



Universidade Federal
do Rio de Janeiro

Escola Politécnica

ESTUDO EM SIMULAÇÃO DE DINÂMICA DOS FLUIDOS COMPUTACIONAL DE MODELO CINÉTICO DE SECAGEM DE BIOMASSA EM GASEIFICADOR DE LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE

Vitor Eduardo Monteiro de Castro

Projeto de Graduação apresentado ao Curso de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Engenheiro Mecânico.

Orientadores: Albino José Kalab Leiroz
Manuel Ernani de Carvalho Cruz

Rio de Janeiro

Setembro de 2016



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

Departamento de Engenharia Mecânica

DEM/POLI/UFRJ



**ESTUDO EM SIMULAÇÃO DE DINÂMICA DOS FLUIDOS
COMPUTACIONAL DE MODELO CINÉTICO DE SECAGEM DE
BIOMASSA EM GASEIFICADOR DE LEITO FLUIDIZADO
BORBULHANTE**

Vitor Eduardo Monteiro de Castro

PROJETO FINAL SUBMETIDO AO CORPO DOCENTE DO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA DA ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE ENGENHEIRO MECÂNICO.

Aprovado por:

Prof. Albino José Kalab Leiroz, Ph. D.

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

Prof. Marcelo José Colaço, DSc

Prof. Nísio de Carvalho Lobo Brum, DSc

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

SETEMBRO DE 2016

Castro, Vitor Eduardo Monteiro de

Estudo em Simulação de Dinâmica dos Fluidos Computacional de Modelo Cinético de Secagem de Biomassa em Gaseificador de Leito Fluidizado Borbulhante/ Vitor Eduardo Monteiro de Castro. – Rio de Janeiro: UFRJ/ Escola Politécnica, 2016.

XXII, 155 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Albino José Kalab Leiroz
Manuel Ernani de Carvalho Cruz

Projeto de Graduação – UFRJ/ Escola Politécnica/
Curso de Engenharia Mecânica, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 133-138.

1. Biomassa. 2. Gaseificação. 3 Leito Fluidizado. 4. Modelo Cinética Química I. Leiroz, Albino José Kalab *et al.*
II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica, Curso de Engenharia Mecânica. III. Título.

*Aos meus pais, Antônio e Simíramis,
ao meu irmão Paulo e à minha namorada
Láila.*

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 deste Projeto final de Graduação.

AGRADECIMENTOS AO PIBIC UFRJ

Este trabalho também foi realizado com auxílio do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC) do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) na UFRJ, que visa apoiar a Iniciação Científica de alunos da graduação.

O apoio financeiro oferecido pelo PIBIC foi muito importante para o suporte das atividades exercidas pelo aluno durante o período em que este trabalho foi realizado.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Antônio e Simíramis que sempre me apoiaram e incentivaram em todos os meus projetos e estudos. Ao meu irmão Paulo e toda minha família que sempre mostrou muita fé em mim e sempre me apoiou.

Também agradeço à minha namorada, Láila José, que durante todo este trabalho esteve ao meu lado e se preocupou tanto comigo.

Agradeço aos meus orientadores, Prof. Albino José Kalab Lairuz e Prof. Manuel Ernani de Carvalho Cruz, por tudo que me ensinaram e toda confiança que tiveram em mim.

Agradeço ao Eng. Gabriel Lisboa Veríssimo cuja ajuda em diversas etapas deste trabalho foi imprescindível e permitiu ultrapassar várias barreiras de dificuldades que encontrei.

Também agradeço ao Eng. Gabriel Vivacqua Badiola que, além de ser um amigo sempre presente, me auxiliou muito em assuntos acadêmicos durante minha graduação.

Gostaria de agradecer também aos professores do departamento de Engenharia Mecânica da UFRJ que foram uma presença educadora e edificante na minha caminhada acadêmica até o momento.

Aos meus amigos de colégio e faculdade, que muito me auxiliaram durante a graduação e estiveram presentes nos momentos difíceis e momentos de descontração.

Resumo do Projeto de Graduação apresentado à Escola Politécnica/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Mecânico.

ESTUDO EM SIMULAÇÃO DE DINÂMICA DOS FLUIDOS COMPUTACIONAL DE
MODELO CINÉTICO DE SECAGEM DE BIOMASSA EM GASEIFICADOR DE LEITO
FLUIDIZADO BORBULHANTE

Vitor Eduardo Monteiro de Castro

Setembro/2016

Orientadores: Albino José Kalab Leiroz
Manuel Ernani de Carvalho Cruz

Curso: Engenharia Mecânica

O trabalho desenvolvido apresenta o estudo de um modelo computacional de dinâmica dos fluidos de um processo termoquímico de gaseificação de biomassa. No processo de gaseificação a matéria sólida é convertida em uma mistura de gases conhecida como gás de síntese. Essa mistura purificada é insumo de muitos outros processos na indústria e pode ser utilizada como fonte energética. Neste trabalho um gaseificador de leito fluidizado borbulhante é modelado e simulado a partir de uma abordagem Euler-Euler em domínio 2D através do código MFiX (*Multiphase Flow with Interphase eXchange*). Um modelo de cinética química para o processo de secagem da biomassa inserida no reator é sugerido e testado. Também é testada a influência de propriedades da biomassa, como o teor de umidade, e de modificações em parâmetros da modelagem numérica da simulação. É apresentada uma análise comparativa dos resultados obtidos neste trabalho, e em outros trabalhos presentes na literatura, para temperatura e composição dos gases produzidos pelo gaseificador em questão com o intuito de avaliar o método de estudo e determinar a eficácia do modelo de secagem sugerido.

Abstract of Undergraduate Project presented to POLI/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Mechanical Engineer.

CFD SIMULATION STUDY OF A KINETIC MODEL FOR BIOMASS DRYING IN A BUBBLING FLUIDIZED BED GASIFIER

Vitor Eduardo Monteiro de Castro

September/2016

Advisors: Albino José Kalab Leiroz
Manuel Ernani de Carvalho Cruz

Course: Mechanical Engineering

The project developed presents the study of a Computational Fluid Dynamics model of a thermochemical gasification process of biomass. In the gasification process, solid matter is converted into a mixture of gases known as syngas. Once purified, this mixture becomes a feedstock for many other industrial processes and it can also serve as an energy source. In this project a fluidized bed gasifier is modeled and simulated by means of an Euler-Euler approach in a 2D domain using the open-source code MFiX (Multiphase Flow with Interphase eXchange). A kinetic chemical model of the drying process of the biomass fed to the reactor is suggested and tested. Furthermore, the influence of properties of the biomass, such as moisture content, and variations of the numerical parameters of the simulation are tested. A comparative analysis of the results found in this study, and results from the literature, for the temperature and composition of the gases produced by the gasifier is presented in order to evaluate the applied methods and determine the effectiveness of the suggested drying model.

Sumário

2	INTRODUÇÃO.....	1
2.1	Processos Termoquímicos em Biomassa	1
2.1.1	Combustão (Desde a pré-história)	1
2.1.2	Pirólise (Carvoaria, desde a antiguidade)	4
2.1.3	Gaseificação (início do processo industrial no séc. XIX)	5
2.2	Gaseificação.....	6
2.2.1	Visão Geral.....	6
2.2.2	Gás de Síntese: Um insumo de muitos usos	7
2.2.3	Matéria prima: Matéria orgânica, Carbono.....	8
3	PROPOSTAS E OBJETIVOS	9
3.1	Culturas vegetais e seu plantio no Brasil.	9
3.2	O uso mais eficiente de biocombustíveis – gaseificação x queima em caldeiras	10
3.3	Potencial de expansão	11
3.4	Objetivos do trabalho.....	12
4	ESTADO DA ARTE	13
5	COMPOSIÇÃO DA BIOMASSA.....	16
5.1	Carvão como primeiro exemplo de comparação.....	16
5.2	Heterogeneidade da biomassa <i>in natura</i>	17
5.2.1	Celulose	18
5.2.2	Hemicelulose	18
5.2.3	Lignina.....	18
5.3	Madeira	19
5.4	Bagaço de cana-de-açúcar.....	21
5.5	Análise de composição da biomassa	22
5.5.1	Composição em base elementar	22
5.5.2	Composição em base imediata.....	24
5.6	Água/Umididade.....	24
5.7	Voláteis.....	25
5.8	Alcatrão (<i>Tar</i>).....	25
5.9	Carbonizado (<i>Char</i>)	27
5.10	Cinzas	28
6	REAÇÕES QUÍMICAS.....	29

6.1	Secagem	29
6.2	Pirólise.....	29
6.3	Gaseificação.....	32
6.4	Combustão	33
6.5	Volume de Oxigênio para pirólise, gaseificação e combustão	34
7	REATORES DE GASIFICAÇÃO	35
7.1	Leito fixo	35
7.2	Leito Fluidizado	35
7.2.1	Leito Fluidizado Borbulhante	38
7.2.2	Leito Fluidizado Borbulhante com recirculação.....	39
8	BALANÇO ENERGÉTICO	40
8.1	Energia gasta ou absorvida	40
8.1.1	Energia de moagem	40
8.1.2	Calor de secagem e torrefação da biomassa (R.1)	40
8.1.3	Calor de pirólise (R.2).....	41
8.1.4	Estimativas de calor perdido ao ambiente e calor recuperado	41
8.2	Saldo de energia do gás	41
8.2.1	Comparação de Poder Calorífico.....	41
8.2.2	Calor e trabalho obtido por cada rota.....	43
9	MODELAGEM FLUIDODINÂMICA	45
9.1	Simulação de Reator: Leito Fluidizado Borbulhante.....	45
9.2	Equações governantes da modelagem Euler-Euler	46
9.2.1	Conservação de massa	47
9.2.2	Conservação da quantidade de movimento	48
9.2.3	Conservação de energia interna	48
9.2.4	Conservação de espécies químicas	49
9.3	Relações Constitutivas	50
9.3.1	Equação de estado para a fase gasosa.....	50
9.3.2	Transferência de quantidade de movimento entre fases gasosa e sólida	50
9.3.3	Transferência de quantidade de movimento entre fases sólidas.....	52
9.3.4	Tensor de tensões da fase gasosa	53
9.3.5	Tensor de tensão das fases sólidas.....	54
9.3.6	Transferência de calor entre fases.....	56
9.3.7	Condução de calor nas duas fases.....	57
9.3.8	Geração de energia por reações químicas	58

9.3.9	Taxa de formação e de consumo de espécies químicas.....	59
9.3.10	Conservação de energia granular.....	59
9.4	Condições Iniciais e de Contorno	60
9.4.1	Condições iniciais.....	60
9.4.2	Condições de contorno.....	61
9.4.3	Condição de entrada	62
9.4.4	Condição de saída.....	62
9.4.5	Condição de parede	62
10	CÓDIGO MFiX.....	64
10.1	Introdução ao <i>software</i> de estudo MFiX.....	64
10.2	Modelagem disponível.....	64
10.3	Utilização do código.....	66
10.3.1	Arquivos de entrada.....	67
10.3.2	Arquivos de saída.....	68
10.4	Método numérico do MFiX.....	71
11	MODELAGEM DA CINÉTICA QUÍMICA	74
11.1	Secagem	74
11.2	Pirólise.....	77
11.3	Reações de gaseificação.....	82
11.4	Combustão	85
12	ESTUDO DE CASO	87
12.1	Equipamento	87
12.2	Modelo Computacional	89
12.3	Domínio e condições iniciais e de contorno	89
12.3.1	Domínio de simulação	89
12.3.2	Condições de contorno.....	90
12.3.3	Condições iniciais.....	92
12.3.4	Propriedades materiais das partículas sólidas	93
12.4	Parâmetros e formulações numéricas da simulação.....	94
12.4.1	Parâmetros de definição da simulação e submodelos físicos	94
12.4.2	Parâmetros numéricos da simulação.....	96
12.5	Cálculo da variação de temperatura devido à umidade	96
12.5.1	Principais hipóteses.....	97
12.5.2	Estudo de Caso	97
12.5.3	Cálculo do C_p da mistura de gases.....	98
12.5.4	Volume de controle.....	99

12.5.5	Cálculo da diferença de temperatura	100
12.5.6	Iterações para cálculo da variação de temperatura.....	101
12.6	Casos simulados no MFiX	103
12.7	Tabelas de Resultados	104
12.8	Gráficos de resultados.....	108
12.8.1	Caso 1	109
12.8.2	Caso 2.....	112
12.8.3	Caso 3.....	115
12.8.4	Caso 4.....	118
12.8.5	Caso 5.....	121
12.8.6	Caso 6.....	124
12.8.7	Caso 7.....	127
13	CONCLUSÕES	131
14	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133
15	ANEXOS	139
15.1	Anexo 1 – <i>mfix.dat</i>	139
15.2	Anexo 2 – <i>usr_rates.f</i>	150

Lista de figuras

Figura 1.1 - Aquecedor à lenha.....	1
Figura 1.2 – Consumo de energia por fonte no mundo do ano 1820 a 2008 (Em Hexajoules por ano)	2
Figura 1.3 – Distribuição do total de reservas de energia primaria no mundo em 1973 e 2013.....	3
Figura 1.4 – Forno de carvoaria.....	4
Figura 4.1 - Gráfico de porcentagem de celulose, hemicelulose e lignina na parede celular. S1, S2, S3 são regiões da parede celular (Adaptado de BASU, 2010).	19
Figura 4.2 – Seção transversal de um tronco de árvore mostrando as regiões da madeira do tronco. Adaptado de BASU (2010).	20
Figura 4.3 – Ilustração das partes da planta da cana de açúcar (Adaptado de HASSUANI <i>et al.</i> , 2005).....	21
Figura 4.4 - Gráfico de variação do tipo de alcatrão com a temperatura para um tempo de residência de 0,3 segundos (Adaptado de BASU, 2010).	26
Figura 5.1 - Gráfico de produção de gases em função da temperatura de pirólise para madeira (Adaptado de BASU, 2010).....	31
Figura 6.1 - Regimes de operação em reatores de leito fluidizado (KUNII e LEVENSPIEL, 1991, <i>apud</i> PINHO, 2012).	36
Figura 6.2 - Perda de pressão em função da velocidade superficial (SOUZA- SANTOS, 2004; Retirado de PINHO, 2012).....	37
Figura 6.3 - Reator de Leito Fluidizado Borbulhante (Retirado de VERISSIMO, 2014).	38
Figura 8.1 - Função de amortecimento sigmoidal (VERISSIMO, 2014).....	55
Figura 9.1 - Diagrama de etapas para uso do MFiX.....	66
Figura 9.2 - Fração volumétrica da fase gasosa no reator simulado no caso 6 deste trabalho (imagem gerada no Paraview).....	70
Figura 9.3 - Fração mássica de vapor d'água (H ₂ O) no reator simulado no caso 6 deste trabalho (imagem gerada no Paraview).	71
Figura 10.1 - Esquema do modelo “Secagem Cinética”.....	76
Figura 10.2 - Modelos cinéticos do processo de pirólise (Retirado de VERISSIMO, 2014; adaptado de MORF, 2001).	78
Figura 10.3 - Esquema de decomposição da biomassa por pirólise do modelo RODRIGUEZ-MILLER (Retirado de PINHO, 2012).....	80

Figura 10.4 - Esquema do modelo de GRØNLI e MELLAEN (2000) para a pirólise: a) Pirólise primária; b) Pirólise secundária. (Retirado de PINHO, 2012).	81
Figura 10.5 - Modelos de partícula. a) Núcleo não exposto; b) Núcleo exposto. (SOUZA-SANTOS, 2004; retirado de PINHO, 2012).....	83
Figura 11.1 - Reator de leito fluidizado objeto de estudo. (Alterado de GERBER et al., 2010).....	88
Figura 11.2 - Esquema ilustrativo da expansão cônica discretizada no MFIX. (o número de células e suas proporções não refletem a realidade do modelo).....	91
Figura 11.3 - Ilustração do esquema de reator volume de controle.....	99
Figura 11.4 - Gráfico da temperatura dos gases na saída do reator em função do tempo (Caso 1).	109
Figura 11.5 - Gráfico de fração molar dos gases na saída do reator em função do tempo (Caso 1).	109
Figura 11.6 - Gráfico do perfil axial de temperatura dos gases do reator (Caso 1).	110
Figura 11.7 - Gráfico do perfil axial de fração mássica de H ₂ O do reator (Caso 1).	110
Figura 11.8 - Gráfico da temperatura dos gases na saída do reator em função do tempo (Caso 2).	112
Figura 11.9 - Gráfico de fração molar dos gases na saída do reator em função do tempo (Caso 2).	112
Figura 11.10 - Gráfico do perfil axial de temperatura dos gases do reator (Caso 2).....	113
Figura 11.11 - Gráfico do perfil axial de fração mássica de H ₂ O do reator (Caso 2).....	113
Figura 11.12 - Gráfico da temperatura dos gases na saída do reator em função do tempo (Caso 3).....	115
Figura 11.13 - Gráfico de fração molar dos gases na saída do reator em função do tempo (Caso 3).....	115
Figura 11.14 - Gráfico do perfil axial de temperatura dos gases do reator (Caso 3).....	116
Figura 11.15 - Gráfico do perfil axial de fração mássica de H ₂ O do reator (Caso 3).....	116
Figura 11.16 - Gráfico da temperatura dos gases na saída do reator em função do tempo (Caso 4).....	118

Figura 11.17 - Gráfico de Fração molar dos gases na saída do reator em função do tempo (Caso 4).....	118
Figura 11.18 - Gráfico do perfil axial de temperatura dos gases do reator (Caso 4).....	119
Figura 11.19 - Gráfico do perfil axial de fração mássica de H ₂ O do reator (Caso 4).....	119
Figura 11.20 - Gráfico da temperatura dos gases na saída do reator em função do tempo (Caso 5).....	121
Figura 11.21 - Gráfico de Fração molar dos gases na saída do reator em função do tempo (Caso 5).....	121
Figura 11.22 - Gráfico do perfil axial de temperatura dos gases do reator (Caso 5).....	122
Figura 11.23 - Gráfico do perfil axial de fração mássica de H ₂ O do reator (Caso 5).....	122
Figura 11.24 - Gráfico da temperatura dos gases na saída do reator em função do tempo (Caso 6).....	124
Figura 11.25 - Gráfico de Fração molar dos gases na saída do reator em função do tempo (Caso 6).....	124
Figura 11.26 - Gráfico do perfil axial de temperatura dos gases do reator (Caso 6).....	125
Figura 11.27 - Gráfico do perfil axial de fração mássica de H ₂ O do reator (Caso 6).....	125
Figura 11.28 - Gráfico da temperatura dos gases na saída do reator em função do tempo (Caso 7).....	127
Figura 11.29 - Gráfico de Fração molar dos gases na saída do reator em função do tempo (Caso 7).....	127
Figura 11.30 - Gráfico do perfil axial de temperatura dos gases do reator (Caso 7).....	128
Figura 11.31 - Gráfico do perfil axial de fração mássica de H ₂ O do reator (Caso 7).....	128
Figura 11.32 - Comparação de perfis axiais de temperatura dos gases (casos 6 e 7)	130

Lista de tabelas

Tabela 2.1 - Produção de matéria-prima e seus resíduos no Brasil em 2004 (*IBGE, 2004, <i>apud</i> CORTEZ <i>et al.</i> , 2008).....	9
Tabela 2.2 - Rotas de conversão para biomassa. Adaptado de FERNANDES (2004).....	10
Tabela 4.1 - Análise da composição em base elementar de combustíveis de biomassa e fósseis (base seca) (Adaptados de BASU, 2010).	22
Tabela 4.1 (Cont.) - Análise da composição em base elementar de combustíveis de biomassa e fósseis (base seca) (Adaptados de BASU, 2010).	23
Tabela 4.2 – Composição elementar da biomassa (base seca) JENKINS (1990), <i>apud</i> CORTEZ <i>et al.</i> (2008).....	23
Tabela 4.3 – Composição imediata e poder calorífico superior da biomassa (base seca) (JENKINS, 1990, <i>apud</i> CORTEZ <i>et al.</i> , 2008).....	24
Tabela 4.4 - Limites superiores de Alcatrão e Particulados em gás de biomassa (MILNE <i>et al.</i> , 1998, <i>apud</i> BASU, 2010).	27
Tabela 4.5 - Composição do <i>char</i> do bagaço de cana de açúcar (GARCÍA-PÉREZ <i>et al.</i> , 2002, <i>apud</i> PINHO, 2012).	28
Tabela 9.1 - Seções do arquivo mfix.dat (adaptada de VERISSIMO, 2014).....	67
Tabela 9.1 (Cont.) - Seções do arquivo mfix.dat (adaptada de VERISSIMO, 2014).	68
Tabela 9.2 - Arquivos *.SPX de saída do MFiX (Adaptado de VERISSIMO, 2014).	69
Tabela 10.1 - Coeficiente de cinética química de secagem (XUE e FOX, 2014; <i>apud</i> CHAN <i>et al.</i> , 1985).....	75
Tabela 10.2 - Parâmetros cinéticos da pirólise da madeira de GRØNLI e MELLAEN (2000). (Adaptado de GERBER <i>et al.</i> , 2010).....	81
Tabela 10.3 - Composição dos gases produzidos na pirólise primária e na pirólise secundária da madeira. (Adaptado de GERBER <i>et al.</i> , 2010).....	81
Tabela 10.4 - Coeficientes cinéticos das reações de gaseificação heterogêneas.....	83
Tabela 10.5 - Coeficientes cinéticos das reações de gaseificação homogêneas.....	85
Tabela 10.6 - Coeficientes cinéticos de combustão do <i>char</i>	86
Tabela 10.7 - Coeficientes cinéticos das reações de combustão homogêneas.....	86
Tabela 11.1 - Condições de contorno de GERBER <i>et al.</i> (2010).....	90

Tabela 11.2 - Condição de contorno de entrada de biomassa para modelo “Secagem Cinética”.....	92
Tabela 11.3 - Condições iniciais de GERBER <i>et al.</i> (2010).....	93
Tabela 11.4 - Propriedades físicas dos materiais da simulação de GERBER <i>et al.</i> (2010).	94
Tabela 11.5 - Submodelos utilizados para descrever o comportamento das fases sólidas.....	95
Tabela 11.6 - Parâmetros físicos das fases sólidas nas simulações.....	95
Tabela 11.7 - Composição dos gases na saída do reator da simulação de GERBER <i>et al.</i> (2010).....	98
Tabela 11.8 - Características e parâmetros dos casos simulados.....	103
Tabela 11.9 - Resumo das características de cada caso estudado e de trabalhos referência.	105
Tabela 11.10 - Resultados médios da simulação dos diferentes casos e dos trabalhos de referência (as frações dos gases são dadas em base molar).	106

Lista de símbolos

$A_{entrada\ de\ ar}$	Área da entrada de ar.	[m ²]
$A_{entrada}$	Área da entrada de biomassa no reator.	[m ²]
A_j	Fator pré-exponencial para a reação j .	[s ⁻¹]
A_{pm}	Área de uma partícula da fase sólida m .	[m ²]
Ba	Número de Bagnold.	
C_f	Coeficiente de fricção entre as fases sólidas.	
C_k	Constante modificada de acordo com o problema para que o modelo de arrasto forneça a velocidade mínima de fluidização correspondente ao valor experimental ($k=1$ ou 2).	
$C_{p,com\ secagem}$	$C_{p,mistura}$ que considera o efeito da secagem na temperatura.	[kJ/Kg·K]
$C_{p,mistura}$	Calor específico à pressão constante da mistura de gases.	[kJ/Kg·K]
$C_{p,sem\ secagem}$	$C_{p,mistura}$ calculado para a $T_{sem\ secagem}$.	[kJ/Kg·K]
$C_{p,n}$	Calor específico à pressão constante da espécie química n .	[cal/mol·K]
C_{pi}	Calor específico à pressão constante da fase i .	[J/kg·K]
D_g	Coeficiente de difusividade da fase gás.	[m ² /s]
$E_{v.c.}$	Energia interna do volume de controle.	
F_{il}	Coeficiente para cálculo da força de arrasto entre a fase i e a fase l .	[kg/m ³ ·s]
H_s	Fração mássica elementar de hidrogênio no combustível em base seca.	
HOR	Calor de reação total liberado pelas N_R reações.	[J/kg]
\bar{I}	Tensor identidade.	
M	Número de fases sólidas.	
MW_n	Massa molecular do componente n .	[kg/kmol]
MW_x	Massa molecular da espécie x ($x= Pj$ ou Rj).	[kg/kmol]
M_w	Massa molecular da mistura de gases.	[kg/kmol]
N_R	Número de reações ocorrendo no meio.	
N_i	Número de espécies químicas da fase i .	
Nu_m	Número de Nusselt médio.	

$PCI_{gás}$	Poder calorífico inferior da mistura de gases.	[kJ/kg]
PCI_n	Poder calorífico inferior do gás componente n na mistura.	[kJ/kg]
$PCI_{t,biomassa}$	Poder calorífico inferior na base de trabalho (com umidade) da biomassa.	[kJ/kg]
PCI_t	Poder calorífico inferior na base de trabalho.	[kJ/kg]
PCS_s	Poder calorífico superior na base seca.	[kJ/kg]
P_{atm}	Pressão atmosférica.	[N/m ²]
P_i	Pressão da fase i .	[N/m ²]
Pr	Número de Prandtl.	
$Q_{v.c.}$	Troca de calor do volume de controle.	
\bar{R}	Constante universal dos gases.	[J/kmol·K]
Re_i	Número de Reynolds para escoamento em torno da partícula da fase i .	
R_{in}	Taxa de geração ou consumo de massa da espécie n da fase i .	[kg/m ³ ·s]
R_{il}	Taxa de transferência de massa da fase i para a fase l .	[kg/m ³ ·s]
R_n	Constante do gás da espécie química n .	[cal/mol·K]
Sc	Número de Schmidt.	
Sh	Número de Sherwood.	
T_{Ri}	Temperatura de radiação da fase i .	[K]
T_{aj}	Temperatura de ativação da reação j .	[K]
$T_{com\ secagem}$	Temperatura de saída dos gases ajustada para a secagem da biomassa.	[K]
T_i	Temperatura da fase i .	[K]
$T_{sem\ secagem}$	Temperatura de saída dos gases em que não é considerada a secagem da biomassa.	[K]
U	Velocidade superficial.	[m/s]
\vec{U}	Vetor velocidade na parede.	[m/s]
U_{mf}	Velocidade de mínima fluidização.	[m/s]
U_t	Teor de umidade do combustível na base de trabalho.	
W_{gm}	Termo de transferência de calor entre a fase gás e a respectiva fase sólida m .	[J/m ³ ·s]
$W_{v.c.}$	Trabalho exercido pelo volume de controle.	

X_{H_2O}	Fração mássica de vapor d'água na fase gasosa.	
X_{in}	Fração mássica da espécie química n da fase i .	
X_n	Fração mássica do gás componente n na mistura.	
Y_{in}	Fração molar da espécie química n na fase i .	
d_{pm}	Diâmetro das partículas da fase sólida m .	[m]
e_{lm}	Coeficiente de restituição entre as diferentes fases sólidas.	
\vec{g}	Vetor aceleração da gravidade.	[m/s ²]
g_{0lm}	Função de distribuição radial no contato para a fase l .	
k_j	Constante da reação j .	[s ⁻¹]
m_e	Massa que entrou no volume de controle.	
m_s	Massa que saiu do volume de controle.	
\vec{n}	Vetor normal à superfície da condição de contorno.	
n_{kij}	Coeficiente estequiométrico do elemento kij na reação j .	
n_{pm}	Número de partículas por unidade de volume da fase sólida m .	
n_x	Coeficiente estequiométrico da espécie x ($x=Pj$ ou Rj).	
$q_{\phi w}$	Fluxo de ϕ através da superfície de controle.	
u_i	Componente da velocidade da fase i na direção x .	[m/s]
$v_{ar,entrada}$	Velocidade do ar na entrada de ar.	[m/s]
$v_{biomassa\ úmida,entrada}$	Velocidade de biomassa úmida na entrada de biomassa ajustada para o modelo de secagem proposto.	[m/s]
$v_{biomassa\ seca,entrada}$	Velocidade da biomassa seca na entrada de biomassa do modelo de secagem instantânea.	[m/s]
v_i	Componente da velocidade da fase i na direção y .	[m/s]
v_n	Componente normal da velocidade na parede.	[m/s]
v_r	Coeficiente do modelo de arrasto de Syamlal O'Brien.	
v_t	Componente tangencial da velocidade na parede.	[m/s]
$w_{gás}$	O trabalho produzido por unidade de massa de biomassa para o ciclo com turbina a gás.	[kJ/kg]
w_i	Componente da velocidade da fase i na direção z .	[m/s]

w_{vapor}	Trabalho produzido por unidade de massa de biomassa para o ciclo de turbinas a vapor com caldeiras.	[kJ/kg]
-------------	---	---------

Letras gregas

ΔH_i	Taxa de geração de energia pelas reações químicas que ocorrem na fase i .	[J/m ³ s]
Δx	Comprimento da aresta do volume de controle na direção x .	[cm]
Δy	Comprimento da aresta do volume de controle na direção y .	[cm]
Δz	Comprimento da aresta do volume de controle na direção z .	[cm]
θ_m	Temperatura granular de fase sólida m .	[m ² /s ²]
ϕ	Grandeza escalar ou vetorial qualquer.	
ϕ_{gm}	Transferência de energia granular entre a fase gás e a fase sólida m .	
ϕ_{lm}	Transferência de energia granular entre as fases sólidas l e m .	
α_j	Ordem da reação j .	
β_j	Ordem da reação j .	
γ_{Ri}	Coeficiente de transferência de calor por radiação da fase i .	[J/K ⁴ .m ³ .s]
γ_{gm}	Coeficiente de transferência de calor entre a fase gasosa e a fase sólida m .	[J/K.m ³ .s]
γ_{gm}^0	Coeficiente de correção para incluir o efeito da transferência de massa entre as duas fases.	[J/K.m ³ .s]
$\gamma_{\theta m}$	Dissipação de energia granular devido às colisões inelásticas entre partículas sólidas.	
ε_i	Fração de volume da fase i .	
$\varepsilon_{s,entrada}$	Fração de volume da fase sólida na entrada de biomassa.	
ε_s^*	Fração de volume crítica da fase sólida.	
$\eta_{caldeira}$	Eficiência da caldeira a vapor.	
$\eta_{térmica}$	Eficiência térmica do processo.	
κ_i	Condutividade térmica da fase i .	[J/m.K.s]
λ_ε	Parâmetro relacionado à fração volumétrica da fase sólida.	
μ_i	Viscosidade dinâmica da fase i .	[kg/m.s]
ν_i	Viscosidade volumétrica da fase i .	[m ³ /m.s]
ξ	Fator de conversão ponderado.	

ρ_{ar}	Massa específica do ar.	[kg/m ³]
$\rho_{biomassa}$	Massa específica absoluta da biomassa.	[kg/m ³]
ρ_i	Massa específica absoluta da fase i .	[kg/m ³]
ρ_{iv}	Massa específica efetiva para a fase i .	[kg/m ³]
$\bar{\tau}_i$	Tensor de tensões viscosas da fase i .	[N/m ²]
φ	Função de transição suave do tipo sigmoideal.	
φ_{gb}	Função de transição suave do modelo de arrasto Gidaspow com <i>Blend</i> .	
ω_i	Fator de sub-relaxação.	

Subscrito

M	Número de fases sólidas.
P_j	Referente aos produtos de reação.
R_j	Referente aos reagentes de reação.
g	Refere-se à fase gasosa.
i	Número do índice da fase do escoamento.
j	Número do índice da reação.
l	Número do índice da fase do escoamento, onde $l \neq i$.
m	Número do índice da fase sólida.
n	Número do índice da espécie química.
p	Refere-se à partícula.
sm	Refere-se à fase sólida m .

Sobrescrito

p	Refere-se ao escoamento granular plástico.
v	Refere-se ao escoamento granular viscoso.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Processos Termoquímicos em Biomassa

1.1.1 Combustão (Desde a pré-história)

Uma das primeiras formas de energia dominadas pela humanidade foi a combustão, especificamente na forma do fogo em fogueiras e fornos rudimentares a base de galhos secos, palha e lenha. Este foi o primeiro uso energético da biomassa (excluindo a alimentação) feito pelo Homem. O domínio do fogo é considerado por muitos como a maior conquista do ser humano na pré-história devido ao tamanho do impacto que ele teve em nossos ancestrais e a forma como transformou a própria humanidade permitindo as primeiras formas de iluminação artificial, o cozimento de alimentos e o aquecimento para combater o frio. As primeiras evidências arqueológicas do controle do fogo datam de 50 mil a 100 mil anos atrás, porém evidências de seu uso não controlado são encontradas a partir de 1,9 milhões de anos atrás.

O fogo nada mais é do que uma reação de combustão de uma matéria combustível e o oxigênio que se convertem em produtos e energia química liberada sob a forma de energia térmica e, conseqüentemente, elevação da temperatura. Portanto, a combustão é classificada como uma reação exotérmica, onde há um saldo positivo na liberação de energia.



Figura 1.1 - Aquecedor à lenha

<http://www.heromily.com/pt/mini-wood-burning-stove-92.html>

Durante a maior parte da história da humanidade a fonte de energia ou o combustível usado para se gerar calor e alimentar todas as suas aplicações foi a biomassa em sua variada coleção de origens, formatos e composições. A lenha, por exemplo, sempre foi uma das fontes mais utilizadas e de fato é até hoje muito empregada em pequenos fornos para cozinha e culinária ou para aquecimento (por exemplo, o aquecedor da Fig. 1.1) em regiões isoladas (HIGMAN e van der BURGT,

2008). Foi apenas com o advento da revolução industrial que esse quadro começou a se alterar. Novas máquinas surgiram juntas de novas necessidades e novas fontes de combustível passaram a ser utilizadas para movê-las. Primeiro começou a se utilizar o carvão em larga escala, em especial o carvão mineral retirado de minas e que foi formado pela decomposição lenta de matéria orgânica acumulada ao longo de milhões de anos em depósitos subterrâneos. Este foi o primeiro combustível fóssil utilizado em grande escala. Depois foi descoberto o potencial do petróleo, óleo de origem orgânica formado também por matéria orgânica retida em depósitos abaixo da terra por milhões de anos. O refino do petróleo nos trouxe a maioria dos combustíveis modernos como a gasolina, o óleo diesel, o querosene, o óleo combustível entre outras frações utilizadas para milhares de possibilidades de matéria prima como lubrificantes, piche e polímeros.

Há pouco mais de 100 anos, com a expansão do uso dos chamados combustíveis fósseis, a biomassa perdeu espaço na matriz energética global e passou a ocupar uma pequena fatia do consumo de energia no mundo, como se observa na Fig. 1.2. Essa pequena parcela é composta em maioria pelo uso de biomassa em fornos e fontes rudimentares de calor em países em desenvolvimento (PARIKKA, 2003).

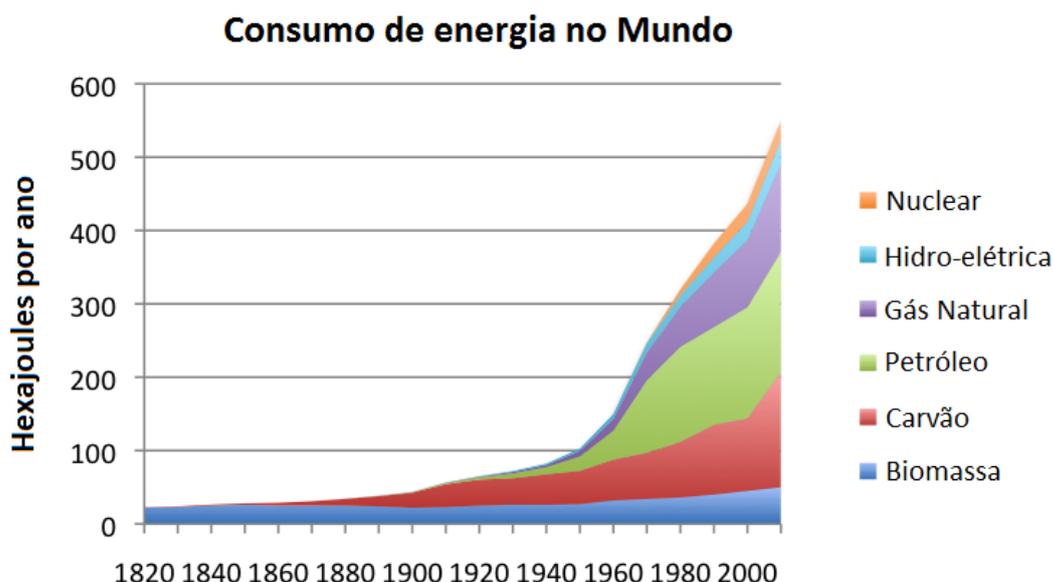


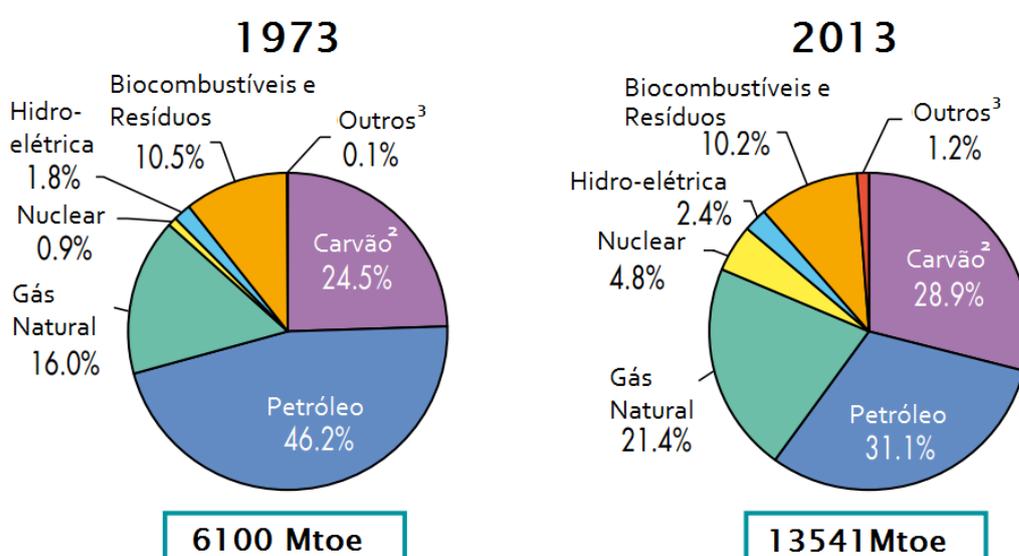
Figura 1.2 – Consumo de energia por fonte no mundo do ano 1820 a 2008 (Em Hexajoules por ano)

(<http://ourworldindata.org/data/resources-energy/energy-production-and-changing-energy-sources/>) Vaclav Smil (2010) – Energy Transitions

Apesar da biomassa ter perdido espaço na matriz energética durante os últimos dois séculos, hoje volta a existir um crescente interesse nas fontes de energia biológicas e renováveis. Esse interesse se deve à escalada da preocupação com o uso de fontes de energia fóssil, seja por não serem renováveis e poderem se esgotar, seja pela poluição em nível local e global que elas produzem.

A sociedade está aumentando seus esforços na busca por uma matriz energética com maior participação das energias alternativas e renováveis em substituição aos derivados de petróleo e outras fontes de energia fósseis. Existem atualmente muitas fontes de energia promissoras que podem ajudar no futuro a reduzir ou talvez substituir a demanda por combustíveis fósseis no mundo. Entre essas fontes podemos citar a coleta de energia solar, o aproveitamento da energia eólica, a energia das ondas e marés, a energia geotérmica e a energia da biomassa, foco de estudo deste trabalho. A Fig. 1.3 mostra como houve um deslocamento da participação de cada tipo de fonte de energia nas reservas energéticas no mundo entre o ano de 1973 e 2013.

Reservas de energia no mundo em 1973 e 2013



1. Mundo inclui aviação internacional e *bunkers* marinhos internacionais.
2. Nesses gráficos o óleo de xisto e turfa estão agregados ao carvão.
3. Inclui geotérmicas, solar, eólicas, etc.

Figura 1.3 – Distribuição do total de reservas de energia primaria no mundo em 1973 e 2013.

(https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld_Statistics_2015.pdf)

É esperado que a participação das energias renováveis cresça aceleradamente nas próximas décadas conforme os países de maior consumo de energia do mundo se alinham na busca de uma matriz energética menos dependente dos combustíveis fósseis. Para atingir esse objetivo é necessário um desenvolvimento tecnológico que possibilite a difusão das energias renováveis em grande escala e com capacidade de competir com os combustíveis fósseis (IEA, 2014). Os biocombustíveis nesse quesito possuem a vantagem da flexibilidade e possibilidade de armazenamento para suprir a demanda energética que falta a outras fontes renováveis. O principal insumo de sua produção, a biomassa, é abundante e provem de diversas fontes, a citar: resíduos sólidos urbanos e rurais, animais e vegetais, industriais e florestais. A biomassa representa um grande potencial energético e subaproveitado que pode ser a resposta para o atendimento de uma grande parcela da demanda mundial.

O principal desafio agora é elevar a eficiência energética na cadeia produtiva dos biocombustíveis que atualmente é baixa, além de reduzir o custo da biomassa, de processá-la e convertê-la em combustível.

Portanto, existe um grande espaço para inovação e aprimoramento do processo nessa área de desenvolvimento tecnológico envolvendo a conversão da biomassa em combustível. Diversas rotas podem ser tomadas para a conversão da biomassa em biocombustíveis e cada uma depende do tipo de combustível a ser produzido e das características da biomassa insumo de origem. Ao longo da história diferentes rotas energéticas de aproveitamento da biomassa foram descobertas e desenvolvidas. Algumas de maior utilização e presença comercial utilizam processos bioquímicos, como a rota do Etanol a partir da cana-de-açúcar, do milho ou de outras espécies vegetais. Contudo, atualmente o leque de possibilidades de processos de aproveitamento da biomassa com fins de demanda energética oferece várias alternativas.

1.1.2 Pirólise (Carvoaria, desde a antiguidade)

A primeira técnica mais provavelmente utilizada pelo homem para tratar a biomassa e convertê-la em outra fonte de combustível é a produção de carvão vegetal nas carvoarias. Esse é um processo termoquímico em que biomassa, geralmente de origem vegetal, como madeira e outras partes de plantas sofre um aquecimento em ambiente pobre em oxigênio (fornos de carvoaria, como aquele da Fig. 1.4) que quebra as moléculas de biomassa em diversos produtos dos quais o principal é o carvão, um sólido de alta concentração de carbono e que possui grande utilidade por causa de sua queima controlada, capacidade de atingir altas temperaturas e maior densidade energética.



