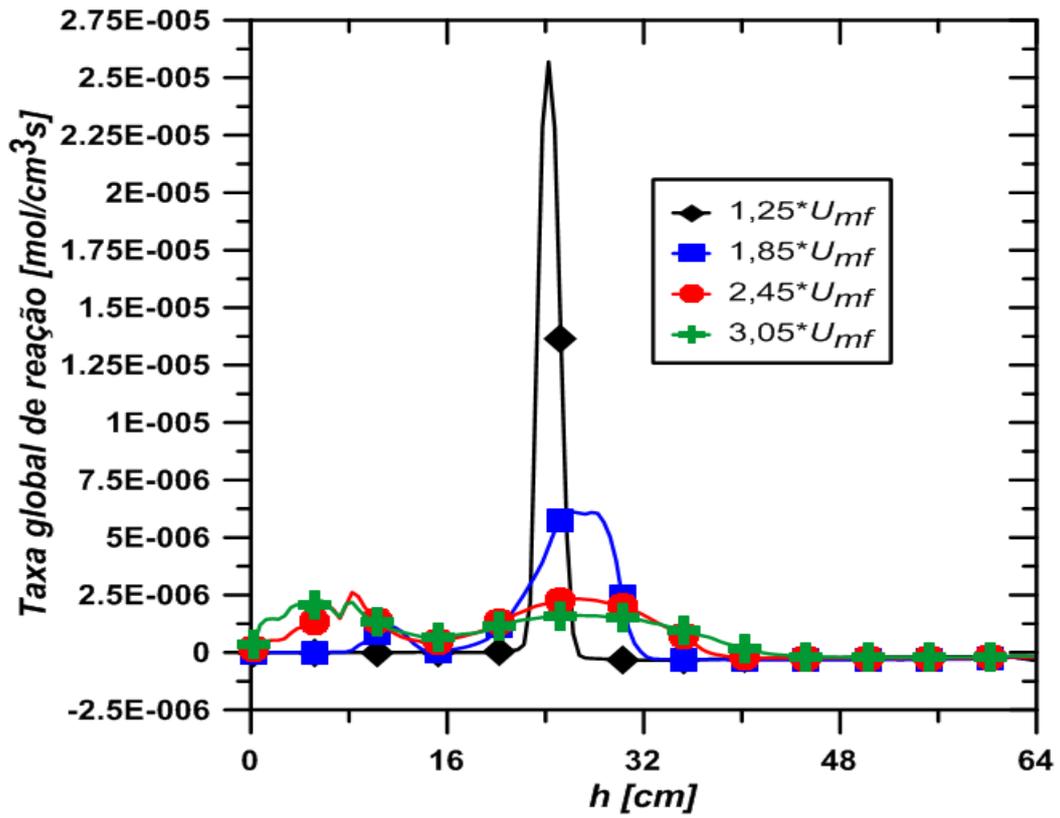


Figura 7.28 - Taxas globais de reação do bio-óleo com diferentes velocidades de fluidização para o Caso C.

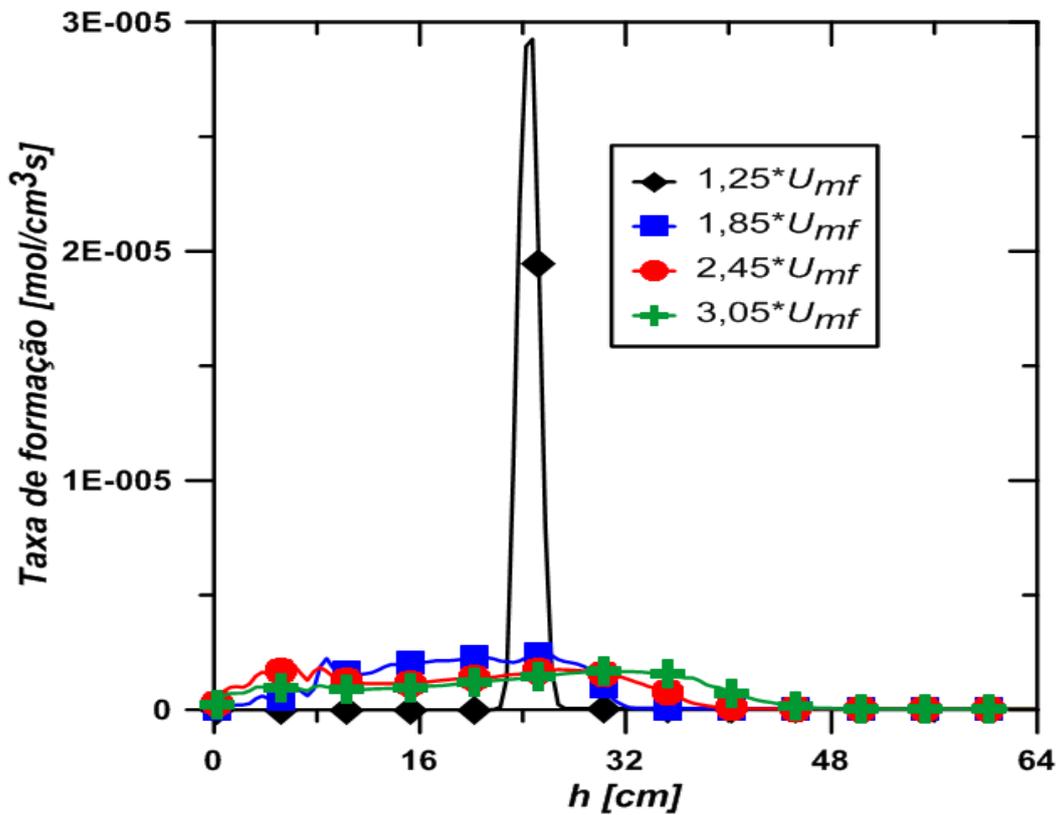


Figura 7.29 - Taxas de formação do *char* com diferentes velocidades de fluidização para o Caso C.

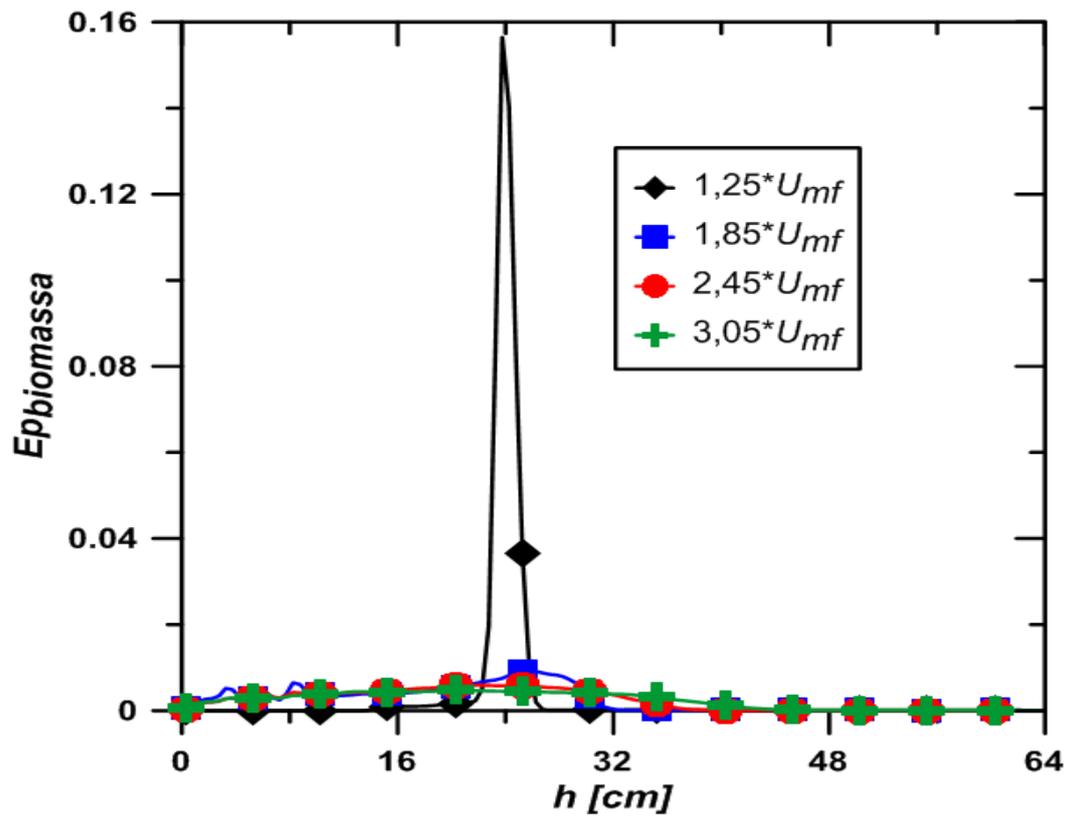


Figura 7.30 - Perfil de fração volumétrica de biomassa com diferentes velocidades de fluidização para o Caso C.

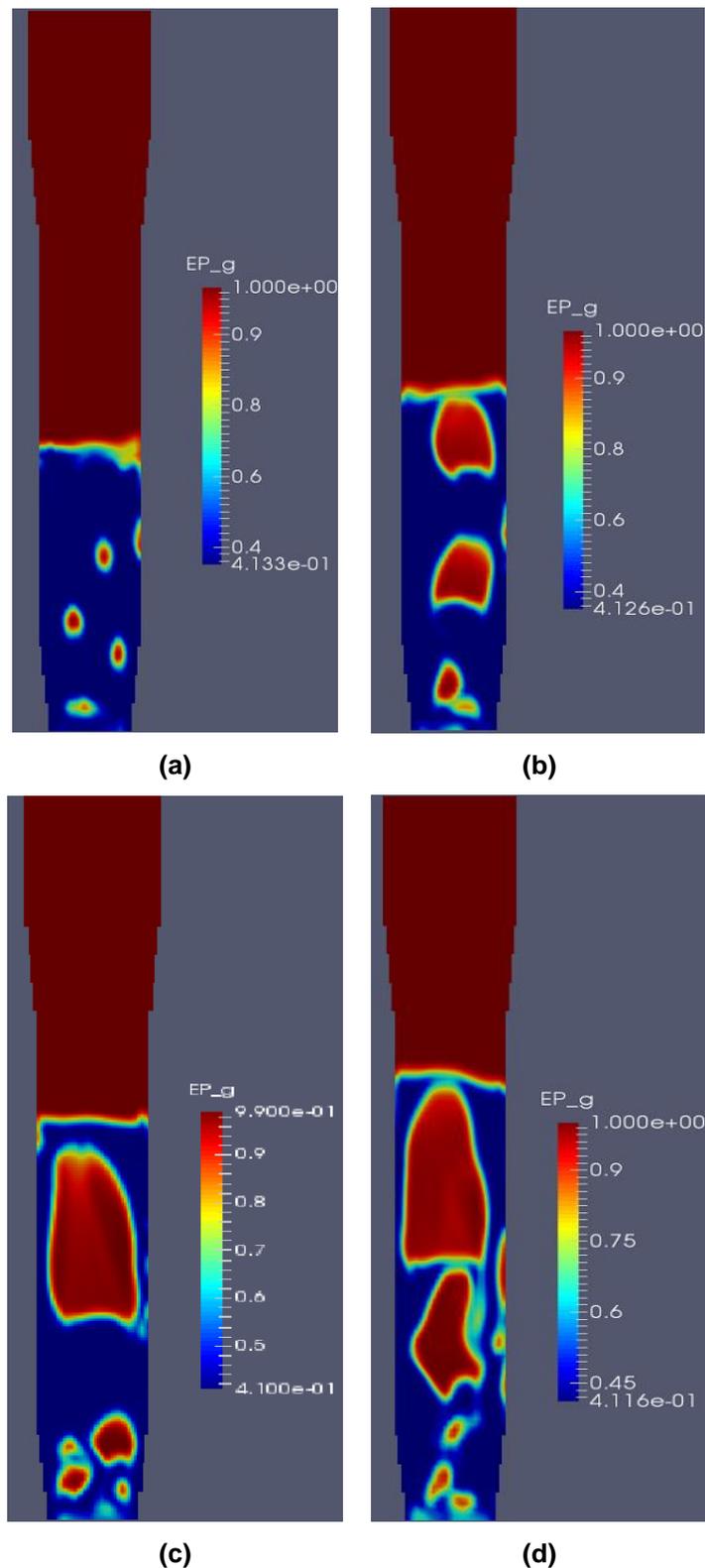


Figura 7.31 - Fluidização para velocidades de fluidização de 25% (a), 85% (b), 145% (c) e 205% (d) acima da velocidade mínima de fluidização para o Caso B.

Como dito no início deste capítulo, o efeito da escolha do modelo de transferência de calor entre gás e biomassa e do modelo de arrasto também é avaliado. Para este estudo utilizaremos o modelo de BJ/Ranzi do Caso B, pois foi o

que obteve o melhor resultado na proporção entre os componentes. De início, o modelo de arrasto padrão empregado em todas as simulações até este ponto é o de Gidaspow (GIDASPOW, 1994), representado pelas Eqs. (6.2) e (6.3).

O segundo modelo de arrasto testado e comparado é o de Syamlal e O'Brien (SYAMLAL e O'BRIEN, 1987),

$$F_{gm} = \frac{3}{4} C_D \frac{\rho_g \varepsilon_g \varepsilon_{sm} |\vec{V}_g - \vec{V}_{sm}|}{d_{pm} v_r^2} \quad (7.3)$$

$$C_D = \left(0.63 + \frac{4.8}{\sqrt{\frac{Re}{v_r}}} \right)^2 \quad (7.4)$$

$$v_r = \frac{1}{2} \left[a - 0.06Re + \sqrt{(0.06Re)^2 + 0.12Re(2b - a) + a^2} \right] \quad (7.5)$$

$$a = \varepsilon_g^{4.14} \quad (7.6)$$

$$b = \begin{cases} C_2 \varepsilon_g^{1.28}, & \varepsilon_g < 0.85 \\ \varepsilon_g^{C_1}, & \varepsilon_g \geq 0.85 \end{cases} \quad (7.7)$$

Os valores das constantes C_1 e C_2 são modificados de acordo com o problema, para que o modelo de arrasto forneça a velocidade mínima de fluidização correspondente ao valor experimental. Segundo o autor do trabalho experimental, HUGO (2010), a velocidade mínima de fluidização é de 20,2 cm/s. Assim, obtemos os valores de $C_1 = 4,28911$ e $C_2 = 0,613$.

O terceiro modelo de arrasto é chamado de BVK (BEETSTRA *et al.* 2007),

$$F_{gm} = 180 \frac{\mu_g (1 - \varepsilon_g)^2}{d_{pm}^2 \varepsilon_g} + 18 \frac{\mu_g}{d_{pm}^2} \varepsilon_g^3 (1 - \varepsilon_g) \left(1 + 1.5 \sqrt{1 - \varepsilon_g} \right) + 0.31 \frac{\left[\frac{1}{\varepsilon_g} + 3\varepsilon_g(1 - \varepsilon_g) + 8.4Re^{-0.343} \right]}{\left[1 + 10^{3(1-\varepsilon_g)} Re^{(-0.5-2(1-\varepsilon_g))} \right]} \quad (7.8)$$

O quarto e último modelo de arrasto a ser comparado é o de Di Felice (DI FELICE, 1994),

$$F_{gm} = \frac{3}{4} C_D \frac{\rho_g (1 - \varepsilon_g) |\vec{V}_g - \vec{V}_{sm}|}{d_{pm}} \varepsilon_g^{-x} \quad (7.9)$$

$$C_D = \left(0.63 + \frac{4.8}{\sqrt{Re}}\right)^2 \quad (7.10)$$

$$\bar{x} = p - q * \exp\left[\frac{-(1.5 - \log Re)^2}{2}\right] \quad (7.11)$$

onde $p = 3,7$ e $q = 0,65$.

Já para a troca de calor entre a fase gás e a sólida, a correlação padrão para o número de Nusselt que foi empregada em todas as simulações deste capítulo até este ponto é o de Gunn (GUNN, 1978):

$$Nu_{sm} = (7 - 10\varepsilon_g + 5\varepsilon_g^2)(1 + 0.7Re^{0.2}Pr^{1/3}) + (1.33 - 2.4\varepsilon_g + 1.2\varepsilon_g^2)Re^{0.7}Pr^{1/3} \quad (7.12)$$

Os outros modelos são o de Ranz-Marshall (RANZ e MARSHALL, 1952) representado pela Eq. (6.5) e o de Li-Mason (LI e MASON, 2000) representado pela Eq. (7.13).

$$Nu_{sm} = \begin{cases} 2 + 0.6\varepsilon_g^{3.5}Re^{1/2}Pr^{1/3}, & Re \leq 200 \\ 2 + 0.5\varepsilon_g^{3.5}Re^{1/2}Pr^{1/3} + 0.02\varepsilon_g^{3.5}Re^{0.8}Pr^{1/3}, & 200 < Re \leq 1500 \\ 2 + 0.000045\varepsilon_g^{3.5}Re^{1.8}, & Re > 1500 \end{cases} \quad (7.13)$$

Em todas estas equações, o número de Reynolds e Prandtl são representados pelas Eqs. (6.4) e (6.6), respectivamente. Foi empregado o modelo de transferência de calor de Gunn para o estudo do efeito do modelo de arrasto e o modelo de arrasto de Gidaspow para o estudo do efeito do modelo de transferência de calor entre as fases gás e sólida.

As Tabs. 7.19 e 7.20 mostram a distribuição dos produtos e temperatura de saída para os quatro modelos de arrasto e três modelos de transferência de calor testados. Observa-se que a escolha do modelo de arrasto influencia mais nos resultados do que o modelo de transferência de calor como também pode ser confirmado pelas Figs. 7.32 até 7.39. Percebe-se que a diferença na distribuição dos produtos se deve às diferentes temperaturas previstas por cada modelo de arrasto e de transferência de calor.

Tabela 7.19 - Distribuição dos produtos e temperatura de saída para diferentes modelos de arrasto para o Caso B.

Caso B – BJ/Ranzi				
	Gás [%]	Bio-Óleo [%]	Char [%]	Temperatura de saída [°C]
Gidaspow	27,36	63,86	8,78	472,25
Syamlal O'Brien	26,51	64,75	8,74	461,35
BVK	27,73	63,71	8,55	474,85
Di Felice	28,72	62,66	8,62	478,45

Tabela 7.20 - Distribuição dos produtos e temperatura de saída para diferentes correlações de transferência de calor para o Caso B.

Caso B – BJ/Ranzi				
	Gás [%]	Bio-Óleo [%]	Char [%]	Temperatura de saída [°C]
Gunn	27,36	63,86	8,78	472,25
Ranz-Marshall	27,48	63,86	8,66	470,95
Li-Mason	27,09	64,07	8,85	466,15

As Figs. 7.32 até 7.35 mostram que o modelo de arrasto de Syamlal O'Brien não proporcionou uma boa fluidização, fazendo com que a biomassa ficasse concentrada na região final do leito, efeito parecido ao que ocorre quando há baixa velocidade de injeção do agente fluidizante. Já com o modelo BVK há uma ótima distribuição de biomassa ao longo do leito, proporcionando taxas de reações mais uniformes. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato deste modelo ter sido formulado para sistemas polidispersos, que é o caso de um gaseificador. Nota-se também que os modelos de Gidaspow e Di Felice apresentam taxas de reação praticamente idênticas, porém o modelo de Gidaspow fornece uma melhor distribuição da biomassa. Apesar disto, estes dois modelos também fornecem uma concentração de biomassa no final do leito.

Já as Figs. 7.36 até 7.39 mostram que não há diferenças significativas entre as taxas de reação e a fração volumétrica de biomassa calculadas utilizando diferentes modelos de transferência de calor. A principal diferença se refere à fração de volume da biomassa na região final do leito que atinge um maior pico pelo modelo de Li-Mason, pois a temperatura nessa região, calculada por esse modelo é menor, como pode ser visto pela Fig. 7.40(b).

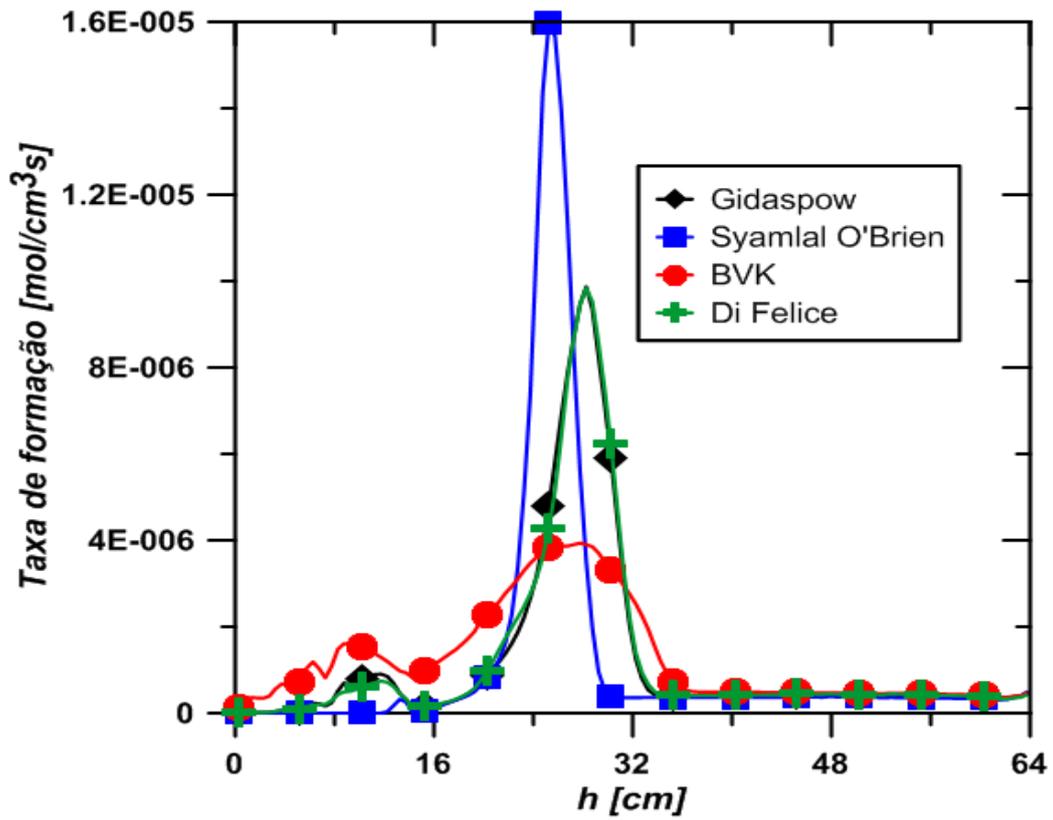


Figura 7.32 - Taxas de formação do gás com diferentes modelos de arrasto para o Caso B.