Figura 1.4 – Forno de carvoaria

(<http://www.olhardireto.com.br/imgsite/noticias/Carvoaria1.jpg>)

O principal processo de reações termoquímicas pelo qual é submetida a biomassa na produção de carvão é a Pirólise. Nesse processo a biomassa vegetal *in natura* é convertida em carvão (a maior parte do carbono fixo da matéria orgânica), gases voláteis, bio-óleo, alcatrão e cinzas. Por muito tempo na história humana o carvão era o principal produto desse processo e os outros produtos eram descartados ou utilizados em menor escala e tratados como subprodutos. O carvão obtido é mais leve do que a matéria prima original e de queima mais limpa e intensa, o que justifica seu uso.

Por séculos o carvão de origem vegetal assim obtido foi utilizado para alimentar fornos metalúrgicos e foi responsável pela descoberta de diversas ligas de metais que marcaram eras da história pelo avanço que representaram na antiguidade como, por exemplo, as eras do cobre, do bronze e do ferro. O carvão dito vegetal é utilizado ainda hoje junto com o carvão mineral nas indústrias siderúrgicas e metalúrgicas modernas. Esse foi um combustível produzido a partir da biomassa de extrema importância na história humana.

Porém essa produção de carvão de origem na biomassa também representa um desperdício por causa da fração de massa perdida pela queima ineficiente ou simples fuga dos gases voláteis resultantes do processo. A energia química armazenada na forma sólida do carvão também pode ser um problema do ponto de vista prático do uso de combustíveis nas máquinas modernas como motores de combustão interna tipo Otto ou Diesel, ou mesmo turbinas que necessitam de combustíveis líquidos ou gasosos na sua operação. Seria necessário outro vetor combustível a partir da biomassa para competir na demanda de energia do mundo moderno.

1.1.3 Gaseificação (início do processo industrial no séc. XIX)

A pirólise, como foi mencionado antes, é um processo termoquímico que decompõe a matéria orgânica da biomassa ou outra origem em diversos produtos, incluindo gases. No século XIX, começou-se a desenvolver processos que tinham como foco essa produção de gases a partir da matéria orgânica e o novo processo foi chamado de gaseificação.

O objetivo dessa gaseificação era produzir gases que seriam combustível para as novas máquinas movidas à combustão da era industrial. Equipamentos como aquecedores a gás, fornos e fogões domésticos e inclusive lampiões de iluminação pública surgiram durante a revolução industrial e necessitavam de um combustível gasoso.

Por grande parte da história os principais insumos da gaseificação utilizados na produção de gás foram o petróleo e o carvão mineral, abundantes e baratos na época. No entanto, a mesma técnica podia ser utilizada com a biomassa, guardados alguns ajustes. Em certos momentos a biomassa foi muito utilizada, como por exemplo, no período da segunda guerra mundial em países que sofreram com o desabastecimento de petróleo e necessitavam de alternativas para combustíveis em máquinas e nos veículos automotores. A gaseificação de madeira e resíduos da biomassa foi utilizada para fornecer o combustível necessário naquela época. Em outro momento da

história, durante o governo do *Apartheid* na África do Sul, grandes plantas de gaseificação da Sasol foram construídas para operar com o carvão abundante daquele país, pois os embargos econômicos impostos sobre os sul-africanos impediam o fornecimento de petróleo e seus derivados. Os gases da gaseificação nessas plantas eram processados em uma síntese de Fischer-Tropsch para a produção de combustíveis sintéticos semelhantes àqueles de derivados do petróleo (HIGMAN e van der BURGT, 2008).

Hoje, a gaseificação voltou a ter um papel importante com a conscientização da necessidade de reduzirmos a nossa dependência em combustíveis fósseis. Os produtos da gaseificação da biomassa podem ser uma das soluções a serem apresentadas para esse problema de matriz energética visto que os combustíveis produzidos a partir dela são considerados biocombustíveis de fonte renovável. Se o cultivo e preparo da biomassa forem realizados de maneira adequada, haverá pouca emissão de gases do efeito estufa e o carbono liberado na conversão da biomassa é o mesmo que foi retido durante a fase de crescimento da planta, quando a origem é vegetal (FERNANDES, 2004).

A utilização de biomassa como combustível ou como insumo para o processo de gaseificação, ao invés do carvão mineral, apresenta vantagens sociais, econômicas e ambientais (VERISSIMO, 2014). Lembra-se que a biomassa possui diversas rotas energéticas e em uma delas pode ser utilizada na queima direta em uma caldeira. No entanto, as vantagens de se utilizar os gases obtidos da biomassa através de um processo termoquímico (gaseificação, pirólise) são inúmeras, dentre elas: obtenção de combustível com maior poder calorífico, remoção de enxofre e nitrogênio do combustível, facilidade de transporte, e a possibilidade de utilizar ciclos a gás ao invés de ciclos a vapor em plantas de geração elétrica de pequeno porte (BASU, 2010).

Ainda existe um grande desafio de viabilização técnica e comercial dos chamados reatores de gaseificação para que essa fonte de energia ocupe uma posição de maior destaque dentre as energias renováveis. Esse desafio serve de motivação para o presente trabalho e para aqueles de muitos outros estudantes e pesquisadores que desejam contribuir para o desenvolvimento de uma matriz energética mais limpa, segura e diversa.

1.2 Gaseificação

1.2.1 Visão Geral

Transformar matéria sólida e líquida em gás através de processo termoquímico

Segundo BASU (2010), Gaseificação é um processo químico que converte matéria orgânica tal como a biomassa em combustíveis gasosos úteis e convenientes ou insumos químicos. A pirólise, a oxidação parcial e a hidrogenação são processos relacionados. A combustão também converte matéria orgânica em produtos gasosos, mas existem algumas diferenças importantes. Por exemplo, os gases produtos da combustão não tem poder calorífico útil, mas aqueles produtos da gaseificação têm. A gaseificação guarda energia em ligações químicas enquanto a combustão libera essa

energia. A gaseificação ocorre em ambientes pobres de oxigênio e requer calor; a combustão ocorre em ambientes oxidantes e libera calor.

O processo de gaseificação, de forma geral, segue uma sequência de etapas de processos térmicos e químicos. Uma partícula de biomassa a ser gaseificada, ao entrar no reator sofre os processos de secagem, pirólise, oxidação dos voláteis e do *char* (carbonizado) oriundos da pirólise e, por fim, a gaseificação do *char* (GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010). Por *char* ou carbonizado, entende-se o material sólido produto da pirólise. A sequência dos processos que a partícula sofre é função do tipo de gaseificador. Normalmente, essas etapas são modeladas em série, mesmo não havendo uma divisão definida entre elas e podendo ocorrer simultaneamente, dependendo do tipo de equipamento utilizado.

O gás produzido a partir da gaseificação da biomassa tem muitas aplicações práticas, desde a combustão em motores alternativos de combustão interna e turbinas a gás, para geração de trabalho ou energia elétrica, até matéria-prima na obtenção de combustíveis líquidos e outros produtos químicos, através de processos de síntese química catalítica. De maneira geral, quando se produz eletricidade ou calor, o processo de gaseificação deve competir, técnica e economicamente com a combustão direta da biomassa, combustíveis fósseis ou outros combustíveis alternativos (CORTEZ *et al.*, 2008).

1.2.2 Gás de Síntese: Um insumo de muitos usos

São diversos os componentes do gás produzido por um processo de gaseificação, entre eles os principais são: H₂, CO, CH₄, CO₂ e N₂. Além destes, também há presença de hidrocarbonetos leves e pesados, alcatrão e particulados, mas em parcela menos expressiva. A essa mistura de gases produzida através da gaseificação de uma matéria prima rica em carbono, onde o H₂ e CO são os componentes predominantes, é dado o nome de gás de síntese ou *syngas*. Essa é a fração de maior importância dentre os gases de saída por ser responsável pela maior parte do poder calorífico do gás e por ser uma mistura muito útil para a indústria química.

O gás de síntese possui muitas aplicações, algumas das mais relevantes são: produção de amônia, hidrogênio e combustíveis líquidos, através de um processo de síntese de Fischer-Tropsch, queima direta para geração de energia elétrica e matéria prima para a indústria química. Para as diferentes aplicações do gás de síntese são necessárias diferentes concentrações dos componentes do gás (VERISSIMO, 2014).

É comum avaliar a qualidade do gás de síntese produzido pela fração molar de H₂ e CO somadas e pela razão molar H₂/CO. Para se produzir hidrogênio ou amônia é desejada uma fração H₂/CO mais elevada, enquanto que para a síntese de gasolina essa razão deve estar entre 0,5 e 1,0 e para síntese de metanol a razão deve ser próxima de 2,0 (BASU, 2010).

Atualmente o gás de síntese produzido a partir da gaseificação de carvão e resíduos de petróleo ou proveniente do gás natural (combustíveis fósseis) possui a

maior fatia do mercado desse insumo. Este fato decorre da necessidade de se superar alguns desafios relacionados à gaseificação de biomassa, principalmente em relação à presença de impurezas como metais alcalinos, enxofre e compostos clorídricos na biomassa (ENGVALL *et al.*, 2011).

Na literatura muitos autores preveem um grande aumento do uso de gás de síntese proveniente da biomassa no mercado mundial, prevendo que o gás dessa origem irá dominar o mercado no futuro. Mais informações sobre essas previsões podem ser encontradas no trabalho de VERISSIMO (2014).

O *syngas* tem sido apontado como uma das mais promissoras fontes de hidrogênio para geração de energia em células a combustível, desde que efetuadas etapas de purificação para minimizar as concentrações de monóxido e carbono e outros gases (STERGARSEK *et al.*, 2004, *apud* CASTRO *et al.*, 2009).

1.2.3 Matéria prima: Matéria orgânica, Carbono.

A gaseificação não se restringe apenas à matéria orgânica sólida como insumo para o processo. Na verdade, podem-se usar líquidos como óleos subprodutos do refino de petróleo ou até mesmo outros gases para obter como produto o gás de síntese (BASU, 2010).

Porém, este trabalho trata do uso da gaseificação com a biomassa e, portanto, o foco dos estudos será para os processos e experimentos no caso em que se utiliza biomassa sólida.

Alguns dos principais fatores de importância para a o processo da gaseificação são a composição química elementar e a composição imediata da matéria prima. As análises de composição e outras análises experimentais serão fundamentais para definir a matéria orgânica da biomassa que será estudada e podem ser de grande influência nos resultados obtidos para a gaseificação.

2 PROPOSTAS E OBJETIVOS

2.1 Culturas vegetais e seu plantio no Brasil.

A cana-de-açúcar é a matéria prima de maior produção em todo o mundo para fins de energia, com mais de um bilhão de toneladas métricas produzidas anualmente (CORTEZ *et al.*, 2008). O Brasil é o maior produtor de cana de açúcar entre todos os países produtores dessa cultura. Todo esse cultivo gera resíduos da ordem de centenas de milhões de toneladas, e apesar de não ser o insumo principal, ainda possuem grande potencial energético. Segundo o CIRAD (Centro de Cooperação Internacional em Pesquisa Agronômica para o Desenvolvimento) em 2004 o Brasil não aproveitava mais de 200 milhões de toneladas de resíduos agroindustriais no total. A Tab. 2.1 quantifica a produção agrícola de matéria-prima e de seus respectivos resíduos no ano de 2004.

Tabela 2.1 - Produção de matéria-prima e seus resíduos no Brasil em 2004 (*IBGE, 2004, *apud* CORTEZ *et al.*, 2008).

Matéria-prima	Produção agrícola (tons)*	Produção total de resíduos (tons)**
Cana-de-açúcar	396.012.158	59.401.824
Arroz (casca)	10.334.603	2.937.094
Café (casca) em coco	2.454.470	1.662.658
Mandioca (rama)	21.961.082	6.542.206
Milho (palha e sabugo)	48.327.323	64.028.870
Soja (restos de cultura)	51.919.440	80.746.839
Mamona	111.100	-
Algodão	2.199.268	-

O principal resíduo da produção de etanol ou açúcar é o bagaço. Na indústria sucroalcooleira, apenas um terço da energia total disponível na cana de açúcar está presente no caldo extraído da planta, que é convertido em açúcar ou etanol, estando o restante do potencial energético do vegetal presente no bagaço e no palhicho (CASTRO *et al.*, 2009). Esse bagaço tem sido utilizado como combustível em caldeiras de ciclos a vapor de pequeno porte, para suprir as necessidades energéticas do engenho. Mesmo sendo justificada na prática, a queima do bagaço de cana é ineficiente e destrutiva (MIRANDA, 2009).

A Tab. 2.1 também mostra que o cultivo da soja, do milho e do arroz gera importantes quantidades de resíduos. O potencial energético dos resíduos dessas culturas ainda é pouco aproveitado e representa alternativas que ainda podem ser exploradas.

2.2 O uso mais eficiente de biocombustíveis – gaseificação x queima em caldeiras

Existe interesse em se utilizar a gaseificação de resíduos como o bagaço de cana de açúcar para aumentar a eficiência de geração de energia elétrica em máquinas térmicas como aquelas utilizadas nas usinas de açúcar e etanol. O aumento da eficiência é possível com o uso de ciclos combinados de motores de combustão interna ou turbinas a gás em conjunto com geradores de vapor recuperativos. O mesmo pode ser feito para outros resíduos agrícolas, como os apresentados, em seus respectivos parques de processamento de matéria orgânica bruta.

A Tab. 2.2 compara os valores de eficiência na geração de energia para diferentes fontes geradoras na conversão de biomassa em eletricidade.

Tabela 2.2 - Rotas de conversão para biomassa. Adaptado de FERNANDES (2004).

Conversão Primária	Conversão Intermediária	Conversão Final	Capacidade Elétrica	Eficiência
Combustão	Geração de vapor	Motor a vapor	200 kW a 2 MW	10 a 12%
		Turbina a vapor	> 2 MW	15 a 40%
	-	Motor Stirling	0,5 kW a 100 kW	14 a 20%
	-	Turbina para gases quentes de exaustão	>400 kW	25 a 30%
Gaseificação	-	Ciclo Combinado	>10 MW	40 a 55%
	-	Motor de combustão interna	100 kW a 2 MW	27 a 31%
	-	Microturbinas	5 kW a 100kW	15 a 25%
	Extração de H ₂	Células de Combustível	20 kW a 2 MW	25 a 40%

Pode-se concluir a partir dos dados da Tab. 2.2 que, para projetos de grande capacidade, ciclos combinados oferecem um ganho sensível de eficiência energética e mesmo em projetos de menor escala um gerador com motor a combustão interna também pode oferecer um ganho de eficiência importante.

As plantas de cogeração a partir de gaseificação de biomassa combinando ciclos de turbina a gás e gerador de vapor podem ter um futuro promissor. Essas instalações são conhecidas como BIG/GT (*Biomass Integrated Gasifier/ Gas turbine*). Plantas de cogeração com potência elétrica de 0,5 MW, 5 MW e 50 MW movidas à biomassa gaseificada em reatores do tipo leito fluidizado atmosféricos e pressurizados têm sido pesquisadas e demonstradas em diversas iniciativas e plantas piloto. Em todos os casos, ressalta-se ainda a necessidade de limpeza do gás produzido (remoção de alcatrão e particulados) para a sua utilização em motores de combustão interna e turbinas a gás na geração de eletricidade (CORTEZ *et al.*, 2008).

2.3 Potencial de expansão

Devido à larga escala de produção de açúcar ou etanol no Brasil, existe grande disponibilidade de resíduos agrícolas como o bagaço da cana de açúcar. Esses resíduos já são, em parte, utilizados na geração de energia para atender as necessidades das usinas. Porém, ainda há espaço para melhorar a eficiência da geração de energia e uma técnica promissora com grande potencial para ser implantada é a gaseificação desses resíduos.

Para que a gaseificação possa ser utilizada para esse fim é necessário um estudo aprofundado dos reatores onde se realiza esse processo de conversão da biomassa. Tendo em vista que a gaseificação em reatores de leito fluidizado borbulhante pode ser considerada extremamente promissora (VERISSIMO, 2014), foi escolhido este tipo de leito para ser objeto de estudo deste trabalho.

No domínio da pesquisa tem-se explorado ferramentas computacionais em CFD (*Computational Fluid Dynamics*) para projetar reatores de gaseificação, modelar os diferentes fenômenos físicos e químicos do processo, simular a operação e resolver problemas de engenharia nesses equipamentos. Estes modelos começaram a ser explorados para estes problemas apenas recentemente, logo existem ainda algumas adversidades a serem superadas. Dentre as principais dificuldades estão a modelagem do problema e o elevado esforço computacional necessário (VERISSIMO, 2014).

Outros trabalhos já foram desenvolvidos utilizando-se modelos matemáticos e computacionais para simular o funcionamento de um reator de gaseificação com condições de contorno e condições iniciais definidas. No Laboratório de Máquinas Térmicas da Universidade Federal do Rio de Janeiro, o tema da modelagem e simulação computacional desses equipamentos tem sido explorado por vários pesquisadores mestrandos e doutorandos. A partir dos resultados e achados das pesquisas nessa área surge o interesse de estudar mais a fundo a simulação de gaseificadores, tema ainda rico em desafios e espaço para novas abordagens.

Este trabalho segue os passos de outros trabalhos desenvolvidos no LMT da UFRJ e tenta replicar as condições utilizadas na modelagem do reator de gaseificação estudado no trabalho de GERBER *et al.* (2010). Este tem sido utilizado como base para validação de modelos químicos e matemáticos e do código aberto MFiX (*Multiphase Flow with Interphase eXchanges*) empregado nesses trabalhos (PINHO, 2012 e VERISSIMO, 2014). O código é utilizado para a simulação do reator com uma abordagem matemática do tipo Euler-Euler para descrever o processo de gaseificação em um escoamento polidisperso com reações termoquímicas.

Em um primeiro momento é realizada uma reprodução da simulação de GERBER *et al.* (2010) para validação do código MFiX como ferramenta para o estudo e para servir de caso base para comparação. Tendo os resultados dessa etapa de validação, se inicia uma nova etapa de simulações em que as hipóteses do trabalho serão testadas. Enfim, os resultados serão analisados e comparados com o caso base para então serem formuladas conclusões.

A principal hipótese a ser testada neste trabalho é:

- “Um modelo cinético de secagem da biomassa dentro do reator que inclua a mudança de fase da umidade presente na biomassa da fase líquida para a fase gasosa pode representar melhor a realidade do que um modelo de secagem instantânea, para um gaseificador de leito fluidizado borbulhante em regime estacionário”.

Os diferentes modelos de secagem da biomassa serão discutidos à frente.

A avaliação dessa hipótese é de importância para os estudos desenvolvidos no LMT da UFRJ e os resultados dessa avaliação podem influir na modelagem computacional de gaseificadores estudados no laboratório e impactar futuros estudos nessa área.

A partir dessa hipótese é organizado o conjunto de objetivos deste trabalho.

2.4 Objetivos do trabalho

- Modelar um reator de gaseificação, validado através da comparação com a literatura, no código MFiX.
- Desenvolver um modelo de reações químicas que inclua a secagem.
- Adquirir dados de simulação para diferentes parâmetros físicos do reator e da biomassa (teor de umidade, tipo de modelo de secagem, calor latente de evaporação da água e modelo de arrasto fluidodinâmico).
- Comparar os resultados com a bibliografia disponível e avaliar a influência dos modelos de secagem e dos parâmetros físicos relacionados à secagem sobre a temperatura e a composição dos gases no reator.

3 ESTADO DA ARTE

FERNANDES (2004) propõe a utilização de reatores de gaseificação de leito fluidizado de pequeno porte para atender pequenas demandas em meio rural onde há abundância de resíduos de matéria orgânica tal qual casca de arroz e bagaço de cana de açúcar, visando o desenvolvimento sustentável. São apresentados os diferentes tipos de reator de gaseificação devido ao leito e os diversos tipos de máquinas térmicas capazes de operar com a biomassa ou com os gases da gaseificação da biomassa para geração de energia elétrica. Dados experimentais sobre a composição dos gases de gaseificação, a temperatura de operação e o volume de gás produzido são obtidos através de experimentos em um gaseificador experimental montado no Laboratório de Combustíveis e Combustão da Universidade Estadual de Campinas em São Paulo.

GERBER *et al.* (2010) utilizaram uma modelagem fluidodinâmica bidimensional, baseada na abordagem matemática Euler-Euler para simular o processo da gaseificação de madeira no mesmo reator estudado por OEVERMANN *et al.* (2009). Para realizar esta simulação foi utilizado o código aberto MFIX. Os autores modelaram a fase sólida como três fases contínuas, uma formada pela madeira e as outras duas formadas por *char* com diâmetros de partícula diferentes. Os autores afirmam que a utilização de um modelo de turbulência não possui grande influência sobre a composição dos gases de saída. O processo de secagem foi modelado como sendo instantâneo, usando injeção de gás vapor d'água junto com a biomassa seca, da mesma forma que por OEVERMANN *et al.* (2009). A pirólise foi subdividida em pirólise primária, modelada seguindo a recomendação de GRØNLI e MELLAEN (2000), e pirólise secundária, tratada por dois modelos diferentes. Os autores não consideraram os efeitos catalíticos das cinzas da madeira sobre as reações de pirólise e de gaseificação. A comparação dos resultados numéricos com os dados experimentais se mostrou satisfatória para GERBER *et al.* (2010). Os diferentes modelos de pirólise secundária apresentaram uma mudança na predição da composição dos gases produzidos. Com os resultados obtidos os autores concluem que o modelo de pirólise tem um grande efeito sobre a predição dos gases produzidos no processo de gaseificação. Deve ser observado que, apesar de ter sido realizada a simulação de 200 segundos de operação do reator, a simulação não atingiu o regime estacionário para todas as variáveis do processo.

Em 2009, CASTRO *et al.* escreveram sobre a modelagem computacional da gaseificação da biomassa de bagaço de cana de açúcar utilizando o *software* Aspen Plus (PHILIPS, 2007). Programa utilizado no desenvolvimento de processos químicos de segmentos industriais. O *software* usa métodos como o de Redlich-Kwong-Soave e uma base de dados sobre as propriedades físicas e químicas de diversas substâncias químicas para realizar a simulação dos processos de gaseificação. Um reator de gaseificação do tipo ciclone foi modelado utilizando os dados reportados por GABRA *et al.* (2001) para um sistema real alimentado com bagaço de cana de açúcar. Foi feita uma análise, após a validação do modelo, da sensibilidade ao fluxo de oxidante

para a faixa de gaseificação do sistema. Foram obtidos resultados da composição do gás na saída do gaseificador, da umidade, da temperatura do gás e da quantidade de *char* produzida para dois valores de fluxo mássico na alimentação de biomassa. Os autores concluem que considerando a complexidade do sistema e observando os valores individuais de cada estimativa, o modelo consegue prever com relativa boa acurácia o comportamento de gaseificação do bagaço para a produção de *syngas*, em especial a concentração de hidrogênio. Também foram avaliadas a temperatura e a produção de gás hidrogênio em função do fluxo de alimentação de ar. Os autores apresentam diversas tabelas e gráficos comparativos contendo seus resultados. Por fim, os autores concluem que o modelo construído é adequado para fins de projeto.

PINHO (2012) realizou uma simulação bidimensional do processo de gaseificação de madeira e de bagaço de cana de açúcar em um reator de leito fluidizado borbulhante, através de uma abordagem Euler-Euler no código aberto MFiX. O autor estudou o mesmo problema abordado por GERBER *et al.* (2010), entretanto utilizou a hipótese de que a energia granular é dissipada localmente e que os efeitos de convecção e difusão de temperatura granular poderiam ser desprezados. Dessa forma, o autor utilizou uma expressão algébrica, sugerida por SYAMLAL *et al.* (1993), para calcular a temperatura granular. Os resultados obtidos foram comparados com os encontrados por GERBER *et al.* (2010) e apresentaram boa concordância, sugerindo que a utilização das hipóteses sobre a energia granular não apresenta forte influência sobre a predição dos gases produzidos.

VERISSIMO (2014) realizou um estudo computacional do processo de gaseificação de bagaço de cana de açúcar em um reator de leito fluidizado em simulações bidimensionais do escoamento bifásico descrito pela abordagem Euler-Euler no interior de um reator. O problema abordado por GERBER *et al.* (2010) foi utilizado para validação da metodologia, porém com a introdução de um modelo de transição suave para descreve o tensor de tensões da fase sólida. A modelagem da cinética química é a mesma utilizada por PINHO (2012) e a implementação do modelo foi feita no código aberto MFiX. O autor apresenta também um estudo sobre maneiras eficientes de se reduzir o tempo computacional das simulações e realiza uma comparação entre os métodos de discretização de primeira ordem e de segunda ordem e das tolerâncias definidas para as equações governantes da simulação. Ainda mais, é realizada uma análise sobre a influência das vazões de oxigênio e de vapor e da temperatura de parede considerada quanto à composição dos gases na gaseificação do bagaço de cana de açúcar. O autor conclui que as tolerâncias das equações governantes não exercem grande influência sobre a composição dos gases, porém os métodos de discretização podem provocar um impacto na composição dos gases na saída do gaseificador. Também se conclui que a elevação da temperatura de parede aumenta a altura de expansão do leito e intensifica a formação de bolhas.

XUE e FOX (2014) apresentam modelos de dinâmica dos fluidos computacional Eulerianos para gaseificação de biomassa em reatores de leito fluidizado borbulhante com foco para as equações e modelos físico-químicos que governam o processo de gaseificação ao nível da partícula e usando Teoria de

Escoamentos Granulares. Os autores implementam um modelo em que ocorre a devolatilização das partículas de biomassa que se tornam menos densas e tentam descrever o comportamento de uma partícula real dentro de um gaseificador. Também são apresentados dados empíricos de coeficientes de cinética química das reações da gaseificação. Eles utilizam um modelo de cinética química de primeira ordem de precisão. Um modelo de CFD em domínio bidimensional é utilizado para simular um reator experimental de leito fluidizado borbulhante em escala de laboratório com o código aberto MFIX. Diversas simulações são realizadas para avaliar a influência de vários parâmetros de operação (como a razão de fluxo mássico de Ar/Biomassa, temperatura do reator e umidade da biomassa) sobre a composição e quantidade dos gases na saída do gaseificador. Os autores concluem que os modelos estudados são capazes de simular a gaseificação de biomassa, que o código utilizado para o caso de estudo se provou estável para simulações com acoplamento de escoamento e reações químicas em gaseificadores e que o modelo de variação constante da densidade da partícula de biomassa/*char* é mais adequado para calcular apenas o arrasto da partícula do que um modelo de densidade fixa, porém o modelo de densidade variável ainda precisa ser validado com experimentos. Os resultados das simulações em que se varia o teor de umidade da biomassa mostraram que um maior teor de umidade diminui a produção de CO e CO₂, porém surte pouco efeito sobre as outras espécies químicas. Os autores também recomendam mais estudos utilizando dados experimentais para avaliar o modelo de gaseificação de biomassa para uso em sistemas de geração de energia.

No ano de 2010, GÓMEZ-BAREA e LECKNER escreveram uma revisão sobre modelagem da gaseificação de biomassa em reatores de leito fluidizado. Eles afirmam que, com a devida adaptação, a maioria dos elementos de modelagem de queimadores (combustores) de leito fluidizado borbulhante podem ser utilizados em gaseificadores de biomassa de mesmo tipo de leito. São abordados modelos de equilíbrio termodinâmico, modelos cinéticos e modelos CFD. Os autores mantêm um foco maior no desenvolvimento de modelos cinéticos, denominados modelos de fluidização. Entretanto, os autores apresentam, também, uma detalhada revisão dos diversos processos presentes na gaseificação da biomassa em reatores de leito fluidizado. Modelos de conversão de partícula também são detalhadamente estudados.

4 COMPOSIÇÃO DA BIOMASSA

4.1 Carvão como primeiro exemplo de comparação

O carvão foi o principal combustível utilizado na gaseificação, com o fim de se produzir gás para iluminação pública e para cozinha no passado. Na verdade todo carvão é formado de biomassa, porém aquele chamado de carvão mineral é formado ao longo do tempo por condições de pressão e temperatura em depósitos subterrâneos (HIGMAN e van der BURGT, 2008). Esse carvão mineral é formado ao longo de milhões de anos e é considerado um combustível fóssil. A abundância do carvão e seu potencial energético fizeram dele a escolha natural para se realizar a gaseificação em outros tempos. O carvão também é muito utilizado, até os dias de hoje, como combustível na queima direta em caldeiras de geração de vapor para geração de energia elétrica devido à sua densidade energética.

Ao gaseificar o carvão, se converte a energia estocada em suas ligações químicas na forma de material sólido em energia estocada em ligações químicas do gás produzido. O carvão é composto em maior parte do elemento carbono, que no processo da gaseificação passa por reações químicas que produzem entre outros o CO (monóxido de carbono) e o CH₄ (gás metano), alguns dos produtos da gaseificação.

A composição completa de um combustível como o carvão é dada por uma análise em base elementar ou em base imediata. A análise em base elementar fornece a fração em massa de cada elemento químico presente em uma amostra de combustível, os principais elementos no caso do carvão serão o carbono, o hidrogênio, o oxigênio, o enxofre e o nitrogênio. A quantidade de cada um desses elementos caracteriza o combustível e prevê a composição dos gases produzidos por ele em um processo de gaseificação, apesar de esse não ser o único fator de influência. A análise em base imediata determina a quantidade em fração mássica de carbono fixo, de voláteis, de cinzas e de umidade (água) em um combustível. O carbono fixo é o material composto em maior parte de carbono que permanece em estado sólido quando o combustível é aquecido a certa temperatura de referência na ausência de oxigênio, os voláteis são a fração de gases que são gerados pelo aquecimento sem oxigênio, as cinzas são a matéria inorgânica que está presente no combustível e a umidade é o teor de H₂O retido no combustível.

As composições em base elementar e imediata fornecem importantes dados para caracterizar um combustível tanto para a combustão em queima direta quanto para a gaseificação. A medição dos valores de composição segue uma série de normas estabelecidas por diferentes órgãos e entidades ao redor do mundo de maneira que o procedimento possa ser repetido mantendo as mesmas condições e dentro de determinados padrões. Esses valores de fração de cada componente na composição do material são importantes na hora de se projetar um gaseificador para determinar seus parâmetros de operação e a qualidade ou composição dos gases

produzidos. Essas informações, portanto, são essenciais para se classificar o carvão ou outro combustível utilizado na gaseificação.

4.2 Heterogeneidade da biomassa *in natura*

O termo biomassa é definido pela *United Nations Framework Convention on Climate Change* (UNFCCC, 2005) como: “Um material orgânico biodegradável não fossilizado que se origina de plantas, animais ou micro-organismos. Incluindo também produtos e subprodutos, lixo e resíduos de agricultura, desflorestamento e indústrias relacionadas, assim como frações orgânicas biodegradáveis e não fosseis de resíduos urbanos e industriais.”

Portanto, a biomassa pode ter várias formas e características, não se restringindo apenas a resíduos de plantas e vegetais. Porém neste trabalho será apresentada e estudada apenas a biomassa de origem vegetal devido ao foco do estudo estar nesse tipo de material e devido à abundância desse material na forma de resíduos agrícolas.

A chamada biomassa “ligno-celulósica” constitui a maior parte da biomassa vegetal. Esta, por sua vez, é composta em nível microscópico basicamente de três componentes: Celulose, Hemicelulose e Lignina, que são moléculas de polímeros orgânicos cada uma com características próprias. Diferente do amido e outros carboidratos presentes nas plantas, esses três componentes não são digeridos pelo corpo humano e por consequência, não fazem parte da alimentação humana básica. Portanto, o uso destes compostos ligno-celulósicos não compete diretamente com o fornecimento de alimentos (BASU, 2010).

O exemplo mais comum de biomassa ligno-celulósica é a madeira. E em madeira está compreendido todo tipo de caule e galhos perenes, de uma planta, cobertos por casca. Estas partes de uma planta são compostas primariamente de celulose e lignina (BASU, 2010).

Alguns desses materiais de biomassa ligno-celulósica são utilizados para outros fins que não a alimentação humana, como material de construção no caso de vigas ou colunas de madeira, ou material para a manufatura de inúmeros objetos de nosso cotidiano como móveis, utensílios, papel e embalagens. Também podem ser utilizados na forma de combustível como foi apresentado no início deste trabalho, sendo os resíduos agrícolas tais como o bagaço de cana de açúcar, a casca de arroz, o sabugo de milho e cascas de soja alguns deles.

A biomassa vegetal pode ser classificada de acordo com diversas características como massa específica, que pode ser massa específica verdadeira (aquela em que o volume contém apenas sólidos da biomassa) ou massa específica aparente (aquela em que o volume pode conter vazios como poros e cavidades). Também pode ser classificada quanto às propriedades termodinâmicas de condutividade térmica, calor específico, calor de formação e calor de combustão.

A heterogeneidade é uma característica da maior parte da biomassa, no caso daquela de origem vegetal essa característica pode ser observada em diferentes escalas onde se verifica a divisão em diferentes partes de uma planta (*i.e.*: caule,

galhos, folhas e raízes), em diferentes regiões de cada uma dessas partes, em diferentes tipos de fibras e estruturas microscópicas que compõem o tecido vegetal e em diferentes moléculas que compõem as células vegetais. A composição química das moléculas básicas de maior abundância nessa biomassa é de grande importância para sua classificação e caracterização, a seguir são definidos brevemente os três componentes básicos da biomassa ligno-celulósica.

4.2.1 Celulose

É o polímero orgânico mais abundante no planeta e o principal componente das paredes celulares da biomassa vegetal. Tem fórmula química genérica $(C_6H_{10}O_5)_n$ e é uma longa cadeia de alta polimerização (cerca de 10.000) e grande peso molecular (cerca de 500.000). Tem uma estrutura cristalina que fornece a base de sustentação para a maior parte da biomassa no planeta. É insolúvel em água e responde por 40 a 44% da massa de madeira seca (BASU, 2010).

4.2.2 Hemicelulose

Outro constituinte da parede das células de uma planta. Diferente da celulose que é de resistente estrutura cristalina, a Hemicelulose tem molécula desorganizada e de estrutura amorfa de pouca resistência. Forma cadeias de menor polimerização (cerca de 100 a 200) e é representada pela fórmula genérica $(C_5H_8O_4)_n$ (BASU, 2010). Existe uma significativa variação na composição e estrutura da Hemicelulose de acordo com os diferentes tipos de biomassa vegetal.

4.2.3 Lignina

A Lignina é um complexo polímero de fenil-propano de alto grau de ramificação encontrado no espaço intercelular e que mantém as células adjacentes unidas. É um polímero tridimensional e um dos mais abundantes do planeta, superado apenas pela celulose. Este é um importante constituinte da biomassa das madeiras sendo o agente que mantém a coesão das fibras de forma similar à cola entre as partes de papel de caixa de papelão. A Lignina é altamente insolúvel em água e outros solventes. As madeiras pesadas contêm cerca de 18 a 25% de lignina e as madeiras leves contêm de 25 a 35% de lignina (em massa de madeira seca) (BASU, 2010).

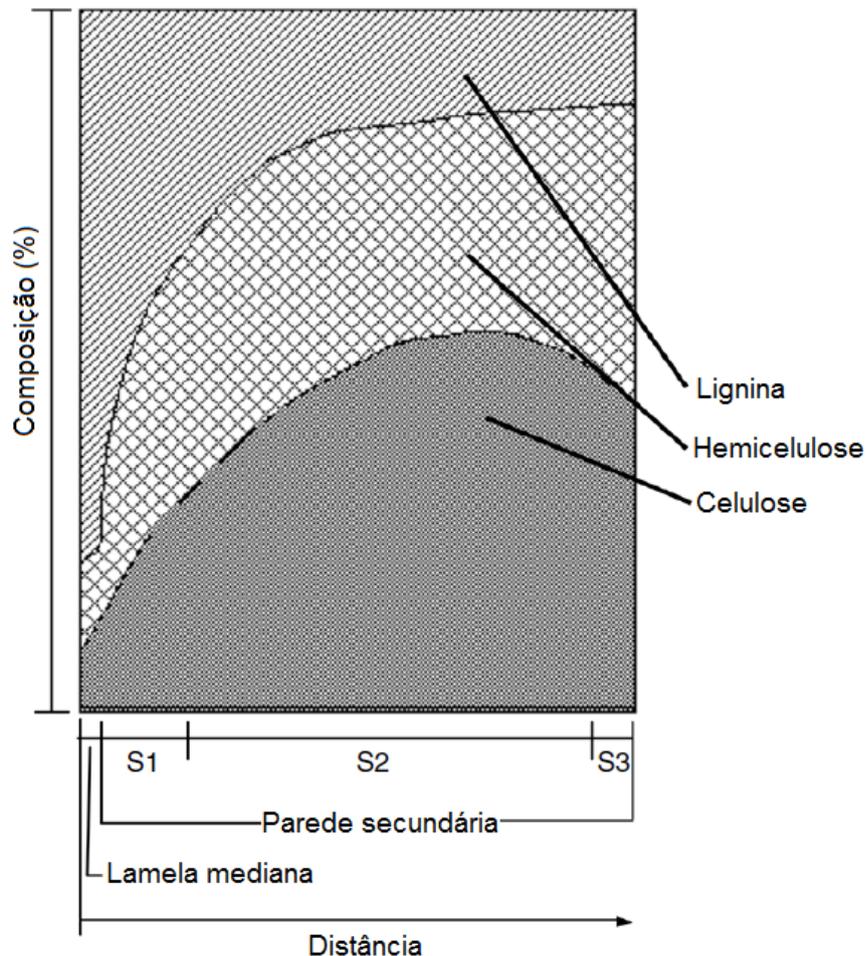


Figura 4.1 - Gráfico de porcentagem de celulose, hemicelulose e lignina na parede celular. S1, S2, S3 são regiões da parede celular (Adaptado de BASU, 2010).

Dentre os combustíveis de biomassa, a razão de celulose para lignina e de hemicelulose para lignina são usadas para classificar o combustível. Pode-se prever como acontecerá a pirólise da biomassa de acordo com essas razões. A Fig. 4.1 apresenta a variação da composição da parede celular vegetal nos seus três componentes básicos em função da distância dentro da parede. A lamela mediana é a região entre diferentes células vegetais. S1, S2 e S3 são as diferentes camadas da parede celular secundária.

4.3 Madeira

A madeira na forma de lenha é um combustível ainda muito presente ao redor do mundo, sendo uma das principais fontes em potencial de biomassa (PARIKKA, 2003). Também é utilizada na indústria de celulose, de fabricação de matéria prima para construção entre outros, e devido a estas atividades existe a produção de resíduos desses processos que utilizam madeira.

A madeira tem tipicamente uma estrutura de células ocas, alongadas e em forma de fuso dispostas em fibras paralelas. A Fig. 4.2 é uma fotografia da secção transversal de um tronco de árvore que mostra a estrutura global de uma árvore de

madeira madura (BASU, 2010). Em nível molecular, a madeira é basicamente composta de celulose, hemicelulose e lignina como a maior parte da biomassa.



Figura 4.2 – Seção transversal de um tronco de árvore mostrando as regiões da madeira do tronco. Adaptado de BASU (2010).

A casca é a camada externa do tronco e possui uma parte viva denominada Floema (ou apenas casca viva) e uma parte morta que é a casca externa ou apenas casca. O Floema transporta nutrientes das folhas para as partes da planta em crescimento. O Alburno é outra camada viva da planta que transporta a seiva bruta das raízes para as folhas. O Cerne é uma camada de células mortas e é mais resistente. E os “Raios” da madeira carregam nutrientes entre as camadas radiais do tronco (BASU, 2010).

Segundo PARIKKA (2003), estima-se que 30% da área da superfície terrestre seca seja coberta por florestas, das quais 95% são florestas naturais e 5% são florestas plantadas. 70% a 75% da atividade de extração de madeira é ou pode ser potencialmente de caráter renovável, não incluindo resíduos deixados no local por atividade madeireira convencional. Em geral, menos de 66% do volume de madeira retirado de florestas pela atividade extrativista é conduzido para processamento posterior, a quantidade restante é deixada no local, queimada no local ou utilizada como combustível rudimentar. Após processamento, em média apenas 28% de uma árvore se torna madeira cortada utilizável, o restante sendo resíduos.

A madeira de vegetais lenhosos constitui um combustível de alto poder calorífico quando comparado a outros tipos de biomassa combustível, como pode ser observado na Tab. 4.1. Madeira tem sido utilizada em queima direta, em processos de pirólise para a produção de carvão vegetal ou em gaseificadores devido à sua abundância e devido ao plantio de florestas energéticas ou produtivas. Por essa razão muitos trabalhos sobre gaseificação tratam da gaseificação da madeira como o principal combustível do processo.

4.4 Bagaço de cana-de-açúcar

O bagaço de cana de açúcar é um dos combustíveis mais promissores para a gaseificação devido à sua abundância e ao fato de já ser difundido o seu uso na queima direta em caldeiras de usinas sucro-alcooleiras. A seguir são apresentadas algumas de suas principais características.

O vegetal da cana de açúcar é formado por três componentes principais: O caldo, o bagaço e o palhiço (folhas e ponteiros), como pode ser visto na ilustração da Fig. 4.3, os três têm teores energéticos semelhantes. O processo produtivo tradicional nos canaviais se utiliza apenas do caldo e do bagaço, deixando o palhiço para trás como resíduo (CORTEZ *et al.*, 2008).

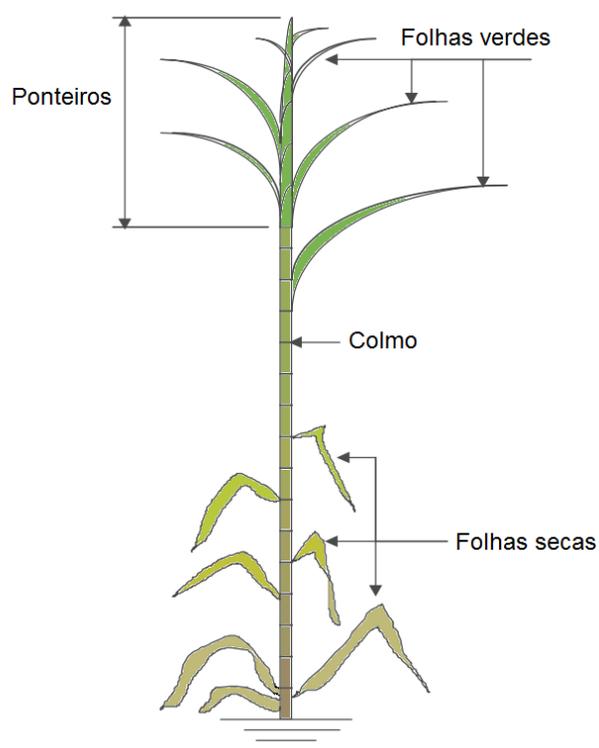


Figura 4.3 – Ilustração das partes da planta da cana de açúcar (Adaptado de HASSUANI *et al.*, 2005).