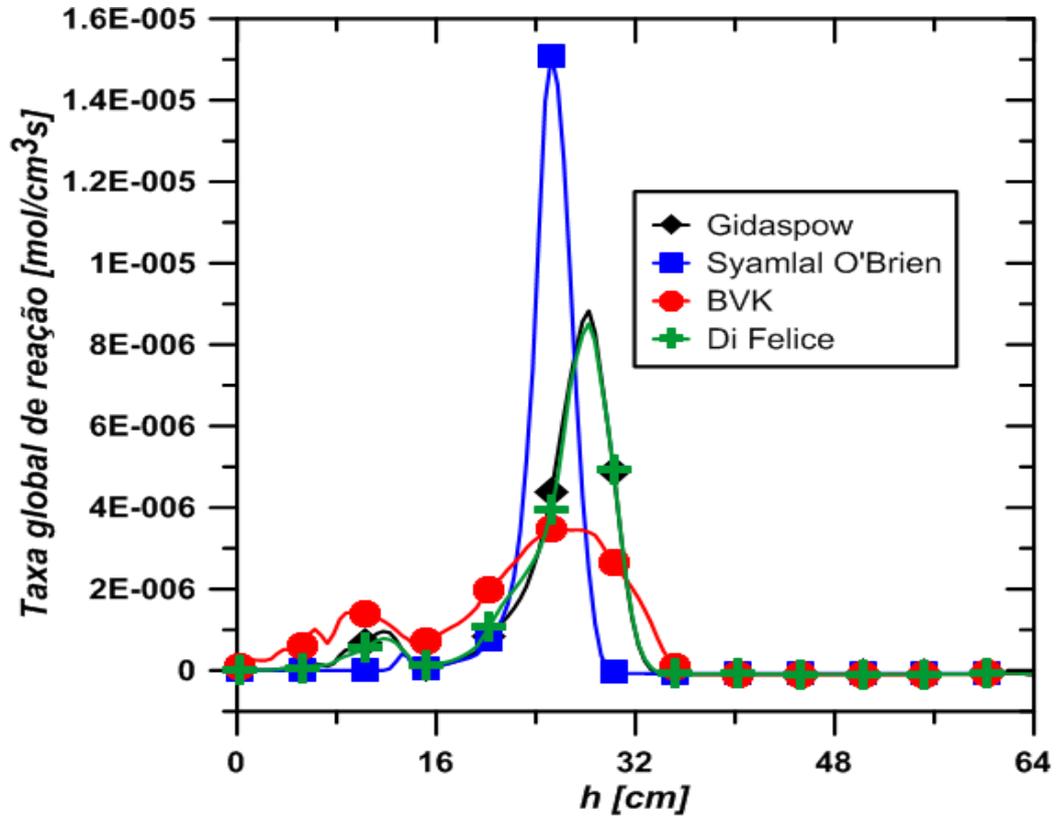


Figura 7.33 - Taxas globais de reação do bio-óleo com diferentes modelos de arrasto para o Caso B.

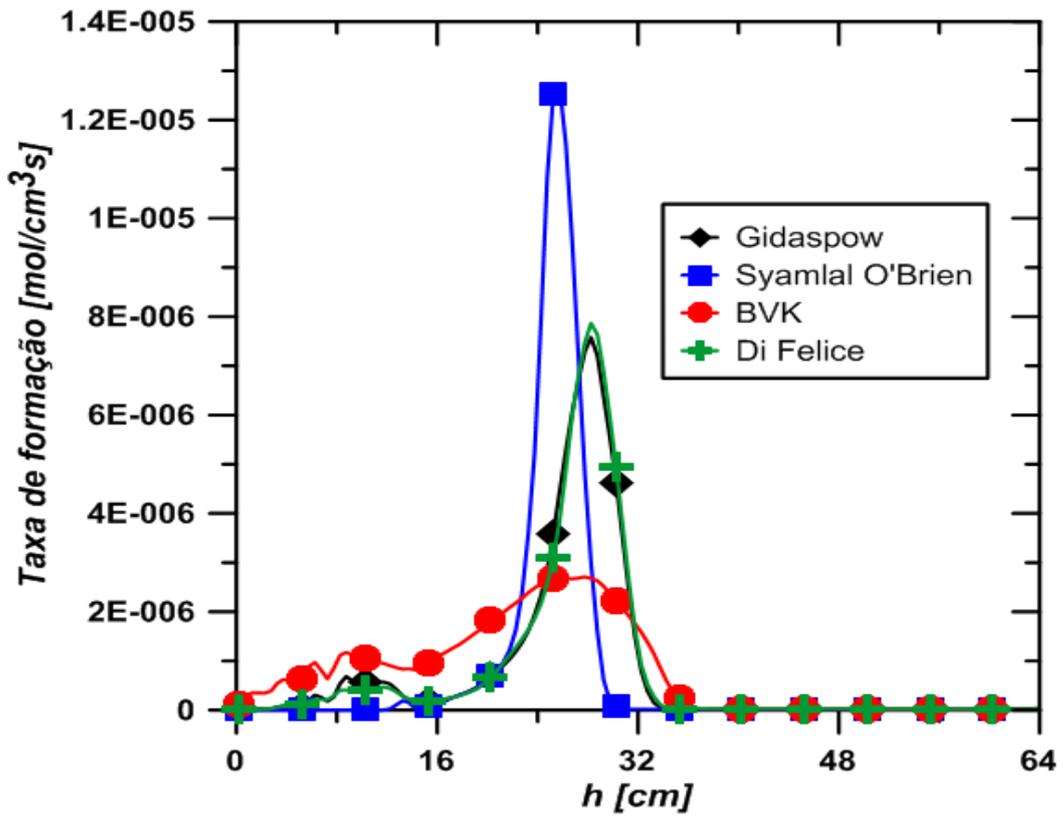


Figura 7.34 - Taxas de formação do *char* com diferentes modelos de arrasto para o Caso B.

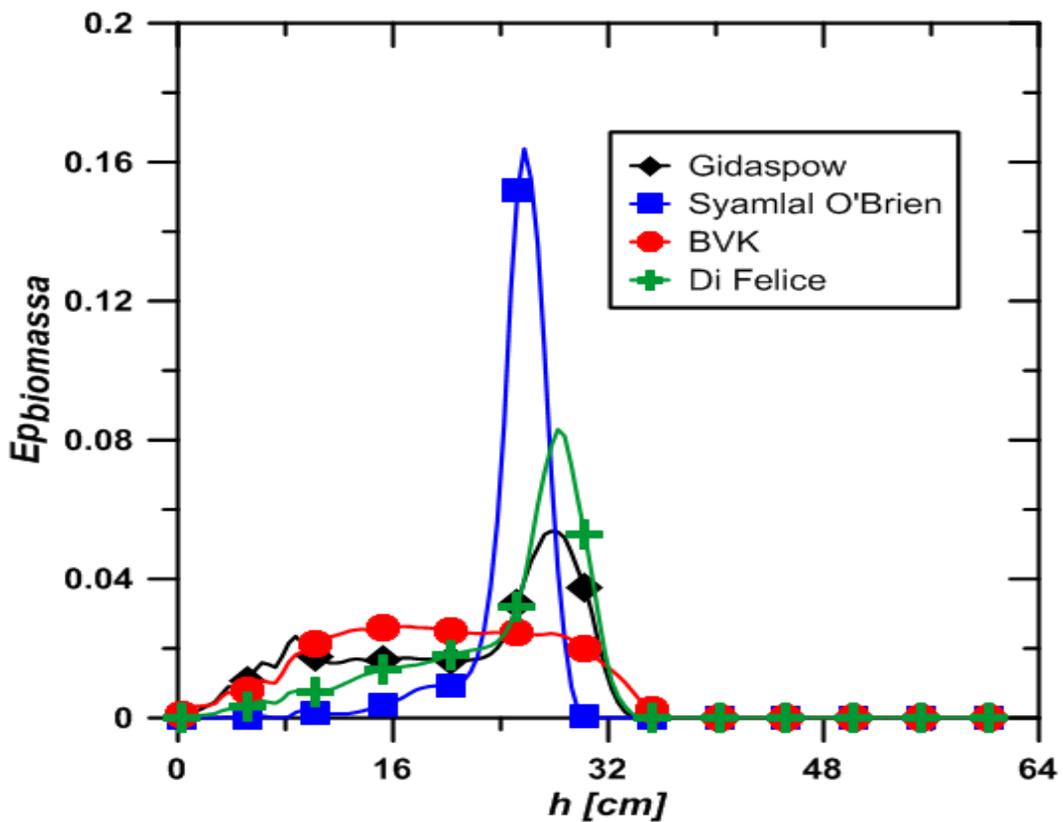


Figura 7.35 – Perfil de fração volumétrica de biomassa com diferentes modelos de arrasto para o Caso B.