O palhiço deve ser separado dos colmos na produção para evitar perdas de sacarose no melaço e no bagaço, além disso, ele também diminui a qualidade do açúcar produzido. Na colheita manual da cana de açúcar é feita a queima do palhiço na época da colheita para eliminar as folhas e os ponteiros que o compõem. Esse procedimento gera perdas de sacarose nos colmos devido à temperatura atingida durante a queima. Já na colheita mecanizada (também denominado de cana crua), se utilizam dispositivos nas colhedoras para a separação mecânica do palhiço (CORTEZ *et al.*, 2008).

A colheita manual provoca impactos sobre a saúde e o meio ambiente local, a legislação tenta diminuir o uso dessa prática. Porém, esse método de colheita continua sendo econômico e vantajoso para o trabalhador rural que é empregado nessa

colheita. No sistema mecanizado de cana picada, o corte e o carregamento são feitos simultaneamente pelas colhedoras que ainda transferem a matéria-prima diretamente para o transporte (CORTEZ *et al.*, 2008).

O bagaço de cana de açúcar é o resíduo produzido pela moagem dos colmos do vegetal, é composto de todo material sólido que sobra após a extração do caldo. Tradicionalmente esse bagaço alimenta a queima nas caldeiras a vapor das usinas de produção de açúcar e etanol.

4.5 Análise de composição da biomassa

4.5.1 Composição em base elementar

Uma das características que diferenciam a biomassa do carvão, por exemplo, é a razão de oxigênio para carbono e de hidrogênio para carbono, ambas muito mais elevadas na biomassa e responsáveis pelo menor poder calorífico desses combustíveis (BASU, 2010).

Assim como para o carvão a análise de composição em base elementar e em base imediata são utilizadas para definir a biomassa como combustível e classifica-la. As Tabs. 4.1 e 4.2 apresentam análises da composição em base elementar de diversos tipos de biomassa e de carvão para comparação

Tabela 4.1 - Análise da composição em base elementar de combustíveis de biomassa e fósseis (base seca) (Adaptados de BASU, 2010).

Combustível	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	Cinzas (%)	PCS (kJ/kg)
Biomassa							
Bordo	50,6	6,0	0,3	0	41,7	1,4	19,958
Abeto de Douglas	52,3	6,3	9,1	0	40,5	0,8	21,051
Abeto de Douglas	56,2	5,9	0	0	36,7	1,2	22,098
Sequoia	53,5	5,9	0,1	0	40,3	0,2	21,028
Resíduos de Sequoia	53,4	6,0	0,1	39,9	0,1	0,6	21,314
Resíduos de esgoto	29,2	3,8	4,1	0,7	19,9	42,1	16,000
Palha de arroz	39,2	5,1	0,6	0,1	35,8	19,2	15,213
Casca de arroz	38,5	5,7	0,5	0	39,8	15,5	15,376
Serragem	47,2	6,5	0	0	45,4	1,0	20,502
Papel	43,4	5,8	0,3	0,2	44,3	6,0	17,613

Tabela 4.2 (Cont.) - Análise da composição em base elementar de combustíveis de biomassa e fósseis (base seca) (Adaptados de BASU, 2010).

Combustível	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	Cinzas (%)	PCS (kJ/kg)
Resíduos urbanos sólidos	47,6	6,0	1,2	0,3	32,9	12,0	19,879
Resíduos animais	42,7	5,5	2,4	0,3	31,3	17,8	17,167
Carvão							
Turfa	54,5	5,1	1,65	0,45	33,09	5,2	21,230
Lignite	62,5	4,38	0,94	1,41	17,2	13,4	24,451
Carvão de leito de rio	65,8	4,88	0,86	1,0	16,2	11,2	26,436
Antracite	90,7	2,1	1,0	7,6	11,4	2,5	29,963
Coque	86,3	0,5	0,7	0,8	10,5	6,3	29,865

Tabela 4.3 – Composição elementar da biomassa (base seca) JENKINS (1990), *apud* CORTEZ *et al.* (2008).

Tipo de Biomassa	Composição elementar (%)					
	C	H	O	N	S	A*
Pinus	49,25	5,99	44,36	0,06	0,03	0,3
Eucalipto	49,00	5,87	43,97	0,30	0,01	0,72
Casca de arroz	40,96	4,30	35,86	0,40	0,02	18,34
Bagaço de cana	44,80	5,35	39,55	0,38	0,01	9,79
Casca de coco	48,23	5,23	33,19	2,98	0,12	10,25
Sabugo de milho	46,58	5,87	45,46	0,47	0,01	1,40
Ramas de algodão	47,05	5,35	40,77	0,65	0,21	5,89

* Onde "A" é o teor de cinzas ou material residual.

4.5.2 Composição em base imediata

A Tab. 4.3 apresenta análises de composição imediata em base seca (sem umidade) e do poder calorífico superior de vários tipos de biomassa de resíduos agrícolas típicos.

Tabela 4.4 – Composição imediata e poder calorífico superior da biomassa (base seca) (JENKINS, 1990, *apud* CORTEZ *et al.*, 2008).

Tipo de Biomassa	Composição Imediata (%)			Poder calorífico superior (MJ/kg)
	Voláteis	Cinzas	Carbono fixo	
Pinus	82,54	0,29	17,70	20,02
Eucalipto	81,42	0,79	17,82	19,42
Casca de arroz	65,47	17,89	16,67	16,14
Bagaço de cana	73,78	11,27	14,95	17,33
Casca de coco	67,95	8,25	23,80	19,04
Sabugo de milho	80,10	1,36	18,54	18,77
Ramas de algodão	73,29	5,51	21,20	18,26

4.6 Água/Umidade

A umidade é a concentração de água na massa do material. Esse valor é muito variável e depende do tipo da biomassa, do tratamento a que ela foi submetida, das condições de armazenamento e do ar no local.

De forma geral, a biomassa vegetal *in natura* tem alto teor de umidade, podendo chegar a mais de 90% da massa, pois a planta para crescer e manter suas funções biológicas necessita de água. Nos vegetais a água ou umidade é geralmente absorvida do solo através das raízes e transportada por capilares no caule e galhos até as folhas onde ocorre a fotossíntese e outras reações químicas e processos biológicos da planta (BASU, 2010).

O teor de umidade é um fator importante para a gaseificação, pois a evaporação dessa água pode representar um gasto importante de energia em um reator de gaseificação e essa energia não é recuperada. Diante desta situação é necessário pré-secar a biomassa antes de introduzi-la no gaseificador. Segundo BASU (2010), para a produção de um gás com poder calorífico razoável, a biomassa inserida no reator deve ter umidade na faixa de 10 a 20%. A influência do teor de umidade na biomassa de entrada no reator será estudada e seu impacto na operação avaliado nas próximas seções.

Existem dois tipos de umidade presente na biomassa: A umidade externa (ou livre) que se encontra do lado de fora das paredes celulares das células vegetais, e a

umidade inerente (ou de equilíbrio) que é absorvida para dentro das paredes celulares. Quando as paredes celulares se tornam saturadas de água a biomassa está no equilíbrio de umidade ou ponto de saturação das fibras. O teor de umidade desse ponto de saturação é função da umidade relativa do ar, de forma que os teores de umidade da biomassa podem variar intensamente com a umidade do ar externo (BASU, 2010).

Na literatura é possível encontrar muitos valores de teor de umidade diferentes para o bagaço de cana-de-açúcar ou outros tipos de biomassa. Esses valores variam conforme a amostra utilizada como referência. Os valores mais altos encontrados (próximos a 50%) são referentes ao bagaço *in natura* logo após a extração do caldo. Enquanto os valores mais baixos são normalmente do bagaço seco, que passou por uma etapa de secagem após a extração do caldo.

Para a planta piloto de gaseificação da UNICAMP, a análise imediata do combustível bagaço apresenta um teor de 6,4% de umidade (CORTEZ *et al.*, 2008).

Em um estudo de caso, CORTEZ *et al.* (2008) apresentam um teor de umidade para o bagaço de cana de 48% em base úmida, retirado de HUGOT (1972).

Para ERLICH *et al.* (2005), a umidade típica para o bagaço de cana de açúcar, por exemplo, encontra-se em torno de 50% (*apud* PINHO, 2012).

Em seu trabalho sobre planta piloto de gaseificação desenvolvida pela empresa PID Eng & Tech e instalada no CENPES/PETROBRAS, PINHO (2012) inclui uma análise imediata do bagaço de cana que seria utilizado no processo e este apresenta um teor de umidade de 4,3%.

Para fins de comparação, GERBER *et al.* (2010) consideram que o teor de umidade da biomassa (madeira) utilizada no seu reator experimental é de 10% da massa.

4.7 Voláteis

Os voláteis são os gases condensáveis e não condensáveis liberados pela biomassa quando esta é aquecida a uma temperatura suficiente para começar a pirólise. Os gases não condensáveis são uma mistura de gases de baixo peso molecular como dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), metano (CH₄), etano (C₂H₆) e etileno (C₂H₄). Outras moléculas gasosas também podem ser encontradas em proporções menores. Os gases condensáveis formam o que se denomina alcatrão.

4.8 Alcatrão (Tar)

O alcatrão ou *Tar* é a parte volátil e condensável da decomposição da biomassa por reações termoquímicas. É composto por uma mistura complexa de hidrocarbonetos incluindo moléculas com oxigênio em suas cadeias, moléculas com anéis aromáticos e poli aromáticos e outras moléculas orgânicas mais complexas. Não existe uma definição única e absoluta de o que é o alcatrão, porém este é

normalmente descrito como uma substância líquida preta e viscosa que interfere no funcionamento de equipamentos ao se acumular nas paredes de um gaseificador ou duto e provocar entupimentos.

Essas substâncias geralmente permanecem gasosas até que a mistura de gases seja resfriada e se condense. A presença do alcatrão é indesejada em muitas aplicações e pode tornar o gás produzido impróprio para uso em motores de combustão que tenham baixa tolerância a ele (BASU, 2010).

O mecanismo primário de formação do alcatrão é a despolimerização de matéria orgânica no processo da pirólise, no qual o conjunto de substâncias condensáveis produto desse processo é chamado de alcatrão primário. Em um gaseificador esse processo pode ocorrer a partir de temperaturas relativamente baixas (em torno de 200°C) e o processo se mantém até temperaturas mais altas, em torno de 500°C. Em temperaturas ainda mais elevadas ocorre o chamado craqueamento do alcatrão, processo em que acontece a quebra das moléculas de alcatrão primário em moléculas menores e mais leves não condensáveis como CO₂, CO e H₂O, *char*, e moléculas maiores e mais pesadas chamadas de alcatrão secundário (BASU, 2010)

A literatura fornece várias análises dos produtos da pirólise e do craqueamento do alcatrão que descrevem a composição do alcatrão primário e do secundário. Essas listas de composições são extensas e variam muito de acordo com cada experimento devido à natureza complexa dos compostos orgânicos que compõem o alcatrão e da influência das condições de operação do gaseificador ou combustor.

A temperatura de operação é uma das principais condições que influenciam na formação de alcatrão. A concentração de alcatrão nos gases de saída de um gaseificador depende da temperatura de operação e de outras condições de operação do reator (BASU, 2010). A Fig. 4.4 mostra como a fração de cada tipo de alcatrão varia de acordo com a temperatura aplicada à biomassa.

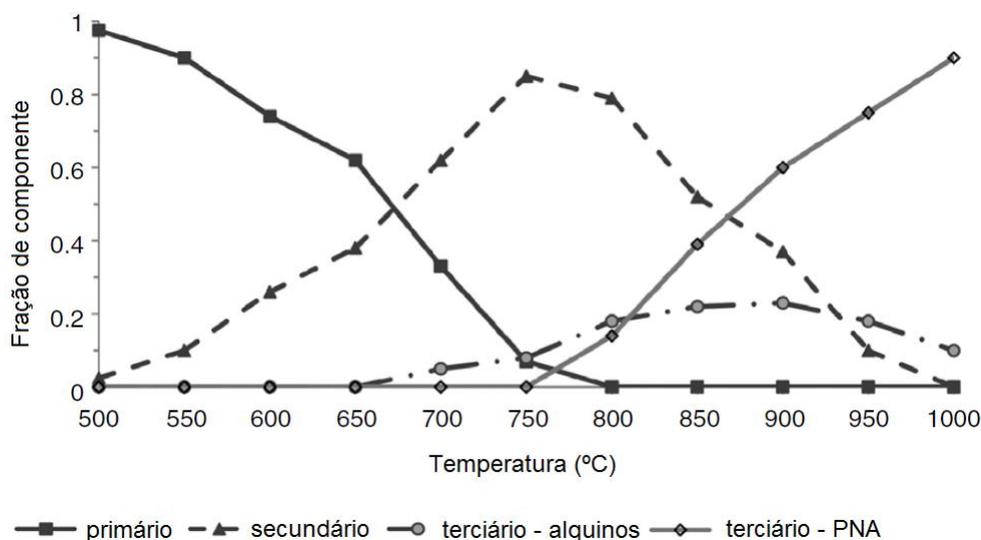


Figura 4.4 - Gráfico de variação do tipo de alcatrão com a temperatura para um tempo de residência de 0,3 segundos (Adaptado de BASU, 2010).

Dependendo da aplicação do gás produzido na gaseificação, pode ser necessário fazer a limpeza dos gases de saída do reator para remover ou reduzir o conteúdo de alcatrão na mistura. Esses procedimentos são caros e aumentam os custos de operação além de diminuir a eficiência global se os gases são utilizados na geração de energia (BASU, 2010).

Segundo PINHO (2012), a presença de alcatrão é indesejável, pois ocasiona problemas operacionais em equipamentos como motores alternativos e turbinas.

A Tab. 4.4 apresenta limites de concentração de alcatrão e de particulados para diferentes equipamentos que podem utilizar os gases da gaseificação.

Tabela 4.5 - Limites superiores de Alcatrão e Particulados em gás de biomassa (MILNE *et al.*, 1998, *apud* BASU, 2010).

Aplicação	Particulados (g/Nm ³)	Alcatrão (g/Nm ³)
Combustão direta	Sem limite especificado	Sem limite especificado
Produção de gás de síntese	0,02	0,1
Turbina a gás	0,1 a 120	0,05 a 5
Motor de combustão interna	30	50 a 100
Transporte em dutos	-	50 a 500 (para o compressor)
Células de combustível	-	< 1,0

4.9 Carbonizado (*Char*)

O carbonizado ou *char* é o produto sólido do processo de pirólise pelo qual passou a biomassa. É um material primariamente composto de carbono. REZAIYAN e CHEREMISINOFF (2005) definem o *char* como o resíduo sólido da pirólise composto por matéria orgânica e inorgânica.

O *char* tem seu pico de produção em temperaturas mais baixas (abaixo de 400°C), pois ao se atingir temperaturas mais elevadas ele começa a reagir e formar outros compostos. A fração em base mássica de biomassa que se torna *char* se mantém sempre abaixo de 35% na maioria dos casos (BASU, 2010).

A Tab. 4.5 apresenta a composição em base elementar do *char* produzido a partir do bagaço de cana de açúcar.

Tabela 4.6 - Composição do *char* do bagaço de cana de açúcar (GARCÍA-PÉREZ *et al.*, 2002, *apud* PINHO, 2012).

Elemento	Fração Mássica (%)
Carbono	85,6
Hidrogênio	2,9
Nitrogênio	1,3
Enxofre	< 0,1
Oxigênio + Cinzas	10,2

É importante notar a predominância de carbono nesse produto. De acordo com BASU (2010) e NEVES *et al.* (2011) o teor de carbono do *char* fica em torno de 85% e pode conter hidrogênio e oxigênio. Por essa razão, a maioria dos trabalhos atuais de modelagem do processo de gaseificação se utiliza da hipótese de que esse *char* é composto de 100% carbono, desprezando os outros componentes (PINHO, 2012). Essa hipótese é mantida na modelagem do problema de gaseificação deste trabalho.

4.10 Cinzas

As cinzas são compostos inorgânicos presentes na biomassa ou outro combustível. Não possuem poder calorífico apreciável e por essa razão geralmente são desconsideradas nos modelos de gaseificação ou são incluídas como material inerte.

As cinzas podem representar um problema em reatores de alta temperatura (na faixa de 700°C a 900°C), pois podem se fundir e promover a aglomeração de partículas levando ao colapso do leito do reator (SOUZA-SANTOS, 2004).

A hipótese de simplificação de não se considerar a presença de cinzas ou considerá-las inertes pode afetar o modelo. A presença de cinzas nas partículas, como mostra o trabalho de KÖPSEL E ZABAWSKI (1990), tem importante efeito catalizador nas reações de gaseificação.

GERBER *et al.* (2010) reconhecem que as cinzas produzem efeito catalítico no processo de gaseificação, no entanto relatam que existe pouca informação quantitativa sobre a influência desse efeito na cinética das reações. Os autores não incluíram os efeitos catalíticos das cinzas em sua modelagem por essa razão; no entanto, seus resultados de simulação se aproximam dos resultados experimentais.

5 REAÇÕES QUÍMICAS

A seguir é apresentado um resumo da estequiometria das principais reações que ocorrem no processo de gaseificação.

5.1 Secagem

A secagem ocorre a temperaturas próximas de 100°C, liberando o conteúdo de umidade da biomassa na forma de vapor. Normalmente é tratada como um processo físico, de evaporação da água, mas também pode ser expressa como uma reação química e na verdade essa abordagem será importante para desenvolver o modelo de secagem discutido mais adiante no capítulo que trata da cinética química.

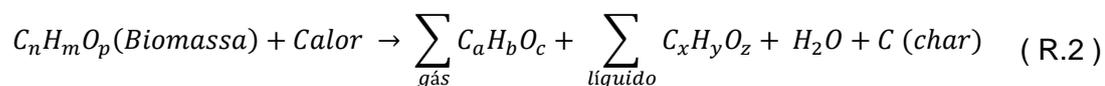
A presença de umidade inerente da biomassa pode provocar perdas de energia devido ao calor de vaporização. O calor latente de vaporização da água na pressão atmosférica é de cerca de 2260 kJ/kg, que não são recuperáveis. Este é um processo endotérmico, que pode ser representado esquematicamente como:



5.2 Pirólise

A pirólise é uma decomposição termoquímica da biomassa em uma série de produtos, como foi discutido anteriormente. Acontece em total ausência de agentes oxidantes ou em quantidade limitada que não permita reações de oxidação (combustão) em intensidade apreciável. É uma das várias etapas ou zonas de reações químicas observadas em um reator de gaseificador.

Durante a pirólise, grandes moléculas de hidrocarbonetos são quebradas em hidrocarbonetos menores de gás, líquido e sólido (*char*). O processo pode ser representado pela reação:

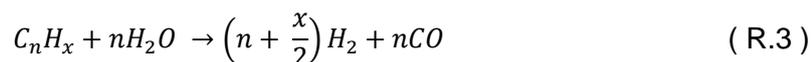


Vapor condensável de água e de alcatrão (*tar*) são liberados pela pirólise e podem formar bio-óleo (NEVES *et al.*, 2011).

Aqui o *char* é representado por C (Carbono) por aplicação da hipótese de que o *char* é composto apenas de carbono, sugestão de GERBER *et al.* (2010) para simplificação do modelo computacional. Portanto, desconsidera-se a presença de Hidrogênio e Oxigênio nesse produto da reação. PINHO (2012) também se utiliza dessa hipótese de simplificação em sua modelagem.

A pirólise pode ser dividida em dois estágios: Primeiro em temperaturas inferiores a 500°C e Segunda etapa em temperaturas que variam de 300°C a 900°C (NEVES *et al.*, 2011). Ao longo da segunda etapa ocorre o craqueamento térmico ou a reforma do alcatrão produzido durante a primeira pirólise (PINHO, 2012).

De acordo com GÓMEZ-BAREA e LECKNER (2010), as reações de craqueamento (ou reforma) do alcatrão podem ocorrer com o dióxido de carbono ou com o vapor de água presente na atmosfera do reator. O autor representa as reações de reforma do alcatrão por:



e



Estas reações são altamente endotérmicas, demandando de 200 a 300 kJ/kmol de alcatrão reformado.

Para PINHO (2012) existe na literatura uma grande divergência sobre considerar as etapas da pirólise como endotérmicas ou exotérmicas. Essa divergência faz com que alguns autores admitam, em trabalhos de modelagem da gaseificação, que o processo é termicamente neutro (*e.g.*, OEVERMANN *et al.*, 2009; GERBER *et al.*, 2010)

Entre 100°C e 300°C começa a pirólise da biomassa com a desidratação exotérmica da biomassa, liberando água e gases de baixo peso molecular como CO e CO₂ (BASU, 2010).

Entre 200°C e 600°C acontece a pirólise primária. Nesse estágio é produzida a maior parte dos gases e precursores do bio-óleo (ou alcatrão). Grandes partículas de biomassa se decompõem em *char*, gases condensáveis (alcatrão) e gases não condensáveis (BASU, 2010).

Entre 300°C e 900°C ocorre a pirólise secundária, com o craqueamento de voláteis (como o alcatrão da pirólise primária) em *char*, gases não condensáveis e alcatrão secundário. A ocorrência da pirólise secundária (ou craqueamento) nesse estágio favorece a produção de gás hidrogênio, especialmente em temperaturas acima de 600°C (BASU, 2010).

No caso da biomassa vegetal ligno-celulósica cada um dos três componentes principais (Celulose, Hemicelulose e Lignina) tem uma faixa de temperatura preferencial de decomposição. Segundo KUMAR e PRATT (1996) (*apud*, BASU, 2010), essas faixas de temperatura são: 150°C a 350°C para a Hemicelulose, 275°C a 350°C para a Celulose e 250°C a 500°C para a Lignina. Portanto, para garantir que todos esses componentes da biomassa vegetal estão se decompondo durante a pirólise, a temperatura de operação do reator deve ser acima de 500°C.

Cada um desses componentes da biomassa resulta em contribuições diferentes de produtos da pirólise. Porém, no estudo realizado neste trabalho a biomassa será considerada como uma única espécie uniforme com composição de

produtos da pirólise fixa e definida por dados empíricos. A modelagem da pirólise será mais discutida em seções posteriores, com a introdução de modelos de cinética química.

A pirólise pode ser dividida em dois tipos básicos devido ao tempo de aquecimento necessário para se atingir a temperatura de pirólise. A pirólise lenta ocorre quando o tempo de aquecimento do combustível é muito maior que o tempo de reação da pirólise e a pirólise rápida ocorre quando o tempo de aquecimento do combustível é muito menor que o tempo de reação de pirólise (BASU, 2010).

A pirólise lenta é aquela predominante no processo de carbonização utilizado na produção de carvão vegetal. Neste tipo de processo a biomassa é aquecida lentamente na ausência de oxigênio e em temperaturas relativamente baixas (cerca de 400°C) por um período longo de tempo. Envolve os três tipos de produtos básicos: gases, líquidos e *char*. O tempo de residência é da ordem de minutos (BASU, 2010).

A pirólise rápida tem como principal objetivo maximizar a produção de líquidos (ou bio-óleo). A biomassa é aquecida rapidamente de forma que atinja a temperatura de pico da pirólise antes de se decompor. Para a produção de bio-óleo a temperatura de pico deve ser menor que 650°C, no entanto se a produção de gás é o principal interesse a temperatura de pico pode ser de até 1000°C. Reatores de leito fluidizado podem ser usados para a pirólise rápida (BASU, 2010).

A Fig. 5.1 apresenta um gráfico da fração dos principais gases produzidos na pirólise em função da temperatura de pirólise para uma amostra de madeira. Observa-se que diferentes temperaturas maximizam ou minimizam a produção de cada gás componente e a composição geral pode ser alterada drasticamente pela temperatura de pirólise.

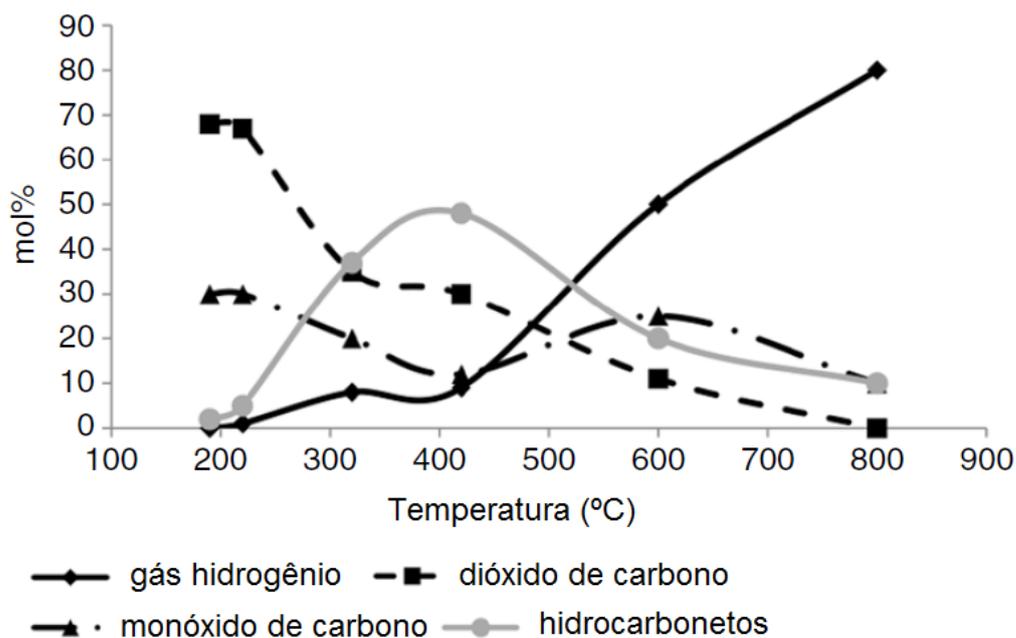


Figura 5.1 - Gráfico de produção de gases em função da temperatura de pirólise para madeira (Adaptado de BASU, 2010).

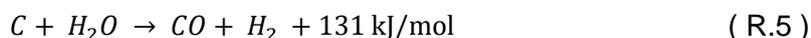
5.3 Gaseificação

É necessário diferenciar o processo de gaseificação como um todo das reações químicas propriamente ditas de gaseificação. O processo como um todo engloba todas as reações e etapas que transformam a matéria orgânica em gás de síntese e subprodutos. Já as reações de gaseificação transformam o carbono já isolado da matéria orgânica (depois das reações de pirólise) nos componentes do gás de síntese (*Syngas*).

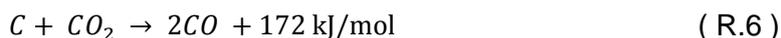
As reações de gaseificação são as mais lentas do processo, de modo que são elas as que limitam a taxa do processo (PINHO, 2012). Por essa razão o controle das condições nas quais a pirólise se processa é fundamental (DI BLASI, 2009).

A seguir são listadas as reações de gaseificação consideradas no presente trabalho:

– Reação de gaseificação com vapor



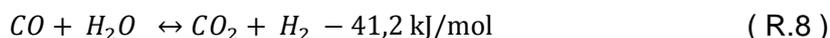
– Reação de Boudouard



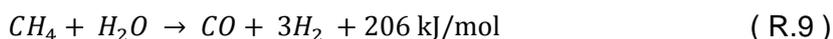
– Reação de metanação



– Reação de deslocamento gás-água (*Water-gas shift*)



– Reação de reforma do metano com vapor



As três primeiras reações (R.5, R.6 e R.7) são heterogêneas, isto é, possuem reagentes e produtos de fases diferentes. Neste caso, uma fase sólida do *char* (representada pelo Carbono C) e os outros reagentes e produtos na fase gasosa.

As duas outras reações (R.8: reação de deslocamento gás-água e R.9: reação de reforma do metano com vapor) são homogêneas, isto é, todos os produtos e reagentes pertencem à mesma fase, nesse caso gasosa.

Observando o calor de formação de cada reação, verifica-se que de forma geral as reações de gaseificação são endotérmicas e existe necessidade de fornecer energia para que elas se mantenham.

Novamente, existem diferentes modelos para representação da cinética química dessas reações. Eles serão apresentados mais adiante quando for definido o modelo de cinética química para a simulação computacional.

5.4 Combustão

As reações de oxidação do *char* e em alguns casos dos gases voláteis (REZAIYAN e CHEREMISINOFF, 2005) são necessárias para manter o equilíbrio termodinâmico do processo. Essas reações fornecem o calor para auto sustentar o processo, pois o caráter endotérmico das reações apresentadas até aqui requer energia que é fornecida pelas reações exotérmicas de oxidação.

A reação de oxidação parcial do carbono é apresentada por alguns autores, por exemplo, BASU (2010) e HIGMAN e van der BURGT (2008), como sendo uma reação de gaseificação. O tratamento dessa reação como sendo de gaseificação pode ser justificado pelo fato de seu produto ser monóxido de carbono (CO), um dos componentes do gás de síntese, que possui poder calorífico útil.

A combustão completa fornece uma quantidade muito maior de calor do que a combustão parcial. Observa-se que a combustão parcial libera apenas 28% da energia liberada na combustão completa de carbono. Logo, tem-se que o monóxido de carbono armazena 72% da energia do carbono, justificando seu uso como combustível (BASU, 2010).

As principais reações de oxidação (ou combustão) que ocorrem no processo de gaseificação são apresentadas a seguir, sendo as duas primeiras heterogêneas.

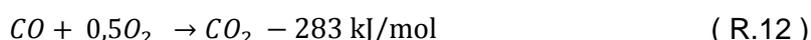
– Oxidação completa do carbono



– Oxidação parcial do carbono



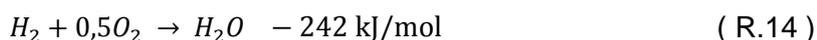
– Oxidação do monóxido de carbono



– Oxidação do metano



– Oxidação do hidrogênio



5.5 Volume de Oxigênio para pirólise, gaseificação e combustão

O volume ou concentração de oxigênio no gaseificador é um dos fatores mais importantes para o controle das reações e, portanto, para se obter os produtos desejados no gaseificador. Deve haver oxigênio suficiente para favorecer as reações de gaseificação e gerar produtos desejados como CO. Além disso, também é necessário promover a combustão da biomassa e outras substâncias no reator para liberar calor e manter a temperatura necessária para as reações de gaseificação. Contudo, não deve haver excesso de oxigênio para que não ocorra mais combustão do que o necessário, diminuindo a produção dos gases H_2 e CO (gás de síntese almejado) e aumentando a produção de CO_2 e H_2O não desejáveis (BASU, 2010).

6 REATORES DE GASIFICAÇÃO

Os reatores de gaseificação são classificados de acordo com o seu tipo de leito, sendo eles: reatores de leito fixo ou móvel, reatores de leito fluidizado e reatores de leito de arraste (CENBIO, 2002). Quanto à pressão de operação os gaseificadores podem ser pressurizados ou atmosféricos.

6.1 Leito fixo

Estes reatores são os mais antigos em utilização. Os reatores de leito fixo são adequados para plantas de pequeno e médio porte, pois existem dificuldades em se manter uma conversão regular ao longo de um leito fixo com uma grande área (GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010). Os gases produzidos por estes equipamentos possuem geralmente baixos poderes caloríficos (ZHANG et al., 2010).

6.2 Leito Fluidizado

Comparados aos reatores de leito fixo, esse tipo de reator apresenta uma série de vantagens, sendo uma das principais vantagens o fato de apresentarem um alto grau de mistura, o que proporciona altas taxas de transferência de calor e de massa (PINHO, 2012).

O leito fluidizado é constituído por partículas sólidas granulares que são mantidas em um estado de semi suspensão, ou estado de fluidização. Esse estado de semi suspensão é gerado pela passagem de um fluido atravessando o meio das partículas sólidas. Na maioria das aplicações, partículas de biomassa com menos de 10 mm são inseridas no leito quente do reator e se iniciam as reações relacionadas à gaseificação imediatamente (BASU, 2010).

Na maioria dos casos, para esse tipo de reator, o leito é constituído de areia, *char* e agentes catalisadores em proporções que variam de acordo com o objetivo do processo. O material sólido do leito é fluidizado com vapor de água, ar, oxigênio ou alguma combinação destes, que é chamada de agente fluidizante (BASU, 2010).

Essa suspensão de partículas tem como resultado um alto grau de mistura e distribuição do material no leito. O que resulta, por sua vez, na remoção de carbono não convertido juntamente com as cinzas, reduzindo a taxa de conversão (PINHO, 2012). Essa alta taxa de mistura também faz com que os processos de secagem, devolatização, gaseificação e combustão ocorram simultaneamente e sem estarem limitados a regiões definidas.

Existem diferentes regimes de fluidização. Esses diferentes regimes podem ser associados a diferentes tipos de leito de reator, podendo os leitos de partículas serem classificados segundo a velocidade superficial e a perda de pressão do fluido no leito (SOUZA-SANTOS, 2004). A velocidade superficial, U , é definida como a velocidade média do fluido na direção axial, sem considerar a presença de partículas dentro do

equipamento e considerando as mesmas condições de temperatura e pressão do gás. Portanto, a velocidade superficial é proporcional ao fluxo mássico de fluido.

A Fig. 6.1 apresenta uma ilustração de cada um dos regimes de fluidização.

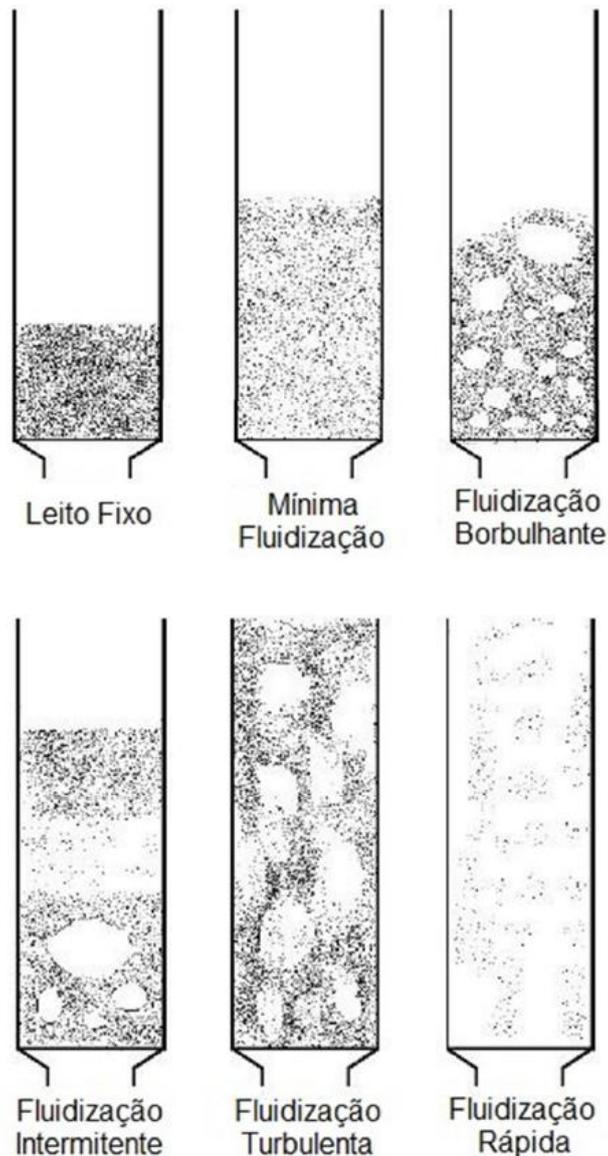


Figura 6.1 - Regimes de operação em reatores de leito fluidizado (KUNII e LEVENSPIEL, 1991, *apud* PINHO, 2012).

Reatores que operam com uma baixa velocidade superficial possuem um valor de perda de pressão através do leito que aumenta linearmente com a velocidade do fluido. O intervalo de velocidades correspondente a esse comportamento vai de $U = 0$ a $U = U_{mf}$, sendo U_{mf} a velocidade de mínima fluidização. Os equipamentos operando nessas condições são chamados de leito fixo ou de leito móvel. No leito fixo as partículas permanecem fixas em suas posições, enquanto que no leito móvel as partículas se movem, mas não se separam (PINHO, 2012).

Ao atingir a velocidade U_{mf} , o reator opera em um regime de mínima fluidização e começa uma expansão do volume ocupado pelo leito, provocada por uma

separação entre as partículas sólidas do leito. Um gráfico mostrando essa transição é apresentado na Fig. 6.2. É a partir deste ponto que começa a existir uma região de fluidização (PINHO, 2012). Para a mínima velocidade de fluidização, a perda de carga que as partículas provocam no escoamento é equivalente ao peso das partículas do leito (GIDASPOW, 1994).

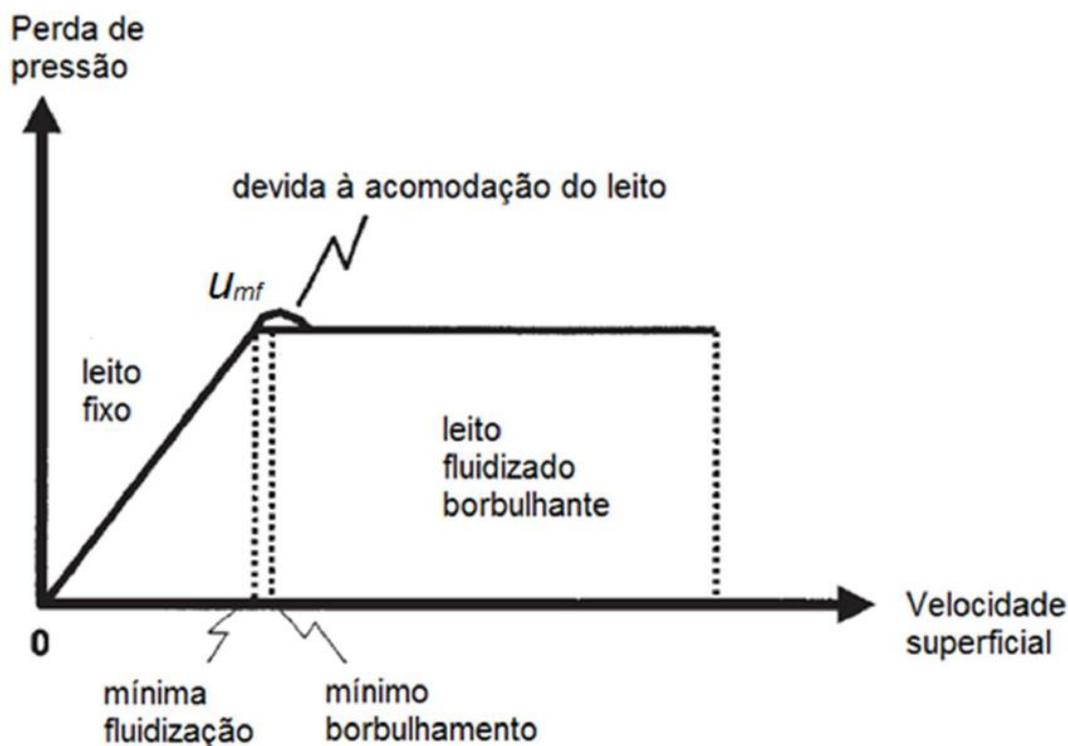


Figura 6.2 - Perda de pressão em função da velocidade superficial (SOUZA-SANTOS, 2004; Retirado de PINHO, 2012).

Conforme se aumenta a velocidade superficial no reator, o leito fluidizado começa a sofrer borbulhamento, isto é, a formação de bolhas de gás (regiões onde há vazio de sólido) entre o material em estado fluidizado.

Quando é atingido o chamado regime de fluidização borbulhante, as bolhas se tornam visíveis e praticamente livres de partículas em seu interior, formando uma fronteira bem definida. Se a velocidade superficial é aumentada ainda mais, as partículas começam a atravessar a fronteira das bolhas e deixa de existir a distinção de região ocupada por fluido apenas e as demais regiões. Esse regime em que deixa de existir a distinção das regiões ocupadas por fluido apenas passa a ser chamado de fluidização turbulenta (PINHO, 2012).

O tamanho das bolhas aumenta à medida que a velocidade superficial é incrementada, até que a bolha ocupe praticamente a totalidade da área do leito. Este regime de operação é conhecido como fluidização intermitente (MARINI, 2008). As bolhas se elevam através do leito arrastando uma grande quantidade de sólidos até chegar à superfície do leito e estourar (PINHO, 2012).

Em velocidades acima daquelas que propiciam a fluidização turbulenta se atinge o regime de fluidização rápida, no qual a maior parte das partículas é arrastada

pelas altas velocidades do fluido. Quando a velocidade superficial se torna superior à velocidade terminal de queda livre das partículas sólidas, ocorre o chamado transporte pneumático no reator (PINHO, 2012).

Em gaseificação de biomassa os principais regimes de operação são os de fluidização borbulhante e o de transporte pneumático (PINHO, 2012).

6.2.1 Leito Fluidizado Borbulhante

Reatores de leito fluidizado que operam em condição de borbulhamento são chamados de reatores de leito fluidizado borbulhante. O regime de fluidização borbulhante é mantido em uma ampla faixa de velocidades. Dentro desta faixa de operação a perda de pressão ao longo do leito permanece praticamente constante (PINHO, 2012).

Nos reatores de leito borbulhante ou circulante os agentes gaseificadores são inseridos no reator pela parte inferior utilizando um dispositivo chamado de distribuidor. Este dispositivo é fundamental para promover um fluxo de gás uniforme ao longo da seção do leito, o que é necessário para assegurar uma fluidização homogênea (PINHO, 2012). Também com o sentido de assegurar a fluidização, o equipamento opera em temperaturas relativamente baixas, na faixa de 700 a 900 °C, abaixo do ponto de fusão das cinzas.

A Fig. 6.3 apresenta um esquema ilustrativo das principais partes de um reator de gaseificação de leito fluidizado.

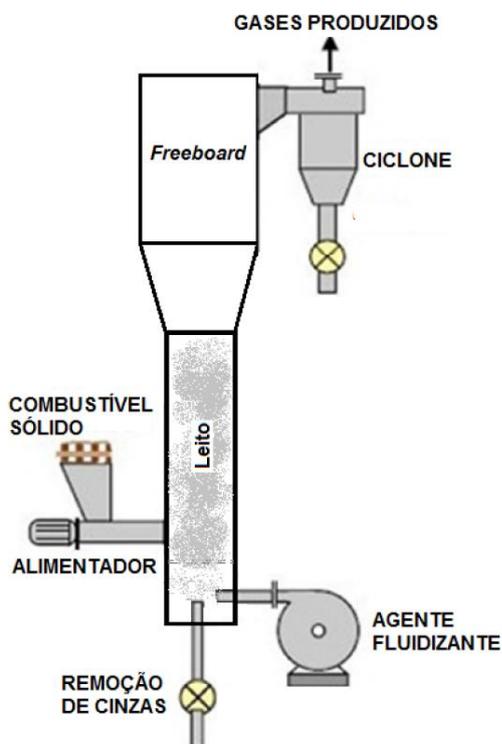


Figura 6.3 - Reator de Leito Fluidizado Borbulhante (Retirado de VERISSIMO, 2014).