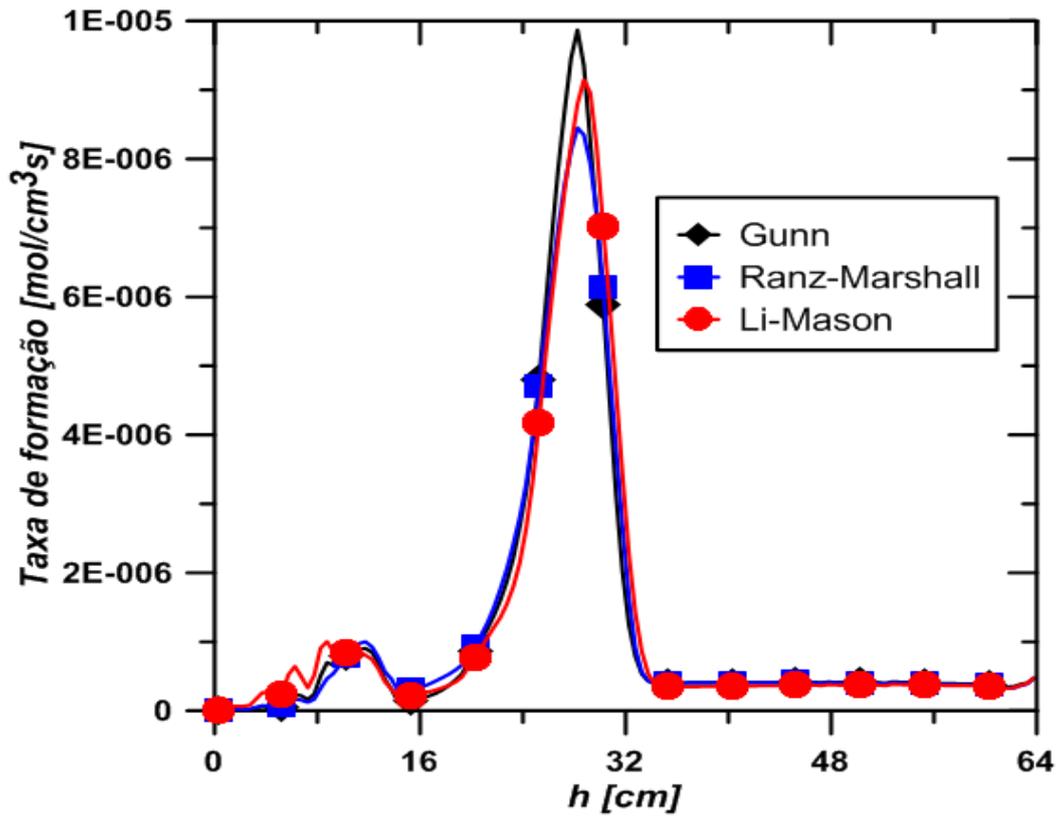


Figura 7.36 - Taxas de formação do gás com diferentes correlações de transferência de calor para o Caso B.

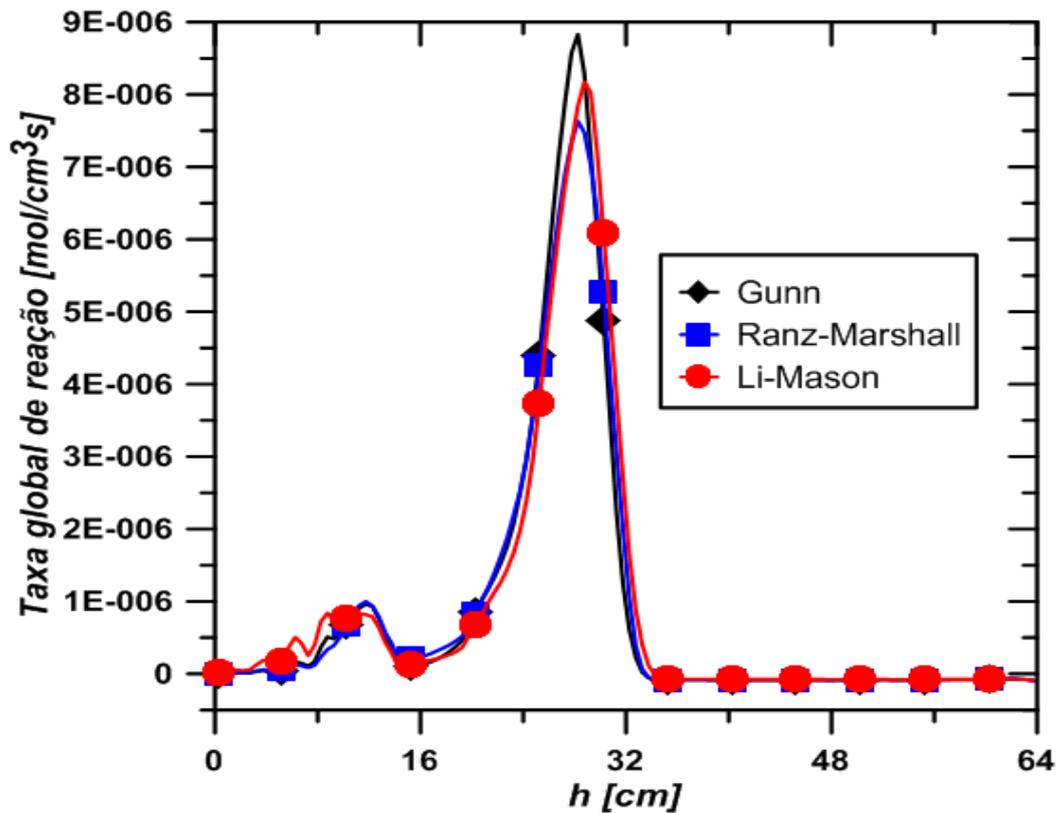


Figura 7.37 - Taxas globais de reação do bio-óleo com diferentes correlações de transferência de calor para o Caso B.

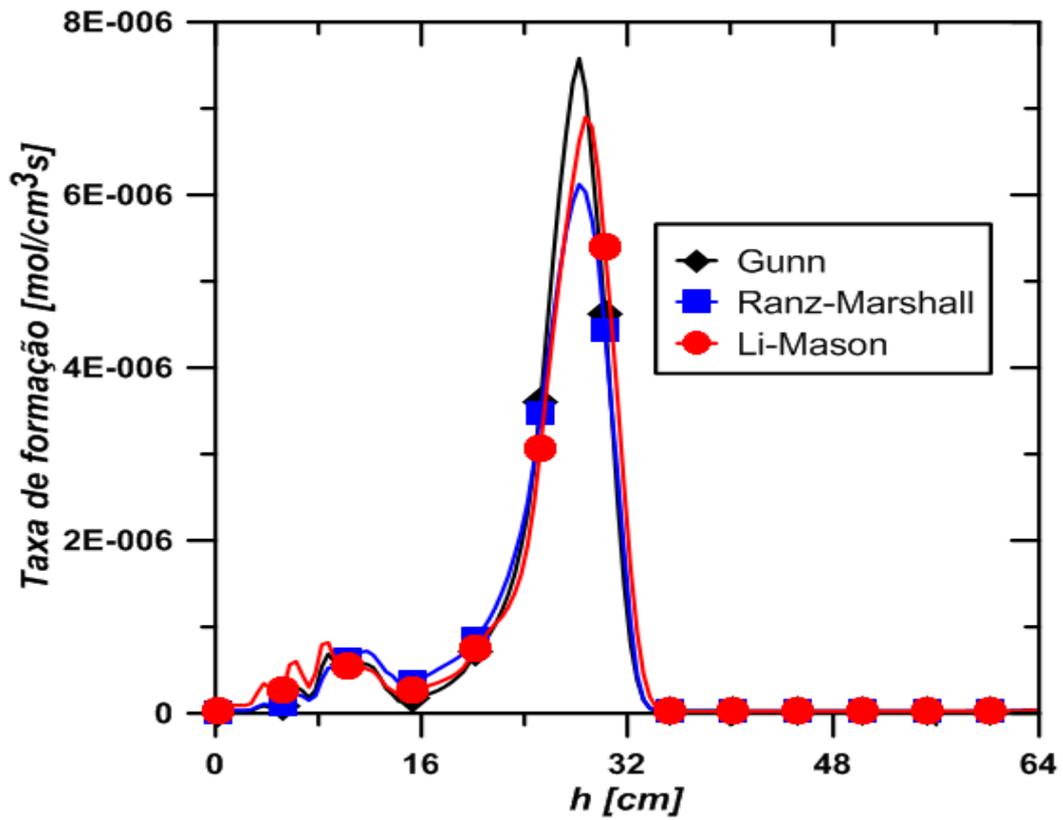


Figura 7.38 - Taxas de formação do *char* com diferentes correlações de transferência de calor para o Caso B.

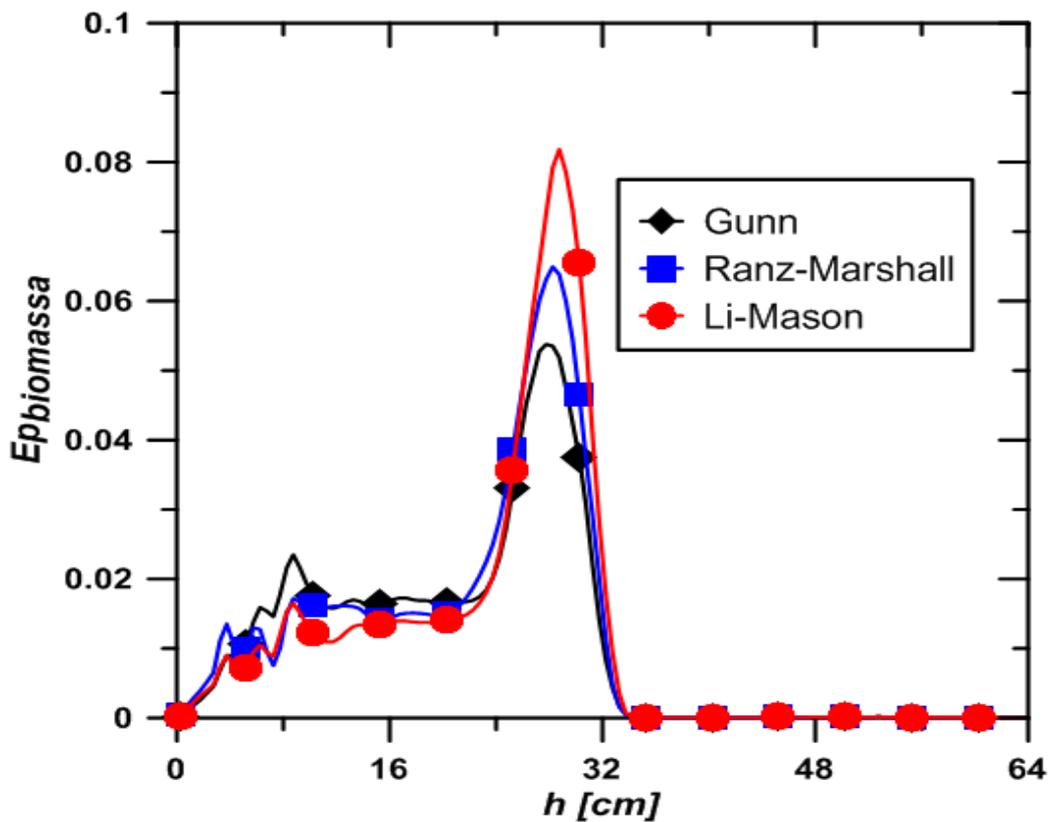


Figura 7.39 - Perfil de fração volumétrica de biomassa com diferentes correlações de transferência de calor para o Caso B.

As Figs. 7.40(a-b) mostram os perfis de temperatura ao longo do reator para diferentes modelos de arrasto e correlações de transferência de calor. No caso com diferentes modelos de arrasto, Fig 7.40(a), percebe-se que o modelo de BVK fornece as maiores temperaturas e o de Syamlal O'Brien as menores. Esse comportamento já era esperado pelo fato da distribuição de biomassa ser mais uniforme no reator devido à melhor fluidização pelo modelo de BVK, o que melhora a mistura entre as fases e aumenta a temperatura. Como o modelo de Syamlal O'Brien fornece a fluidização mais pobre, concentrando a biomassa numa região, a mistura e reação ocorre numa região apenas e a temperatura cai.

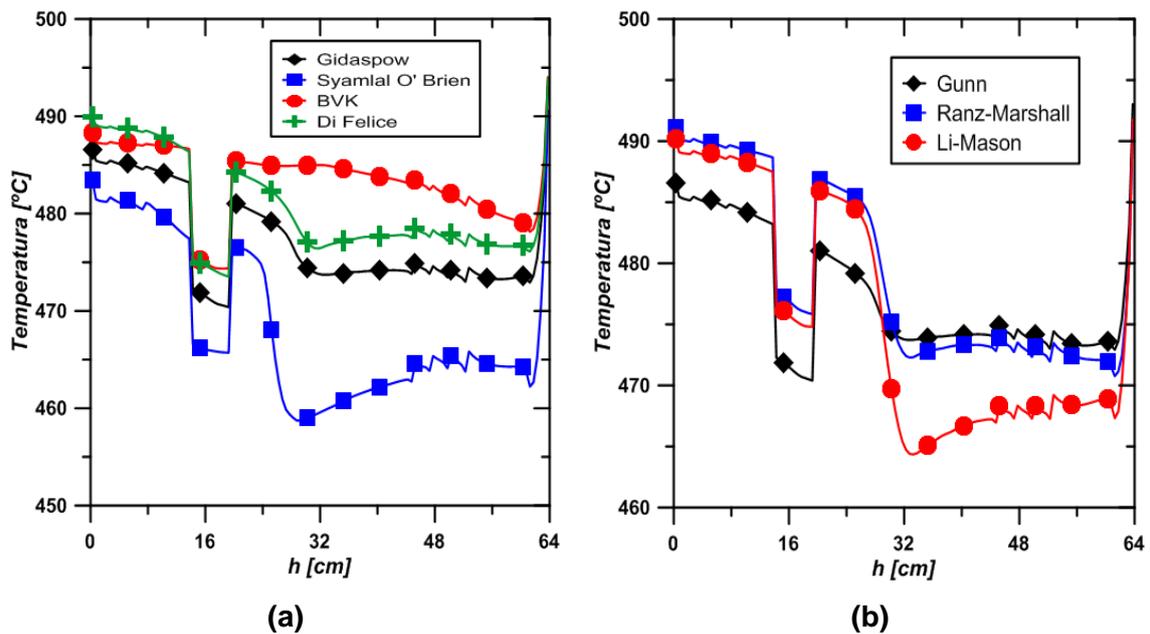


Figura 7.40 – Perfis de temperatura ao longo do reator para diferentes modelos de arrasto (a) e correlações de transferência de calor (b).

A Fig. 7.40(b) mostra que o perfil de temperatura também é diferente, dependendo da correlação de transferência de calor. Porém, diferentemente do caso para os modelos de arrasto, não é a fluidização e distribuição da biomassa no leito que causa essa diferença pois, como pode ser visto pela Figs 7.36 até 7.39 e 7.41(b), tanto a fração de volume como as taxas de reação e a troca de calor entre as fases para cada modelo são bastante semelhantes entre si. Ao observamos a região onde o leito termina e o *freeboard* começa, é nítido que o modelo de Li-Mason possui uma variação de temperatura do leito para o *freeboard* muito maior que nos outros modelos. Este comportamento pode ser explicado pela própria formulação matemática deste modelo, que muda dependendo do valor do número de Reynolds. Como o gás possui velocidades diferentes no leito e no *freeboard*, isto parece ser a causa do

comportamento do modelo de Li-Mason. Portanto, para os três modelos de transferência de calor testados, a diferença no perfil de temperatura entre eles parece ser devido à formulação matemática de cada um.

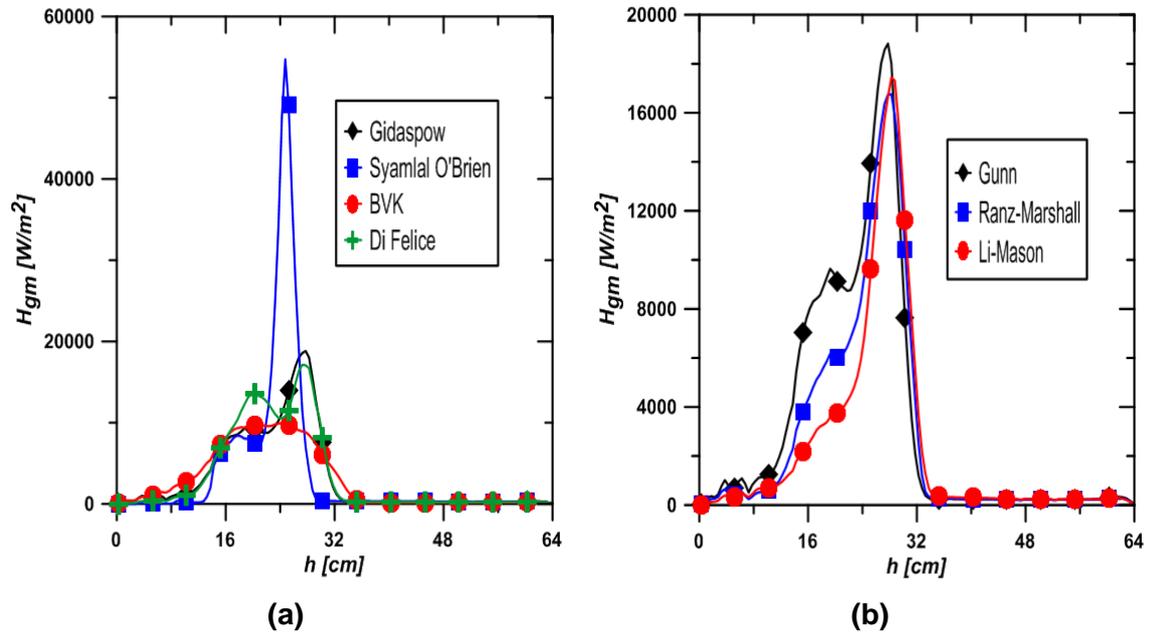


Figura 7.41 - Transferência de calor entre a fase gasosa e a biomassa para diferentes modelos de arrasto (a) e correlações de transferência de calor (b).

8. Conclusões, Observações e Sugestões

Neste trabalho foram estudados modelos cinéticos para duas biomassas: madeira e bagaço de cana-de-açúcar. A principal conclusão do trabalho foi que a pirólise da madeira e do bagaço de cana foram melhor representadas por cinéticas distintas.

Para a pirólise de madeira, o modelo de Miller e Bellan apresentou o melhor resultado para a distribuição dos produtos. Além disso, foi observado que esse modelo previa a temperatura de saída com ótima exatidão. Os modelos de Park e Sharma também conseguiram prever bons resultados para a temperatura de saída. Foi observado também que a modificação proposta por BLONDEAU e JEANMART (2012) ao modelo de Ranzi se comportou como o esperado, aumentando a quantidade de bio-óleo e reduzindo a de gases permanentes. Já o modelo de GM/Boroson, utilizado por autores como GERBER *et al.* (2010), obteve resultados bem diferentes dos experimentais, porém com bons valores para a temperatura de saída.

Ao estudarmos o efeito da hipótese do regime de fluidização como laminar ou turbulento, observamos que cada modelo responde de uma maneira. Os modelos de Miller e Bellan, GM/Boroson e Sharma apresentam bastante diferença nas taxas de reações entre o regime laminar e o turbulento. Para os modelos de GM/Boroson e Sharma a diferença é apenas de intensidade das taxas, porém no modelo de Miller e Bellan, observa-se que no regime laminar há um atraso nos picos das reações químicas em relação ao regime turbulento. Já nos modelos de Ranzi, BJ/Ranzi e Park as taxas das reações são praticamente idênticas nos dois regimes.

Foi mostrado também que o modelo de Anca-Couce é uma boa ferramenta para a modelagem da pirólise através da variação do valor dos seus parâmetros x_1 , x_5 , x_8 , x_{12} e x_{13} . Foi mostrado o efeito que a utilização de cada parâmetro correspondente a um componente (celulose, hemicelulose e lignina) tem sobre a composição final do produto. Assim, foi obtido o valor de 0,7 para os parâmetros das reações da hemicelulose como o valor ótimo para a pirólise da madeira testada.

Por último, foi sugerido neste trabalho uma modificação do modelo de Anca-Couce. Essa modificação consiste no mesmo raciocínio empregado para criar o modelo de BJ/Ranzi, dando origem ao modelo denominado aqui de BJ/Anca-Couce. Também foi mostrado o efeito que a utilização de cada parâmetro tem sobre a composição final do produto. Obtemos assim a combinação dos valores de 0,8 para os

parâmetros das reações da hemicelulose e 0,0 para os parâmetros das reações da lignina, com uma melhora da proporção entre os produtos e da temperatura de saída em relação aos modelos de Ranzi, BJ/Ranzi e Anca-Couce. Além disso, foi observado que para o modelo de Anca-Couce a variação dos valores dos parâmetros só muda a magnitude das taxas de reação. Já para o modelo BJ/Anca-Couce, cada valor do parâmetro fornece um perfil das taxas diferentes.

Para a pirólise do bagaço de cana-de-acúcar obtivemos cinéticas apropriadas para cada faixa de temperatura. Para temperaturas abaixo de um valor entre 433 °C e 493 °C, o modelo de Ranzi fornece os melhores resultados. Já para temperaturas acima desse valor, a pirólise é melhor representada pelos modelos de BJ/Ranzi e Park. O modelo de Park ainda apresenta uma boa vantagem em relação ao modelo de BJ/Ranzi, que é o menor custo computacional. Apesar destes resultados, foi o modelo de Miller e Bellan que forneceu os melhores resultados para a análise elementar do bio-óleo, tanto para casos com temperaturas mais baixas quanto para casos de temperaturas elevadas.

Os perfis das taxas dos modelos cinéticos nos três casos operacionais testados mostram que a variação de temperatura possui um efeito muito maior na pirólise secundária dos modelos de Miller e Bellan e de Park do que na pirólise secundária dos outros modelos. Além disso, esses perfis mostram que os modelos de Miller e Bellan e de Park conseguem capturar o favorecimento de produção de *char* na pirólise primária para baixas temperaturas. Foi mostrado também que a pirólise secundária pelo modelo de Sharma é praticamente inexistente nessa faixa de temperatura, assim como foi para o caso da pirólise de madeira, levando a resultados insatisfatórios. Uma utilização de outra constante de reação nessa etapa parece ser a solução para este modelo.