Em reatores de leito borbulhante, se observa duas regiões de dinâmicas distintas, como pode ser observado na Fig. 6.3. Uma região tem alta densidade de partículas e é conhecida como leito e a outra tem baixa densidade de partículas, esta é chamada de *freeboard*. Além disso, na zona do leito podem ser distinguidas duas estruturas: a emulsão e as bolhas. Na emulsão há uma combinação de partículas sólidas e gás, nela está a maior parte das partículas do leito. Portanto, na emulsão ocorre a maioria das reações heterogêneas (PINHO, 2012).

6.2.2 Leito Fluidizado Borbulhante com recirculação

Os gaseificadores de leito fluidizado circulante operam no regime de fluidização conhecido como regime turbulento, obtido com velocidades na faixa de 3,5 a 5,5 m/s. Nos reatores borbulhantes, a faixa é de 0,5 a 1 m/s. Ao sair do reator o escoamento multifásico passa por um ciclone, a fim de separar as partículas sólidas do gás. As partículas são então reintroduzidas no reator, essa realimentação é a origem do nome circulante dado ao reator. A recirculação proporciona ao reator maior eficiência de conversão de carbono ao aumentar o tempo de residência das partículas no reator (GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010).

Reator escolhido para estudo: **Leito Fluidizado Borbulhante**

De acordo com GÓMEZ-BAREA e LECKER (2010), os modelos de gaseificação e combustão em reatores de leito fluidizado possuem muitas similaridades. Portanto, a modelagem de gaseificadores tem muitas semelhanças com a modelagem de combustores ou queimadores desse tipo.

7 BALANÇO ENERGÉTICO

Na cadeia produtiva tradicional da cana de açúcar existem importantes gastos energéticos presentes desde a plantação, passando pela colheita, moagem, processamento do caldo, até o produto final, açúcar ou etanol. Portanto para a produção de energia a partir desse vegetal devem ser considerados esses gastos no cálculo do balanço energético, que fornece a quantidade líquida de energia obtida ou perdida no processo.

Sendo o bagaço da cana de açúcar um subproduto dessa rota de produção, a energia que for possível de se extrair dele representa um ganho na eficiência energética do processo como um todo e possui pouca ou nenhuma influência nos gastos da cadeia de produção do produto principal. Atualmente, na maioria das cadeias produtivas, esse bagaço já é utilizado como combustível na queima direta em caldeiras que alimentam o processo principal como foi apresentado nas seções anteriores. Também foi apresentada a possibilidade de se obter um maior saldo energético utilizando a gaseificação do bagaço para produzir um gás combustível. Nesta seção, é quantificada a energia obtida através da gaseificação e a energia despendida, e então comparado o saldo desse processo com a queima direta em caldeiras de vapor.

7.1 Energia gasta ou absorvida

7.1.1 Energia de moagem

O gasto de energia para a moagem é necessário para extrair o caldo da cana que será utilizado no processo principal de uma usina. Logo, tanto a rota de queima direta e a rota de gaseificação sofrem esse gasto. No entanto, para garantir que o processo de gaseificação ocorra em leito fluidizado borbulhante, que é o foco do estudo, é preciso que as partículas de bagaço tenham um tamanho reduzido e uma moagem adicional pode ser necessária.

7.1.2 Calor de secagem e torrefação da biomassa (R.1)

O calor de secagem do bagaço é uma importante perda energética, pois a energia absorvida pela umidade da biomassa ao se tornar vapor não é recuperada e o gasto dessa energia não pode ser evitado. O calor latente da água em pressão atmosférica é de aproximadamente 2260 kJ/kg de água, o teor de umidade na biomassa é, portanto, muito significativo para esse cálculo. Esse calor é uma perda de energia tanto na queima direta do bagaço quanto na gaseificação.

7.1.3 Calor de pirólise (R.2)

Como foi apresentado antes, existe muita divergência em relação às reações de pirólise e gaseificação serem endotérmicas ou exotérmicas. Portanto é mantida a hipótese de que essas reações em conjunto são termicamente neutras e sendo assim, não representam um custo nem um ganho de energia para o processo da gaseificação.

7.1.4 Estimativas de calor perdido ao ambiente e calor recuperado

No estudo realizado se considera que as paredes do reator tem temperatura constante e o calor para manter essa temperatura é de fonte externa. Na realidade existira calor perdido pelas paredes do reator ou calor gasto para manter as paredes em uma temperatura de operação.

7.2 Saldo de energia do gás

Em uma primeira aproximação pode-se comparar o poder calorífico de uma biomassa obtido na queima direta e compara-lo com o poder calorífico do gás obtido da gaseificação por unidade de massa de biomassa.

7.2.1 Comparação de Poder Calorífico

Segundo a Tab. 4.3 de JENKINS (1990), o poder calorífico superior (PCS) em base seca do eucalipto é de 19,42 MJ/kg, por exemplo. Porém, esse valor não reflete a realidade do combustível no caso real, que possui umidade e do qual não se consegue aproveitar o calor latente da água nos produtos da combustão como foi discutido. Para corrigir esse valor utilizamos a seguinte fórmula (CORTEZ *et al.*, 2008), que transforma poder calorífico superior na base seca em poder calorífico inferior na base de trabalho, isto é, descontando o calor latente da água nos produtos e incluindo a presença de umidade no combustível:

$$PCI_t = [PCS_s - h_{lv}(r + 0,09H_s)] \cdot \frac{100 - U_t}{100} \quad (7.1)$$

onde PCI_t é o poder calorífico inferior na base de trabalho (com umidade), PCS_s é o poder calorífico superior na base seca (sem umidade), h_{lv} é o calor latente da água nas condições desejadas, r é a razão $\frac{U_t}{100-U_t}$, H_s é a fração mássica elementar de hidrogênio no combustível em base seca (%) e U_t é o teor de umidade do combustível na base de trabalho (%).

Se for considerado um teor de umidade do eucalipto de 10%, um calor latente de 2,26 MJ/kg (2260kJ/kg) e uma fração elementar de hidrogênio de 5,87% (Tab. 4.2 de JENKINS, 1990), pode-se calcular um poder calorífico inferior de:

$$PCI_t(\text{Eucalipto a 10\% de umidade}) = 16,18 \text{ MJ/kg}$$

Já o poder calorífico do gás produzido em um gaseificador depende de muitos fatores como foi discutido anteriormente. É possível, no entanto, realizar uma aproximação considerando que esse gás é uma mistura de gases dos componentes mais comuns e de maior concentração na mistura. Conhecendo o poder calorífico dos principais gases componentes (ou espécies químicas) e suas frações mássicas, obtém-se o poder calorífico inferior da mistura de gases (ou espécies químicas) com a seguinte expressão:

$$PCI_{gás}[MJ/kg \text{ de gás}] = \sum_{n=1}^{N_g} X_n \cdot PCI_n \quad (7.2)$$

onde n é o número do índice da espécie química, N_g é o número total de espécies químicas gasosas, X_n é a fração mássica da espécie química n e PCI_n é o poder calorífico inferior da espécie química n na mistura.

Entretanto, para a comparação ser válida, deve ser comparada a quantidade de energia liberada por kg de biomassa de cada um dos combustíveis (biomassa em queima direta e gás produto da gaseificação da biomassa). No caso da queima direta a base utilizada já está em kg de biomassa, mas para o gás do gaseificador a base deve ser convertida de kg de gás para kg de biomassa. A conversão se pode ser calculada para um reator de gaseificação em regime estacionário utilizando o princípio de conservação de massa para um volume de controle, considerando que não há acúmulo de massa:

$$\sum \dot{m}_{entrada} = \sum \dot{m}_{saída} \quad (7.3)$$

onde $\dot{m}_{entrada}$ é o fluxo mássico que entra no volume de controle e $\dot{m}_{saída}$ é o fluxo mássico que sai do volume de controle.

Para um reator simples, como aquele estudado, onde existe uma entrada de ar, uma entrada de biomassa e uma saída de gás:

$$\dot{m}_{ar} + \dot{m}_{biomassa} = \dot{m}_{gás} \quad (7.4)$$

onde \dot{m}_{ar} é o fluxo mássico de ar que entra no reator, $\dot{m}_{biomassa}$ é o fluxo mássico de biomassa que entra no reator e $\dot{m}_{gás}$ é o fluxo mássico de gás que sai do reator.

A razão entre a massa de gás produzida por massa de biomassa será:

$$\frac{\dot{m}_{gás}}{\dot{m}_{biomassa}} = \frac{\dot{m}_{ar} + \dot{m}_{biomassa}}{\dot{m}_{biomassa}} = \frac{\dot{m}_{ar}}{\dot{m}_{biomassa}} + 1 \quad (7.5)$$

Para o gaseificador de GERBER *et al.*, 2010, por exemplo, $\dot{m}_{ar} = 1,242 \cdot 10^{-4}$ kg/s e $\dot{m}_{biomassa} = 6,703 \cdot 10^{-5}$ kg/s. Portanto, $\frac{\dot{m}_{gás}}{\dot{m}_{biomassa}} = 2,853$.

Finalmente, multiplicando essa razão pelo poder calorífico do gás do gaseificador, obtém-se o poder calorífico do gás por kg de biomassa.

$$PCI_{gás}[MJ/kg \text{ de biomassa}] = \frac{\dot{m}_{ar} + \dot{m}_{biomassa}}{\dot{m}_{biomassa}} \sum_{n=1}^{N_g} X_n \cdot PCI_n \quad (7.6)$$

7.2.2 Calor e trabalho obtido por cada rota

Depois de calcular o poder calorífico obtido por cada rota energética é comum encontrar que o gás oferece menos energia por kg de biomassa do que simplesmente utiliza-lo na queima direta, Exemplo: O $PCI_t(\text{Eucalipto a } 10\% \text{ de umidade}) = 16,18$ MJ/kg de biomassa e o PCI de um gás de gaseificador de poder calorífico considerado médio é de aproximadamente 4,0 MJ/kg de gás (5,0 MJ/Nm³) segundo CORTEZ *et al.* (2008). Ajustando a base do poder calorífico do gás de kg de gás para kg de biomassa utilizando o $\frac{\dot{m}_{gás}}{\dot{m}_{biomassa}} = 2,853$ (Para o gaseificador de GERBER *et al.*, 2010), $PCI_{gás} = 11,41$ MJ/kg de biomassa. Portanto, o poder calorífico do gás por kg de biomassa gaseificada é menor do que o poder calorífico da biomassa.

Surge o questionamento de porque seria vantajoso energeticamente realizar a gaseificação. As diferentes eficiências dos equipamentos utilizados para transformar a energia térmica em trabalho esclarecem o motivo de se utilizar essa tecnologia.

A eficiência energética de turbinas a gás em ciclo combinado varia de 40% a 55% segundo CORTES (2004). Deve ser considerado também que as turbinas a gás trabalham com valores altos de excesso de ar e o fluido de trabalho são os próprios gases da combustão. Dessa maneira, a eficiência de combustão dessas turbinas é próxima de 100%. Logo, as perdas de conversão de combustível em calor podem ser desprezadas (BRAGA, 2013).

A eficiência térmica de ciclos de turbinas a vapor com caldeiras varia de 15% a 40% segundo CORTES (2004). As caldeiras que produzem o vapor para o processo tem eficiência de, tipicamente, 65% a 73% (ROCHA, 2010). Portanto, o poder calorífico do combustível não é totalmente aproveitado nessa rota de produção de energia.

O trabalho produzido por kg de biomassa para o ciclo de turbinas a vapor com caldeiras e para o ciclo com turbina a gás do gaseificador pode ser expresso, respectivamente, por:

$$w_{vapor} = PCI_{t,biomassa} \cdot \eta_{térmica} \quad (7.7)$$

e

$$w_{gás} = PCI_{gás} \cdot \frac{\dot{m}_{gás}}{\dot{m}_{biomassa}} \cdot \eta_{térmica} \quad (7.8)$$

onde, $PCI_{t,biomassa}$ é o poder calorífico inferior na base de trabalho (com umidade) da biomassa, $\eta_{caldeira}$ é eficiência da caldeira a vapor e $\eta_{térmica}$ é a eficiência térmica do processo.

Essas diferenças de eficiência podem provocar grandes diferenças na eficiência energética global para a geração de trabalho por kg de biomassa.

Exemplo:

Utilizando valores médios de eficiência para o ciclo de turbina a vapor e queima direta e para o ciclo combinado de turbina a gás com o combustível eucalipto.

Para $PCI_{t,biomassa} = PCI_{t,eucalipto} = 16,18$ MJ/kg;

$\eta_{térmica}$ (Eficiência térmica do processo) = 27,5%, obtém-se:

$w_{vapor} = 4,45$ MJ/kg de biomassa

Para $PCI_{gás} = 4,0$ MJ/kg (valor considerado de poder calorífico médio para um gás de gaseificador por CORTEZ *et al.*, 2008);

$\frac{\dot{m}_{gás}}{\dot{m}_{biomassa}} = 2,825$ (valor calculado das dimensões e parâmetros de operação de GERBER *et al.*, 2010);

$\eta_{térmica} = 47.5\%$, obtém-se:

$w_{gás} = 5,37$ MJ/kg de biomassa

O que constitui uma diferença ($w_{gás} - w_{vapor}$) de 0,92 MJ/kg de biomassa, de trabalho produzido (neste exemplo).

Esse exemplo mostra que é possível extrair, de uma biomassa combustível, mais energia na forma de trabalho através da gaseificação e uso de um ciclo combinado de turbina à gás em comparação com a queima direta da biomassa para um ciclo de turbinas a vapor.

É importante ressaltar que o gás produzido por um gaseificador normalmente não atende aos requisitos de pureza de combustível para operação em turbinas a gás devido à presença de alcatrão e cinzas. Logo, na maioria das aplicações é necessário realizar a limpeza dos gases antes de utiliza-los em uma turbina e esse processo pode ser caro e ainda acrescentar um custo energético ao processo (ZWART *et al.* 2010).

8 MODELAGEM FLUIDODINÂMICA

8.1 Simulação de Reator: Leito Fluidizado Borbulhante

Através da modelagem de um gaseificador é possível auxiliar a elaboração de projeto de reator e se determinar condições de operação eficientes ou ainda prever resultados como a composição dos gases gerados, temperatura das regiões do gaseificador, entre outros. Com a utilização de um modelo transiente é possível ainda prever condições e resultados de partida, parada e mudança de carga do equipamento. É durante esta fase do projeto que importantes ajustes podem ser feitos de modo a evitar problemas operacionais ou emissões indesejadas.

Um modelo de conversão de biomassa em reator de leito fluidizado deve descrever o escoamento gás-sólido que ocorre no reator aplicando os balanços de massa, espécie química, energia e quantidade de movimento. O modelo deve ainda conter uma adequada formulação dos termos fontes, condições de contorno, condições iniciais e relações constitutivas de cada fase (PINHO, 2012).

Existem diferentes tipos de modelagem para simular gaseificadores de leito fluidizado borbulhante, cada modelagem pode ser mais ou menos adequada de acordo com a análise desejada:

- Equilíbrio Termodinâmico
- Fluidizado ou Cinético
- *CFD* (Dinâmica dos Fluidos Computacional)
- Redes Neurais

Este trabalho tem como foco o estudo de um modelo de *CFD* (Dinâmica dos Fluidos Computacional) que utiliza o *software* de código aberto **MFiX** (*Multiphase Flow with Interphase eXchanges*), desenvolvido pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos, para a análise dos processos termoquímicos de conversão da biomassa em gás.

Segundo PINHO (2012), a principal distinção entre os modelos *CFD* e os outros modelos é o detalhamento da dinâmica dos fluidos dentro do reator. Os modelos *CFD* tem maior grau de detalhamento, pois as equações de quantidade de movimento, de massa, de energia e de espécie química são resolvidas de maneira acoplada. Portanto, esses modelos são capazes de prever o comportamento fluidodinâmico, o campo de temperaturas e a distribuição das espécies químicas ao longo do reator.

Para BASU (2010) se a hidrodinâmica presente no reator for bem conhecida, o modelo *CFD* irá fornecer uma previsão precisa da temperatura e da produção de gases no reator.

Nesses modelos a equação de conservação de quantidade de movimento é resolvida tanto para a fase gás como para a fase sólida, sendo a fase gás tratada

como um meio contínuo utilizando uma descrição Euleriana. Por outro lado, a fase sólida é tratada como um conjunto de partículas e existem duas abordagens para se tratar essas partículas, dividindo os modelos *CFD* em dois grupos: Modelos Euler-Euler e modelos Euler-Lagrange.

O método Euler-Euler consiste da utilização de variáveis de campo para todas as fases, fluida e particulada. Nos modelos que utilizam esse método a fase particulada é tratada como contínua e interpenetrante, interagindo com a fase gás que também é contínua (RANADE, 2002).

Em modelos Euler-Lagrange a fase gasosa é considerada contínua e é tratada com a descrição Euleriana, enquanto que na fase sólida as partículas têm a trajetória e o estado monitorados individualmente. O monitoramento das partículas é feito pela integração das equações de conservação de quantidade de movimento, de energia e de espécies para cada partícula do sistema (OEVERMANN *et al.* 2009).

Segundo PINHO (2012) os modelos Euler-Lagrange possuem um custo computacional bastante elevado e proporcional ao número de partículas presente no reator. Apesar de existirem na literatura trabalhos de modelagem e simulação utilizando modelos Euler-Lagrange para reatores em escala laboratorial, os modelos Euler-Euler são preferidos para simulações de gaseificadores em escala comercial.

Mesmo utilizando modelos Euler-Euler os problemas de gaseificação e combustão em um reator de leito fluidizado tridimensional exigem um custo computacional muito alto. O tempo de simulação ainda é extremamente elevado e por essa razão a maioria dos estudos realizados nessa área utiliza um domínio de simulação bidimensional (VERISSIMO, 2014).

A utilização de um domínio bidimensional pode ser questionada devido à existência de fenômenos inerentemente tridimensionais em um reator de leito fluidizado real. XIE *et al.* (2008a) apresentaram um estudo que analisa a influência do sistema de coordenadas (cilíndrico ou cartesiano) e do número de dimensões do domínio (Bidimensional ou Tridimensional) sobre modelos Euler-Euler de leito fluidizado com escoamentos isotérmicos não reativos. Os autores relatam que o sistema de coordenadas cilíndrico em 2D apresentou resultados não físicos, porém em sistemas de coordenadas cartesianas 2D os resultados foram demonstrados válidos para prever a fluidização de partículas em reatores cilíndricos ou retangulares operando em regime borbulhante.

8.2 Equações governantes da modelagem Euler-Euler

O conjunto de equações de importância para a abordagem Euler-Euler é o de equações de conservação. Essas equações podem ser deduzidas por aproximação média de Reynolds (ENWALD *et al.*, 1996), ou por teoria de mistura (GIDASPOW, 1994). A seguir são apresentadas as equações desenvolvidas a partir da aproximação média de Reynolds. Este método é utilizado para volumes de controle grandes o suficiente em comparação ao tamanho das partículas e pequenos o suficiente quando comparado ao domínio estudado.

Para se utilizar as equações governantes é preciso antes definir a variável de fração de volume. Como não é possível que mais de uma fase ocupe um mesmo ponto no espaço para um mesmo instante de tempo, essa variável é importante. Ela caracteriza a fração de um volume que tem seu espaço ocupado por certa fase quando existem fases interpenetrantes (e.g.: quando existem uma fase sólida e uma gasosa em um mesmo volume). Utilizando a notação de SYAMLAL *et al.* (1993), a fração de volume da fase gasosa ou mistura de gases é ε_g e a fração de volume da fase sólida (ou particulada) é ε_{sm} , onde m é o número do índice da fase sólida. Podemos então escrever a expressão de fração de volume como:

$$\varepsilon_g + \sum_{m=1}^M \varepsilon_{sm} = 1 \quad (8.1)$$

onde M é o número de fases sólidas. Com esta expressão podemos definir uma massa específica efetiva para a fase gasosa, ρ_{gf} , e para a fase sólida m , ρ_{sm} :

$$\rho_{gf} \triangleq \varepsilon_g \rho_g \quad (8.2)$$

$$\rho_{sm} \triangleq \varepsilon_{sm} \rho_{sm} \quad (8.3)$$

onde ρ_g é a massa específica absoluta da fase gasosa e ρ_{sm} é a massa específica absoluta da fase sólida m .

Essas definições possibilitam derivar as equações de conservação para todas as fases do escoamento estudado. A seguir são apresentadas as equações utilizadas na modelagem do problema. A dedução dessas equações e explicações mais detalhadas podem ser encontradas em ENWALD *et al.* (1996) e em JAKOBSEN (2008).

8.2.1 Conservação de massa

A equação de conservação de massa para a fase gasosa é:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_g \rho_g) + \nabla \cdot (\varepsilon_g \rho_g \vec{V}_g) = \sum_{n=1}^{N_g} R_{gn} \quad (8.4)$$

A equação de conservação de massa para a fase sólida é:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_{sm} \rho_{sm}) + \nabla \cdot (\varepsilon_{sm} \rho_{sm} \vec{V}_{sm}) = \sum_{n=1}^{N_{sm}} R_{smn} \quad (8.5)$$

Nas Eqs. (8.4) e (8.5), o primeiro termo à esquerda é a taxa de acúmulo de massa por unidade de volume e o segundo termo é o fluxo líquido convectivo de massa. \vec{V}_g é o vetor velocidade média da fase gasosa e \vec{V}_{sm} é o vetor velocidade média

da fase sólida m . Já os termos $\sum_{n=1}^{N_g} R_{g n}$ e $\sum_{n=1}^{N_{sm}} R_{sm n}$ representam a transferência de massa entre fases através de processos físicos e químicos, onde N_g é o número de espécies químicas da fase gasosa e N_{sm} é o número de espécies químicas da fase sólida m (ou particulada), $R_{g n}$ é a taxa de geração ou consumo de massa da espécie gasosa n e $R_{sm n}$ é a taxa de geração ou consumo de massa da espécie n da fase sólida m .

8.2.2 Conservação da quantidade de movimento

A equação de conservação da quantidade de movimento da fase gasosa é:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_g \rho_g \vec{V}_g) + \nabla \cdot (\varepsilon_g \rho_g \vec{V}_g \vec{V}_g) = \nabla \cdot (\bar{\bar{S}}_g) + \varepsilon_g \rho_g \vec{g} - \sum_{m=1}^M \vec{I}_{gm} \quad (8.6)$$

onde o primeiro termo da Eq. (8.6) representa a variação temporal local e o segundo termo representa o fluxo líquido convectivo de quantidade de movimento por unidade de volume. No lado direito, o segundo termo da Eq. (8.6) representa a influência da força gravitacional sobre a fase gasosa, sendo \vec{g} o vetor aceleração da gravidade, o termo $\bar{\bar{S}}_g$ é o tensor de tensões da fase gasosa e o termo \vec{I}_{gm} é a força de interação representando a transferência de quantidade de movimento entre a fase gasosa e a fase sólida m .

Para as fases sólidas a equação de conservação de movimento é:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_{sm} \rho_{sm} \vec{V}_{sm}) + \nabla \cdot (\varepsilon_{sm} \rho_{sm} \vec{V}_{sm} \vec{V}_{sm}) \\ = \varepsilon_{sm} \nabla \cdot \bar{\bar{S}}_{sm} + \varepsilon_{sm} \rho_{sm} \vec{g} + \vec{I}_{gm} - \sum_{m=1}^M \vec{I}_{ml} \end{aligned} \quad (8.7)$$

Na Eq. (8.7) os termos do lado esquerdo possuem o mesmo significado que os termos correspondentes da equação para a fase gasosa, Eq. (8.6). O termo $\bar{\bar{S}}_{sm}$ é o tensor de tensões da fase sólida, \vec{I}_{ml} representa a interação entre as fases sólidas e o segundo termo do lado direito da Eq. (8.7) representa a força gravitacional atuando sobre a fase sólida.

8.2.3 Conservação de energia

São introduzidas hipóteses simplificadoras para as equações de energia de acordo com a abordagem de SYAMLAL e PANNALA (2011). As considerações realizadas são:

- i) Os efeitos do aumento da energia interna devido à dissipação viscosa e à transferência de quantidade de movimento entre as fases são considerados desprezíveis,

- ii) A transferência de energia direta entre as diferentes fases sólidas é desprezada.

Então, a equação de conservação de energia para a fase gasosa pode ser escrita como:

$$\varepsilon_g \rho_g C_{pg} \left(\frac{\partial T_g}{\partial t} + \vec{V}_g \cdot \nabla T_g \right) = -\nabla \cdot \vec{q}_g + \sum_{m=1}^M W_{gm} - \Delta H_g + \gamma_{Rg} (T_{Rg}^4 - T_g^4) \quad (8.8)$$

onde o primeiro termo do lado esquerdo da equação representa a variação local temporal de energia interna e o segundo termo representa o fluxo líquido convectivo de energia interna. O termo $\nabla \cdot \vec{q}_g$ representa o fluxo de calor difusivo na fase gás, ΔH_g é a energia gerada pelas reações químicas que ocorrem na fase gás. O segundo termo do lado direito da equação representa a transferência de energia entre as fases gás e sólida e o último termo representa a transferência de energia por radiação. O termo C_{pg} é o calor específico à pressão constante da fase gás, W_{gm} representa a transferência de calor entre a fase gás e a respectiva fase sólida m e γ_{Rg} é o coeficiente de transferência de calor por radiação da fase gás. Por fim, os termos T_g e T_{Rg} são, respectivamente, a temperatura da fase gás e a temperatura de radiação da fase gás (BENYAHIA *et al.*, 2012).

A equação de conservação de energia das fases sólidas é dada por:

$$\varepsilon_{sm} \rho_{sm} C_{psm} \left(\frac{\partial T_{sm}}{\partial t} + \vec{V}_{sm} \cdot \nabla T_{sm} \right) = -\nabla \cdot \vec{q}_{sm} - W_{gm} - \Delta H_m + \gamma_{Rm} (T_{Rm}^4 - T_m^4) \quad (8.9)$$

onde os termos do lado esquerdo e o primeiro, terceiro e quarto termo da Eq. (8.8) são análogos àquelas dos termos correspondentes da Eq. (8.9). A grandeza γ_{Rm} corresponde ao coeficiente de transferência de calor por radiação da fase sólida m .

A modelagem dos termos referentes à energia gerada pelas reações químicas é fundamental para simulação de problemas termoquímicos, como no caso do processo de gaseificação. Estes termos dependem da cinética química das reações que acontecem no interior do reator. Modelos para representação dessa cinética química serão apresentados e explicados mais adiante.

8.2.4 Conservação de espécies químicas

A equação de conservação de espécies químicas para a fase gasosa é:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_g \rho_g X_{gn}) + \nabla \cdot (\varepsilon_g \rho_g X_{gn} \vec{V}_g) = \nabla \cdot \vec{J}_{gn} + R_{gn} \quad (8.10)$$

Já para a fase sólida, temos que:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_{sm} \rho_{sm} X_{smn}) + \nabla \cdot (\varepsilon_{sm} \rho_{sm} X_{smn} \vec{V}_{sm}) = \nabla \cdot \vec{J}_{smn} + R_{smn} \quad (8.11)$$

onde o primeiro termo à esquerda das Eqs. (8.10) e (8.11) representa a taxa de acúmulo da espécie gasosa n ou da espécie sólida m e o segundo termo representa a taxa líquida de fluxo das espécies por convecção. Os termos $\nabla \cdot \vec{J}_{gn}$ e $\nabla \cdot \vec{J}_{mn}$ correspondem, respectivamente, à difusão da espécie gasosa n e da espécie n da fase sólida m . Os termos X_{gn} , \vec{J}_{gn} e R_{gn} são, respectivamente, a fração mássica, o vetor fluxo mássico da espécie n e a taxa de geração ou de consumo da espécie n da fase gás. Os termos X_{smn} , \vec{J}_{mn} e R_{smn} são, analogamente, a fração mássica, o vetor fluxo mássico da espécie n e a taxa de geração ou de consumo da espécie n da fase sólida m . Os termos R_{gn} e R_{smn} são calculados a partir de modelos de cinética química que são apresentados adiante.

8.3 Relações Constitutivas

Para que as equações apresentadas tenham fechamento nos problemas estudados é necessário definir algumas relações constitutivas. Essas relações podem ser Leis Constitutivas ou Leis de Transferência.

Estas equações, leis e expressões formam o conjunto de Equações Governantes e de Relações Constitutivas necessárias para a modelagem de problemas tais como o de gaseificador de leite fluidizado borbulhante. Algumas dessas expressões como as de geração de energia por reação química são revisitadas adiante quando é feito um detalhamento de cada caso estudado neste trabalho e os parâmetros de simulação são apresentados.

Além das equações e expressões apresentadas, as condições de contorno e condições iniciais são essenciais para o fechamento de um problema a ser solucionado. Essas condições são discutidas na seção a seguir.

8.3.1 Equação de estado para a fase gasosa

Considerando a hipótese de que a fase gasosa pode ser tratada como gás ideal, podemos escrever (da equação de estado para um gás):

$$\rho_g = \frac{P_g M_w}{\bar{R} T_g} \quad (8.12)$$

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

8.3.2 Transferência de quantidade de movimento entre fases gasosa e sólida

Considerando apenas os efeitos provocados pela força de arrasto, devido às diferenças de velocidade entre as fases, pela força de empuxo causada por gradientes de pressão na fase gasosa e pela transferência de massa entre as fases, SYAMLAL *et*

al. (1993) sugerem a Eq. (8.13) para modelar o termo de transferência de quantidade de movimento entre as fases gás e sólida:

$$\vec{I}_{gm} = -\varepsilon_{sm}\nabla P_g - F_{gm}(\vec{V}_{sm} - \vec{V}_g) + R_{0m}(\xi_{0m}\vec{V}_{sm} + \bar{\xi}_{0m}\vec{V}_g) \quad (8.13)$$

onde o primeiro termo do lado direito da equação representa a força de empuxo e o segundo termo a força de arraste entre a fase sólida e a fase gás. O terceiro termo representa a transferência de quantidade de movimento devido à transferência de massa entre a fase gasosa e a fase sólida.

Os termos ξ_{0m} e $\bar{\xi}_{0m}$ são calculados por:

$$\xi_{0m} = \begin{cases} 1 & \rightarrow R_{0m} < 0 \\ 0 & \rightarrow R_{0m} \geq 0 \end{cases} \quad (8.14)$$

$$\bar{\xi}_{0m} = 1 - \xi_{0m} \quad (8.15)$$

O termo F_{gm} é o coeficiente para cálculo da força de arrasto entre as fases gás e sólida. Segundo SYAMLAL e PANNALA (2011), este termo pode ser modelado com o auxílio de dados experimentais ou com um modelo baseado em simulações de Lattice-Boltzmann. SYAMLAL e O'BRIEN (1987) desenvolveram um modelo de arrasto chamado de Syamlal e O'Brien. A expressão desenvolvida para o coeficiente de arrasto nesse modelo é dada por:

$$F_{gm} = \frac{3}{4}C_D \frac{\rho_g \varepsilon_g \varepsilon_{sm} |\vec{V}_g - \vec{V}_{sm}|}{d_{pm} v_r^2} \quad (8.16)$$

$$C_D = \left(0,63 + \frac{4,8}{\sqrt{\frac{Re_m}{v_r}}} \right)^2 \quad (8.17)$$

$$v_r = \frac{1}{2} \left[a - 0,06Re_m + \sqrt{(0,06Re_m)^2 + 0,12Re_m(2b - a) + a^2} \right] \quad (8.18)$$

$$a = \varepsilon_g^{4,14} \quad (8.19)$$

$$b = \begin{cases} C_2 \varepsilon_g^{1,28}, & \varepsilon_g < 0,85 \\ \varepsilon_g^{C_1}, & \varepsilon_g \geq 0,85 \end{cases} \quad (8.20)$$

sendo Re_m o número de Reynolds, definido por:

$$Re_m = \frac{d_{pm} |\vec{V}_g - \vec{V}_{sm}| \rho_g}{\mu_g} \quad (8.21)$$

em que μ_g é a viscosidade dinâmica da fase gasosa, d_{pm} é o diâmetro das partículas da fase sólida m e C_1 e C_2 são constantes modificadas de acordo com o problema para que o modelo de arrasto forneça a velocidade mínima de fluidização correspondente ao valor experimental.

Neste trabalho também foi utilizado o modelo de arrasto de Gidaspow com *Blend*. Esse modelo é uma alteração do modelo desenvolvido por GIDASPOW (1994) que foi apresentada em LATHOUWERS (2000). A expressão desenvolvida para o coeficiente de arrasto nesse modelo é dada por:

$$F_{gm} = (1 - \varphi_{gb})F_G + \varphi_{gb}F_W \quad (8.22)$$

$$\varphi_{gb} = \frac{\tan^{-1}[262,5(\varepsilon_g - 0,8)]}{\pi} + 0,5 \quad (8.23)$$

$$F_G = 150 \frac{\varepsilon_{sm}(1 - \varepsilon_g)\mu_g}{\varepsilon_g d_{pm}^2} + \frac{7 \rho_g \varepsilon_{sm} |\vec{V}_g - \vec{V}_{sm}|}{4 d_{pm}} \quad (8.24)$$

$$F_W = \frac{3}{4} C_D \frac{\rho_g \varepsilon_g \varepsilon_{sm} |\vec{V}_g - \vec{V}_{sm}|}{d_{pm}} \quad (8.25)$$

$$C_D = \begin{cases} \frac{24}{Re_m} (1 + 0,15 Re_m^{0,687}), & Re_m < 1000 \\ 0,44, & Re_m \geq 1000 \end{cases} \quad (8.26)$$

8.3.3 Transferência de quantidade de movimento entre fases sólidas

Em relação à transferência de quantidade de movimento entre as fases sólidas, SYAMLAL e PANNALA (2011) afirmam que devido ao escasso conhecimento nessa área, é mais seguro fazer uso da suposição de que o principal responsável pela variação da quantidade de movimento na interação entre as fases sólidas é o arrasto gerado pela diferença de velocidade das partículas. SYAMLAL e PANNALA (2011) utilizam uma expressão que contabiliza apenas o arrasto entre as fases sólidas, essa expressão é dada por:

$$\vec{I}_{ml} = -F_{sml}(\vec{V}_{sl} - \vec{V}_{sm}) \quad (8.27)$$

Para o coeficiente de arrasto entre as fases sólidas, F_{sml} , é utilizada a expressão derivada em SYAMLAL (1987) utilizando a teoria cinética, dada por:

$$F_{sml} = \frac{3(1 + e_{lm}) \left(\frac{\pi}{2} + C_f \frac{\pi^2}{8} \right) \rho_{sl} \rho_{sm} (d_{pl} + d_{pm})^2 g_{0lm} |\vec{v}_{sm} - \vec{v}_{sl}|}{2\pi(\rho_{sl} d_{pl}^3 + \rho_{sm} d_{pm}^3)} \quad (8.28)$$

onde e_{lm} é o coeficiente de restituição entre as diferentes fases sólidas, C_f é o coeficiente de fricção entre essas fases, ρ_{sl} , d_{pl} e \vec{v}_{sl} , são, respectivamente, a massa específica, o diâmetro das partículas e o vetor velocidade referentes à fase sólida l . O termo g_{0lm} é a chamada função de distribuição radial no contato, que pode ser entendida como o aumento da probabilidade de colisões entre as partículas à medida que a fração de fase sólida aumenta (RANADE, 2002). Para um leito disperso g_{0lm} vale um e quando o leito está muito denso, quando o movimento das partículas é restringido, g_{0lm} assume um valor infinito (RANADE, 2002; VAN WACHEN, 2003). A expressão utilizada para este termo é a equação derivada em LEBOWITZ (1964) para uma mistura de esferas rígidas, que é a equação padrão do programa MFIX. Esta equação é dada por:

$$g_{0lm} = \frac{1}{\varepsilon_g} + \frac{3d_{pl}d_{pm}}{\varepsilon_g^2(d_{pl} + d_{pm})} \sum_{k=1}^M \frac{\varepsilon_{sk}}{d_{pk}} \quad (8.29)$$

8.3.4 Tensor de tensões da fase gasosa

A derivação de uma equação para o tensor de tensões da fase gasosa é realizada da mesma forma que para um escoamento monofásico de um fluido (PINHO, 2012). O tensor de tensões pode ser dividido em duas partes: um tensor isotrópico que representa o esforço normal sobre um elemento de fluido, e um tensor anisotrópico, representando o esforço da deformação sobre um elemento de fluido (BATCHELOR, 1967). Pode-se escrever o tensor de tensões da fase gás como:

$$\bar{\bar{S}}_g = -P_g \bar{\bar{I}} + \bar{\bar{\tau}}_g \quad (8.30)$$

onde $\bar{\bar{I}}$ é o tensor identidade e $\bar{\bar{\tau}}_g$ é o tensor de tensões viscosas. Considerando que o gás se comporta como um fluido newtoniano, o tensor de tensões viscosas pode ser expresso por:

$$\bar{\bar{\tau}}_g = 2\varepsilon_g \mu_g \bar{\bar{D}}_g + \varepsilon_g \nu_g \text{tr}(\bar{\bar{D}}_g) \bar{\bar{I}} \quad (8.31)$$

onde ν_g é a viscosidade volumétrica da fase gasosa e $\bar{\bar{D}}_g$ é o tensor taxa de cisalhamento da fase gasosa, este tensor pode se expresso por:

$$\bar{\bar{D}}_g = \frac{1}{2} \left[\nabla \vec{V}_g + (\nabla \vec{V}_g)^T \right] \quad (8.32)$$

8.3.5 Tensor de tensão das fases sólidas

A modelagem do tensor de tensões de uma fase sólida pode ser feita de maneira similar à modelagem do tensor de tensões da fase gasosa (ENWALD *et al.*, 1996). Então, pode-se escrever que:

$$\bar{S}_{sm} = -P_{sm}\bar{I} + \bar{\tau}_{sm} \quad (8.33)$$

No entanto, para uma fase sólida a concentração de partículas pode alterar os termos que governam a Eq. (8.33). Portanto, para pequenas concentrações de partículas, o tensor de tensões é dominado pela colisão entre as partículas. Modelos constitutivos para esta situação são bem descritos pela Teoria Cinética de Escoamentos Granulares (VIDYAPATI, 2012).

Em concentrações muito elevadas de partículas, quando o movimento destas é restringido, o tensor de tensões é governado pela fricção entre as partículas. Nessa situação devem ser utilizados modelos empíricos que se baseiam na teoria da plasticidade e na mecânica dos sólidos para o fechamento das equações (van WACHEN e ALMSTEDT, 2003).

Em escoamentos para meios de suspensão de partículas podem ser definidos três padrões de escoamento. Essas diferentes situações dependem do número de Bagnold, este é definido como:

$$Ba \triangleq \lambda_\varepsilon^{1/2} \frac{d_p^2 \rho_p}{\mu} \left(\frac{dU}{dy} \right) \quad (8.34)$$

onde λ_ε é um parâmetro relacionado à fração volumétrica da fase sólida.

A partir desse número podemos definir os limites das regiões de cada tipo de situação de escoamento. FAN e ZHU (1998) classificam as três situações como:

- i) Escoamento Viscoso: $Ba < 40$.
- ii) Escoamento Plástico: $Ba > 450$.
- iii) Escoamento Intermediário ou de Transição: $40 < Ba < 450$.

A região de regime de transição é governada por vários mecanismos, os quais dependem das propriedades das partículas e do escoamento, e ainda não foram completamente compreendidos (VIDYAPATI, 2012). Por este motivo os modelos mais utilizados para descrever este termo desconsideram a transição entre os escoamentos plástico e viscoso.

VERISSIMO (2014) apresenta vários argumentos de diferentes autores que estudaram modelos de transição entre o regime plástico e o regime viscoso do escoamento de partículas. As conclusões sugerem que um modelo de transição suave entre os dois tipos de escoamento na região intermediária ou de transição é mais

aconselhável para descrever o tensor de tensões da fase sólida em situações de leito fluidizado em que há esse tipo de transição.

Em seu trabalho, VERISSIMO (2014) considera uma função de transição do tipo sigmoidal para separar o escoamento friccional do viscoso. Um gráfico de exemplo da curva dessa função é apresentado na Fig. 8.1. Essa função é definida por PANNALA *et al.* (2009) como:

$$\varphi(\varepsilon_g) = \left[1 + 100 \frac{(\varepsilon_g - \varepsilon_g^*)}{\varepsilon_u - \varepsilon_l} \right]^{-1} \quad (8.35)$$

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

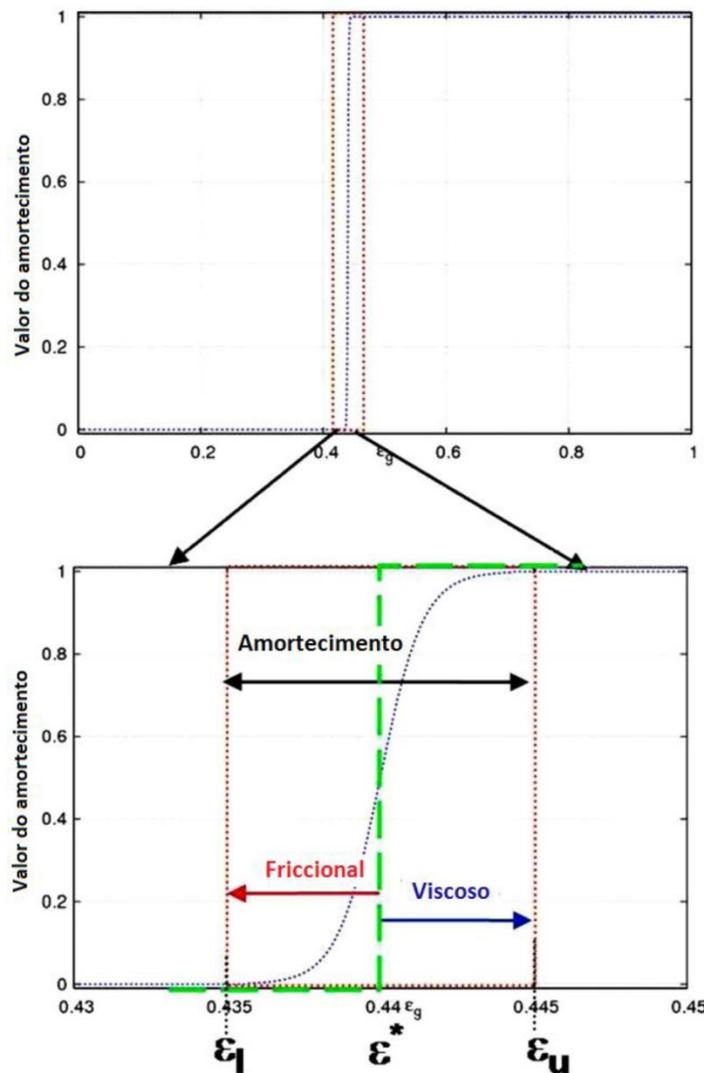


Figura 8.1 - Função de amortecimento sigmoidal (VERISSIMO, 2014).