Foi mostrado também que, na pirólise de bagaço de cana, para a maximização da produção de *char* são necessárias baixas velocidade de fluidização e baixas temperaturas operacionais. Para a maximização da quantidade de gases permanentes são necessárias altas temperaturas operacionais e velocidades de fluidização em torno de 85% acima do valor mínimo. Já para a máxima produção de bio-óleo é preciso uma combinação entre baixas temperaturas operacionais e altas velocidades de fluidização.

Em seguida, os efeitos dos modelos de arrasto e correlações de transferência de calor entre gás e biomassa foram investigados. Foi mostrado que os modelos de arrasto afeta mais a pirólise do que as correlações de transferência de calor. Essa influência ocorre primeiramente na fluidização, distribuindo biomassa ao longo do reator ou concentrando-a em uma determinada região, dependendo do modelo. Assim,

há diversos efeitos nas taxas de reação da pirólise e na temperatura ao longo do reator. Foi observado que o modelo de arrasto para sistemas polidispersos BVK forneceu a melhor distribuição de biomassa ao longo do leito, gerando uma melhor mistura, maiores temperaturas e taxas de reação mais uniformes. Já com o modelo de Syamlal O'Brien ocorria o inverso. Por último foi mostrado que a escolha da correlação de transferência de calor não influencia na fluidização e distribuição de biomassa e nem nas taxas de reação, apesar de ter um efeito no perfil de temperatura. Uma possível resposta para essa diferença no perfil de temperatura é a formulação matemática de cada uma das correlações de transferência de calor, principalmente o de Li-Mason em que a equação muda para diferentes números de Reynolds.

Uma questão que ainda fica é o porquê da cinética de Miller e Bellan não ter funcionado para o bagaço de cana em nenhuma faixa de temperatura operacional e ter funcionado para a madeira. Uma possível explicação para isso se deve as biomassas em questão apresentarem composições distintas. Para ambas, a celulose é o componente em maior quantidade, possuindo valores semelhantes da porcentagem em massa entre elas. Para a madeira, a hemicelulose é o segundo componente em maior quantidade enquanto que para o bagaço de cana-de-açúcar é a lignina. Portanto, uma cinética que represente melhor a pirólise da hemicelulose funcionará melhor para a pirólise da madeira do que para a pirólise do bagaço de cana. Já uma cinética que represente melhor a pirólise da lignina funcionará melhor para a pirólise do bagaço de cana do que para a pirólise da madeira.

Como foi dito em YANG *et al.* (2007), a hemicelulose é o primeiro componente a ser totalmente pirolisado, portanto quanto mais hemicelulose mais rápida será a pirólise da biomassa. Como observado nas Figs. 6.3, 6.4 e 6.5, o modelo de Miller e Bellan apresentou reações mais rápidas do que os outros modelos com os picos das taxas de formação e picos das taxas globais de reação em regiões inferiores do reator. Se relacionarmos essa observação com o reportado por YANG *et al.* (2007), podemos concluir que o fato das taxas de formação e taxas globais de reação serem mais rápidas pelo modelo de Miller e Bellan é devido a esse modelo representar melhor a pirólise da hemicelulose. Portanto, é o modelo mais adequado para biomassas com elevadas quantidades de hemicelulose, como foi o caso da madeira utilizada neste trabalho.

Este trabalho se propôs a investigar cinéticas químicas de pirólise de forma a obter um modelo que possa simular a pirólise da madeira e, principalmente, do bagaço de cana-de-açúcar. Apesar dos resultados, esse campo ainda é um terreno fértil para muitos estudos, principalmente para o bagaço de cana que vem ganhando mais atenção nos últimos anos. Todas as cinéticas desenvolvidas até então foram criadas a

partir de experimentos que nem sempre correspondem à realidade de um gaseificador. Outras vezes são realizadas levando em conta propriedades da biomassa como o seu tamanho e presença ou não de cinzas, o que faz com que elas funcionem apenas em casos com condições semelhantes. Portanto, um dos principais objetivos para trabalhos futuros seria a obtenção de uma cinética para o bagaço que fosse desenvolvida para simular condições reais de um gaseificador em qualquer faixa de temperatura operacional e que contabilizasse efeitos catalíticos das cinzas.

Outra questão importante da pirólise ainda pouco investigada diz respeito à pirólise secundária. Sabemos que o bio-óleo possui diversos componentes e que as simulações de gaseificadores possuem um custo computacional elevado devido a natureza multifásica do processo, portanto o emprego de uma cinética detalhada para os muitos componentes do bio-óleo, como as desenvolvidas por CUOCI *et al.* (2007) e NORINAGA *et al.* (2013) se torna proibitivo. Logo, é muito importante a obtenção de uma cinética de passo único para o craqueamento de cada um desses componentes.

Neste trabalho foi utilizado a abordagem Euler-Euler. Seria interessante uma complementação deste trabalho numa abordagem Euler-Lagrange pois os efeitos intraparticulares poderiam ser contabilizados, principalmente nas simulações realizadas para o bagaço em que o tamanho da partícula é grande. Apesar do maior custo computacional que essa complementação acarretaria, a abordagem Euler-Lagrange também permitiria que se modelasse os efeitos catalíticos sobre o vapor de bio-óleo enquanto este ainda se encontra dentro dos poros da biomassa e do *char*.

9. Referências Bibliográficas

AHMED, I.; GUPTA, A. (2012). Sugarcane bagasse gasification: Global reaction mechanism of syngas evolution. *Applied Energy*, Vol. 91, pp. 75-81.

AIMAN, S.; STUBINGTON, J.F. (1993). The Pyrolysis Kinetics of Bagasse at Low Heating Rates. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 5, no. 2, pp. 113-120.

ANCA-COUCÉ, A.; BERGER, A.; ZOBEL, N. (2014a). How to determine consistent biomass pyrolysis kinetics in a parallel reaction scheme. *Fuel*, Vol. 123, pp. 230-240.

ANCA-COUCÉ, A.; MEHRABIAN, R.; SCHARLER, R.; OBERNBERGER, I.; (2014b). Kinetic scheme of biomass pyrolysis considering secondary charring reactions. *Energy Conversion and Management*, Vol. 87, pp. 687-696.

ANTAL, M.J. (1983). Effects of Reactor Severity on the Gas-Phase Pyrolysis of Cellulose- and Kraft Lignin-Derived Volatile Matter. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, Vol. 22, pp. 366-375.

ANTAL, M.J. (1985). Mathematical modelling of biomass pyrolysis phenomena. *Fuel*, Vol. 64, pp.1483-1486.

BASU, P. (2010). *Biomass Gasification and Pyrolysis: Pratical Design and Theory*. 1^a ed.; Oxford, United Kingdom; Elsevier Inc.

BEETSTRA, R.; VAN DER HOEF, M.A.; KUIPERS, J.A.M. (2007). Numerical study of segregation using a new drag force correlation for polydisperse systems derived from Lattice-Boltzmann simulations. *Chemical Engineering Science*, Vol. 62, pp. 246-255.

BELDEROK, H.J.M. (2007). *Experimental investigation and modeling of the pyrolysis of biomass*. Master Thesis, Eindhoven University of Technology, The Netherlands.

BENYAHIA, S.; SYAMLAL, M.; O'BRIEN, T.J. (2012). *Summary of MFIx Equations 2012-1*. URL: <https://mfix.netl.doe.gov/documentation/MFIxEquations2012-1.pdf>.

BLONDEAU, J.; JEANMART, H. (2011). Biomass pyrolysis in pulverized-fuel boilers: Derivation of apparent kinetic parameters for inclusion in CFD codes. *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 33, pp. 1787-1794.

BLONDEAU, J.; JEANMART, H. (2012). Biomass pyrolysis at high temperatures: Prediction of gaseous species yields from an anisotropic partile. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 41, pp.107-121.

BOATENG, A.A.; MTUI, P.L. (2012). CFD modeling of space-time evolution of fast pyrolysis products in a bench-scale fluidized-bed reactor. *Applied Thermal Engineering*, Vol. 33-34, pp.190-198.

BOROSON, M.L.; HOWARD, J.B.; LONGWELL, J.P.; PETERS, W.A. (1989). Product Yields and Kinetics from the Vapor Phase Cracking of Wood Pyrolysis Tars. *AIChE Journal*, Vol. 35, no.1, pp. 120-128.

BRADBURY, A.G.W.; SAKAI, Y.; SHAFIZADEH, F. (1979). A Kinetic Model For Pyrolysis of Cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 23, pp. 3271-3280.

BRANCA, C.; DI BLASI, C. (2006). Multistep Mechanism for the Devolatilization of Biomass Fast Pyrolysis Oils. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 45, pp. 5891-5899.

BRAUN, M.P. de S.; MINETO, A.T.; NAVARRO, H.A.; CABEZAS-GÓMEZ, L.; DA SILVA R.C. (2010). The effect of numerical diffusion and the influence of computational grid over gas-solid two-phase flow in a bubbling fluidized bed. *Mathematical and Computer Modelling*, Vol. 52, pp. 1390-1402.

BRIDGWATER, A.V.; CZERNIK, S.; PISKORZ, J. (2001). An Overview of Fast Pyrolysis. In: *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*, Blackwell Science Ltd, pp. 977-997.

BROWN, R.C. (2011). *Thermochemical Processing of Biomass*. 1^a ed.; West Sussex, United Kingdom; John Wiley & Sons Ltd.

BRUCHMÜLLER, J.; VAN WACHEN, B.G.M.; GU, S.; LUO, K.H.; BROWN, R.C. (2012). Modeling the thermochemical degradation of biomass inside a fast pyrolysis fluidized bed reactor. *AIChE Journal*, Vol. 58, no. 10, pp. 3030-3042.

BRYDEN, K.M.; HAGGE, M.J. (2003). Modeling the combined impact of moisture and *char* shrinkage on the pyrolysis of a biomass particle. *Fuel*, Vol. 82, no. 13, pp. 1633-1644.

CARRIER, M.; JOUBERT, J.-E.; DANJE, S.; HUGO, T.; GÖRGENS, J.; KNOETZE, J.H. (2013). Impact of the lignocellulosic material on fast pyrolysis yields and product quality. *Bioresource Technology*, Vol. 150, pp. 129-138.

COLLARD, F.-X.; BLIN, J. (2014). A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicellulose and lignin. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 38, pp. 594-608.

COUHERT, C.; COMMANDRE, J.-M.; SALVADOR, S. (2009). Is it possible to predict gas yields of any biomass after rapid pyrolysis at high temperature from its composition in cellulose, hemicellulose and lignin? *Fuel*, Vol. 88, pp. 408-417.

COWIN, S.C. (1974). A Theory for the Flow of Granular Materials. *Powder Technology*, Vol. 9, pp. 61-69.

CUOCI, A.; FARAVELLI, T.; FRASSOLDATI, A.; GRANATA, S.; MIGLIAVACCA, G.; PIERUCCI, S.; RANZI, E.; SOMMARIVA, S. (2007). A General Mathematical Model of Biomass Devolatilization. Note 2. Detailed kinetics of volatile species. *30th Meeting on Combustion, Ischia, Italy*.

DI BLASI, C. (1994). Numerical Simulation of Cellulose Pyrolysis. *Biomass and Bioenergy, Vol 7, pp. 87-98*.