Utilizando esta função de amortecimento, pode-se escrever uma expressão do tensor de tensões viscosas:

$$\bar{\tau}_{sm} = \begin{cases} \varphi(\varepsilon_g)\bar{\tau}_{sm}^v + [1 - \varphi(\varepsilon_g)]\bar{\tau}_{sm}^p & \text{Se } \varepsilon_g < \varepsilon_u \\ \bar{\tau}_{sm}^v & \text{Se } \varepsilon_g \geq \varepsilon_u \end{cases} \quad (8.36)$$

E a expressão para a pressão da fase sólida:

$$P_{sm} = \begin{cases} \varphi(\varepsilon_g)P_{sm}^v + [1 - \varphi(\varepsilon_g)]P_{sm}^p & \text{Se } \varepsilon_g < \varepsilon_u \\ P_{sm}^v & \text{Se } \varepsilon_g \geq \varepsilon_u \end{cases} \quad (8.37)$$

onde $\bar{\tau}_{sm}^v$ e $\bar{\tau}_{sm}^p$ são os tensores de tensões viscosas da fase sólida m para os escoamentos viscoso e plástico, respectivamente. E os termos P_{sm}^v e P_{sm}^p são as pressões da fase sólida m para os escoamentos viscoso e plástico respectivamente. Esses termos, por sua vez, são definidos através de expressões derivadas da Teoria Cinética de Escoamentos Granulares (TCGE). As deduções dessas expressões fogem do escopo deste trabalho, mais informações e detalhamento sobre este tópico podem ser encontrados em VERISSIMO (2014).

8.3.6 Transferência de calor entre fases

A transferência de calor entre as fases gasosa e sólida pode ser modelada como função da diferença de temperatura dessas fases, segundo a seguinte expressão:

$$W_{gm} = \gamma_{gm}(T_{sm} - T_g) \quad (8.38)$$

onde T_{sm} é a temperatura da fase sólida m e T_g é a temperatura da fase gasosa. γ_{gm} é o coeficiente de transferência de calor entre a fase gasosa e a fase sólida m . Para calcular γ_{gm} será considerada a expressão derivada de BIRD *et al.* (2006) que foi utilizada por SYAMLAL e PANNALA (2011), com a introdução de uma correção dada pelo coeficiente γ_{gm}^0 para incluir o efeito da transferência de massa entre as duas fases. Pode-se escrever, então, a expressão para γ_{gm} :

$$\gamma_{gm} = \frac{C_{pg}R_{gm}}{\exp\left[\frac{C_{pg}R_{gm}}{\gamma_{gm}^0}\right] - 1} \quad (8.39)$$

onde R_{gm} é a taxa de transferência de massa da fase sólida m para a fase gasosa.

O coeficiente de correção γ_{gm}^0 é:

$$\gamma_{gm}^0 = \frac{6\kappa_g\varepsilon_{sm}Nu_m}{d_{pm}^2} \quad (8.40)$$

onde κ_g é a condutividade térmica da fase gás e Nu_m é o número de Nusselt médio que pode ser determinado pela equação proposta por GUNN (1978):

$$Nu_m = (7 - 10\varepsilon_g + 5\varepsilon_g^2) \left(1 + 0,7Re_m^{0,2} Pr^{\frac{1}{3}}\right) + (1,33 - 2,4\varepsilon_g + 1,2\varepsilon_g^2) Re_m^{0,7} Pr^{1/3} \quad (8.41)$$

sendo o número de Prandtl, Pr , definido por:

$$Pr \triangleq \frac{C_{pg}\mu_g}{\kappa_g} \quad (8.42)$$

8.3.7 Condução de calor nas duas fases

Aplicando a lei de Fourier para a fase gasosa e a fase sólida, pode-se escrever as expressões do fluxo de calor para a fase gasosa:

$$\vec{q}_g = -\varepsilon_g \kappa_g \nabla T_g \quad (8.43)$$

e para a fase sólida:

$$\vec{q}_{sm} = -\varepsilon_{sm} \kappa_{sm} \nabla T_{sm} \quad (8.44)$$

onde κ_{sm} é condutividade térmica da fase sólida.

A transferência de calor entre partículas é um fenômeno complexo e de grande dificuldade para a formulação do problema, envolvendo condutância de contato, condução através da camada limite de gás ao redor das partículas, e radiação (SYAMLAL, 1985). Estes fatores tornam a modelagem da condutividade térmica da fase sólida difícil, de modo que esta é significativamente diferente da condutividade térmica no material das partículas. SYAMLAL e PANNALA (2011) desprezaram os efeitos da radiação e obtiveram uma expressão para a condutividade térmica da fase sólida, segue:

$$\kappa_{sm} = \frac{\kappa_g}{\sqrt{1 - \varepsilon_g}} [7,26 \cdot 10^{-3} A + (1 - 7,26 \cdot 10^{-3}) \Lambda_{rm}] \quad (8.45)$$

onde o termo Λ_{rm} e os demais coeficientes são:

$$\Lambda_{rm} = \frac{2}{(1 - B/A)} \left[\frac{(A - 1) B}{(1 - B/A)^2 A} \ln\left(\frac{A}{B}\right) - \frac{B - 1}{1 - (B/A)} - \frac{(B + 1)}{2} \right] \quad (8.46)$$

$$A = \frac{\kappa_{pm}}{\kappa_g} \quad (8.47)$$

$$B = 1,25 \left(\frac{1 - \varepsilon_g}{\varepsilon_g} \right)^{10/9} \quad (8.48)$$

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

8.3.8 Geração de energia por reações químicas

Expressões para calcular o calor das reações heterogêneas devem considerar a diferença de temperatura entre as fases gasosa e sólida, a partir de uma divisão dos processos de reação para cada fase. Como a mediação das equações fluidodinâmicas, necessária para derivar as equações de conservação, não possui qualquer informação sobre a interface gás-sólido, a divisão se torna arbitrária (SUN, 2007). SYAMLAL *et al.* (1993), no entanto, observam que esta divisão deve ser realizada seguindo algum embasamento físico. Assim, a energia gerada e consumida por todas as reações envolvendo as fases sólidas é contabilizada nas equações de energia da fase sólida. Por outro lado, todas as reações homogêneas são contabilizadas na equação de energia da fase gasosa.

A expressão para a geração de energia na fase gasosa é:

$$\Delta H_g = \sum_{j=1}^m (h_{rgj} \tilde{r}_{gj} MW_n) \quad (8.49)$$

e a expressão para a geração de energia na fase sólida é:

$$\Delta H_s = \sum_{j=1}^m (h_{rsj} \tilde{r}_{smj} MW_n) \quad (8.50)$$

onde \tilde{r}_{gj} é a taxa de decomposição dos reagentes da reação homogênea j e \tilde{r}_{smj} é a taxa de decomposição dos reagentes da reação heterogênea j ; h_{rgj} é a energia liberada pela reação homogênea j e h_{rsj} é a energia liberada pela reação heterogênea j ; O termo MW_n é a massa molecular do componente n .

Agregando essas expressões podemos escrever uma única expressão para o calor de reação total ou *HOR* (*Heat Of Reaction*) para N_R reações ocorrendo no meio. Denotando por \tilde{r}_j a taxa de decomposição, P_j o subscrito referente aos produtos de reação, e R_j o subscrito referente aos reagentes, tem-se:

$$HOR = \sum_{j=1}^{N_R} h_{rj} \quad (8.51)$$

Com:

$$h_{rj} = (n_{Pj} h_{Pj} MW_{Pj} - n_{Rj} h_{Rj} MW_{Rj}) \tilde{r}_j \quad (8.52)$$

onde n_x , MW_x e h_x são, respectivamente, o coeficiente estequiométrico, a massa molecular e a entalpia das espécies P_j e R_j . A entalpia h_x é calculada a partir da entalpia de formação e da temperatura da espécie química. Já a taxa de decomposição da reação j é calculada por:

$$\tilde{r}_j = k(T)[X_i]^{\alpha_j}[Y_i]^{\beta_j} \quad (8.53)$$

onde os termos α_j e β_j são equivalentes à ordem de cada reação j e o termo $k_j(T)$ é a constante da reação. Fazendo uso da hipótese de que a constante da reação obedece à lei de Arrhenius, podemos escrever:

$$k_j(T) = A_j \exp\left(-\frac{\tilde{E}_{aj}}{\bar{R}T_i}\right) \quad (8.54)$$

onde A_j é o fator pré-exponencial para a reação j e é obtida empiricamente, \tilde{E}_{aj} é a energia de ativação da reação j e também é obtida empiricamente, \bar{R} é a constante universal dos gases e T_i é a temperatura do meio onde ocorre a reação. Essa expressão é utilizada mais adiante para definir a energia de reação para cada reação química que ocorre dentro do gaseificador.

8.3.9 Taxa de formação e de consumo de espécies químicas

A taxa de formação e de consumo de espécies químicas é utilizada em equações de conservação de espécies através dos termos fonte R_{gn} e R_{smn} que podem ser calculados com a expressão a seguir:

$$R_k = MW_k \sum_{ki=1}^M \sum_{j=1}^{N_i} (n_{kij} \tilde{r}_j) \quad (8.55)$$

onde k indica a fase em que ocorre a reação, n_{kij} é o coeficiente estequiométrico do elemento kij na reação j e \tilde{r}_j é a taxa de consumo dos reagentes da reação j .

8.3.10 Conservação de energia granular

A partir da Teoria Cinética de Escoamentos Granulares pode ser derivada uma equação para a conservação da energia granular como está presente em GIDASPOW (1994) e JAKOBSEN (2008). SYAMLAL *et al.* (1993) apresentam a equação da seguinte forma:

$$\begin{aligned} & \frac{3}{2} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_{sm} \rho_{sm} \theta_m) + \nabla \cdot (\varepsilon_{sm} \rho_{sm} \theta_m \vec{V}_{sm}) \right] \\ & = \bar{S}_{sm} : \nabla \vec{V}_{sm} - \nabla \cdot \vec{q}_{\theta m} - \gamma_{\theta m} + \phi_{gm} + \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq m}}^M \phi_{lm} \end{aligned} \quad (8.56)$$

Os termos do lado esquerdo da Eq. (8.56) representam, respectivamente, a taxa de variação local e o fluxo líquido convectivo de energia granular, onde θ_m é a temperatura granular da fase sólida m , o termo $\bar{S}_{sm}:\nabla\vec{V}_{sm}$ representa a geração de energia granular devido aos efeitos do tensor de tensões da fase sólida, $\nabla\cdot\vec{q}_{\theta m}$ é o fluxo de energia granular devido aos efeitos difusivos, $\gamma_{\theta m}$ é a dissipação de energia granular devido às colisões inelásticas, ϕ_{gm} representa a transferência de energia granular entre a fase gás e a fase sólida m e o último termo do lado direito da equação representa a transferência de energia granular entre as fases sólidas do escoamento.

As expressões que definem cada termo não são apresentadas neste trabalho. Mais detalhes sobre essas equações e seus termos podem ser encontrados em VERISSIMO (2014) e PINHO (2012).

8.4 Condições Iniciais e de Contorno

São condições necessárias para se obter uma solução única do sistema de equações. Ainda que não exista solução analítica para as equações consideradas e uma solução numérica se faz necessária (como no caso da simulação do gaseificador), a definição dessas condições é fundamental e reflete nos resultados que são obtidos na solução de um dado problema. É necessário especificar condições iniciais e de contorno coerentes fisicamente e compreender o papel de cada uma delas no algoritmo numérico utilizado (VERSTEEG e MALALASEKERA, 2007).

8.4.1 Condições iniciais

Uma condição inicial insere um valor ou uma expressão conhecida em uma determinada grandeza no instante inicial (geralmente $t = 0$ s). Quando existe interesse no comportamento transiente de uma simulação, é fundamental que a caracterização de uma condição inicial seja fisicamente fiel à realidade (VERISSIMO, 2014).

Observa-se que nos casos de escoamentos multifásicos o problema jamais irá atingir o chamado regime permanente, apresentando oscilações com o tempo em torno de um valor médio de uma determinada grandeza. Este regime é algumas vezes denominado regime pseudo-permanente, ou estacionário. É interessante notar que uma grandeza pode atingir este estado estacionário, enquanto outras grandezas ainda estão em regime transiente (VERISSIMO, 2014).

Porém, na maioria das simulações de processos de gaseificação o grande interesse está em obter resultados para o regime estacionário de operação do equipamento, havendo pouco interesse para o comportamento transiente dos reatores (PINHO, 2012). A resposta no regime estacionário possibilita prever a composição dos gases e avaliar a eficiência do processo, que é o objetivo deste estudo. Para tanto, as condições iniciais devem ser definidas tendo em foco este objetivo e não necessitam de um alto grau de fidelidade às condições reais do problema, porém quanto mais próxima a condição inicial estiver da solução final, mais rápido será obtido o resultado desejado (BLAZEK, 2001).

8.4.2 Condições de contorno

Para um problema em regime estacionário as condições de contorno são aquelas de maior influência nos resultados. Elas delimitam o domínio físico e isolam um sistema de suas vizinhanças. Em muitos casos a alteração de apenas uma condição de contorno pode alterar completamente um problema e deve se ter atenção à definição dessas condições.

As equações de quantidade de movimento necessitam que condições de contorno sejam especificadas na entrada, na saída e nas paredes do reator.

HOFFMAN (2000) define quatro tipos de condições de contorno, para equações diferenciais parciais, de uma maneira geral como:

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

$$\phi_w = \phi_0, \text{ na parede}$$

onde ϕ é uma grandeza qualquer.

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

$$c \left(\frac{\partial \phi}{\partial \vec{n}} \right)_w = q_{\phi_w}, \text{ na parede}$$

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

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

$$c_1 \left(\frac{\partial \phi}{\partial \vec{n}} \right)_w + c_2 \phi_w = c_3 \phi_0, \text{ na parede}$$

onde c_1 , c_2 e c_3 são constantes.

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

$$c_1 \left(\frac{\partial \phi}{\partial \vec{n}} \right)_w + c_2 \phi_w = c_3 \phi_0, \text{ na região 1 da parede.}$$

$$c \left(\frac{\partial \phi}{\partial \vec{n}} \right)_w = q_{\phi_w}, \text{ na região 2 da parede.}$$

As condições de contorno também podem ser classificadas de acordo com a região em que se encontram e alguns tipos de condição de contorno que foram descritas acima são utilizadas para tipos de região específicos:

8.4.3 Condição de entrada

É uma condição de contorno através da qual a vizinhança se comunica com o domínio da solução (RANADE, 2002). De forma geral, condições de entrada são conhecidas e a condição de Dirichlet se aplica para todas as variáveis nesse caso.

8.4.4 Condição de saída

As condições de saída dizem respeito ao tipo de escoamento na saída, podendo ser de três tipos: escoamento completamente desenvolvido na saída, escoamento com número de Peclet elevado próximo à saída e saída com corrente livre. A condição de escoamento completamente desenvolvido na saída é a mais comumente encontrada na literatura e corresponde a utilizar uma condição de Neumann com fluxo de ϕ igual a zero (VERISSIMO, 2014).

8.4.5 Condição de parede

Em um escoamento multifásico como aquele do reator estudado existem três possíveis condições de contorno para a equação de conservação de quantidade de movimento nas paredes, essas condições são:

- i) Condição de não-escorregamento ou NSW (*No Slip Wall*): a componente de velocidade tangencial à parede é zero. É comum de ser empregada para a fase fluída em regiões de parede considerada rígida. Pode ser expressa por:

$$v_t = 0$$

Onde v_t é a componente tangencial da velocidade na parede.

- ii) Condição de livre-escorregamento ou FSW (*Free Slip Wall*): a componente de velocidade normal à parede é igual a zero, e o gradiente de velocidade normal também é zero. É utilizada normalmente em escoamentos monofásicos quando a delimitação do contorno não é uma parede sólida:

$$v_n = 0$$

$$\frac{\partial \vec{U}}{\partial \vec{n}} = 0$$

Onde v_n é a componente normal da velocidade na parede e \vec{U} é o vetor velocidade na parede.

- iii) Condição de escorregamento parcial: Desenvolvida por JOHNSON e JACKSON (1987) (*apud SYAMLAL et al.*, 1993) para incluir os efeitos de fricção e de colisão entre partículas e a parede sólida do domínio

considerado. Para utilizar essa condição, a equação de conservação de energia granular deve ser resolvida.

Para a fase gasosa a condição de não-escorregamento é normalmente empregada. Já para a fase sólida não existe uma condição de contorno universal, de forma que são encontrados na literatura trabalhos utilizando cada uma das três condições citadas acima. E para a equação de temperatura são utilizadas as condições de Dirichlet, de Neuman e Robin, dependendo da situação. Para as equações de espécies a condição de Neuman é empregada em situações onde a parede é rígida, com fluxo igual a zero (VERISSIMO, 2014).

9 CÓDIGO MFiX

9.1 Introdução ao *software* de estudo MFiX

O programa de código aberto desenvolvido pelo *U.S. Department of Energy MFiX (Multiphase Flow with Interphase eXchanges)* foi escolhido para realizar as simulações de reator de gaseificação deste trabalho. A vantagem da distribuição gratuita permite uma maior difusão entre os meios de pesquisa e viabiliza muitos trabalhos nesse meio. O fato de ser um *software* de código aberto significa que podem ser feitas alterações e customizações ou mesmo criação de novas sub-rotinas no código para que este se adeque à aplicação desenvolvida, possibilitando um desenvolvimento independente desse *software* na comunidade de usuários.

O *software* é composto de diversas rotinas e sub-rotinas escritas na linguagem de programação FORTRAN, divididas em vários arquivos de *script* que são executados pelo terminal do computador onde estão localizados. Originalmente concebido para ser executado na plataforma LINUX, hoje já é possível utilizá-lo na plataforma Windows. Começou a ser desenvolvido em 1991 no NETL (*National Energy Technology Laboratory*) com o intuito de criar uma ferramenta capaz de modelar e simular reatores de leito fluidizado (SYAMLAL *et al.*, 2008). A modelagem termofluidodinâmica desenvolvida permite a descrição de fenômenos de transporte em escoamentos multifásicos reativos, densos ou dispersos. A modelagem matemática e numérica utilizada pelo código é descrita no capítulo anterior.

Esse código permite o uso de sistemas de coordenadas retangulares ou cilíndricas, bidimensionais ou tridimensionais, com malhas regulares ou irregulares, tornando-o adequado para a modelagem e simulação do problema do gaseificador.

Recentemente houve um crescimento de publicações que utilizam esse código como auxílio na pesquisa e desenvolvimento, em especial na área de gaseificação que tem se beneficiado dessa ferramenta em muitos estudos de reatores de gaseificação. Na literatura existem muitos trabalhos que utilizaram o código e obtiveram resultados muito satisfatórios e próximos de resultados experimentais. Essas e outras razões justificam a escolha dessa ferramenta nesse trabalho.

9.2 Modelagem disponível

O pacote do *software* MFiX é capaz de realizar diferentes tipos de modelagem de escoamentos bifásicos do tipo sólido-gás. No manual do programa são listadas quatro abordagens de modelagem matemática e numérica presentes no pacote MFiX:

- MFiX-TFM (*Two-Fluid Model*) que é o modelo Euler-Euler.
- MFiX-DEM (*Discrete Element Model*) que é o modelo Euler-Lagrange.
- MFiX-PIC (*Multiphase Particle in Cell*) que é outro modelo Euler-Lagrange.
- MFiX-Hybrid (*Eulerian-Lagrangian-Eulerian*) que é um híbrido do MFiX-TFM e o MFiX-DEM.

Desses modelos, o MFIX-TFM é o que possui maior suporte para diferentes aplicações. Esse modelo possui suporte completo para equações de quantidade de movimento, energia, espécie química e reações químicas. Além disso, o MFIX-TFM pode ser executado tanto em modo Serial quanto em DMP, e em SMP sem reações químicas (explicados mais adiante).

Neste trabalho se deseja realizar a modelagem e simulação do tipo Euler-Euler, portanto, o modelo do MFIX utilizado é o MFIX-TFM que segue essa abordagem com suporte completo.

Os modelos MFIX-PIC e MFIX-Hybrid são recentes e ainda estão em desenvolvimento.

O MFIX também é capaz de utilizar ferramentas de paralelização do código para se beneficiar das arquiteturas de processamento por núcleos ou processadores paralelos dos computadores atuais. As diferentes opções de paralelização disponíveis no código são listadas abaixo, juntamente com uma breve descrição:

- i) Serial: Execução utilizada por padrão que simplesmente executa um processo apenas no terminal do computador.
- ii) SMP: *Shared Memory Parallel*, utiliza diretivas do OpenMP para dividir a memória em um número de processos definido pelo usuário que depois serão executados no terminal.
- iii) DMP: *Distributed Memory Parallel*, usa um suporte para biblioteca MPI instalado no computador para executar o MFIX em um número de processos paralelos definido pelo usuário.
- iv) Hybrid (SMP + DMP): Ainda em fase experimental, é um formato híbrido do SMP e DMP para a execução paralela.

Nas simulações realizadas neste trabalho é utilizada a paralelização DMP para diminuir o tempo computacional que pode chegar a vários dias dependendo da simulação e do computador. Escolhendo essa opção, no momento da execução no terminal, é necessário introduzir o comando que chama a biblioteca MPI utilizada pelo computador e incluir o marcador de número de processos.

O número de processos em que é dividida a simulação é determinado pelo número de nós em que se dividiu o domínio de simulação no arquivo de entrada *mfix.dat* (explicado na seção seguinte). Nesse arquivo deve ser definido um parâmetro que fornece o número de nós dessa divisão para cada uma das dimensões do domínio.

A paralelização e sua eficiência nas simulações do MFIX fogem do escopo deste trabalho, mas foram estudadas em muitos outros trabalhos. VERISSIMO (2014) faz um resumo mais detalhado sobre este assunto.

9.3 Utilização do código

O código MFiX é composto por várias sub-rotinas de linguagem computacional FORTRAN e pode ser baixado da internet gratuitamente como foi dito. Após se baixar o pacote de arquivos é feita a instalação, que para o uso típico no terminal do computador consiste de apenas associar comandos do terminal a arquivos do pacote que iniciam o programa no diretório em que forem chamados. A utilização do programa pode ser dividida em diferentes etapas que correspondem a diferentes comandos no terminal. As etapas são: Montagem do arquivo executável, execução do arquivo executável e pós-processamento dos arquivos de saída. Para realizar a execução é preciso preparar os arquivos de entrada de dados que serão lidos na etapa de montagem do arquivo executável. Todas essas etapas são realizadas no terminal do computador através de uma interface simplificada de entrada de parâmetros. Uma interface gráfica para o MFiX tem sido desenvolvida, mas ainda está em sua versão inicial e não possui suporte para uso de todas as capacidades do código. Na Fig. 9.1 é mostrado um esquema representando cada etapa do uso do *software*.

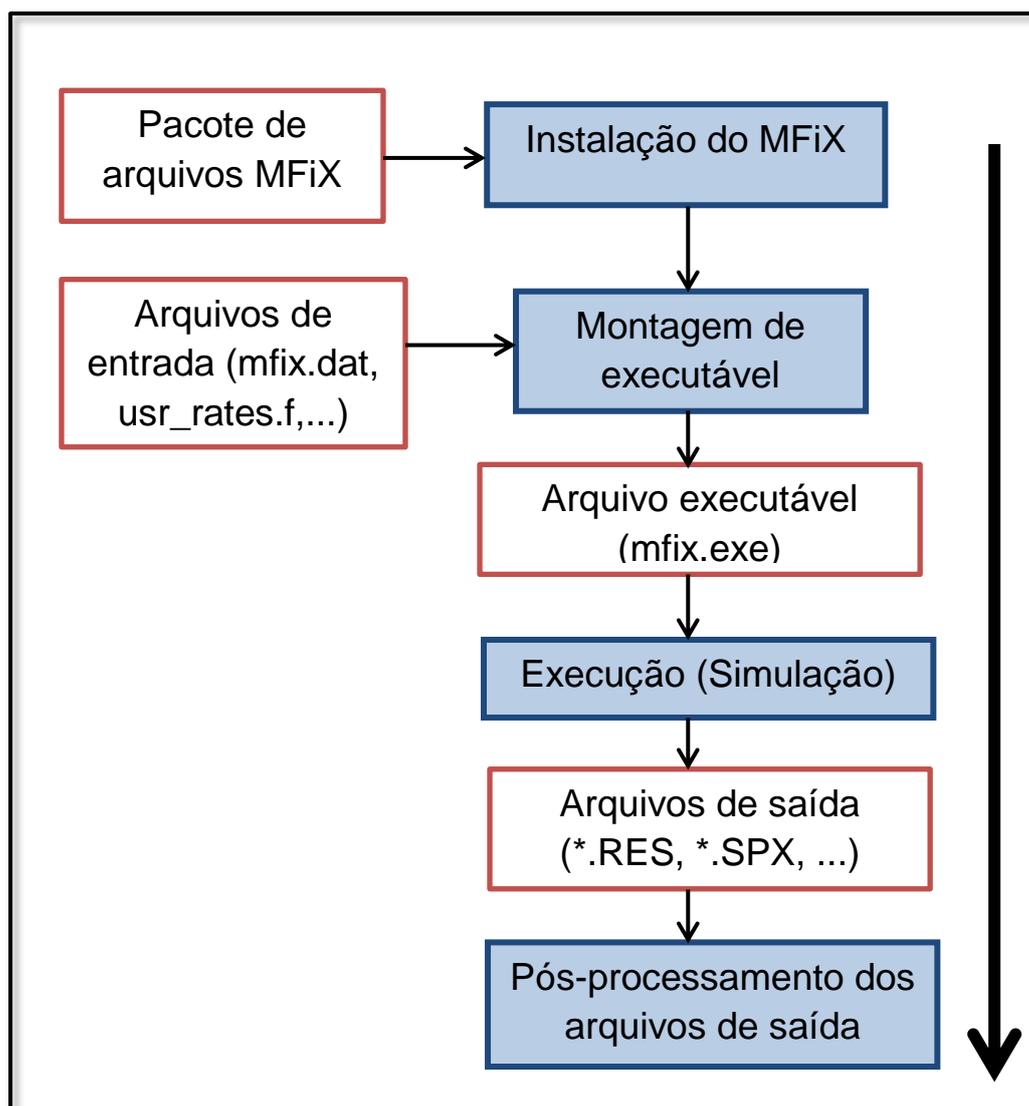


Figura 9.1 - Diagrama de etapas para uso do MFiX.

Após devidamente instalado o MFiX, para começar um caso a ser modelado deve ser criada uma pasta que servirá de recipiente para os arquivos do caso a ser modelado e simulado. Dentro dessa pasta deve ser criado um arquivo de texto, *mfix.dat*, que serve de arquivo de entrada onde são dadas as condições de contorno, condições iniciais, propriedades das fases, propriedades das espécies químicas, definição da malha, definição da modelagem numérica e dados a serem escritos nos arquivos de saída. Também podem ser inseridos na pasta recipiente arquivos de sub-rotinas do MFiX com alterações do usuário para aquele caso de interesse.

9.3.1 Arquivos de entrada

Todas as informações referentes ao caso a ser simulado devem estar presentes nos chamados arquivos de entrada. O principal entre eles é o *mfix.dat*, fundamental para a simulação por conter a maior parte das informações inseridas pelo usuário. Esse é um arquivo de texto que pode ser dividido em seções para facilitar a localização de cada tipo de dado de entrada e seu preenchimento. A Tab. 9.1 apresenta a função de cada uma das seções.

Tabela 9.1 - Seções do arquivo *mfix.dat* (adaptada de VERISSIMO, 2014).

Nome da seção	Parâmetros definidos na seção
<i>RUN CONTROL</i>	Diversos parâmetros sobre a simulação a ser realizada são definidos nesta seção, dentre os quais se destacam: <ul style="list-style-type: none"> i) Sistema de unidades. ii) Tempo inicial e final. iii) Passo de tempo da simulação. iv) Equações a serem resolvidas. v) Utilização de sub-rotinas. vi) Tipo de execução (nova ou recuperação).
<i>NUMERICAL PARAMETERS</i>	Nesta seção são especificados os parâmetros e os métodos numéricos para a solução das equações, tais como: <ul style="list-style-type: none"> i) Fatores de sub-relaxação. ii) Número máximo de iterações. iii) Método de discretização dos termos convectivos das equações governantes.
<i>PHYSICAL PARAMETERS</i>	São especificados parâmetros físicos do problema, dentre os quais se encontram: <ul style="list-style-type: none"> i) Coeficiente de restituição para colisões entre partículas. ii) Coeficiente de atrito entre as fases sólidas.
<i>GEOMETRY</i>	São inseridas informações referentes à geometria do problema e à malha utilizada.
<i>GAS (MATERIAL SECTION)</i>	São especificados o número e nome de espécies gasosas consideradas.

Tabela 9.2 (Cont.) - Seções do arquivo *mfix.dat* (adaptada de VERISSIMO, 2014).

Nome da seção	Parâmetros definidos na seção
<i>PARTICLE (MATERIAL SECTION)</i>	São especificados o número de fases sólidas modeladas, o número e o nome das espécies químicas de cada fase sólida. O diâmetro e a massa específica das fases sólidas e a fração de vazio de empacotamento do leito também são definidas.
<i>INITIAL CONDITONS</i>	São especificadas as condições iniciais para todas as equações consideradas no modelo.
<i>BOUNDARY CONDITIONS</i>	São definidas a localização e o tipo de todas as condições de contorno do problema.
<i>CHEMICAL REACTION</i>	Nesta seção são definidas as equações estequiométricas de reações químicas.
<i>OUTPUT CONTROL</i>	São definidas os parâmetros referentes aos arquivos de saída do programa.
<i>THERMOCHEMICAL DATA</i>	São definidas as propriedades termoquímicas de espécies gasosas ou sólidas.

Um arquivo que pode ser incluído na pasta do caso modelado é o *usr_rates.f*, que contém a sub-rotina alterada pelo usuário onde são descritos os modelos de cinética química a serem usados nas reações. O código MFiX não possui pré-instalado nenhum modelo de cinética química, portanto, cabe ao usuário definir (através deste arquivo de sub-rotina) a modelagem da cinética química para as reações químicas presentes em sua simulação.

Informações sobre outras sub-rotinas podem ser encontradas em SYAMLAL (1994), onde é apresentada uma descrição das principais sub-rotinas presentes no código MFiX.

Tendo todos os dados de entrada para o caso a ser simulado na pasta recipiente, pode então ser criado o arquivo executável. Esse arquivo é criado através de um comando no terminal que chama o arquivo *makefile* que contém o *script* responsável pela compilação do arquivo executável *mfix.exe* na pasta recipiente. Esse *script* pergunta ao usuário qual tipo de arquitetura computacional será utilizada na simulação e qual compilador de FORTRAN será empregado. Nessa etapa, o *script* compilador também identifica arquivos de sub-rotinas do MFiX na pasta onde está sendo executado e usa aqueles que encontrar nessa pasta no lugar daqueles padrão presentes no pacote MFiX.

9.3.2 Arquivos de saída

Durante a execução do arquivo *mfix.exe* pelo MFiX, são criados os arquivos de saída que estocam todos os dados da simulação. Os arquivos de texto *.LOG e *.OUT (onde "*" é o nome dado ao caso executado no arquivo de entrada *mfix.dat*) contém informações sobre a execução e a configuração da rodada. Além desses, são criados

doze arquivos binários onde são armazenadas informações sobre as variáveis do problemas (*.SP1, *.SP2, *.SP3, *.SP4, *.SP5, *.SP6, *.SP7, *.SP8, *.SP9, *.SPA, *.SPB e *.RES).

O arquivo *.LOG armazena informações sobre o andamento da simulação, em uma disposição semelhante àquela das informações exibidas no terminal durante a execução. Nesse arquivo são escritos valores como o passo de tempo da simulação a cada passo, valores de resíduos de equações e número de iterações para cada instante de tempo. Além disso, nesse arquivo também podem ser encontradas mensagens de erro e informações sobre a convergência do problema.

No arquivo *.OUT são escritas todas as informações acerca do caso que está sendo simulado. Nesse arquivo estão inclusas informações padrão do código que não foram inseridas pelo usuário nos arquivos de entrada e o detalhamento da geometria do domínio, das condições de contorno e da malha.

O arquivo *.RES contém dados binários de precisão dupla com todas as informações necessárias para reiniciar a simulação de qualquer instante de tempo já simulado. Esse arquivo é atualizado segundo intervalo definido pelo usuário no arquivo *mfix.dat*.

Os outros arquivos de saída, chamados de *.SPX, contém dados binários de precisão simples referentes aos campos de variáveis monitoradas pelo MFiX. A Tab. 9.2 mostra quais são as variáveis armazenadas por cada um desses arquivos.

Tabela 9.3 - Arquivos *.SPX de saída do MFiX (Adaptado de VERISSIMO, 2014).

*.SPX	Variáveis armazenadas
*.SP1	Fração de vazio.
*.SP2	Pressão do gás, pressão da fase sólida.
*.SP3	Velocidade da fase gás.
*.SP4	Velocidade das fases sólidas.
*.SP5	Massa específica a granel da fase sólida ($\rho_{sm}\epsilon_{sm}$).
*.SP6	Temperatura das fases gás e sólidas.
*.SP7	Frações mássicas para as fases gás e sólidas.
*.SP8	Temperatura granular.
*.SP9	Quantidades escalares definidas pelo usuário.
*.SPA	Taxas de reação.
*.SPB	Grandezas de modelos de turbulência.

Realizada a execução da simulação, é possível gerar uma visualização dos dados obtidos através de um programa que interprete os dados do arquivo *.RES, por exemplo. As imagens das Figs. 9.2 e 9.3 foram retiradas do programa Paraview, que é uma boa ferramenta para realizar essas visualizações de dados da simulação de forma clara.

A Fig. 9.2 apresenta os valores de fração volumétrica da fase gás, ε_g (EP_g), em uma sequência de instantes de tempo e em todas as células (volumes de controle computacionais) geradas para uma das simulações realizadas neste trabalho, o caso 6. A imagem mostra o contorno do reator modelado em oito instantes de tempo de $t = 190,50$ s a $t = 190,85$ s. O fenômeno do borbulhamento, que é a formação de regiões “bolhas” com fração de vazio, ε_g (EP_g), igual ou muito próxima de um, também pode ser observado na Fig. 9.2. A região com fração de vazio igual a 0,35 é o leito do reator, onde estão presentes a maior parte das partículas sólidas.

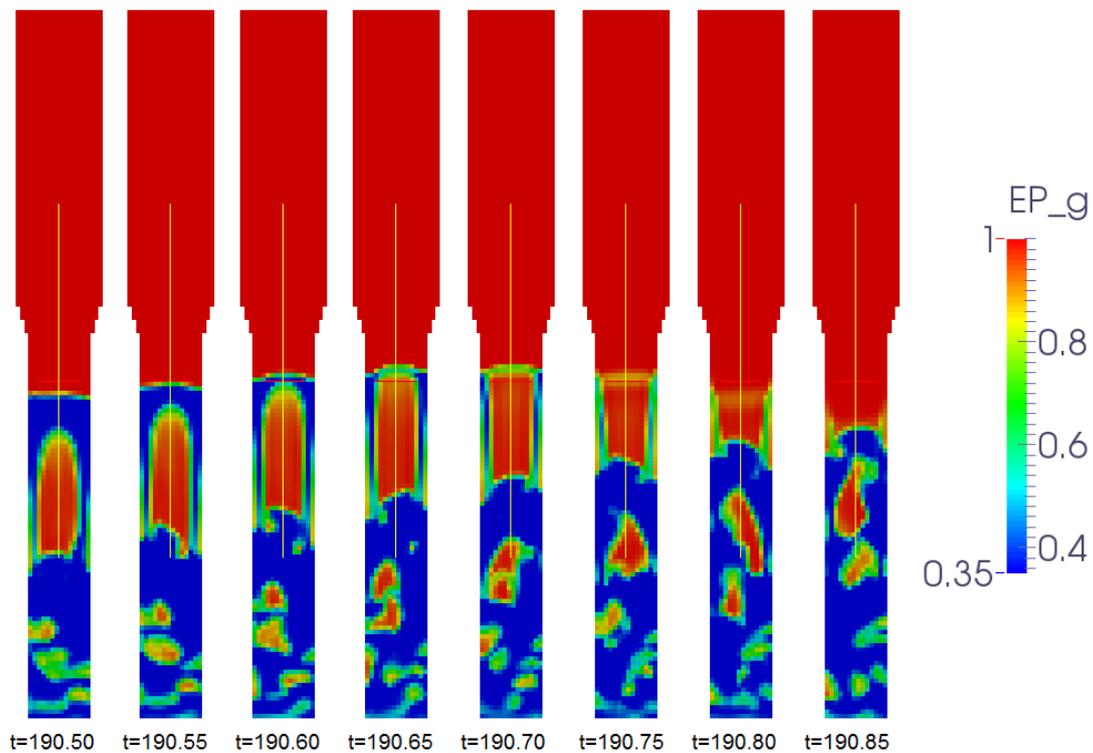


Figura 9.2 - Fração volumétrica da fase gasosa no reator simulado no caso 6 deste trabalho (imagem gerada no Paraview).

Já a Fig. 9.3 representa o mesmo reator, no mesmo caso de simulação (caso 6) e mesmos instantes de tempo ($t = 190,50$ s a $t = 190,85$ s), porém a grandeza apresentada nessa imagem é a fração mássica de vapor d'água na fase gasosa, X_{H_2O} (X_g_6). Essas figuras ilustram como diferentes dados podem ser visualizados através do Paraview e como esse programa pode ser uma importante ferramenta para análise de uma simulação no MFiX.

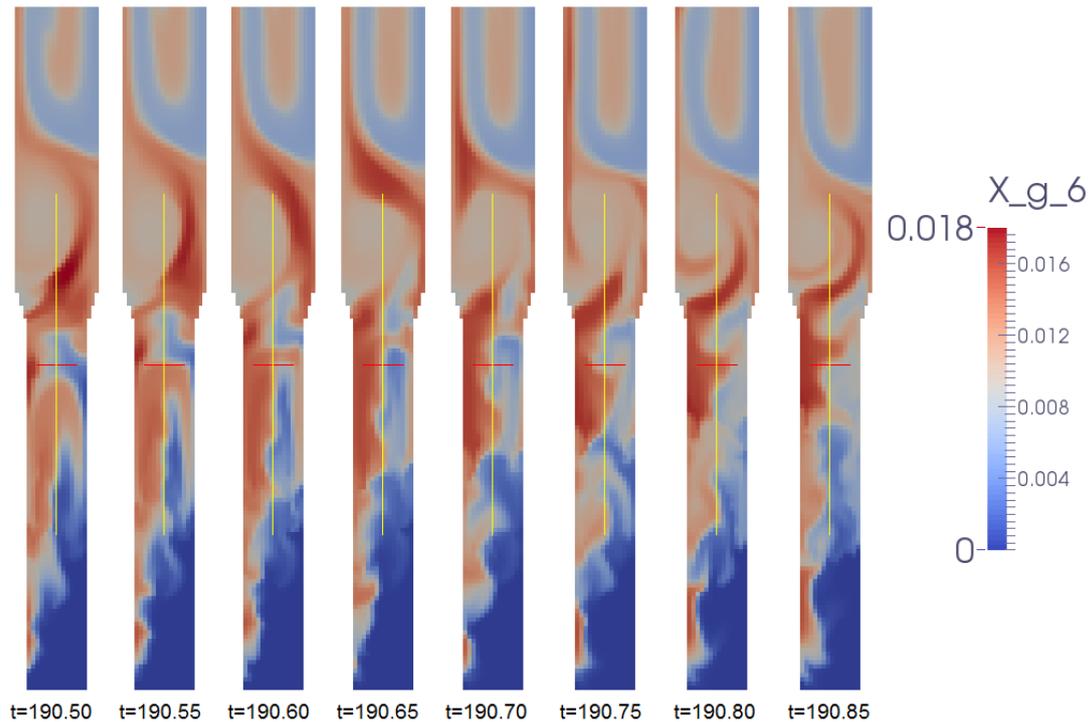


Figura 9.3 - Fração mássica de vapor d'água (H₂O) no reator simulado no caso 6 deste trabalho (imagem gerada no Paraview).

9.4 Método numérico do MFIX

O modelo Euler-Euler do MFIX (MFIX-TFM) utiliza as equações que foram apresentadas no capítulo anterior discretizadas pelo método dos volumes finitos. Esse método divide o domínio de interesse em várias pequenas partes, os volumes de controle, para então integrar as equações de conservação sobre estes volumes e assim obtém-se versões discretizadas das equações governantes. A vantagem desse método é o fato de a solução obtida satisfazer os princípios de conservação de massa, de quantidade de movimento e energia para qualquer grupo de volumes de controle sobre o domínio (PATANKAR, 1980).

A maior dificuldade na resolução das equações governantes de qualquer problema de escoamento de fluidos é a não-linearidade da equação de conservação de quantidade de movimento. Portanto, é necessário realizar uma linearização das equações discretizadas para a quantidade de movimento. Uma combinação das equações de continuidade e de quantidade de movimento é comumente utilizada na obtenção de uma equação para a pressão do escoamento (RANADE, 2002). Um dos métodos mais utilizados para essa tarefa é o método SIMPLE elaborado por PATANKAR (1980). Esse é um método baseado em um algoritmo iterativo para calcular um campo de velocidades a partir de uma estimativa inicial do campo de pressões. O procedimento realiza correções do campo de velocidade e de pressões a cada iteração até que as equações de continuidade e de quantidade de movimento sejam satisfeitas dentro de uma tolerância estipulada.

O método SIMPLE foi concebido inicialmente para escoamentos monofásicos e para se adequar a escoamentos multifásicos, como os estudados pelo MFIX, deve

receber algumas modificações. Dentre as modificações está a obtenção de uma equação de correção para a fração volumétrica da fase sólida e o desacoplamento dos termos de iteração entre fases das equações de quantidade de movimento e de energia (VERISSIMO, 2014). Mais informações sobre o algoritmo e as modificações inclusas no MFIX podem ser encontradas em SYAMLAL (1998).

O algoritmo utilizado pelo MFIX para resolução de um problema é apresentado 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 sub-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 $\left(\frac{\partial P_m}{\partial \varepsilon_m}\right)$ 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 chamados coeficientes de sub-relaxação, são utilizados na atualização das grandezas durante o processo iterativo e são necessários como forma de evitar divergências (PATANKAR, 1980). Quanto menor o fator de sub-relaxação mais estável tende a ser a convergência do problema, porém se aumenta o tempo necessário para obter convergência, de forma que há um conflito entre estabilidade da convergência e

tempo de computação. Esse conflito deve ser administrado pelo usuário, pois não existe maneira de estimar um valor ideal (VERISSIMO, 2014).

O MFiX disponibiliza diversos esquemas de discretização para solução das equações governantes. Esses esquemas podem ser de primeira ordem ou de ordens superiores. O esquema de discretização mais básico é o chamado *Up-wind* de primeira ordem e está presente entre as opções oferecidas pelo MFiX. No entanto, este trabalho utiliza o esquema de discretização *SuperBee* em todas as suas modelagens. Este é um esquema de discretização de ordem superior e é o esquema recomendado pelo manual do MFiX para a realização de simulações.

10 MODELAGEM DA CINÉTICA QUÍMICA

As reações químicas que envolvem o processo de gaseificação já foram descritas em capítulo anterior na sua forma estequiométrica, porém, para a realização da simulação, não apenas os reagentes e produtos de cada reação introduzida no código devem ser descritos, mas também as taxas com que essas reações ocorrem e como são influenciadas por fatores físicos e químicos de dentro do reator. Por essa razão são desenvolvidos modelos de cinética química para cada uma das reações incluídas no modelo numérico do gaseificador. Neste capítulo esses modelos são apresentados e suas origens são brevemente explicadas assim como o que motivou a sua escolha.

No capítulo em que foi apresentada a modelagem matemática e numérica foram introduzidos termos fonte das equações de conservação de massa, de espécies químicas e de temperatura que dependem da modelagem cinética das reações do processo. Esses termos são satisfeitos através dos parâmetros da equação da lei de Arrhenius (8.54), e da ordem da reação que permitem o cálculo da taxa da reação. Para cada reação do processo, esses parâmetros serão definidos.

10.1 Secagem

Na maioria dos trabalhos que tratam do tema da gaseificação de biomassa, é adotada uma hipótese simplificadora para essa etapa do processo pelo qual passa a biomassa no reator. É afirmado que a reação de secagem pode ser considerada instantânea e a biomassa já entra no reator como biomassa seca e vapor d'água provindo da umidade dessa biomassa. Para PINHO (2012), sob condições atmosféricas de pressão, a temperatura de ebulição da água de 100 °C é muito menor do que a faixa de temperaturas típicas utilizadas no processo de gaseificação em leito fluidizado, tipicamente entre 700 e 900 °C. Portanto a reação aconteceria em uma taxa extremamente alta e não seria necessário fazer sua modelagem.

Para MEHRABIAN *et al.* (2012), pode-se listar 3 formas de modelar o processo de secagem rápida: Os modelos térmicos, os modelos de equilíbrio e os modelos de cinética química. Os modelos cinéticos utilizam a lei de Arrhenius (8.54) para calcular a taxa da reação de secagem. Os modelos de equilíbrio fazem uso da hipótese de que a água em forma de vapor e de líquido na fase gás estão em equilíbrio termodinâmico. Já os modelos térmicos, consideram uma temperatura fixa para ocorrer a evaporação da água. Os autores ainda afirmam que os modelos cinéticos são considerados os mais estáveis, porém são muito sensíveis às condições utilizadas na obtenção dos parâmetros do modelo, limitando a sua utilização. Também afirmam que os modelos de equilíbrio precisam ser ajustados com dados experimentais, o que também limita a sua utilização. Por fim, os autores recomendam a utilização de modelos térmicos.

PINHO (2012) relata que existe na literatura uma discussão acerca da necessidade da utilização de um modelo cinético para a secagem em reatores de

gaseificação. A maioria dos autores (YU *et al.*, 2007; OEVERMANN *et al.*, 2009; GERBER *et al.*, 2010; SLEZAK *et al.*, 2010; CORNEJO E FARIAS, 2011) consideram a secagem como sendo um processo instantâneo, sem descrever sua cinética. SOUZA-SANTOS (2004), no entanto, afirma que a descrição da cinética do processo de secagem é, muitas vezes, importante.

Utilizar um modelo de secagem que a considera como um processo instantâneo, apesar de frequente na literatura, constitui uma simplificação que pode acarretar erros na simulação, principalmente ao se deixar de computar a energia necessária para a ocorrência do processo, o calor latente da água como foi apresentado antes. VERISSIMO (2014) adverte que ao utilizar um modelo de secagem instantânea é esperado que as temperaturas do reator sejam maiores do que em uma situação real e quanto maior o teor de umidade maior será essa diferença.

Este trabalho tem como um de seus objetivos testar essa hipótese simplificadora e quantificar a diferença nos resultados provocada pela utilização de um modelo instantâneo *versus* um modelo cinético do processo de secagem. Como modelo cinético, é desenvolvido um modelo de secagem para o *software* de simulação MFIX que considere que a biomassa na entrada do reator é úmida e composta de uma solução sólida de biomassa seca e umidade (água) na proporção que se desejar para representar o teor de umidade daquela biomassa. A umidade dessa biomassa úmida passa por uma reação de secagem dentro do reator, que é regida por um modelo de cinética química descrito pela lei de Arrhenius (8.54) para definir a taxa de reação.

XUE e FOX (2014) utilizam um modelo cinético para a secagem em processo de gaseificação de biomassa. Em seu trabalho, os autores utilizam coeficientes da equação de Arrhenius (8.54) listados na Tab. 10.1 para definir a taxa de reação. Esse trabalho foi escolhido como referência para a entrada de parâmetros do modelo de secagem desenvolvido neste presente trabalho.

Tabela 10.1 - Coeficiente de cinética química de secagem (XUE e FOX, 2014; *apud* CHAN *et al.*, 1985).

Produto	A_j (s^{-1})	E_{aj} (kJ/mol)	Δh (kJ/kg)
Vapor d'água	$5,13 \times 10^6$	87,9	h_{lv}^*

*Calor latente da água entre as fases líquida e gasosa.

Esses coeficientes são utilizados na modelagem do modelo cinético utilizado neste trabalho. O modelo desenvolvido aqui é chamado de "Secagem Cinética". Na Fig. 10.1 é apresentado um esquema do modelo de "Secagem Cinética".

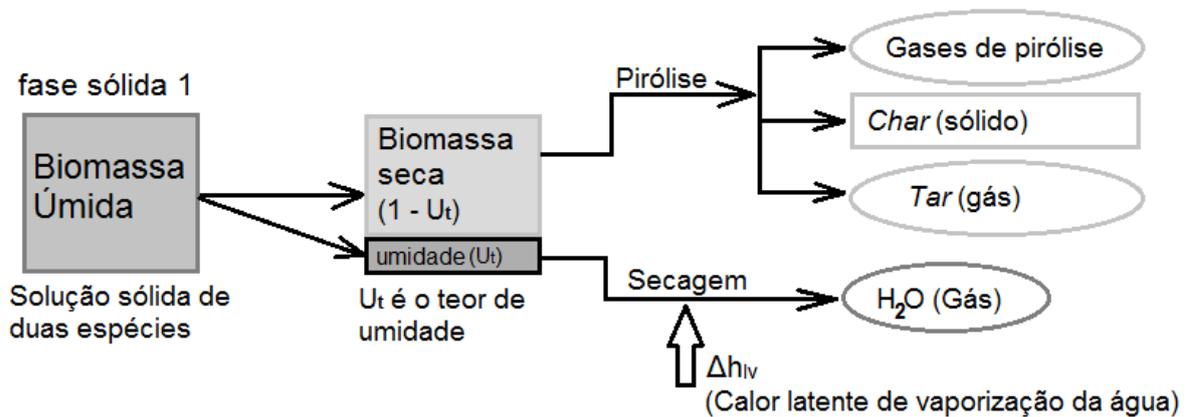


Figura 10.1 - Esquema do modelo "Secagem Cinética".

No MFIX este modelo é implementado criando uma nova espécie química chamada de "MOISTURE" que representa a umidade da biomassa. A espécie "MOISTURE" faz parte da fase sólida 1 que no modelo de secagem instantânea era composta apenas da espécie química "WOOD" que representa a biomassa no reator de GERBER *et al.*, (2010). No modelo "Secagem Cinética", a fase sólida 1 passa a ser uma solução sólida de "WOOD" e "MOISTURE" que entra no reator por uma condição de contorno vinculada à velocidade, assim como era no modelo instantâneo. Porém, neste modelo cinético, uma correção na velocidade é utilizada para que o fluxo mássico de biomassa úmida (fase sólida 1) seja igual ao fluxo mássico de biomassa seca + fluxo mássico de vapor d'água do modelo instantâneo. Segue a correção realizada:

$$\dot{m}_{biomassa\ úmida} = \dot{m}_{biomassa\ seca} + \dot{m}_{vapor\ d'água} \quad (10.1)$$

$$\dot{m}_{biomassa\ seca} = \dot{m}_{biomassa\ úmida} \cdot (1 - U_t) \quad (10.2a)$$

Logo,

$$\dot{m}_{biomassa\ úmida} = \frac{\dot{m}_{biomassa\ seca}}{(1 - U_t)} \quad (10.2b)$$

onde $\dot{m}_{biomassa\ úmida}$ é o fluxo mássico de biomassa úmida (biomassa seca + umidade), $\dot{m}_{biomassa\ seca}$ é o fluxo mássico de biomassa seca do modelo de secagem instantânea, $\dot{m}_{vapor\ d'água}$ é o fluxo mássico de vapor d'água representando a umidade no modelo de secagem instantânea e U_t é o teor de umidade em fração mássica da biomassa.

Fazendo a hipótese de que a biomassa úmida e a biomassa seca tem a mesma massa específica, pode-se escrever:

$$\dot{m}_{biomassa\ seca} = \varepsilon_{s,entrada} \cdot \rho_{biomassa} \cdot A_{entrada} \cdot v_{biomassa\ seca,entrada} \quad (10.3)$$

Assim como,

$$\dot{m}_{biomassa\ úmida} = \varepsilon_{s,entrada} \cdot \rho_{biomassa} \cdot A_{entrada} \cdot v_{biomassa\ úmida,entrada} \quad (10.4)$$

onde $\varepsilon_{s,entrada}$ é a fração de volume de fase sólida na entrada de biomassa, $\rho_{biomassa}$ é a massa específica da biomassa e $A_{entrada}$ é a área da entrada de biomassa no reator. Estas são constantes, o que permite que se escreva:

$$v_{biomassa\ úmida,entrada} = \frac{v_{biomassa\ seca,entrada}}{(1 - U_t)} \quad (10.5)$$

onde $v_{biomassa\ seca,entrada}$ é a velocidade da biomassa seca na entrada de biomassa do modelo de secagem instantânea e $v_{biomassa\ úmida,entrada}$ é a velocidade de biomassa úmida na entrada de biomassa ajustada para o modelo de secagem proposto.

Nota-se que a hipótese de que a massa específica da biomassa úmida seja igual à da biomassa seca pode não refletir a realidade. Porém, não foi encontrado em outros trabalhos informação que forneça essa grandeza separada para estes dois casos ou relação entre os dois. GERBER *et al.*, (2010) não diferenciam se a massa específica que utilizaram é da biomassa seca ou da biomassa úmida. O erro produzido por essa hipótese deve permanecer baixo para pequenos valores de teor de umidade. Nas simulações realizadas neste presente trabalho, o teor de umidade utilizado está sempre igual ou abaixo de 10%.

A espécie química criada para o modelo “Secagem Cinética” por fazer parte da fase sólida 1, é interpretada como um sólido dissolvido em outro sólido pelo código MFiX. Essa descrição é utilizada por causa de uma limitação do código MFiX, que não possui fase líquida em sua modelagem. Contudo, os dados termoquímicos utilizados para definir a espécie “MOISTURE” são aqueles da água líquida, presentes na base de dados termoquímicos do código MFiX.

No modelo “Secagem Cinética” implementado, mantém-se os outros parâmetros do modelo instantâneo utilizado antes e que serão discutidos no próximo capítulo. O diâmetro das partículas de biomassa permanece o mesmo, por exemplo. Este presente modelo de secagem considera as partículas sólidas de biomassa úmida com diâmetro fixo e a reação faz apenas com que a água dissolvida em forma de umidade nas partículas de biomassa seja liberada como o gás vapor d’água, não havendo novas espécies químicas produto da reação.

10.2 Pirólise

Devido à complexidade do processo de pirólise, que foi mencionada anteriormente, modelar a pirólise se torna um grande desafio. Ao mesmo tempo, esse processo é fundamental para a modelagem da gaseificação e, portanto, tem sido estudado por muitos autores e muitos modelos de diferentes níveis de complexidade têm sido desenvolvidos ao longo dos anos. SOUZA-SANTOS (2004) classifica os modelos de pirólise em três grupos:

- i) Modelos básicos;
- ii) Modelos de energia de ativação distribuída;
- iii) Modelos estruturais.

GOMEZ-BAREA e LECKNER (2010) descrevem os modelos básicos como aqueles que representam a devolatilização por uma única reação ou combinação de reações que podem ocorrer em série ou em paralelo. Para DI BLASI (2008), os modelos básicos são chamados de modelos cinéticos e associados a uma descrição detalhada dos fenômenos de transporte, configuram uma avançada ferramenta computacional para o projeto e otimização de reatores.

PINHO (2012) relata que existem na literatura diversos trabalhos que tratam da decomposição térmica da biomassa, inclusive cinéticos, porém não encontrou um trabalho que apresente um modelo completo para o caso do bagaço da cana de açúcar e adequado para ser inserido em um modelo de dinâmica dos fluidos computacional. O autor faz uma revisão extensa dos trabalhos considerados importantes para descrever a pirólise do bagaço, foco de seu trabalho.

VERISSIMO (2014) apresenta a divisão dos modelos cinéticos para pirólise em três grupos: Modelos de reação global ou passo único, modelos de reações paralelas e modelos de reações competitivas, representados na Fig. 10.2.

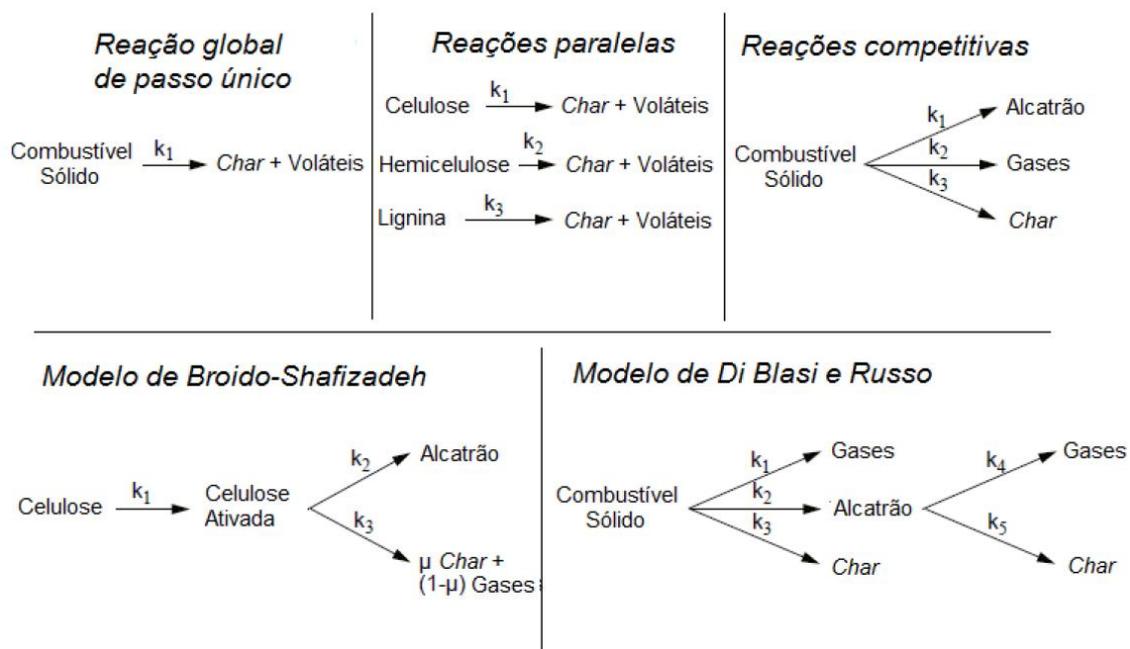


Figura 10.2 - Modelos cinéticos do processo de pirólise (Retirado de VERISSIMO, 2014; adaptado de MORF, 2001).

Os modelos de reação global de passo único consideram uma única taxa de reação para o processo da pirólise. Esse é um modelo simples de ser implementado mas possui diversas desvantagens, dentre as quais pode-se citar a não distinção entre gases e voláteis e a falta de representação do efeito da temperatura sobre as quantidades de voláteis e char produzidos.

Os modelos de reações competitivas possuem um coeficiente de reação para cada um dos principais produtos da pirólise, o que contabiliza o efeito da temperatura sobre a quantidade de alcatrão, gases e *char* formados. Porém, estes modelos não possuem informação sobre a composição do alcatrão e dos gases formados. O modelo de Di Blasi e Russo, representado na Fig. 10.2, é considerado um modelo de reações competitivas com a reação de reforma (ou craqueamento) do alcatrão inclusa e que utiliza duas reações de passo único para contabilizar a geração de *char* e de gases.

O modelo com reações paralelas considera reações de decomposição dos três principais constituintes da biomassa: celulose, hemicelulose e lignina. Por possuírem estruturas moleculares diferentes entre si, cada componente possui uma cinética de pirólise diferente, principalmente em relação à temperatura na qual se inicia o processo de pirólise. A celulose se decompõe em uma faixa de temperatura entre 240°C e 350°C, a hemicelulose entre 200°C e 260°C e a lignina entre 280°C e 500°C (PARK *et al.*, 2010). Portanto, esse tipo de modelo é capaz de representar o efeito de diferentes temperaturas sobre cada um dos principais componentes da biomassa. A principal vantagem desse modelo é de não depender do tipo de biomassa utilizada para definir os coeficientes cinéticos, sendo necessário apenas conhecer a proporção de cada um dos três componentes principais da biomassa, não importa qual ela seja. No entanto, esse modelo não leva em conta interações entre esses componentes da biomassa, característica que o impede ser utilizado universalmente.

BRANDAO (2015) faz um estudo de diversos modelos de pirólise disponíveis na literatura para aplicação em gaseificadores de madeira e de bagaço de cana de açúcar. O autor faz uma análise de resultados de simulações de reator de gaseificação com o *software* MFIX para modelos de reações competitivas e de reações paralelas desenvolvidos por outros autores buscando encontrar aquele que melhor se aproxima dos resultados experimentais de XUE *et al.* (2012), utilizados como referência no caso da madeira, e de HUGO (2010) no caso do bagaço. O autor varia diversos parâmetros em suas simulações, inclusive utilizando um modelo de turbulência no lugar dos modelos de escoamento laminar. Por fim, o autor conclui que o modelo de Miller e Bellan oferece o melhor conjunto de resultados para a madeira e os modelos de Ranzi, BJ/Ranzi e Park oferecem os melhores resultados para o bagaço de cana de açúcar.

Ao final de sua revisão da literatura acerca de modelos de pirólise, PINHO (2012) define dois modelos de cinética química da pirólise desenvolvidos a partir de dados e modelos de outros autores: o modelo RODRIGUEZ-MILLER e o modelo PETERSEN-RODRIGUEZ. Ambos consideram a pirólise como um processo instantâneo e ambos utilizam dados do trabalho de RODRIGUEZ *et al.* (1987) para obter a composição dos gases na pirólise primária.

No modelo RODRIGUEZ-MILLER os produtos da pirólise primária são *char*, gás₁ e *tar*₁ e são alimentados diretamente ao reator. A proporção de cada um desses produtos é fixa e obtida através de dados de RODRIGUEZ *et al.* (1987), assim como a composição de gás₁. A pirólise secundária pela qual passa *tar*₁ é uma reação de cinética definida por MILLER e BELLAN (1997) que produz *tar*₂ e gás₂ de mesma composição de gás₁ e também em proporção fixa. O modelo é representado esquematicamente na Fig. 10.3.

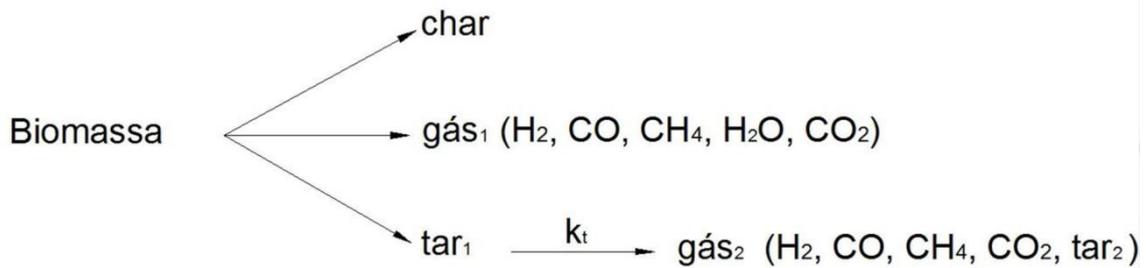


Figura 10.3 - Esquema de decomposição da biomassa por pirólise do modelo RODRIGUEZ-MILLER (Retirado de PINHO, 2012).

No modelo PETERSEN-RODRIGUEZ a composição dos gases da pirólise e dos outros produtos da pirólise é relacionada com a composição (em base imediata e elemental) da biomassa utilizada. Para estabelecer essa relação são utilizadas hipóteses e relações do trabalho de PETERSEN e WERTHER (2005). Em outros aspectos esse modelo é semelhante ao modelo RODRIGUEZ-MILLER e também utiliza dados experimentais de RODRIGUEZ *et al.* (1987). A vantagem deste modelo é a de se obter um resultado que seja influenciado pela biomassa utilizada no processo.

O modelo utilizado neste trabalho será aquele apresentado por GERBER *et al.* (2010) na sua simulação de gaseificação de madeira. Esse foi o modelo escolhido por ter resultados bem estabelecidos e validados por outros trabalhos de gaseificação de biomassa. Além disso, o modelo utilizado por esse autor é muito semelhante ao modelo utilizado por PINHO (2012) e ambos fornecem os mesmos produtos da pirólise, com a vantagem de se considerar a cinética da reação de pirólise primária da biomassa no modelo utilizado por GERBER *et al.* (2010).

No seu trabalho, GERBER *et al.* (2010) apresentam o modelo de GRØNLI e MELLAEN (2000) para a pirólise com duas variações. Esse é um modelo de reações competitivas e em ambas as versões os produtos da pirólise primária são: gás de pirólise primária ($gás_1$), *char* e alcatrão primário (tar_a ou *tar*). As variações são a respeito da modelagem da reforma (ou craqueamento) do alcatrão produzido pela pirólise. No primeiro modelo chamado de Boroson e Howard (BOROSON *et al.*, 1989), se considera que o alcatrão primário (tar_a ou *tar*) se decompõem em gases de pirólise ($gás_2$) e alcatrão inerte (tar_i) configurando apenas uma etapa desse processo. No segundo modelo chamado de Rath e Staudinger, o alcatrão primário (*tar*) se decompõem em alcatrão secundário 1 e 2 (tar_1 e tar_2) que se decompõem em gases de pirólise ($gás_2$) e alcatrão inerte (tar_i) à taxas de reação distintas, configurando duas etapas.

A variação escolhida do modelo de GRØNLI e MELLAEN (2000) é aquela do primeiro modelo, de Boroson e Howard, que também foi adotada por PINHO (2012) e VERISSIMO (2014) para a validação do código MFiX em simulação de gaseificador. O esquema desse modelo é representado na Fig. 10.4.

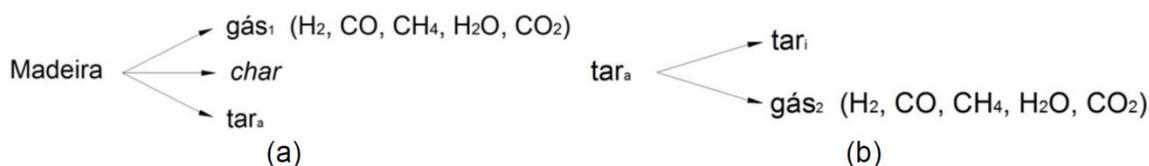


Figura 10.4 - Esquema do modelo de GRØNLI e MELLAEN (2000) para a pirólise: a) Pirólise primária; b) Pirólise secundária. (Retirado de PINHO, 2012).

Portanto ocorrem três reações que competem entre si na pirólise primária. Os parâmetros da lei de Arrhenius (8.54) são representados na Tab. 10.2.

Tabela 10.2 - Parâmetros cinéticos da pirólise da madeira de GRØNLI e MELLAEN (2000). (Adaptado de GERBER *et al.*, 2010).

Produto	Taxa de reação (mol/m ³ .s)	A _j (s ⁻¹)	E _{aj} (kJ/mol)
gás ₁	$\frac{d[gás_1]}{dt} = k_j[Biomassa]$	1,43 x 10 ⁴	88,6
Char	$\frac{d[Char]}{dt} = k_j[Biomassa]$	7,38 x 10 ⁵	112,7
tar _a	$\frac{d[tar_a]}{dt} = k_j[Biomassa]$	4,13 x 10 ⁶	106,5
gás ₂	$\frac{d[gás_2]}{dt} = k_j[tar_a]$	2,30 x 10 ⁴	80,0
tar _i	$\frac{d[tar_i]}{dt} = k_j[tar_a]$	2,30 x 10 ⁴	80,0

A madeira é considerada uma espécie química única na modelagem e que possui peso molecular de 128 g/mol. O alcatrão primário (tar_a) e o inerte (tar_i) também são considerados como sendo uma única substância cada um, e ambos tendo peso molecular de 128 g/mol como o da madeira.

As composições dos gases de pirólise primária e secundária são fixas. A composição em fração mássica de gás de pirólise secundária (gás₂) e alcatrão inerte (tar_i) resultantes da pirólise secundária é de 78% e 22% respectivamente. As composições em fração mássica de gás₁ e gás₂ são apresentadas na Tab. 10.3.

Tabela 10.3 - Composição dos gases produzidos na pirólise primária e na pirólise secundária da madeira. (Adaptado de GERBER *et al.*, 2010).

Espécie	gás ₁ (fração mássica %)	gás ₂ (fração mássica %)
H ₂	3,2	1,73
CO	27,0	56,33
CH ₄	5,6	8,84
H ₂ O	25,6	0,00
CO ₂	38,6	11,10

Essas composições, depois de devida conversão de base mássica para base molar, fornecem os coeficientes estequiométricos das reações de pirólise primária e pirólise secundária que são inseridas no modelo do gaseificador estudado.

10.3 Reações de gaseificação

Como foi apresentado no Cap. 6, as reações de gaseificação são aquelas que em conjunto produzem o chamado gás de síntese, ou seja, uma mistura rica em H₂ e CO. Também foi introduzido que existem reações homogêneas e heterogêneas que fazem parte desse grupo, sendo que as homogêneas são reações com produtos e reagentes pertencentes à mesma fase física e as heterogêneas aquelas que possuem reagentes ou produtos de diferentes fases físicas. Essa diferenciação é importante para a cinética química, pois alguns mecanismos devem ser considerados no caso das reações heterogêneas para a obtenção das taxas de reação, incluindo o escoamento granular ou de partículas do problema da gaseificação, o que pode aumentar a complexidade do problema. Segundo PINHO (2012), na literatura existem diversos modelos com diferentes níveis de complexidade para representar essas reações.

Nas reações heterogêneas, envolvendo partículas, do processo de gaseificação é feita a hipótese de que não há formação de cinzas nas partículas. Essa hipótese simplifica a modelagem do problema como um todo também e diminui o número de espécies químicas a se modelar. Porém, é importante ressaltar que outros trabalhos como o de KÖPSEL E ZABAWSKI (1990) afirmam que as cinzas têm importante efeito catalizador nas reações de gaseificação. Mesmo se fosse desejado incluir as cinzas na modelagem, o modelo Euleriano adotado não guarda informações de uma determinada partícula ao longo do tempo e, portanto, a implementação de modelos de partícula sofisticados torna-se complexa (PINHO, 2012).

No presente trabalho, o modelo partícula de núcleo exposto, ilustrado na Fig. 10.5, é escolhido por ser mais fácil de ser implementado juntamente com a hipótese de que as partículas tem diâmetro constante durante as reações. Nesse modelo escolhido, o que acontece é uma redução da fração volumétrica da fase sólida devido ao consumo de massa de sólido nas reações de gaseificação heterogêneas, que possuem carbono sólido (*char*) nos reagentes e apenas gases nos produtos.

De acordo com SOUZA-SANTOS (2004), o modelo de partícula de núcleo exposto é aquele que mais se aproxima da realidade do que ocorre em reator de leito fluidizado. Essa constatação pode ser explicada pelo fato de as partículas estarem submetidas a intenso atrito, colisões e choque térmico nessa condição de operação, o que provoca a ruptura da camada de cinzas que se formaria em um núcleo de partícula e mantém o núcleo exposto.

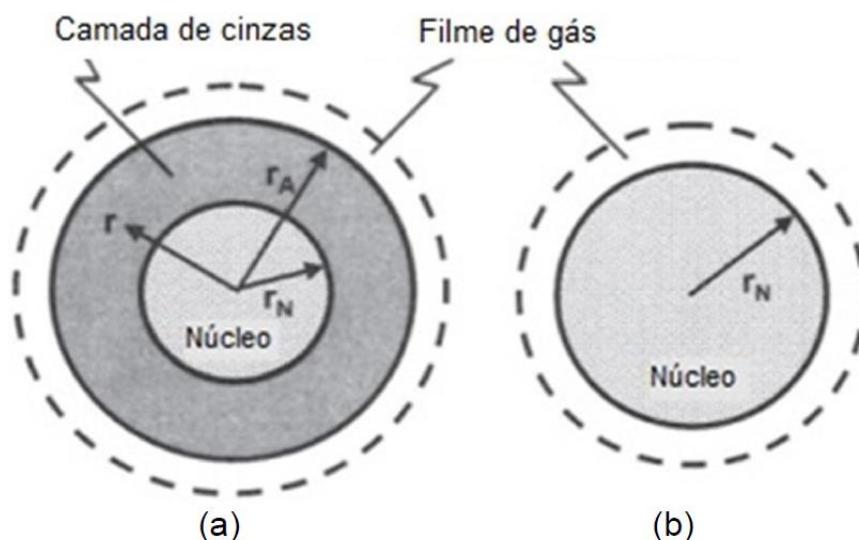


Figura 10.5 - Modelos de partícula. a) Núcleo não exposto; b) Núcleo exposto. (SOUZA-SANTOS, 2004; retirado de PINHO, 2012).

PINHO (2012) cita que na literatura existem muitos outros modelos que descrevem a gaseificação de uma partícula e existem modelos mais simples que estes apresentados aqui, os quais utilizam modelos de cinética simples de passo único para calcular as taxas de reações heterogêneas de gaseificação. Esses modelos necessitam de um coeficiente cinético experimental adequado às condições operacionais e que contemple todos os efeitos do processo de transferência de massa da partícula.

As taxas de conversão de carbono (*char*) por meio das reações de gaseificação com vapor d'água (R.5), reação de Boudouard (R.6) e metanação (R.7) são apresentadas na Tab. 10.4, assim como os seus respectivos coeficientes cinéticos.

Tabela 10.4 - Coeficientes cinéticos das reações de gaseificação heterogêneas.

Reação	Taxa de reação (mol/m ³ .s)	A _j (s ⁻¹)	T _{aj} (K)
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ (R.5)	$\frac{d[C]}{dt} = -A_{pm} * n_{pm} * k_5 * [H_2O]$	3,42	-15.600
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$ (R.6)	$\frac{d[C]}{dt} = -A_{pm} * n_{pm} * k_6 * [CO_2]$	3,42	-15.600
$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$ (R.7)	$\frac{d[C]}{dt} = -A_{pm} * n_{pm} * k_7 * [H_2]$	$3,42 \times 10^{-3}$	-15.600

onde a lei de Arrhenius (8.54) é alterada para:

$$k_j = A_j T_{sm} \exp\left(-\frac{T_{aj}}{T_{sm}}\right) \quad (10.6)$$

sendo T_{aj} a temperatura de ativação da reação j ; e T_{sm} a temperatura da fase sólida m .

Os coeficientes A_{pm} e n_{pm} são, respectivamente, a área de uma partícula da fase sólida m e o número de partículas por unidade de volume da fase sólida m , calculados utilizando as seguintes expressões:

$$A_{pm} = \pi \left(\frac{d_{pm}}{2} \right)^2 \quad (10.7)$$

$$n_{pm} = \frac{\varepsilon_{sm}}{\frac{4}{3} \cdot \left(\frac{d_{pm}}{2} \right)^3} \quad (10.8)$$

onde ε_{sm} é a fração de volume sólido e d_{pm} é o diâmetro da partícula sólida.

Os coeficientes A_{pm} e n_{pm} são utilizados para transformar a taxa de reação de uma taxa superficial para taxa volumétrica (forma implementada pelo *software* MFiX). Esses coeficientes também estão presentes em outras reações heterogêneas como aquelas da combustão que são discutidas na próxima seção.

Nota-se que as reações homogêneas são muito mais rápidas que as reações heterogêneas. Contudo, não deixa de ser necessário modelá-las cineticamente (PETERSEN E WERTHER, 2005). As reações homogêneas são bastante influenciadas pela temperatura do reator, portanto algumas taxas dessas reações são definidas não só pelo coeficiente cinético mas também pela constante de equilíbrio da reação, a exemplo da reação (R.8) de deslocamento da gás-água (PINHO, 2012).

As reações homogêneas de gaseificação são o deslocamento gás-água ou “*Water-Gas Shift*” (R.8) e a reforma do metano (R.9). No entanto, muitos modelos de cinética química da gaseificação omitem a reação de reforma do metano. GÓMEZ-BAREA e LECKNER (2010) afirmam que essa reação é muito lenta nas condições tipicamente encontradas em gaseificadores de leito fluidizado borbulhante e que ela parece ter uma importância bem menor do que a das outras reações. Este trabalho procura replicar as condições do modelo de GERBER *et al.* (2010) que não considera essa reação de reforma do metano. Portanto, aqui essa reação também não será implementada no *software* MFiX para a simulação. Com caráter informativo tanto a taxa de reação do deslocamento gás-água (R.8) quanto a taxa de reação da reforma do metano (R.9) são apresentadas na Tab. 10.5.

Tabela 10.5 - Coeficientes cinéticos das reações de gaseificação homogêneas.

Reação	Taxa de reação	A_j (s^{-1})	E_{aj} (kJ/mol)
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ (R.8)	$\frac{d[CO]}{dt} = -k_8 \left[[CO][H_2O] + \frac{[CO_2][H_2]}{k_p(T_g)} \right]$ $k_p(T_g) = 0,0265 \cdot \exp\left(\frac{3958K}{T_g}\right)$	$2,78 \times 10^6$	12.554
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ (R.9)	$\frac{d[CH_4]}{dt} = -k_9[CH_4][H_2O]$	$3,0 \times 10^8$	125

onde a lei de Arrhenius é utilizada na forma apresentada em (8.54) e T_g é a temperatura do gás.

10.4 Combustão

As reações de combustão são fundamentais para a auto sustentação do processo de gaseificação, pois elas fornecem a energia necessária para que as reações endotérmicas do processo aconteçam. Essas reações consomem como reagentes principais o *char* e os gases voláteis da pirólise através de oxidação. A ocorrência dessas reações está concentrada na parte inferior do reator onde é injetado o ar como fluido gasificante e existe, portanto, oxigênio em proporção estequiométrica ou em excesso para acontecer a combustão completa. É importante que essas reações consumam a maior parte do oxigênio para que possam acontecer as reações de gaseificação que necessitam de condições subestequiométricas.

As taxas das reações de combustão são definidas a seguir, começando pela reação heterogênea de combustão do *char* ou oxidação completa do carbono (R.10). Nota-se que a reação de oxidação parcial do carbono (R.11) não foi considerada para manter a semelhança com o modelo de GERBER *et al.* (2010) que também não considera essa reação. Os coeficientes cinéticos da combustão do *char* são apresentados na Tab. 10.6 (GERBER *et al.*, 2010), onde é utilizada novamente a lei de Arrhenius na forma da Eq. (10.7) para definir k . A_{pm} e n_{pm} também tem a mesma função apresentada anteriormente, de transformar uma taxa de reação superficial em taxa de reação volumétrica para o *software* MFiX. Sh é o número de Sherwood. Re é o número de Reynolds para o escoamento na partícula. Sc é o número de Schmidt. D_g é o coeficiente de difusividade da fase gás e T_{sm} é a temperatura do sólido (partícula) da fase m .

Tabela 10.6 - Coeficientes cinéticos de combustão do char.

Reação	Taxa de reação (mol/m ³ .s)	A (s ⁻¹)	T _a (K)
$C + O_2 \leftrightarrow CO_2$ (R.10)	$\frac{d[C]}{dt} = -A_{pm} * n_{pm} * (k_r^{-1} + k_d^{-1})^{-1} [O_2]$ $k_r = k_{10}$ $k_d = \frac{Sh \cdot D_g}{d_p}; Sh = 2 + 0,6Re_{sm}^{\frac{1}{2}} \cdot Sc^{\frac{1}{3}}$ $Re_{sm} = \frac{d_{pm} v_g - v_{sm} }{\nu_g}; Sc = \mu_g/\rho_g \cdot D_g$ $D_g = 3,13 \left(\frac{T_{sm}}{1500} \right)^{1,75} p_0/p$	1,04 x 10 ³	-11.200

Esse modelo deve considerar também, na expressão da taxa de reação, um termo de resistência à difusão gasosa entre o gás reagente e o filme de gás em torno da partícula e um termo de resistência à reação propriamente dita. Tem-se então que este modelo considera os efeitos de natureza química e de difusão gasosa no cálculo da taxa de reação.

As reações de combustão ou oxidação homogêneas consideradas nesse modelo são: combustão ou oxidação do monóxido de carbono (R.12), combustão ou oxidação do metano (R.13) e combustão ou oxidação do hidrogênio (R.14). Essas são as reações mais rápidas que acontecem no reator, sendo a reação de combustão do metano a mais lenta delas (PINHO, 2012). As taxas das reações de combustão homogêneas foram retiradas de GERBER *et al.* (2010) e são apresentadas na Tab. 10.7, onde k_j é obtido utilizando-se a lei de Arrhenius (8.54) na forma: $k_j = A_j \exp\left(-\frac{T_{aj}}{T_g}\right)$.

Tabela 10.7 - Coeficientes cinéticos das reações de combustão homogêneas.

Reação	Taxa de reação	A _j (s ⁻¹)	T _{aj} (K)
$CO + 0.5O_2 \leftrightarrow CO_2$ (R.12)	$\frac{d[CO]}{dt} = -k_{12}[CO][O_2]^{0,25}[H_2O]^{0,5}$	3,98 x 10 ¹⁴	20.119
$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O$ (R.13)	$\frac{d[CH_4]}{dt} = -k_{13}[CH_4]^{0,7}[O_2]^{0,8}$	1,58 x 10 ¹³	24.343
$H_2 + 0.5O_2 \leftrightarrow H_2O$ (R.14)	$\frac{d[H_2]}{dt} = -k_{14}[H_2][O_2]$	2,196 x 10 ¹²	13.127

11 ESTUDO DE CASO

O estudo realizado neste trabalho se concentra em um caso de gaseificador de biomassa baseado naquele estudado por GERBER *et al.* (2010). Todas as simulações são realizadas através do código MFIX discutido anteriormente e nesse ambiente toda a modelagem espacial, física, química e numérica é implementada. O objetivo é obter resultados de simulação que possam ser comparados e validados com aqueles de um trabalho que possua resultados experimentais.

Nesse capítulo, detalhes sobre o domínio, as condições iniciais e condições de contorno do reator são apresentados. Depois são apresentados os parâmetros numéricos de simulação e como estes são introduzidos na entrada de dados do MFIX. Alguns parâmetros são discutidos com maior aprofundamento que outros dependendo da importância que possuem para os casos de simulação. Em seguida são introduzidos cada um dos casos que foram simulados, são explicadas as diferenças entre cada um deles e o que se espera obter em cada um deles. Finalmente, os resultados são apresentados, comparados e comentados.

Neste capítulo também é incluída uma análise termodinâmica do reator. Essa análise procura quantificar o efeito do modelo de secagem da biomassa sobre a temperatura dos gases na saída do reator e fornecer uma estimativa que sirva de referência para o efeito que a implementação do modelo de secagem no MFIX pode acarretar.

11.1 Equipamento

O equipamento estudado é um reator de gaseificação de biomassa experimental que foi introduzido por GERBER *et al.* (2010) em seu trabalho. Trata-se de um reator de gaseificação de madeira, com leito fluidizado borbulhante, de escala de laboratório que foi construído e posto em operação no Instituto de Engenharia de Energia do Instituto de Tecnologia de Berlin, na Alemanha. Os autores descrevem o reator como sendo constituído inteiramente de vidro de quartzo e de leito de *char* apenas. O reator é aquecido externamente utilizando resistências elétricas e é isolado com material isolante exceto por uma pequena janela de 10 cm para observar o interior do reator.

Esse reator opera em pressão atmosférica e recebe alimentação de madeira moída (serragem) por uma entrada lateral na sua parte inferior. Ar pré-aquecido entra pelo fundo, na parte inferior do reator. O reator em si é composto de um cilindro inferior e um cilindro superior de diâmetro maior, os dois unidos por uma expansão cônica. O esquema e as dimensões (em milímetros) do reator são apresentados na Fig. 11.1.

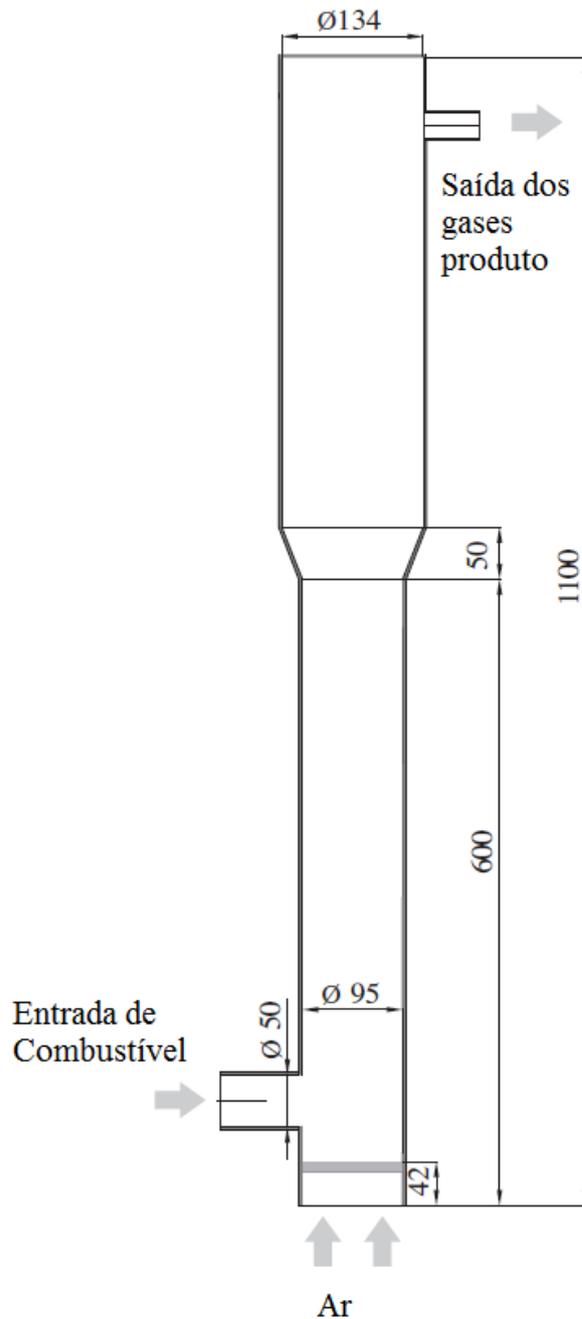


Figura 11.1 - Reator de leito fluidizado objeto de estudo. (Alterado de GERBER et al., 2010).