DI BLASI, C. (1996). Heat, momentum and mass transport through shrinking biomass particle exposed to thermal radiation. *Chemical Engineering Science, Vol. 51, pp. 1121-1132*.

DI BLASI, C. (2008). Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 34, pp. 47-90*.

DI FELICE, R. (1994). The Voidage Function for Fluid-Particle Interaction Systems. *International Journal of Multiphase Flow, Vol. 20, no. 1, pp. 153-159*.

DIEBOLD, J.P. (1994). A Unified, Global Model for the Pyrolysis of Cellulose. *Biomass and Bioenergy, Vol. 7, pp. 75-85*.

DING, J.; GIDASPOW, D. (1990). A Bubbling Fluidization Model Using Kinetic Theory of Granular Flow. *AIChE Journal, Vol. 36, pp. 523-538*.

DUFOUR, A.; OUARTASSI, B.; BOUNACEUR, R.; ZOULALIAN, A. (2011). Modelling intra-particle phenomena of biomass pyrolysis. *Chemical Engineering Research and Design, Vol. 89, pp. 2136-2146*.

FARRELL, M.; LUN, C.K.K.; SAVAGE, S.B. (1986). A Simple Theory for Granular Flow of Binary Mixtures of Smooth, Inelastic, Spherical Particles. *Acta Mechanica, Vol. 63, pp. 45-60*.

GASKELL, P.H.; LAU, A.K.C. (1988). Curvature-Compensated Convective Transport: SMART, A New Boundedness-Preserving Transport Algorithm. *International Journal for Numerical Methods in Fluids, Vol. 8, pp. 617-641*.

GARCÍA-PÉREZ, M.; CHAALA, A.; ROY, C. (2002). Vacuum pyrolysis of sugarcane bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 65, no. 2, pp. 111-136*.

GERBER, S.; BEHRENDT, F.; OEVERMANN, M. (2010). An Eulerian modeling approach of wood gasification in a fluidized bed reactor using *char* as bed material. *Fuel, Vol. 89, pp 2903-2917*.

GIDASPOW, D. (1994). *Multiphase Flow and Fluidization: Continuum and Kinetic Theory Description*. California, USA; Academic Press, Inc.

GÓMEZ-BAREA, A.; LECKNER, B. (2010). Modeling of biomass gasification in fluidized bed. *Progress in Energy and Combustion Science, Vol. 36, pp. 444-509*.

GRØNLI, M.G. (1996). *A Theoretical and Experimental Study of the Thermal Degradation of Biomass*. Doktor Ingeniør Thesis, The Norwegian University of Science and Technology, Norway.

GRØNLI, M.G.; MELAAEN, M.C. (2000). Mathematical Model for Wood Pyrolysis-Comparison of Experimental Measurements with Model Predictions. *Energy & Fuels*, Vol. 14, pp. 791-800.

GUENTHER, C.; SYAMLAL, M. (2001). The effect of numerical diffusion on simulation of isolated bubbles in a gas-solid fluidized bed. *Powder Technology*, Vol. 116, pp. 142-154.

GUNN, D.J. (1978). Transfer of Heat or Mass to Particles in Fixed and Fluidized Beds. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 21, pp. 467-476.

HALL, D.O. (1992). Biomass. In: Background Paper for the World Development Report 1992.

HOSOYA, T.; KAWAMOTO, H.; SAKA, S. (2007). Cellulose-hemicellulose and cellulose-lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 80, pp. 118-125.

HOSOYA, T.; KAWAMOTO, H.; SAKA, S. (2008a). Pyrolysis gasification reactivities of primary tar and char fractions from cellulose and lignin as studied with closed ampoule reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 83, pp. 71-77.

HOSOYA, T.; KAWAMOTO, H.; SAKA, S. (2008b). Secondary reactions of lignin-derived primary tar components. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 83, pp. 78-87.

HOSOYA, T.; KAWAMOTO, H.; SAKA, S. (2008c). Different pyrolytic pathways of levoglucosan in vapor- and liquid/solid-phases. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 83, pp. 64-70.

HOSOYA, T.; KAWAMOTO, H.; SAKA, S. (2009). Solid/liquid- and vapor-phase interactions between cellulose- and lignin-derived pyrolysis products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 85, pp. 237-246.

HUGO, T.J. (2010). *Pyrolysis of Sugarcane Bagasse*. Master Thesis, Stellenbosch University, Stellenbosch, África do Sul.

JENKINS, J.T.; COWIN, S.C. (1979). Theories for Flowing Granular Materials. *Mech. Applied to Transport of Bulk Materials, Ap. Mech, Div. of ASME*, Vol. 31, pp. 79-89.

JENKINS, J.T.; SAVAGE, S.B. (1983). A theory for the rapid flow of identical, smooth, nearly elastic, spherical particles. *J. Fluid Mech.*, Vol. 130, pp. 187-202.

JENKINS, B.M; BAXTER, L.L.; MILES Jr., T.R; MILES, T.R. (1998). Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology*, Vol 54, pp. 17-46.

JIANG, G.; NOWAKOWSKI, D.J.; BRIDGWATER, A.V. (2010). A systematic study of the kinetics of lignin pyrolysis, *Thermochimica Acta*, Vol. 498, nos. 1-2, pp. 61-66.

JOHNSON, P.C.; JACKSON, R. (1987). Frictional-collisional constitutive relations for granular material, with application to plane shearing. *J. Fluid Mech.*, Vol. 176, pp. 67-93.

KANTARELIS, E.; YANG, W.; BLASIAK, W. (2013). Production of Liquid Feedstock from Biomass via Steam Pyrolysis in a Fluidized Bed Reactor. *Energy & Fuels*, Vol. 27, no. 8, pp.4748-4759

KIEL, J. H. A.; VAN PAASEN, S. V. B.; NEEFT, J. P. A.; DEVI, L.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G.; MEIJER, R.; BERENDS, R. H.; TEMMINK, H. M. G.; BREM, G.; PADBAN, N; BRAMER, E. A. (2004). Primary measures to reduce tar formation in fluidised-bed biomass gasifiers. In: *ECN-C—04-014, Final Report SDE Project P1999-012, Biomass, Coal and Environmental Research(ECN)*, Amsterdam.

KUIPERS, J.A.M.; PRINS, W.; VAN SWAAIJ, W.P.M. (1992). Numerical Calculations of Wall-to-Bed Heat-Transfer Coefficients in Gas-Fluidized Beds. *AIChE Journal*, Vol. 38, no. 7, pp.1079-1091.

LATHOUWERS, D.; BELLAN, J. (2001). Modeling of dense gas-solid reactive mixtures applied to biomass pyrolysis in a fluidized bed. *International Journal of Multiphase Flow*, Vol. 27, no. 12, pp. 2155-2187.

LEBOWITZ, J.L. (1964). Exact Solution of Generalized Percus-Yevick Equation for a Mixture of Hard Spheres. *Phys. Rev.*, Vol. A133, pp. 895-899.

LÉDÉ, J. (2012). Cellulose pyrolysis kinetics: An historical review on the existence and role of intermediate active cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 94, pp. 18-30.

LI, J. MASON, D.J. (2000). A computational investigation of transient heat transfer in pneumatic transport of granular particles. *Powder Technology*, Vol. 112, pp. 273-282.

LIN, Y.-C.; CHO, J.; TOMPSETT, G.; WESTMORELAND, P.; HUBER, G. (2009). Kinetics and Mechanism of Cellulose Pyrolysis. *Journal of Physics and Chemistry C*, Vol. 113, pp. 20097–20107.

LIU, Y.; HINRICHSEN, O. (2014). CFD modeling of bubbling fluidized beds using OpenFOAM: Model validation and comparison of TVD differencing schemes. *Computer & Chemical Engineerin*, Vol. 69, pp. 75-88.

LUN, C.K.K.; SAVAGE, S.B.; JEFFREY, D.J.; CHEPURNIY, N. (1984). Kinetic theories for granular flow: inelastic particles in Couette flow and slightly inelastic particles in a general flowfield. *J. Fluid. Mech.*, Vol. 140, pp. 223-256.

MANYÀ, J.J.; ARAUZO, J. (2008). An alternative kinetic approach to describe the isothermal pyrolysis of micro-particles of sugar cane bagasse. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 139, pp. 549-561.

MCKENDRY, P. (2002). Energy production from biomass (part 1): overview of biomass. *Bioresource Technology*, Vol. 83, pp. 37-46.

MELLIN, P.; ZHANG, Q.; KANTARELIS, E.; YANG, W. (2013). An Euler-Euler approach to modeling biomass fast pyrolysis in a fluidized bed reactors – Focusing on the gas phase. *Applied Thermal Engineering*, Vol. 58, pp. 344-353.

MELLIN, P.; KANTARELIS, E.; YANG, W. (2014a). Computational fluid dynamics modeling of biomass fast pyrolysis in a fluidized bed reactor, using a comprehensive chemistry scheme, *Fuel*, Vol. 117, pp. 704-715.

MELLIN, P.; KANTARELIS, E.; ZHOU, C.; YANG, W. (2014b). Simulation of Bed Dynamics and Primary Products from Fast Pyrolysis of Biomass: Steam Compared to Nitrogen as a Fluidizing Agent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 53(30), pp. 12129-12142.

MILLER, R.S.; BELLAN, J. (1997). A Generalized Biomass Pyrolysis Model Based on Superimposed Cellulose, Hemicellulose and Lignin Kinetics. *Combust. Sci. and Tech*, Vol. 126, pp. 97-137.

MINKOVA, V.; RAZVIGOROVA, M.; BJORNBOOM, E.; ZANZI, R.; BUDINOVA, T.; PETROV, N. (2001). Effect of water vapour and biomass nature on the yield and quality of the pyrolysis products from biomass. *Fuel Processing Technology*, Vol. 70, pp. 53-61.

MIRANDA, I.C. (2009). *Aproveitamento Energético a partir de Resíduos de Biomassa: Bagaço e Palha de Cana-de-Açúcar*. Dissertação de M.Sc. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

MORF, P.O. (2001). *Secondary Reactions of Tar during Thermochemical Biomass Conversion*. PhD Thesis, Instituto Federal de Tecnologia de Zurique, Zurique, Suíça.

MUNIR, S.; DAOOD, S.; NIMMO, W.; CUNLIFFE, A.; GIBBS, B. (2009). Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. *Bioresource Technology*, Vol. 100, pp. 1413–1418.

NEVES, D.; THUNMAN, H.; MATOS, A.; TARELHO, L.; GÓMEZ-BAREA, A. (2011). Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 37, pp. 611-630.

NORINAGA, K.; SHOJI, T.; KUDO, S.; HAYASHI, J.-I. (2013). Detailed chemical kinetic modelling of vapour-phase cracking of multi-component molecular mixtures derived from the fast pyrolysis of cellulose. *Fuel*, Vol. 103, pp. 141-150.