No experimento de GERBER *et al.* (2010), a madeira entra a uma taxa de 2 kg/h no reator e o ar é injetado a uma velocidade de 0,25 m/s a uma temperatura de aproximadamente 670 K. O reator é iniciado com um leito composto apenas de *char* e em seu interior apenas gás nitrogênio pré-aquecido em velocidade inferior à velocidade de fluidização está presente. Termopares monitoram a temperatura no interior do reator e os gases da saída são analisados e têm sua composição determinada por equipamentos de cromatografia de gás e espectroscopia de massa a laser. Assim, os dados de temperatura e composição dos gases produzidos foram bem documentados durante as diversas etapas e condições de operação do reator.

Em seu trabalho, os autores utilizam esses dados para serem comparados com os dados obtidos pela simulação do modelo desse reator que eles desenvolveram para o código MFIX.

Os resultados tanto do experimento quanto da simulação de GERBER *et al.* (2010) são apresentados adiante e juntamente com os resultados das simulações realizadas neste trabalho.

11.2 Modelo Computacional

O gaseificador foi modelado no MFIX, que utiliza os modelos matemáticos já discutidos nos outros capítulos. No MFIX são utilizados os submodelos padrão que descrevem a fluidodinâmica no código.

11.3 Domínio e condições iniciais e de contorno

11.3.1 Domínio de simulação

O reator esquematizado na Fig. 11.1 é modelado no MFIX através da discretização de seu domínio em coordenadas retangulares 2D para que o MFIX possa resolver as equações de massa, conservação de quantidade de movimento, energia e espécies em uma malha de volumes de controle utilizando algoritmos do tipo SIMPLE discutidos no Cap. 9.

A malha desenvolvida tem Δx não uniforme, sendo $\Delta x = 0,65$ cm para os três primeiros e três últimos intervalos Δx no domínio. Enquanto que na região interna do domínio, $\Delta x = 0,6785$ cm e conta com 14 intervalos desse tipo. No total o comprimento do domínio na coordenada x é de 13,399 cm.

Diferentemente do que ocorre na coordenada x , a malha utilizada é uniforme na coordenada y . O domínio tem altura total em y de 110,0 cm divididos uniformemente em 160 intervalos, o que fornece um intervalo $\Delta y = 0,6875$ cm. Logo, a malha do domínio será composta de retângulos de altura sempre igual a 0,6875 cm e comprimento que pode ser de 0,65 cm nas extremidades ou de 0,6785 cm na região interior.

Como o modelo é bidimensional, não há divisão da profundidade em diversos intervalos de Δz . Porém, o MFIX trabalha nesses casos com a profundidade sendo composta de apenas um intervalo e de valor igual à unidade por padrão.

O MFIX trata cada “retângulo” da malha como uma célula de um arranjo endereçável onde cada célula possui um índice para a coordenada x , y e z que são respectivamente I , J e K . Se, por exemplo, deseja-se referir-se a uma célula de $I=4$, $J=19$ e $K=1$, esta será o retângulo de número 4 (sendo o primeiro de número 1) da esquerda para a direita (ou de oeste para leste, como é definido no vocabulário do MFIX) e de número 19 (sendo o primeiro de número 1) de baixo para cima (ou de sul para norte no vocabulário do MFIX). O índice $K=1$ deve ser necessariamente definido

para o MFiX, mas no caso de uma modelagem bidimensional como a deste trabalho ele será sempre igual a 1.

Esses dados são inseridos no arquivo de entrada *mfix.dat* discutido no Cap. 9.

A malha utilizada neste presente trabalho é a mesma que foi utilizada por VERISSIMO (2014). Em seu trabalho, o autor realiza um estudo de convergência de malha para um domínio espacial de reator de mesmas características daquele estudado no presente trabalho. O autor varia o número de elementos presentes na malha, deixando-a mais grossa ou mais refinada e conclui que não há necessidade de um maior refinamento em relação à malha original.

11.3.2 Condições de contorno

O domínio formado é um retângulo de altura 110,0 cm e comprimento 13,399 cm, porém o reator estudado é formado de duas seções de cilindro de diâmetros distintos e uma conexão, ou expansão, entre elas como pode ser observado no esquema da Fig. 11.1. Portanto, o espaço que de fato é o interior do reator tem um contorno diferente desse domínio, e também deve ser definido no arquivo de entrada a fim de se obter o desenho de reator desejado.

Os contornos do reator são definidos através da seção de condições de contorno no arquivo de entrada do MFiX. Nessa seção são definidas as regiões de cada condição de contorno, podendo ser parede, fluxo de massa, ou pressão constante, sendo que estas duas últimas podem ser entrada ou saída. A parede pode ser de condição de deslizamento (*Free Slip Wall*), condição de não-deslizamento (*No Slip Wall*) ou deslizamento parcial (*Partial Slip Wall*). As regiões de cada uma dessas condições de contorno são definidas pelas coordenadas do domínio e assim é possível desenhar o contorno que se desejar. Na Tab. 11.1 são apresentadas as condições de contorno do reator utilizadas por GERBER *et al.* (2010).

Tabela 11.1 - Condições de contorno de GERBER *et al.* (2010).

Entrada de combustível (Biomassa)	
$u_{biomassa}$	0,035 cm/s
$T_{biomassa}$	423 K
$\rho_{biomassa}$	585 kg/m ³
u_{H_2O}	7,9 cm/s
T_{H_2O}	423 K
X_{H_2O}	1,0
P_g	1 atm
ε_s	0,65

Tabela 11.2 (Cont.) - Condições de contorno de GERBER *et al.* (2010).

Entrada de Ar	
u_g	25,0 cm/s
T_g	670 K
P_g	1 atm
Paredes	
$T_{zona\ 1}$	970 K
$T_{zona\ 2}$	570 K
Tipo de condição	Condição de deslizamento

As paredes do reator são divididas em zonas de temperatura. A zona 1, de temperatura de parede igual a 970 K, é a parte inferior do reator que compreende todo o cilindro de menor diâmetro desde a extremidade inferior até a junção com a expansão cônica. A zona 2, de temperatura igual a 570 K, é a parte superior do reator e compreende a expansão cônica e o cilindro de diâmetro maior até sua extremidade superior. Estas são condições do tipo “On-Off” em que se tenta replicar a condição aplicada às paredes reais do reator, onde resistências elétricas são ligadas e desligadas para manter a temperatura das paredes o mais próximo de um determinado valor. GERBER *et al.* (2010) utilizaram em seu trabalho a condição de deslizamento nas paredes, em que as velocidades das fases sólidas e gasosas podem ser diferentes de zero na região das paredes. Este trabalho, porém, considera na modelagem de todos os casos a condição “não-deslizamento” nas paredes por recomendação de VERISSIMO (2014) que obteve resultado mais próximos dos resultados experimentais de GERBER *et al.* (2010) ao utilizar essa condição.

A região da expansão cônica no domínio bidimensional se torna um “trapézio” onde as paredes são dois segmentos inclinados que unem as extremidades superiores das paredes do cilindro menor às extremidades inferiores das paredes do cilindro maior. No entanto, por este ser um domínio discretizado em uma malha finita de células retangulares, as linhas desses lados não são linhas retas, mas “escadas” de retângulos como ilustrado na Fig. 11.2.

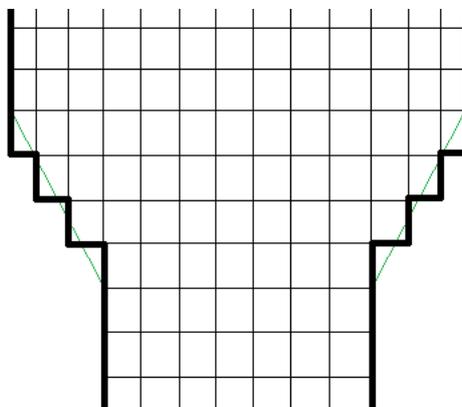


Figura 11.2 - Esquema ilustrativo da expansão cônica discretizada no MFiX. (o número de células e suas proporções não refletem a realidade do modelo).

A entrada de combustível descrita acima e utilizada por GERBER *et al.* (2010) e outros trabalhos é aquela do modelo de secagem instantânea da umidade presente na biomassa. Nessa abordagem existem dois fluxos de massa na entrada: um fluxo de biomassa seca (fase sólida, partículas) de velocidade 0,035 cm/s como indicado na Tab. 11.1 e outro de vapor d'água (fase gasosa) de velocidade 7,9 cm/s. Estes valores devem fazer com que a taxa de fluxo mássico de vapor d'água seja 10% da massa total inserida no reator por essa entrada.

O modelo de secagem instantânea será repetido em um primeiro caso de simulação realizado para validação da modelagem MFiX, no entanto essa condição de contorno é alterada no modelo de secagem da biomassa "Secagem Cinética", implementado no presente trabalho e conforme foi discutido no Cap. 10. A Tab. 11.2 apresenta as condições de contorno na entrada de biomassa do modelo "Secagem Cinética" para um teor de umidade $U_t = 10\%$.

Tabela 11.3 - Condição de contorno de entrada de biomassa para modelo "Secagem Cinética".

Entrada de combustível (Biomassa)	
$u_{biomassa}$	0,03889 cm/s
$T_{biomassa}$	423 K
$\rho_{biomassa}$	585 kg/m ³
U_t	10%
u_g	0,0 cm/s
T_{H_2O}	423 K
X_{H_2O}	0,0
P_g	1 atm
ε_s	0,65

A fração da fase sólida ε_s é tal que a fração de fase gasosa ε_g seja igual à condição inicial para o leito, que será apresentada a seguir na seção das condições iniciais.

Para outros valores de teor de umidade o valor da velocidade de biomassa na entrada é alterado segundo a equação (10.6). Nos casos estudados neste trabalho: Para teor de umidade $U_t = 0\%$, $u_{biomassa} = 0,035$ cm/s; para teor umidade $U_t = 5\%$, $u_{biomassa} = 0,03684$ cm/s.

11.3.3 Condições iniciais

A simulação de GERBER *et al.* (2010) e a simulação do presente trabalho começam com um leito de 35 cm de altura, composto de dois tipos de *char* (*char 1* e *char 2*) no interior do reator. São considerados dois tipos de *char* para representar dois

tamanhos distintos de partícula de *char*, apresentados na Tab. 11.4. O reator inicialmente encontra-se preenchido de gás nitrogênio apenas, segundo as condições do experimento de GERBER *et al.* (2010). A Tab. 11.3 apresenta as condições iniciais utilizadas.

Tabela 11.4 - Condições iniciais de GERBER *et al.* (2010).

Leito	
T_g	1020 K
P_g	1 atm
V_g	0,0 cm/s
$v_{sólidos}$	0,0 cm/s
$\varepsilon_{s,char1}$	0,325
$\varepsilon_{s,char2}$	0,325
$\varepsilon_{s,biomassa}$	0,0
X_{N_2}	1,0
h_{leito}	35 cm
Freeboard (região acima do leito)	
T_g	1020 K
P_g	1 atm
V_g	0,0 cm/s
ε_g	1,0
X_{N_2}	1,0

Essas mesmas condições são utilizadas em todos os casos estudados neste presente trabalho.

11.3.4 Propriedades materiais das partículas sólidas

São consideradas três fases sólidas no trabalho de GERBER *et al.* (2010) e no presente trabalho: A fase sólida 1 da biomassa, a fase sólida 2 do *char* 1 e a fase sólida 3 do *char* 2. As duas fases de *char* possuem as mesmas propriedades exceto pelo diâmetro da partícula. A Tab. 11.4 apresenta as propriedades e características materiais das partículas sólidas.

Tabela 11.5 - Propriedades físicas dos materiais da simulação de GERBER et al. (2010).

Propriedade física do material	
$\rho_{biomassa}$	585 kg/m ³
ρ_{char}	450 kg/m ³
$d_{biomassa}$	4,0 mm
$d_{char 1}$	2,0 mm
$d_{char 2}$	1,5 mm
$C_{p,biomassa}$	2380 J/kg.K
$C_{p,char}$	1600 J/kg.K
$\lambda_{biomassa}$	0,158 W/m.K
λ_{char}	0,107 W/m.K

11.4 Parâmetros e formulações numéricas da simulação

11.4.1 Parâmetros de definição da simulação e submodelos físicos

O MFiX permite a seleção e ajuste de diversos parâmetros numéricos e formulações de relações físicas e químicas para controle da simulação e para que o usuário possa personalizar a simulação dependendo de como deseja modelar cada caso.

A seção do arquivo *mfix.dat* chamada de *RUN CONTROL*, introduzida no Cap. 9, contém as informações básicas da execução da simulação. O nome do caso, dado aos arquivos de saída, é definido nessa seção, o sistema de unidades é definido e o escolhido é “CGS” (Centímetros, Gramas e Segundos), o tipo de execução é definido (uma nova execução ou a continuação de uma execução anterior), o instante de início e o tempo total de simulação, que nas simulações realizadas neste trabalho é de 200s. Também são definidos o intervalo de tempo “DT”, com o qual começa a simulação, DT_MIN e DT_MAX, o valor mínimo aceito de intervalo de tempo e o valor máximo aceito de intervalo de tempo, respectivamente. Nesta seção podem ser alterados os submodelos que descrevem o comportamento das fases sólidas de partículas. A Tab. 11.5 apresenta os parâmetros que alteram esses submodelos.

Tabela 11.6 - Submodelos utilizados para descrever o comportamento das fases sólidas.

Opção de submodelo	Modelo escolhido	
	GERBER <i>et al.</i> (2010)	Presente trabalho
Relação Constitutiva	Modelo de Princeton modificado	Modelo de transição suave
Empacotamento crítico (ε_s^*)	0,35	0,35
Modelo de tensões de atrito	$\varepsilon_s < \varepsilon_s^* \rightarrow$ Modelo de Schaeffer $\varepsilon_s \geq \varepsilon_s^* \rightarrow$ Modelo de Princeton	$\varepsilon_s < \varepsilon_s^* \rightarrow$ Modelo de Schaeffer $\varepsilon_s \geq \varepsilon_s^* \rightarrow$ Modelo viscoso
Correlação de arraste	Modelo de Syamlal e O'Brien	Modelo de Syamlal e O'Brien ou Modelo de Gidaspow com <i>Blend</i>

Foi utilizado o modelo de transição suave para as tensões de escoamento granular. Este foi implementado por VERISSIMO (2014) e apresentou bons resultados para a reprodução da simulação de GERBER *et al.* (2010).

A correlação de arraste padrão do MFIX é aquela do submodelo de Syamlal e O'Brien, e esta foi a utilizada por GERBER *et al.* (2010), PINHO (2012) e VERISSIMO (2014). A correlação de arraste de Syamlal e O'Brien também é utilizada neste trabalho, porém além desta, foram realizadas simulações para se testar a influência do uso da correlação de arraste de Gidaspow com transição suave (*Blend*).

Na seção de parâmetros materiais também são definidos alguns parâmetros físicos em relação à interação de partículas. Esses parâmetros estão expressos na Tab. 11.6.

Tabela 11.7 - Parâmetros físicos das fases sólidas nas simulações.

Parâmetros físicos	
e_{lm} (coeficiente de restituição para colisão entre partículas)	0,8
ϕ (ângulo de fricção interna)	30,0°
C_f (coeficiente de atrito)	0,1

11.4.2 Parâmetros numéricos da simulação

A seção seguinte do arquivo *mfix.dat* é a *NUMERICAL SECTION* onde são inseridos parâmetros que definem o método numérico da simulação. Como foi visto anteriormente, o método utilizado pelo MFIX se baseia no esquema SIMPLE para resolução iterativa das equações. Aqui nessa seção, os seguintes parâmetros são definidos:

- i) MAX_NIT: Número máximo de iterações por passo da simulação, que especifica um limite para quantas iterações o computador pode fazer antes de se considerar que a variável calculada divergiu. Valor utilizado: 800.
- ii) TOL_RESID: Limite de tolerância de resíduos das equações para se considerar que houve convergência na variável. Padrão: 10^{-4} .
- iii) MAX_INLET_VEL_FAC: Fator de velocidade máxima tolerada em relação às velocidades de entrada. Padrão: 1,0.
- iv) DISCRETIZE(EQ_ID): Número que define qual esquema de discretização é utilizado para cada uma das equações resolvidas pelo código. Foi utilizado o esquema de número “2” que é o Superbee, recomendado pelo manual do MFIX, para todas as equações e em todas as simulações realizadas.
- v) UR_FAC(EQ_ID): “Fator de sub-relaxação”. Padrão é 0,8; 0,5 ou 1,0 dependendo da equação, mas esse fator pode ser alterado para melhorar a convergência das variáveis das equações.

Esses parâmetros podem ser alterados entre pausas e interrupções da simulação para melhorar o desempenho e diminuir o tempo computacional ou permitir que a simulação não seja interrompida por problemas de convergência.

11.5 Cálculo da variação de temperatura devido à umidade

Como já foi discutido antes, os modelos de gaseificador apresentados em diversos trabalhos fazem a hipótese de que a secagem da biomassa acontece de forma instantânea por causa da alta temperatura de operação dentro do reator de gaseificação. Porém, surge o questionamento de qual seria, quantitativamente, a influência de um modelo de secagem da biomassa (*i.e.*: a evaporação da água líquida contida na biomassa) em um gaseificador.

Para avaliar essa influência é realizado um cálculo de estimativa da variação de temperatura de operação em regime estacionário do gaseificador ao se considerar que uma parcela da massa do combustível (biomassa) na entrada no reator é composta de água líquida (o teor de umidade) como foi apresentado na descrição do modelo “Secagem Cinética”.

11.5.1 Principais hipóteses

- i) O reator é um volume de controle de superfície fechada e isolado termicamente do exterior ($Q = 0$).
- ii) Esse reator opera em regime permanente ($d/dt = 0$).
- iii) A água da umidade sofre completa vaporização nas condições da atmosfera de dentro do reator.
- iv) Operação em pressão atmosférica $P = 1$ atm.
- v) Teor de umidade na biomassa de 10% em massa.
- vi) Calor específico dos gases dado pelos coeficientes da tabela de dados termoquímicos do arquivo *BURCAT.THR* utilizada pelo MFIX e a composição dos gases não varia.

A hipótese de que o reator opera em regime permanente é utilizada apenas para este cálculo de estimativa. Na realidade, um reator de gaseificação do regime de fluidização estudado nunca opera em um verdadeiro permanente por causa das suas características. No entanto, os reatores de gaseificação estudados atingem um regime chamado de “pseudo-permanente”, onde existem variações com o tempo em pequenos intervalos de tempo, mas em grandes intervalos a média dos resultados se mantém constante com o tempo.

11.5.2 Estudo de Caso

Em um primeiro momento, o caso escolhido é baseado nos dados da simulação de GERBER *et al.* (2010) para o reator de gaseificação, por ser aquela que se deseja replicar.

Nesse caso a temperatura de operação em regime pseudo-permanente do reator é de 969 K e a composição dos gases de saída, em base molar, é mostrada na Tab. 11.7.

Tabela 11.8 - Composição dos gases na saída do reator da simulação de GERBER *et al.* (2010).

Substância	Fração molar (%)
H2	7,60%
CO	13,90%
O2	0,0%
N2	51,42%
CH4	3,60%
H2O	6,77%
CO2	15,80%
TAR	0,91%

Como foi enunciado acima, a composição dos gases é considerada fixa. Contudo, na realidade, ao se alterar a temperatura do reator (o que é esperado ao se considerar o calor de vaporização da água) ocorre alteração da cinética das reações químicas dentro do reator, de forma que é possível que a composição final dos gases seja afetada. No entanto se a diferença de temperatura for baixa, espera-se que o erro provocado por esse efeito seja pequeno. Nota-se que esse cálculo não deve ser tido como exato, mas sim uma aproximação.

11.5.3 Cálculo do C_p da mistura de gases

O valor do calor específico a pressão constante (C_p) de uma mistura de gases é calculado utilizando coeficientes fornecidos na base de dados termoquímicos do MFiX, no arquivo *BURCAT.THR* utilizando a seguinte expressão (Retirada do manual do MFiX 2015-1):

Para cada componente da mistura:

$$\frac{C_{p,n}}{R_n} = a_1 + a_2 \cdot T + a_3 \cdot T^2 + a_4 \cdot T^3 + a_5 \cdot T^4 \quad (11.1)$$

Onde T é a temperatura em K, R_n é a constante do gás da espécie química n e a_k são os coeficientes do polinômio.

Deve-se ter atenção, pois na tabela do arquivo *BURCAT.THR* as unidades estão em CGS e a constante do gás é expressa em cal/mol.K.

Essa expressão é resolvida para cada espécie componente do gás a fim de se obter $C_{p,mistura}$ (Calor específico a pressão constante da mistura de gases):

$$C_{p,mistura} \left[\frac{cal}{mol.K} \right] = \sum_{n=1}^{N_g} C_{p,n} \cdot Y_{gn} \quad (11.2)$$

onde N_g é o número total de espécies gasosas, n é o índice de uma espécie gasosa e Y_{gn} é a fração molar da espécie química correspondente na fase gasosa.

Utilizando esses dados e expressões é possível calcular o $C_{p,mistura}$ da mistura da Tab. 11.7, para a temperatura de 969 K. O $C_{p,mistura}$ obtido com ajuda de uma planilha do Excel e os dados do arquivo *BURCAT.THR* foi: 8,9887 cal/mol.K ou 1,3273 kJ/kg.K para T = 969 K.

Também foi calculada a massa molecular da mistura de gases, que é igual a 28,35 kg/kmol.

11.5.4 Volume de controle

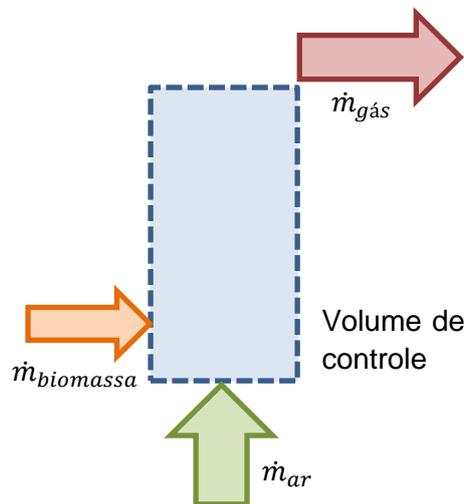


Figura 11.3 - Ilustração do esquema de reator volume de controle.

O reator é considerado como se fosse um volume de controle isolado onde existem dois fluxos de entrada de massa $\dot{m}_{biomassa}$ e \dot{m}_{ar} , fluxo mássico de entrada de biomassa e fluxo mássico de entrada de ar respectivamente, e um fluxo de saída $\dot{m}_{gás}$ que é a saída da mistura de gases. Uma ilustração do volume de controle do reator é apresentada na Fig. 11.3.

Como se considera que o reator opere em regime permanente, pode-se escrever pela conservação de massas :

$$\dot{m}_{gás} = \dot{m}_{ar} + \dot{m}_{biomassa} \quad (11.3)$$

onde :

$$\dot{m}_{ar} = v_{ar,entrada} \cdot A_{entrada\ de\ ar} \cdot \rho_{ar} (@P_{atm}; T = 670K)$$

$$v_{ar,entrada} = 0,25\ m/s; A_{entrada\ de\ ar} = 9,499 \cdot 10^{-4} m^2; \rho_{ar} = 0,527\ kg/m^3$$

A velocidade do ar na entrada ($v_{ar,entrada}$) é aquela da Tab. 11.1. A área da entrada de ar ($A_{entrada\ de\ ar}$) é fornecida pelo MFiX e se considera que a simulação é bidimensional. A massa específica do ar (ρ_{ar}) na temperatura de 670 K (condição de contorno, também na Tab 11.1) é calculada através de tabela de propriedades físicas do ar de OZISIK (1990).

$$\dot{m}_{biomassa} = v_{biomassa\ seca,entrada} \cdot A_{entrada} \cdot \rho_{biomassa} \cdot \varepsilon_{s,entrada} / (1 - U_t) \quad (11.4)$$

$$v_{biomassa\ seca,entrada} = 0,35 \cdot 10^{-3}\ m/s; A_{entrada} = 4,8125 \cdot 10^{-4}\ m^2;$$

$$\rho_{biomassa} = 585\ kg/m^3; \varepsilon_{s,entrada} = 0,65\ e\ U_t = 0,1\ (10\% \text{ de umidade})$$

$\dot{m}_{biomassa}$ é dividido por $(1 - U_t)$ para contabilizar o teor de umidade

$$\dot{m}_{ar} = 1,2515 \times 10^{-4}\ kg/s\ e\ \dot{m}_{biomassa} = 7,1165 \times 10^{-5}\ kg/s$$

$$\dot{m}_{H_2O} = \dot{m}_{biomassa} \cdot U_t = 7,1165 \times 10^{-6}\ kg/s$$

$$\dot{m}_{gás.} = 1,9631 \times 10^{-4}\ kg/s$$

11.5.5 Cálculo da diferença de temperatura

Considerando agora a 1ª Lei da Termodinâmica para o volume de controle:

$$\frac{dE_{v.c.}}{dt} = Q_{v.c.} - W_{v.c.} + \sum m_e h_{tot,e} - \sum m_s h_{tot,s} \quad (11.6)$$

Como não há trocas de calor, nem trabalho sendo produzido e o volume de controle está em regime permanente, a equação se reduz a:

$$\sum m_e h_{tot,e} = \sum m_s h_{tot,s} \quad (11.7)$$

Faz-se a hipótese de que a mistura de gases na saída é um gás termicamente perfeito:

$$h_{mistura} = h_{mistura}(T_i) = C_{p,mistura}(T_i) \cdot T_i \quad (11.8)$$

Agora, considerando a evaporação da umidade na biomassa na secagem, o calor de evaporação será:

$$\dot{m}_{H_2O} \cdot h_{lv}(P_{atm})$$

onde $h_{lv} = 2776,38$ kJ/kg (Para $P = 100$ kPa e $T = 150^\circ\text{C}$ na tabela B.1.3 de VAN WYLEN *et al.*, 2009) e \dot{m}_{H_2O} já foi calculado acima.

A variação de temperatura da mistura de gases na saída pode ser calculada com:

$$\dot{m}_{mist} \cdot (C_{p,sem\ secagem} \cdot T_{sem\ secagem} - C_{p,com\ secagem} \cdot T_{com\ secagem}) = \dot{m}_{H_2O} \cdot h_{lv}(P_{atm}) \quad (11.9)$$

onde $T_{sem\ secagem}$ é a temperatura da simulação de GERBER *et al.* (2010) em que não é considerada a secagem da biomassa. $C_{p,sem\ secagem}$ é o $C_{p,mistura}$ que foi calculado nas subseções acima para essa temperatura.

No momento existem duas incógnitas ($C_{p,com\ secagem}$ e $T_{com\ secagem}$) e apenas uma equação. Portanto, é preciso realizar iterações para determinar o valor de $T_{com\ secagem}$, que é a temperatura de saída dos gases considerando a secagem.

11.5.6 Iterações para cálculo da variação de temperatura

1ª iteração para cálculo da variação de temperatura

Considera-se em uma primeira aproximação que :

$$C_{p,sem\ secagem} = C_{p,com\ secagem} = C_{p,mistura} \text{ (calculado para } T = 969 \text{ K)}$$

Essa aproximação simplifica a equação (11.9) em:

$$\dot{m}_{mist} \cdot C_p (T_{sem\ secagem} - T_{com\ secagem}) = \dot{m}_{H_2O} \cdot h_{lv}(P_{atm})$$

ou

$$T_{sem\ secagem} - T_{com\ secagem} = \frac{\dot{m}_{H_2O} \cdot h_{lv}(P_{atm})}{\dot{m}_{mist} \cdot C_p} \quad (11.10)$$

Substituindo os valores do lado direito da equação obtemos:

$$T_{sem\ secagem} - T_{com\ secagem} = 75,83 \text{ K}$$

Com $T_{sem\ secagem} = 969$ K:

$$T_{com\ secagem} = 893,17 \text{ K}$$

2ª iteração para cálculo da variação de temperatura

Consideramos a aproximação: $C_{p,com\ secagem} = C_{p,mistura}$ ($T = 893,17$ K).

Obtém-se que $C_{p,com\ secagem} = 1,30374$ kJ/kg.K

A equação (11.9) é reescrita como:

$$T_{com\ secagem} = \frac{C_{p\ sem\ secagem} \cdot T_{sem\ secagem}}{C_{p\ com\ secagem}} - \frac{\dot{m}_{H_2O} \cdot h_{lv}(P_{atm})}{\dot{m}_{mist} \cdot C_{p\ com\ secagem}}$$

Substituindo os valores do lado direito da equação:

$$T_{com\ secagem} = 909,34\ K$$

E:

$$T_{sem\ secagem} - T_{com\ secagem} = 59,66\ K$$

3ª iteração para cálculo da variação de temperatura

Analogamente ao que foi feito na 2ª iteração, obtemos:

$$C_{p,com\ secagem} = C_{p,mistura} (T = 909,34\ K)$$

$$C_{p,com\ secagem} = 1,30876\ kJ/kg.K$$

Logo,

$$T_{com\ secagem} = 905,85\ K$$

$$T_{sem\ secagem} - T_{com\ secagem} = 63,15\ K$$

4ª iteração para cálculo da variação de temperatura

$$C_{p,com\ secagem} = C_{p,mistura} (T = 905,854\ K)$$

$$C_{p,com\ secagem} = 1,30763\ kJ/kg.K$$

Logo,

$$T_{com\ secagem} = 906,636\ K$$

$$T_{sem\ secagem} - T_{com\ secagem} = 62,36\ K = T_4$$

5ª iteração para cálculo da variação de temperatura

$$C_{p,com\ secagem} = C_{p,mistura} (T = 906,636\ K)$$

$$C_{p,com\ secagem} = 1,30788\ kJ/kg.K$$

Logo,

$$T_{com\ secagem} = 906,46\ K$$

$$T_{sem\ secagem} - T_{com\ secagem} = 62,54\ K = T_5$$

$\Delta T = (T_5 - T_4) = 0,18 \text{ K}$ e portanto o erro será dessa ordem.

Pode-se afirmar, portanto, que a diferença de temperatura do modelo de secagem instantânea para o modelo “Secagem Cinética” deve ser da ordem de $\Delta T = 62 \text{ K}$, ou seja, 6,4 % em relação à temperatura de 969 K da simulação de GERBER *et al.* (2010).

11.6 Casos simulados no MFiX

O primeiro caso que foi simulado no MFiX é uma réplica da simulação efetuada por GERBER *et al.* (2010) para fins de validação do código MFiX e da modelagem utilizada. Neste caso, todos os parâmetros e propriedades da simulação utilizados pelos autores são repetidos e deseja-se encontrar resultados semelhantes. Esse é um procedimento padrão que já foi realizado em outros trabalhos, como os de PINHO (2012) e VERISSIMO (2014).

Os outros casos simulados possuem cada um uma variação de parâmetros em relação à simulação com os parâmetros originais de GERBER *et al.* (2010). Os casos de maior interesse são aqueles em que é implementado o modelo de secagem “Secagem Cinética” já discutido.

A Tab. 11.8 resume as características de cada um dos casos simulados para este trabalho e seus parâmetros que foram alterados para cada caso.

Tabela 11.9 - Características e parâmetros dos casos simulados.

Caso	Descrição do caso	Teor de umidade	Velocidade de entrada da biomassa	Modelo de Arrasto	Modelo de Secagem
1	Réplica do GERBER <i>et al.</i> (2010)	10%	0,035 cm/s	Syamlal e O'Brien	Instantânea
2	com arrasto de Gidaspow <i>Blend</i>	10%	0,035 cm/s	Gidaspow com <i>Blend</i>	Instantânea
3	Gidaspow <i>Blend</i> sem umidade	0%	0,035 cm/s	Gidaspow com <i>Blend</i>	-
4	“Secagem Cinética” e Gidaspow <i>Blend</i>	5%	0,03684 cm/s	Gidaspow com <i>Blend</i>	“Secagem Cinética”
5	“Secagem Cinética”, Gidaspow <i>Blend</i>	10%	0,03889 cm/s	Gidaspow com <i>Blend</i>	“Secagem Cinética”
6	“Secagem Cinética”	10%	0,03889 cm/s	Syamlal e O'Brien	“Secagem Cinética”
7	“Secagem Cinética” sem calor de	10%	0,03889 cm/s	Syamlal e O'Brien	“Secagem Cinética”

O caso 1 é o caso de validação, e tenta realizar uma reprodução mais próxima possível da simulação realizada por GERBER *et al.* (2010). São utilizados os dados de dimensões do domínio, condições de contorno, condições iniciais e parâmetros físicos do trabalho desse autor. Todos os outros casos se baseiam neste. A seguir são citadas as diferenças que cada um dos outros casos possui em relação a este caso de validação.

Os casos 2 e 3 se baseiam na simulação de GERBER *et al.* (2010), porém utilizam a correlação de arrasto de Gidaspow com *Blend* (citada como GIDASPOW_BLEND). O caso 3, além disso, é um caso sem umidade na biomassa e portanto tem teor de umidade 0% na biomassa.

Os casos de 4 a 7 utilizam o modelo “Secagem Cinética” já discutido anteriormente para simular a secagem da água. O caso 4 com um teor de umidade de 5% e os casos 5, 6 e 7 com teor de umidade original de 10%. O modelo “Secagem Cinética” é responsável também pelas alterações da velocidade da biomassa na entrada do reator.

Os casos 4 e 5 utilizam a correlação de arrasto de Gidaspow com *Blend*.

Os casos 6 e 7 utilizam a correlação de arrasto de Syamlal e O'Brien (citada como “SYAMLAL”).

O caso 7 apesar de utilizar o modelo “Secagem Cinética”, tem uma alteração em suas equações de reação química para que a reação de secagem seja neutra do ponto de vista energético, isto é, o calor de reação é fixado em zero. Sendo assim, o caso 7 ainda mantém a cinética da reação de secagem que transforma a espécie química “MOISTURE” em vapor d'água. Com essa alteração, procura-se descobrir a influência do modelo cinético de secagem sobre a dinâmica do escoamento e reações do reator, sem alterar a temperatura do reator com a inclusão do calor latente de vaporização da água.

11.7 Tabelas de Resultados

Os resultados das simulações de cada um dos casos são apresentados a seguir. Os dados de maior relevância e escolhidos para caracterizar cada um dos casos são a temperatura do gás na saída do reator (parte superior) e a composição dos gases na saída do reator, na média dos últimos 20 segundos de simulação (de $t = 180$ s a $t = 200$ s), quando se espera que o reator tenha atingido regime pseudo-permanente ou esteja próximo o suficiente do regime pseudo-permanente.

Também está incluso nas tabelas dos resultados (Tab. 11.9) informação sobre o tempo de computação necessário para cada caso.

A Tab. 11.9 contém um resumo das características de cada caso simulado e de trabalhos referência (GERBER *et al.*, 2010 e VERISSIMO, 2014).

A Tab. 11.10 contém os resultados da média de temperatura e composição dos gases na saída do reator de cada caso simulado e de trabalhos referência.

Tabela 11.10 - Resumo das características de cada caso estudado e de trabalhos referência.

Caso:	GERBER Experimental	GERBER Simulação	VERISSIMO	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4	Caso 5	Caso 6	Caso 7
Tempo Comp.	-	Dias?	-	27,6 dias	18,5 dias	11,6 dias	7,1 dias	5,7 dias	17,9 dias	40,1 dias
Teor de Umidade (%)	10	10	10	10	10	0	5	10	10	10
Modelo de tensões	-	Princeton Modificado	Schaeffer com TS							
Modelo de arrasto	-	SYAMLAL	SYAMLAL	SYAMLAL	GIDASPO W_BLEND	GIDASPOW _BLEND	GIDASPOW _BLEND	GIDASPOW _BLEND	SYAMLAL	SYAMLAL
Velocidade da biomassa (cm/s)	0,035	0,035	0,03597	0,03597	0,03597	0,03597	0,03786	0,03996	0,03996	0,03996
Modelo de secagem	-	Instan.	Instan.	Instan.	Instan.	Instan.	Secagem Cinética	Secagem Cinética	Secagem Cinética	Secagem Cinética

Tabela 11.11 - Resultados médios da simulação dos diferentes casos e dos trabalhos de referência (as frações dos gases são dadas em base molar).

Caso:	GERBER Experimental (médias)	GERBER Simulação	VERISSIMO	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4	Caso 5	Caso 6	Caso 7
Temperatura média (K)	905	969	883,6	927,5	910,3	823,1	810,5	788,0	781,8	842,1
H ₂ (%)	9,0%	7,6%	8,6%	5,6%	5,8%	4,7%	4,9%	5,1%	5,0%	5,0%
CO (%)	17,0%	13,9%	13,1%	13,6%	13,2%	13,3%	13,5%	13,6%	13,2%	14,2%
O ₂ (%)	-	-	-	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
N ₂ (%)	50,0%	51,4%	50,8%	55,6%	55,5%	58,0%	57,5%	57,0%	57,7%	56,6%
CH ₄ (%)	4,0%	3,6%	3,9%	3,4%	3,4%	3,4%	3,4%	3,5%	3,4%	3,6%
H ₂ O (%)	N/A	6,8%	5,2%	3,8%	3,8%	1,9%	1,9%	1,7%	1,7%	2,0%
CO ₂ (%)	15,0%	15,8%	17,0%	15,8%	16,0%	16,2%	16,1%	16,2%	16,3%	15,8%
Tar 1 (%)	-	-	-	0,0%	0,0%	0,3%	0,4%	0,4%	0,4%	0,3%
Tar inerte (%)	-	-	-	2,3%	2,3%	2,3%	2,4%	2,5%	2,4%	2,5%
Total (%)	-	99,1%	98,7%	100,0%	100,0%	100,0%	100,0%	100,00%	100,0%	100,0%

As simulações foram executadas em um computador de processador de quatro núcleos Intel de 3,4 GHz de frequência básica em ambiente do terminal do LINUX, sendo realizadas no modo DMP de execução que utiliza a biblioteca Open MPI para implementar a paralelização nos quatro núcleos.

O “tempo comp.” é o tempo computacional que foi necessário para terminar cada simulação. Considera apenas o somatório do tempo em que o computador esteve executando a simulação e não o tempo cronológico, que levaria em conta interrupções e pausas. Todos os casos apresentados simulam 200 segundos de operação do gaseificador. As grandes diferenças entre tempos computacionais se devem à dificuldade de convergência e erros particulares a cada caso e seus parâmetros.

A composição dos gases apresentada na Tab. 11.10 se encontra na base molar. Os dados apresentados de GERBER *et al.* (2010) e VERISSIMO (2014) para a composição dos gases estão incompletos em razão desses autores não apresentarem a concentração de *Tar* 1 ou *Tar* inerte nos seus trabalhos. No entanto, essa informação para o presente trabalho não é de grande relevância e o erro provocado por essa omissão é pequeno. Além disso, os dados de composição dos gases do experimento de GERBER *et al.* (2010) são apenas aproximados, visto que os autores forneceram esses dados como um intervalo da média que foi encontrada em sua análise experimental.

Observa-se que a diferença entre a temperatura do experimento e da simulação de GERBER *et al.* (2010) é de $\Delta T = 64$ K. Esse valor é muito próximo da diferença de temperatura de $\Delta T = 62$ K que foi encontrada pelo “cálculo da variação de temperatura devido à umidade”, realizado na seção 11.5 deste capítulo (com uma diferença de 3 %). Essa semelhança nas diferenças de temperatura é coerente com a observação de VERISSIMO (2014) de que o modelo de secagem instantânea prevê temperaturas maiores do que a realidade e neste caso o cálculo realizado obteve resultado muito próximo da realidade.

Também é possível se observar que entre os casos 6 e 7 a diferença de temperatura foi de $\Delta T = 60,3$ K. A diferença entre esses dois casos é que no caso 7 o modelo “Secagem Cinética” teve o calor da reação de secagem fixado em zero, portanto fazendo com que não haja influência do calor latente de vaporização da água presente na umidade na temperatura do reator. Essa diferença, novamente, é muito próxima da diferença apontada pelo “cálculo da variação de temperatura devido à umidade” (com uma diferença de 3 %), sugerindo que o débito de energia na forma de calor do modelo “Secagem Cinética” está coerente com a realidade.

Porém, ao comparar os casos 1 e 6 encontra-se uma diferença de temperatura $\Delta T = 145,7$ K, cerca de 135% maior que a diferença de temperatura $\Delta T = 62$ K do “cálculo da variação de temperatura devido à umidade”. Os casos 1 e 6 são semelhantes e a única diferença entre eles é que o caso 1, que foi realizado para ser uma reprodução da simulação de GERBER *et al.* (2010), utiliza o modelo de secagem instantânea e o caso 6 utiliza o modelo “Secagem Cinética”. Essa divergência pode acontecer porque o modelo “Secagem Cinética” além de contabilizar o efeito do calor

latente de evaporação da água, também considera os efeitos cinéticos da reação que transforma a umidade em vapor d'água.

Quanto às composições dos gases na saída do reator, observa-se diferenças nos valores de H_2 , N_2 e H_2O entre a simulação de GERBER *et al.* (2010) ou VERISSIMO (2014) e os casos simulados neste trabalho. Novas simulações seriam necessárias para se determinar confiavelmente o porquê dessa ocorrência.

11.8 Gráficos de resultados

Nas Figs. 11.4 a 11.31 são apresentados gráficos contendo dados extraídos das simulações na etapa de pós-processamento. Para cada um dos sete casos simulados são apresentados gráficos de temperatura e de composição dos gases na saída do reator, em função do tempo. Também são apresentados gráficos da média de temperatura e média de fração mássica de H_2O (gás) em função da altura do reator (perfil axial) para os últimos 20 segundos de simulação dos casos simulados neste trabalho.

Para os casos de 2 a 7 os gráficos de perfil axial de temperatura e de fração mássica de H_2O (gás) apresentam também a curva do gráfico do caso 1 (caso de validação) correspondente. Essa sobreposição foi feita para auxiliar na comparação de dados.