OEVERMANN, M.; GERBER, S.; BEHRENDT, F. (2009). Euler–Lagrange/DEM simulation of wood gasification in a bubbling fluidized bed reactor. *Particuology*, Vol. 7, pp. 307–316.

ÓRFÃO, J.J.M., ANTUNES, F.J.A., FIGUEIREDO, J.L. (1999). Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials – three independent reactions model. *Fuel*, Vol. 78, pp. 349-358.

PAPADIKIS, K.; BRIDGWATER, A.V. GU, S. (2008). CFD modelling of the fast pyrolysis of biomass in fluidised bed reactor, Part A: Eulerian computation of momentum transport in bubbling fluidised beds. *Chemical Engineering Science*, Vol. 63, pp. 4218-4227.

PAPADIKIS, K.; Gu, S.; BRIDGWATER, A.V. (2009a). CFD modelling of the fast pyrolysis of biomass in fluidised bed reactors, Part B: Heat, momentum and mass transport in bubbling fluidised beds. *Chemical Engineering Science*, Vol. 64, pp. 1036 – 1045.

PAPADIKIS, K.; Gu, S.; BRIDGWATER, A.V.; GERHAUSER, H. (2009b). Application of CFD to model fast pyrolysis of biomass. *Fuel Processing Technology*, Vol. 90, pp. 504-512.

PARK, W.C.; ATREYA, A.; BAUM, H.R. (2010). Experimental and theoretical investigation of heat and mass transfer processes during wood pyrolysis. *Combustion and Flame*, Vol. 157, pp. 481-494.

PATWARDHAN, P.R.; SATRIO, J.A. BROWN, R.C.; SHANKS, B.H. (2010). Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose. *Bioresource Technology*, Vol. 1010, no. 12, pp. 4646-4655.

PEREIRA, E. G.; da SILVA, J.; de OLIVEIRA, J.; MACHADO, C. S. (2012). Sustainable energy: A review of gasification technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 16, pp. 4753-4762.

PINHO, Jean Monteiro de. (2012). *Simulação Euleriana da Gaseificação de Bagaço de Cana-de-Açúcar em Reator de Leito Fluidizado Borbulhante*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.

PRAKASH, N.; KARUNANITHI, T. (2008). Kinetic Modeling in Biomass Pyrolysis – A Review. *Journal of applied Sciences Research*, Vol 4, pp. 1627-1636.

PUIG-ARNAVAT, M.; BRUNO, J.C.; CORONAS, A. (2010). Review and analysis of biomass gasification models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 14, pp. 2841-2851.

QUAAK, P.; KNOEF, H.; STASSEN, H. (1999). *Energy from Biomass: A Review of Combustion and Gasification Technologies*. World Bank Technical Paper N° 422. The International Bank for Reconstruction and Development; Washington, D.C. 20433, U.S.A.

QU, T.; GUO, W.; SHEN, L.; XIAO, J.; ZHAO, K. (2011). Experimental Study of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 50, pp.10424-10433.

RANZ, W.E.; MARSHALL, W.R. (1952). Evaporation from drops. *Chem. Eng. Prog.*, Vol. 48, pp. 141-146.

RANZI, E.; CUOCI, A.; FARAVELLI, T.; FRASSOLDATI, A.; MIGLIAVACCA, G.; PIERUCCI, S.; SOMMARIVA, S. (2008). Chemical Kinetics of Biomass Pyrolysis. *Energy & Fuels*, Vol. 22, pp. 4292-4300.

RAVEENDRAN, K.; GANESH, A.; KHILART, K.C. (1995). Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics. *Fuel*, Vol. 74, pp. 1812-1822.

SANTOS, K.G.; LIRA, T.S.; MURATA, V.V.; GIANESELLA, M.; BARROZO, M.A.S. (2010). Pyrolysis of Sugarcane bagasse: A consecutive reactions kinetic model from TGA experiments. *Materials Science Forum*, Vols. 660-661, pp. 593-598

SAVAGE, S.B. (1983). Granular Flows at High Shear Rates. In: *Theory of Dispersed Multiphase Flow*. Academic Press, New York, pp. 339-358.

SCHAEFFER, D.G. (1987). Instability in the Evolution Equations Describing Incompressible Granular Flows. *Journal of Differential Equations*, Vol. 66, pp. 19-50.

SHARMA, A.; PAREEK, V.; WANG, S.; ZHANG, Z.; YANG, H.; ZHANG, D. (2014). A phenomenological model of the mechanisms of lignocellulosic biomass pyrolysis process. *Computers and Chemical Engineering*, Vol. 60, pp. 231-241.

SHARMA, A.; WANG, S.; PAREEK, V.; YANG, H.; ZHANG, D. (2015). Multi-fluid reactive modeling of fluidized bed pyrolysis process. *Chemical Engineering Science*, Vol. 123, pp. 311-321.

SHEN, D.K.; GU, S.; BRIDGWATER, A.V. (2010). Study on the pyrolytic behaviour of xylan-based hemicellulose using TG-FTIR and Py-CG-FTIR. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 87, pp. 199-206.

SHENG, C. AZEVEDO, J.L.T. (2002). Modeling Biomass Devolatilization Using the Chemical Percolation Devolatilization Model for the Main Components. *Proceeding of the Combustion Institute*, Vol. 29, pp. 407-414.

SINGH, R.I.; BRINK, A.; HUPA, M. (2013). CFD modeling to study fluidized bed combustion and gasification. *Applied Thermal Engineering*, Vol. 52, pp. 585-614.

SOUZA-SANTOS, M.L de. (2004). Solids Fuels Combustion and Gasification: Modeling, Simulation and Equipment Operation. 1^a ed.; New York, U.S.A; Marcel Dekker, Inc.

STEFANIDIS, S.D.; KALOGIANNIS, K.G; ILIOPOULOU, E.F.; MICHAIOF, C.M.; PILAVACHI, P.A.; LAPPAS, A.A. (2014). A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 105, pp. 143-150.

STUBINGTON, J.F.; AIMAN, S.; (1994). Pyrolysis Kinetics of Bagasse at High Heating Rates. *Energy & Fuels*, Vol. 8, pp. 194-203.

SYAMLAL, M. (1987). *The Particle-Particle Drag Term in a Multiparticle Model of Fluidization*. Topical Report, Morgantown, West Virginia, U.S. Morgantown Energy Technology Center.

SYAMLAL, M.; O'BRIEN, T.J. (1987). *The Derivation of a Drag Coefficient Formula from Velocity-Voidage Correlations*. US Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, Morgantown, West Virginia, U.S.

SYAMLAL, M.; ROGERS, W.; O'BRIEN, T.J.; (1993). *MFIX Documentation: Theory Guide*. Technical Note, U.S Department of Energy, Morgantown, West Virginia, U.S.

SYAMLAL, M. (1997). Higher Order Discretization Methods for the Numerical Simulation of Fluidized Beds *Fluidization and Fluid-Particle Systems Topical Conference*, AIChE Annual Meeting, Los Angeles, USA.

SYAMLAL, M. (1998). *MFIX Documentation: Numerical Technique*, Morgantown, West Virginia, U.S Department of Energy.

URIAS, P.M.; OLIVEIRA, O.S.; VIEIRA, N.A.; BARROZO, M.A.S.; SANTOS, K.G. (2014). Cinética da Pirólise de Bagaço de Cana Empregando o Modelo de Reações Paralelas Independentes Reparametrizado. *Anais do VIII Congresso Nacional de Engenharia Mecânica*, Paper CONEN2014-1597, Uberlândia, MG, Brasil.

VAN DE WEERDHOFF, M.W. (2010). *Modeling the pyrolysis process of biomass particles*. Master Thesis, Eindhoven University of Technology, The Netherlands.

VAN ROSSUM, G.; GÜELL, B.M.; RAMACHANDRAN, R.P.B.; SESHAN, K.; LEFFERTS, L.; VAN SWAAJI, W.P.M.; KERSTEN, S.R.A. (2010). Evaporation of Pyrolysis Oil: Product Distribution and Residue Char Analysis. *AIChE Journal*, Vol. 56, no. 8, pp.2200-2210.

VERISSIMO, Gabriel Lisboa. (2014). *Estudo Computacional da Gaseificação de Bagaço de Cana-de-Açúcar em um Reator de Leito Fluidizado*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.

XIE, J.; ZHONG, W.; JIN, B.; SHAO, Y.; LIU, H. (2012). Simulation on gasification of forestry residues in fluidized beds by Eulerian-Lagrangian approach. *Bioresource Technology*, Vol. 121, pp. 36-46.

XIE, N.; BATTAGLIA, F.; PANNALA, S. (2008). Effects of using two- versus three-dimensional computational modeling of fluidized beds. Part I, hydrodynamics. *Powder Technology*, Vol. 182, pp. 1-13.

XIONG, Q.; KONG, S.-C.; PASSALACQUA, A. (2013a). Development of a generalized numerical framework for simulating biomass fast pyrolysis in fluidized-bed reactors. *Chemical Engineering Science*, Vol. 99, pp. 305-313.

XIONG, Q.; ARAMIDEH, S.; KONG, S.-C. (2013b). Modeling Effects of Operating Conditions on Biomass Fast Pyrolysis in Bubbling Fluidized Bed Reactors. *Energy&Fuels*, Vol. 27, pp. 5948-5956.

XIONG, Q.; KONG, S.-C. (2014). Modeling effects of interphase transport coefficients on biomass pyrolysis in fluidized beds. *Powder Technology*, Vol. 262, pp. 96-105.

XIONG, Q.; ARAMIDEH, S.; KONG, S.-C. (2014). Assessment of Devolatilization Schemes in Predicting Products Yields of Biomass Fast Pyrolysis. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, Vol. 33, no. 3, pp.756-761.

XUE, Q.; HEINDEL, T.J.; FOX, R.O. (2011). A CFD model for biomass fast pyrolysis in fluidized-bed reactors. *Chemical Engineering Science*, Vol. 66, pp. 2440-2452.

XUE, Q.; DALLUGE, D.; HEINDEL, T.J.; FOX, R.O.; Brown, R.C. (2012). Experimental validation and CFD modeling study of biomass fast pyrolysis in fluidized-bed reactors. *Fuel*, Vol. 97, pp. 757-769.

YAMAN, S. (2004). Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks. *Energy Conversion & Management*, Vol.45, pp. 651-671.

YANG, H., YAN, R., CHEN, H., LEE, D., & ZHENG, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, Vol. 86, pp. 1781–1788.

ZHANG, H.; XIAO, R.; WANG, D.; HE, G. SHAO, S.; ZHANG, J.; ZHONG, Z. (2011). Biomass fast pyrolysis in a fluidized bed reactor under N₂, CO₂, CO, CH₄ and H₂ atmospheres. *Bioresources Technology*, Vol. 102, pp. 4258-4264.

ZHANG, X.; YANG, W.; BLASIAK, W. (2011). Modeling Study of Woody Biomass: Interactions of Cellulose, Hemicellulose and Lignin. *Energy & Fuels*, Vol. 25, pp. 4786-4795.