11.8.1 Caso 1

Temperatura na saída

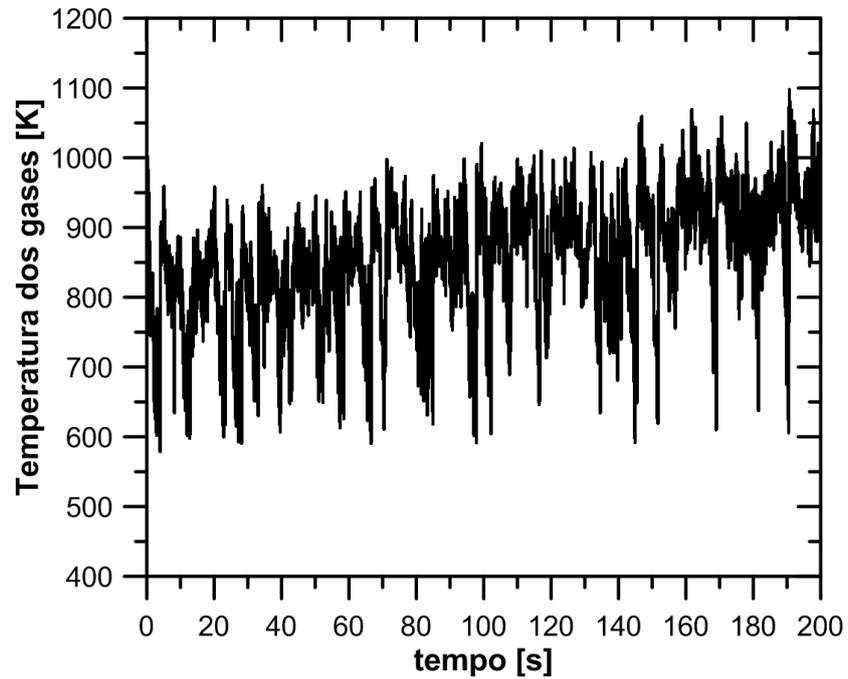


Figura 11.4 - Gráfico da temperatura dos gases na saída do reator em função do tempo (Caso 1).

Fração dos molar gases

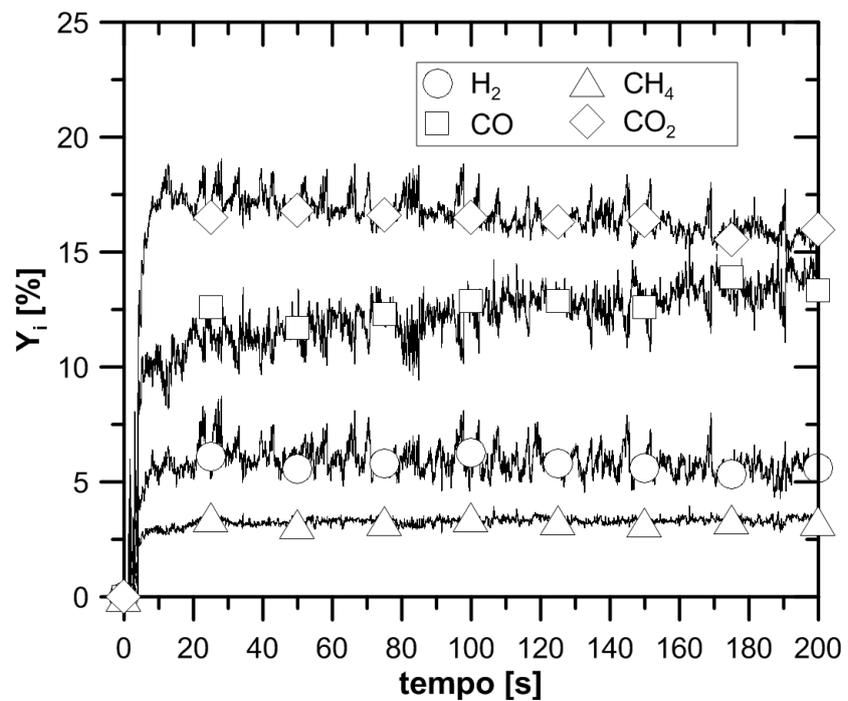


Figura 11.5 - Gráfico de fração molar dos gases na saída do reator em função do tempo (Caso 1).

Perfil de temperatura média na altura

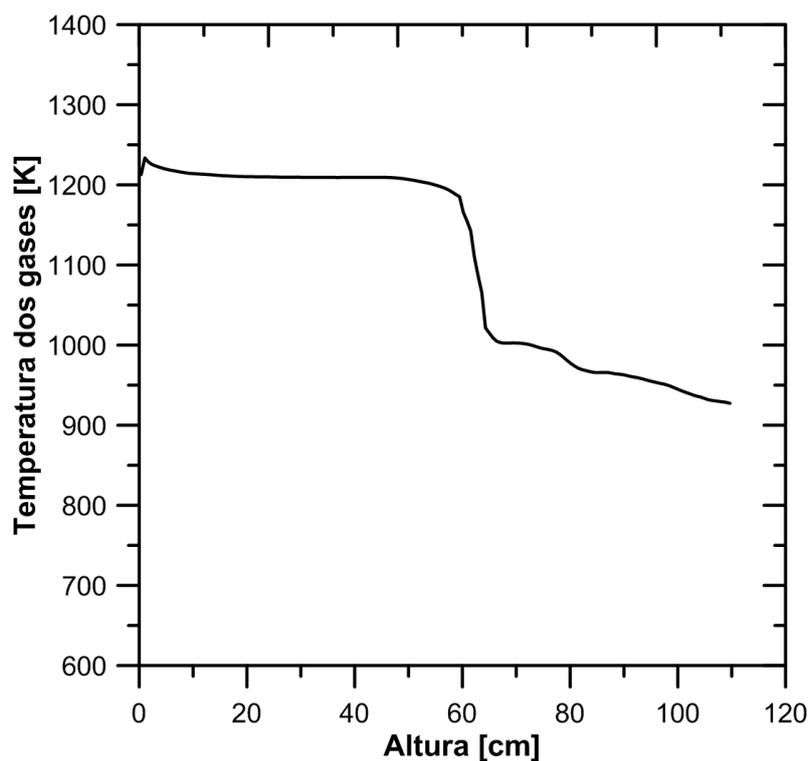


Figura 11.6 - Gráfico do perfil axial de temperatura dos gases do reator (Caso 1).

Perfil de fração mássica de H₂O média na altura

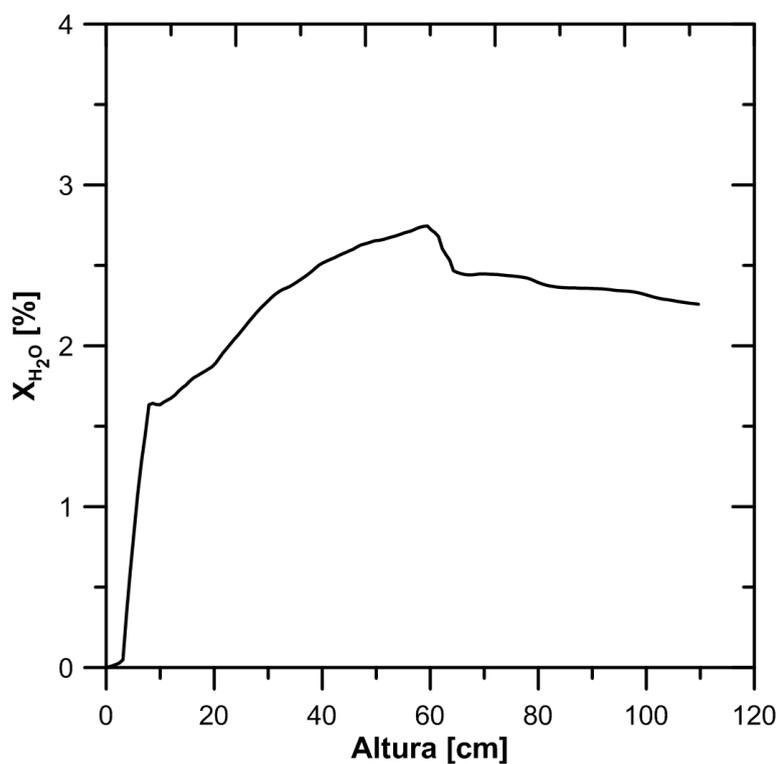


Figura 11.7 - Gráfico do perfil axial de fração mássica de H₂O do reator (Caso 1).

Nas Figs. 11.4 e 11.5 é possível observar a evolução com o tempo da simulação do caso 1 ou caso de validação.

Na Fig. 11.4 observa-se como a temperatura dos gases na saída do reator oscila (o que é esperado para um reator no regime fluidizado borbulhante) até entrar no chamado regime pseudo-permanente, quando as oscilações se estabilizam próximas de um valor médio. A demora em se atingir esse regime de operação explica a razão de se realizar simulações longas (de 200 segundos de tempo simulado), pois esse tempo longo é necessário para que os valores das grandezas examinadas no reator se estabilizem.

Na Fig. 11.5 são apresentados gráficos da fração molar (Y_{gn}) dos quatro gases eleitos como de importância para a análise do comportamento do reator. Os gases escolhidos são: H_2 , CO , CH_4 e CO_2 . Esses gases, como já foi visto em capítulos anteriores, são a fração mais importante do gás de síntese. Os gráficos mostram como os valores de H_2 e CH_4 logo se estabilizaram e os valores de CO e CO_2 parecem que ainda não atingiram estabilidade na média, para o tempo de simulação.

Nas Fig. 11.6 e 11.7 pode-se observar, através dos gráficos apresentados, como o valor médio das grandezas temperatura dos gases e fração mássica de H_2O se altera na direção axial do reator.

Na Fig. 11.6 é apresentado o perfil axial de temperatura dos gases ao longo da altura do reator. Observa-se que até cerca de 60 cm de altura, a temperatura permanece praticamente estável e acima de 1200 K, possuindo uma pequena e suave queda com a altura. Contudo, após a altura de 60 cm acontece uma queda vertiginosa na temperatura que atinge o patamar de 1000 K e continua em uma queda leve até uma temperatura entre 900 K e 950 K. Esse comportamento pode ser explicado pela existência das duas zonas de temperatura de parede, com a zona I se estendendo da base até 60 cm de altura e tendo a temperatura mais elevada (970 K) enquanto que a partir da expansão cônica, na zona II, a temperatura de parede é muito mais baixa (570 K).

Na Fig. 11.7 é apresentado o perfil axial de fração mássica de H_2O (X_{H_2O}) na fase gasosa ao longo da altura do reator. Observa-se que o valor dessa grandeza na base do reator é próximo a zero e cresce abruptamente em poucos centímetros acima da base. Depois dessa elevação, o valor continua a subir até cerca de 60 cm de altura e então sofre uma queda repentina seguida de uma queda suave. Esse comportamento se explica pela injeção de vapor d'água na entrada de biomassa na lateral do reator (próxima da base) que provoca a rápida elevação da fração de H_2O nos gases. Além disso, as reações químicas de pirólise (R.2) e possivelmente de deslocamento gás-água (R.8) produzem vapor d'água que pode ser responsável pelo aumento da fração de H_2O até a altura de 60 cm. Após essa altura, a temperatura cai bruscamente, como foi visto na Fig. 11.6, e as outras reações que consomem água podem se tornar mais importantes e responsáveis pela queda na fração de H_2O observada.

11.8.2 Caso 2

Temperatura na saída

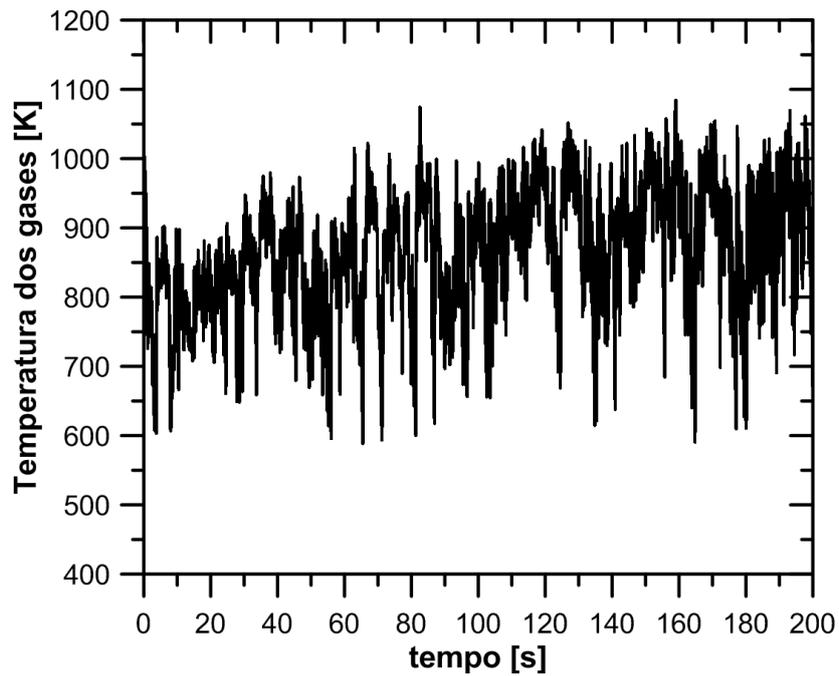


Figura 11.8 - Gráfico da temperatura dos gases na saída do reator em função do tempo (Caso 2).

Fração molar dos gases

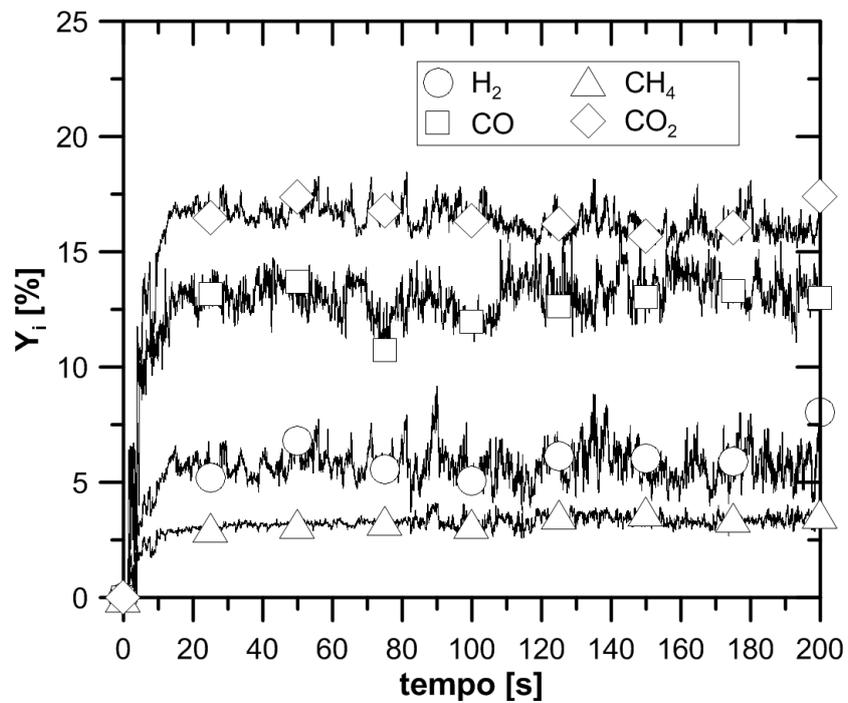


Figura 11.9 - Gráfico de fração molar dos gases na saída do reator em função do tempo (Caso 2).

Perfil de temperatura média na altura

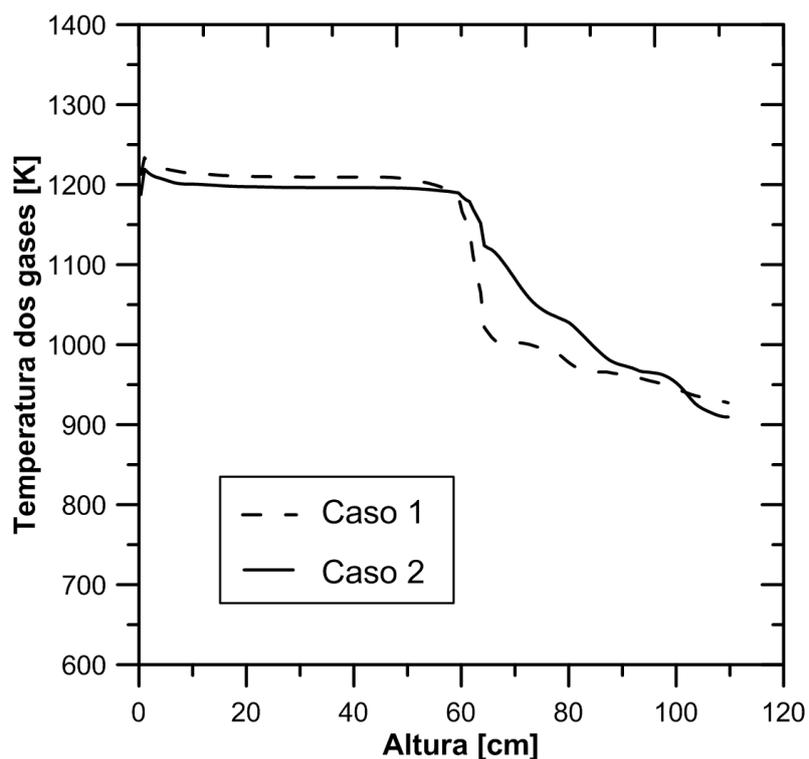


Figura 11.10 - Gráfico do perfil axial de temperatura dos gases do reator (Caso 2).

Perfil de fração mássica de H₂O média na altura

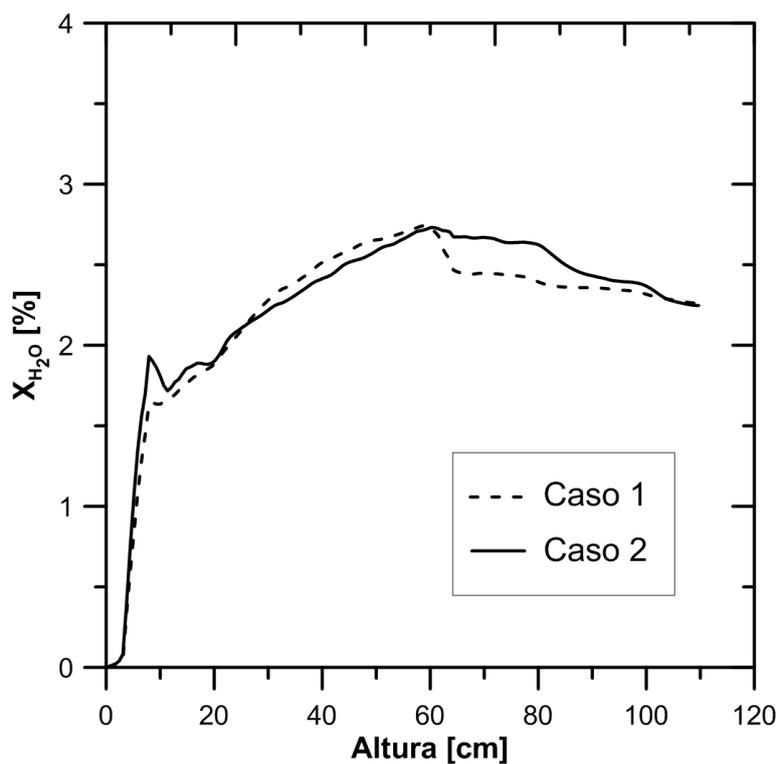


Figura 11.11 - Gráfico do perfil axial de fração mássica de H₂O do reator (Caso 2).

O caso 2 possui como única alteração em relação ao caso de validação (caso 1) o uso do modelo Gidaspow com *Blend* para o arrasto (no lugar do modelo Syamlal e O'Brien).

Na Fig. 11.8 observa-se a evolução temperatura dos gases na saída do reator até entrar no regime pseudo-permanente. Não são observadas diferenças significativas no comportamento da temperatura em relação ao caso 1. No gráfico do caso 2 a temperatura também oscila crescentemente até se estabilizar em torno de um valor médio no final da simulação.

Na Fig. 11.9 são apresentados gráficos da fração molar dos quatro gases eleitos como de importância. Os gráficos mostram como os valores de fração molar dos quatro gases se estabilizam até o final da simulação, diferente do caso 1 em que apenas dois dos gases tem seus valores de fração molar estabilizados.

Na Fig. 11.10 é apresentado o perfil axial de temperatura dos gases ao longo da altura do reator nos casos 1 e 2, para fins de comparação. Da mesma forma que no caso 1, observa-se que até cerca de 60 cm de altura, a temperatura permanece praticamente estável, próxima de 1200 K, e possui uma pequena e suave queda com a altura. No entanto, após a altura de 60 cm a queda de temperatura é mais suave (sem a presença de uma queda brusca) e segue até o final do reator, diferente do caso 1. Esse comportamento pode ser explicado pelo diferente modelo de arrasto utilizado que pode ser responsável por uma melhor mistura dos gases e assim alterar o perfil dessa queda de temperatura.

Na Fig. 11.11 é apresentado o perfil axial de fração mássica de H₂O na fase gasosa. Até cerca de 60 cm de altura o perfil se desenvolve de forma muito semelhante ao perfil do caso 1. Porém, diferente do caso 1, não há uma pequena queda repentina e após a altura de 60 cm ocorre uma queda suave na fração mássica até atingir a altura do topo do reator. Esse comportamento diferente do observado no caso 1 se explica pelo perfil de temperatura mais suave exercendo influência sobre as reações que consomem ou produzem vapor d'água.

11.8.3 Caso 3

Temperatura na saída

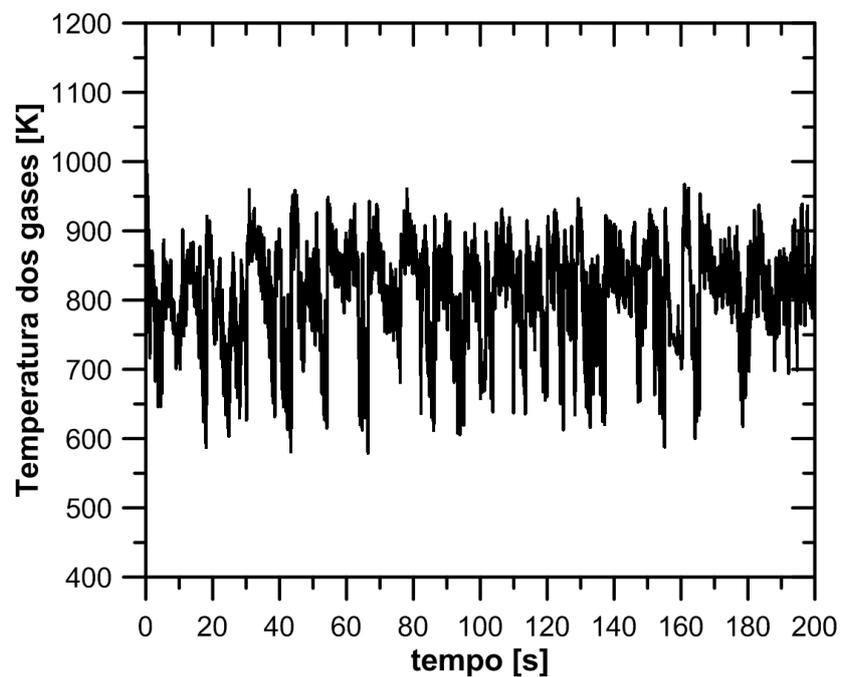


Figura 11.12 - Gráfico da temperatura dos gases na saída do reator em função do tempo (Caso 3).

Fração molar dos gases

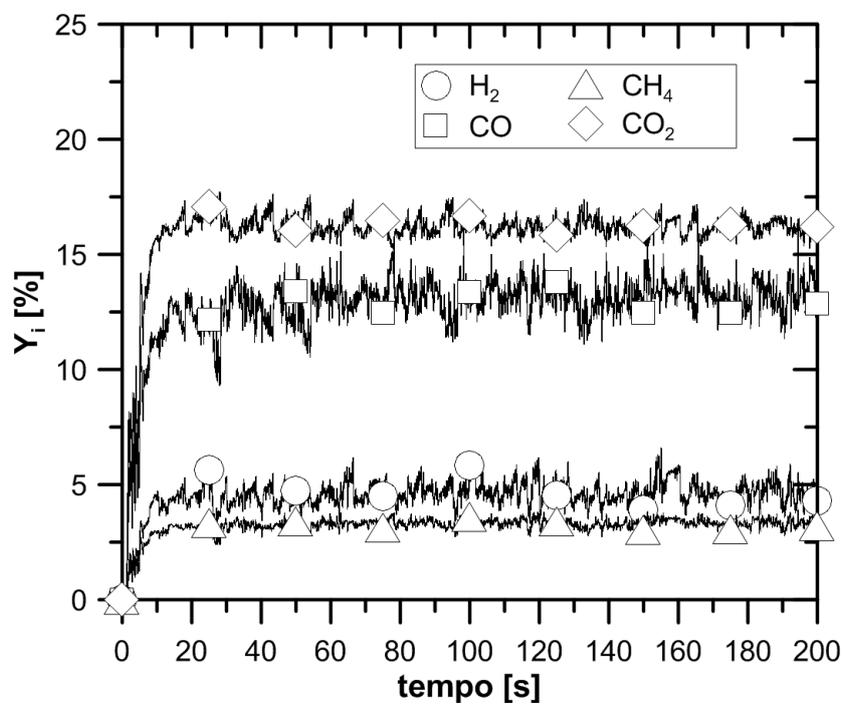


Figura 11.13 - Gráfico de fração molar dos gases na saída do reator em função do tempo (Caso 3).

Perfil de temperatura média na altura

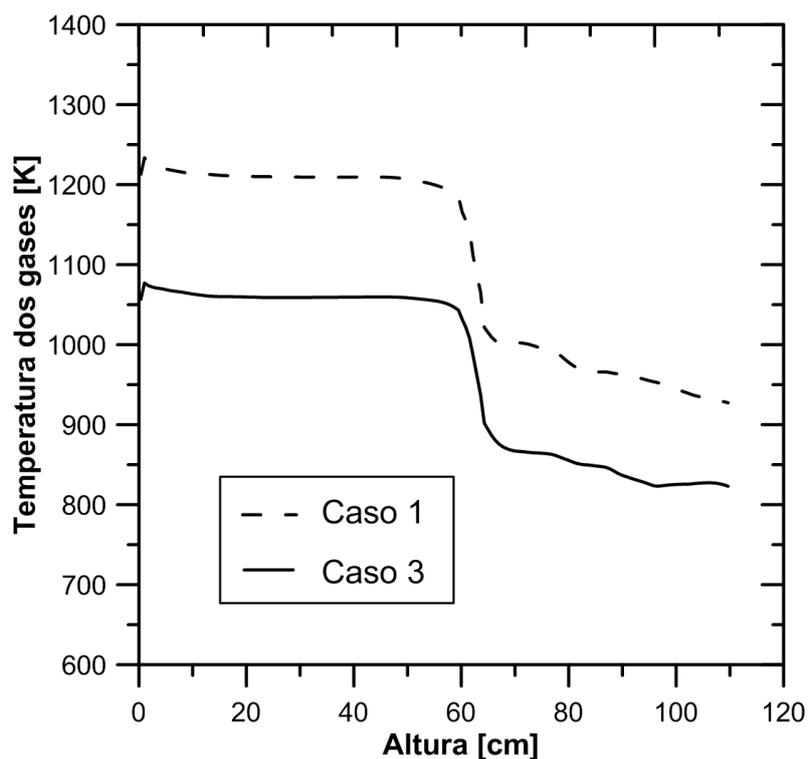


Figura 11.14 - Gráfico do perfil axial de temperatura dos gases do reator (Caso 3).

Perfil de fração mássica de H₂O média na altura

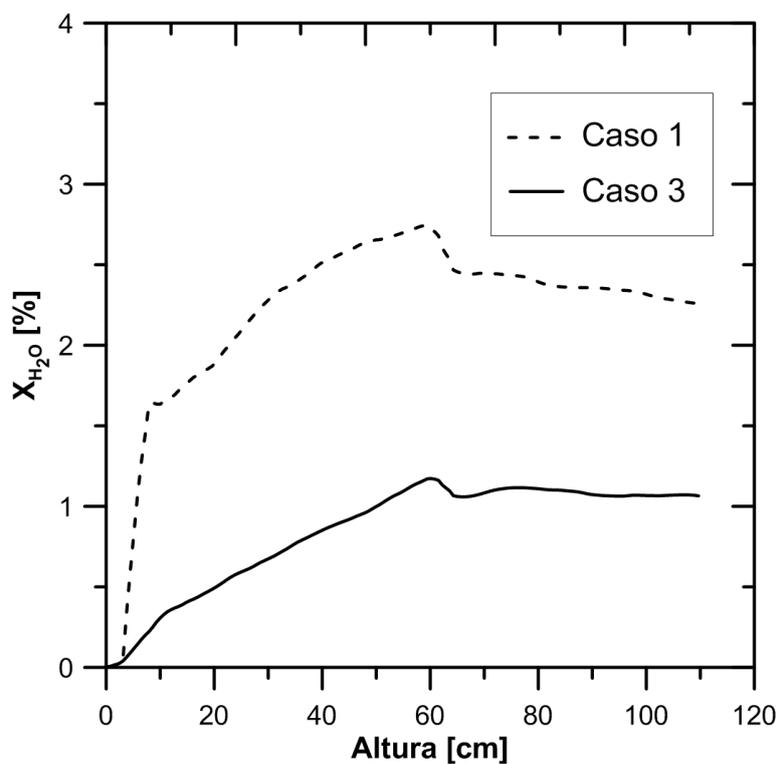


Figura 11.15 - Gráfico do perfil axial de fração mássica de H₂O do reator (Caso 3).

O caso 3, assim como o caso 2, utiliza o modelo Gidaspow com *Blend* para o arrasto. No entanto, esse caso considera que o teor de umidade da biomassa que entra no reator é zero e, portanto, não há injeção de vapor d'água na entrada de biomassa.

Na Fig. 11.12 observa-se a evolução da temperatura dos gases na saída do reator. Este gráfico mostra que a temperatura parece se estabilizar mais rápido em torno de um valor médio, em relação aos casos 1 e 2. Essa diferença pode ser devido à ausência de água injetada no reator, o que altera a dinâmica das reações químicas e seu consumo de energia na forma de calor.

Na Fig. 11.13 são apresentados gráficos da fração molar dos quatro gases eleitos como de importância. Os gráficos mostram como os valores de fração molar dos gases se estabilizam até o final da simulação. Também é possível observar que ao longo do tempo a fração de H_2 parece menor do que nos casos 1 e 2. A menor fração de H_2 é devido à menor entrada de água no reator, o que desfavorece as reações de gaseificação com água (R.5) e deslocamento gás-água (R.8) que possuem como reagentes o vapor d'água e como produto o gás hidrogênio.

Na Fig. 11.14 é apresentado o perfil axial de temperatura dos gases ao longo da altura do reator nos casos 1 e 3, para fins de comparação. A comparação entre o perfil do caso 3 e o perfil do caso 1 mostra um claro deslocamento da curva de temperatura entre esses dois casos, com as temperaturas do caso 3 se mantendo mais de 100 K abaixo das temperaturas do caso 1 em toda a altura do reator. Porém, o perfil da curva do caso 3 mantém-se muito semelhante ao perfil da curva do caso 1, possuindo o mesmo padrão de temperatura próxima de constante até 60 cm de altura e queda brusca na temperatura ao passar dessa altura. Essa diferença só pode ser explicada pela ausência de injeção de vapor d'água visto que outros parâmetros não foram alterados (com exceção do modelo de arrasto, porém esse modelo não provocou esse tipo de alteração no caso 2). A alteração na dinâmica das reações químicas, liberando, globalmente, menos calor nas reações que consomem água e em reações que consomem os produtos da gaseificação, como a combustão de H_2 (R.14), deve ser responsável por essa ocorrência.

Na Fig. 11.15 é apresentado o perfil axial de fração mássica de H_2O na fase gasosa. Como era esperado, não há uma rápida ascensão da fração de H_2O na altura da entrada de biomassa, como acontecia nos casos 1 e 2, pois no caso 3 não há injeção direta de vapor d'água. Essa ausência de injeção de vapor d'água altera a curva do gráfico, reduzindo muito a fração de H_2O ao longo da altura do reator, como pode ser observado na Fig. 11.15. Porém ainda existe um crescimento da fração de H_2O até a altura de 60 cm, como no caso 1, devido, principalmente, à reação de pirólise que tem vapor d'água como produto. Também é observada uma queda da fração de H_2O na altura de 60 cm (semelhante àquela do caso 1) seguida de uma estabilização do valor. Essa queda também é devido a ocorrer uma queda de temperatura nessa altura, o que altera a dinâmica das reações químicas (assim como no caso 1).

11.8.4 Caso 4

Temperatura na saída

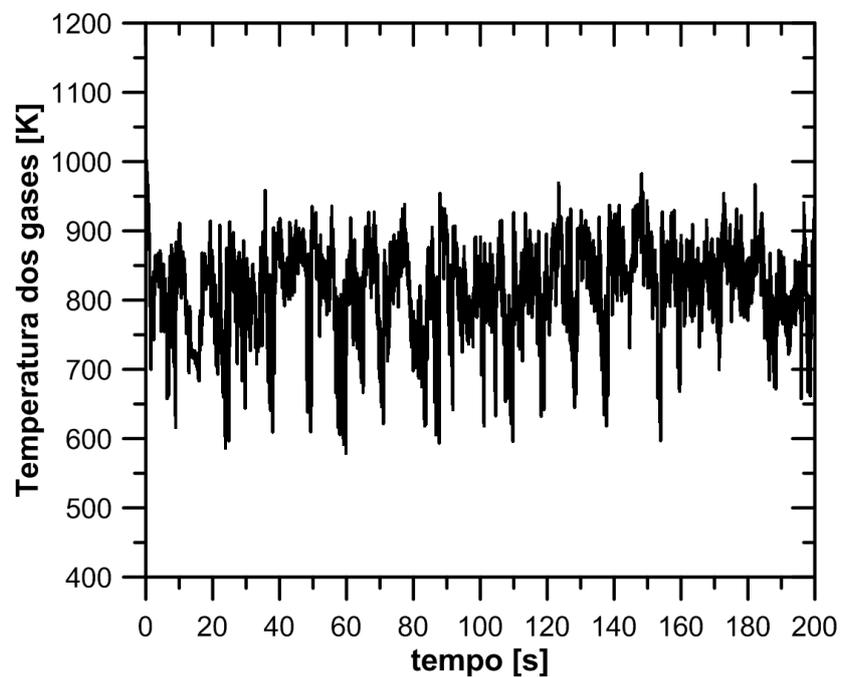


Figura 11.16 - Gráfico da temperatura dos gases na saída do reator em função do tempo (Caso 4).

Fração molar dos gases

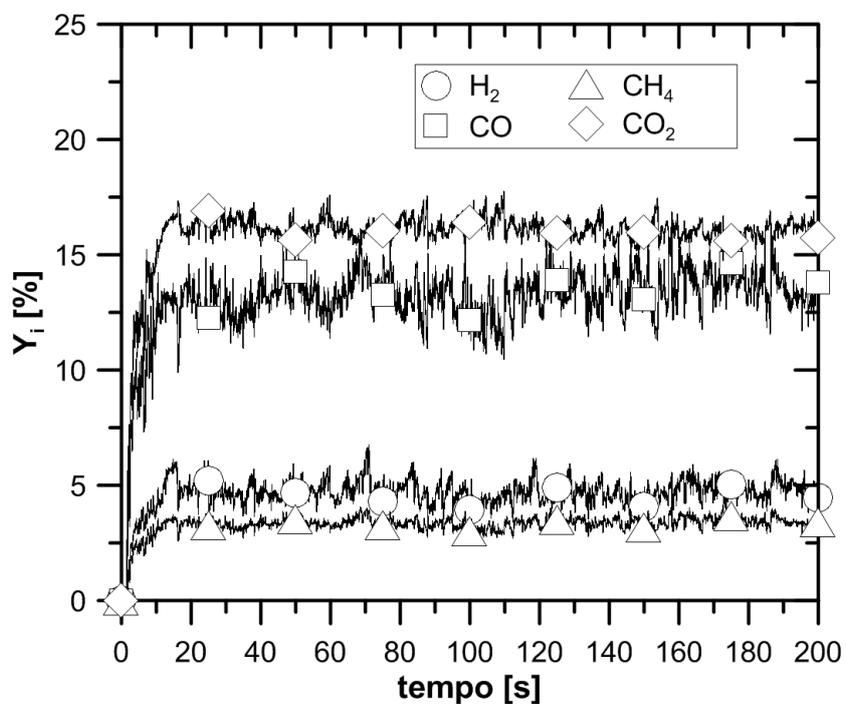


Figura 11.17 - Gráfico de Fração molar dos gases na saída do reator em função do tempo (Caso 4).

Perfil de temperatura média na altura

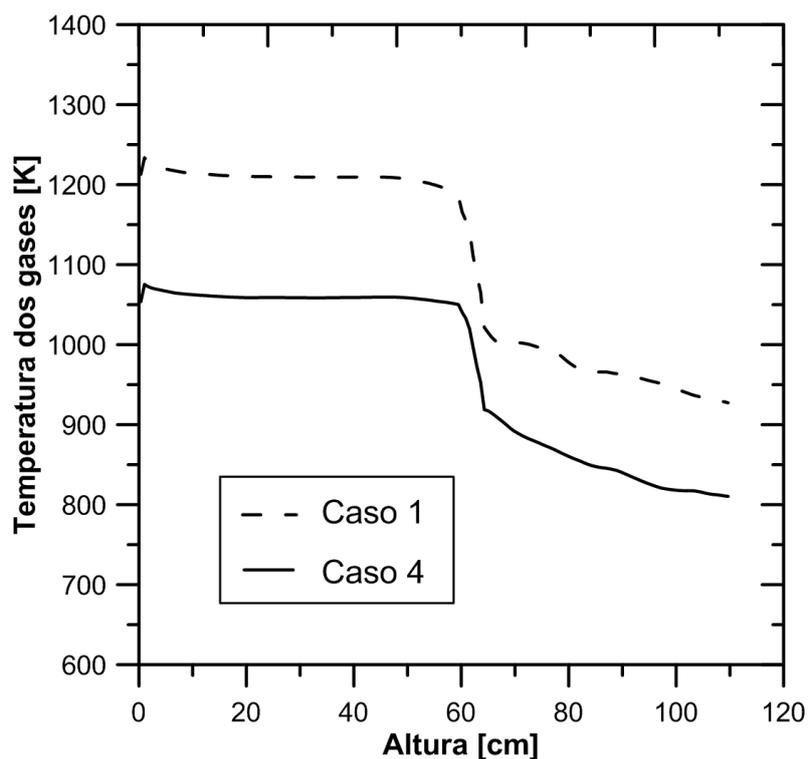


Figura 11.18 - Gráfico do perfil axial de temperatura dos gases do reator (Caso 4).

Perfil de fração mássica de H₂O média na altura

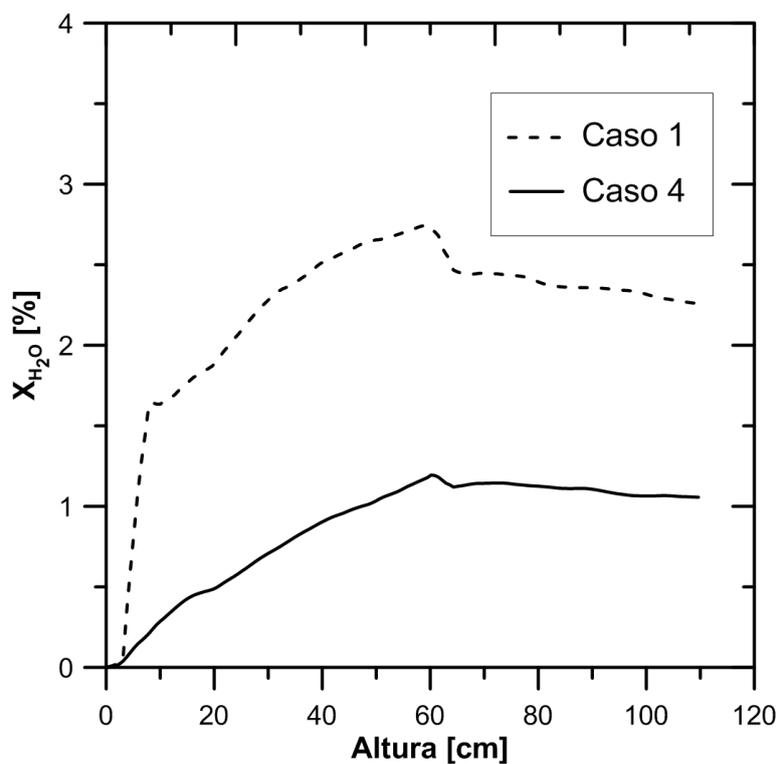


Figura 11.19 - Gráfico do perfil axial de fração mássica de H₂O do reator (Caso 4).

O caso 4, assim como os casos 2 e 3, usa do modelo Gidaspow com *Blend* para o arrasto. Mas nesse caso é considerado um teor de umidade da biomassa que entra no reator de 5% em massa. A modificação neste caso é a introdução da chamada “Secagem Cinética” na modelagem do caso a ser simulado no MFiX.

Na Fig. 11.16 observa-se a evolução da temperatura dos gases na saída do reator. Este gráfico mostra uma rápida estabilização da temperatura em torno de um valor médio, assim como no caso 3. Essa rápida estabilização pode acontecer por causa da ausência de água injetada como vapor d’água no reator e por causa do consumo de energia (calor latente da água) pela reação de secagem, como foi explicado nos capítulos anteriores.

Na Fig. 11.17 são apresentados os gráficos da fração molar dos gases eleitos como de importância. Os gráficos mostram que os valores de fração molar se estabilizam até o final da simulação. Também é possível observar que, assim como no caso 3, ao longo do tempo a fração de H_2 parece menor do que nos casos 1 e 2. A menor fração de H_2 pode ser devido à menor entrada de água no reator, que desfavorece as reações de gaseificação com água (R.5) e deslocamento gás-água (R.8), porém ainda se esperava que esse valor fosse maior do que o mostrado.

Na Fig. 11.18 é apresentado o perfil axial de temperatura dos gases nos casos 1 e 4. A comparação entre o perfil do caso 4 e o perfil do caso 1 mostra, assim como no caso 3, um claro deslocamento da curva de temperatura entre esses dois casos, com as temperaturas do caso 4 se mantendo mais de 100 K abaixo das temperaturas do caso 1 em toda a altura do reator. E novamente o perfil da curva do caso 4 mantém-se muito semelhante àquele do caso 1, possuindo o mesmo padrão de temperatura próxima de constante até 60 cm de altura. Também ocorre uma queda brusca na temperatura depois de passar de 60 cm de altura, seguida de uma queda mais suave até a altura do topo do reator. Essa diferença de temperatura de mesma ordem que aquela encontrada no caso 3 não era esperada e talvez possa ser explicada pelo custo de energia para vaporização da água na reação de secagem.

Na Fig. 11.19 é apresentado o perfil axial de fração mássica de H_2O na fase gasosa. Este gráfico mostra-se quase idêntico àquele do caso 3, com uma fração de H_2O muito baixa em relação aos casos 1 e 2. Este comportamento não era esperado e pode sugerir que a água presente na fase sólida da biomassa não está sendo liberada na forma de vapor d’água como era previsto pelo modelo de “Secagem Cinética”.

11.8.5 Caso 5

Temperatura na saída

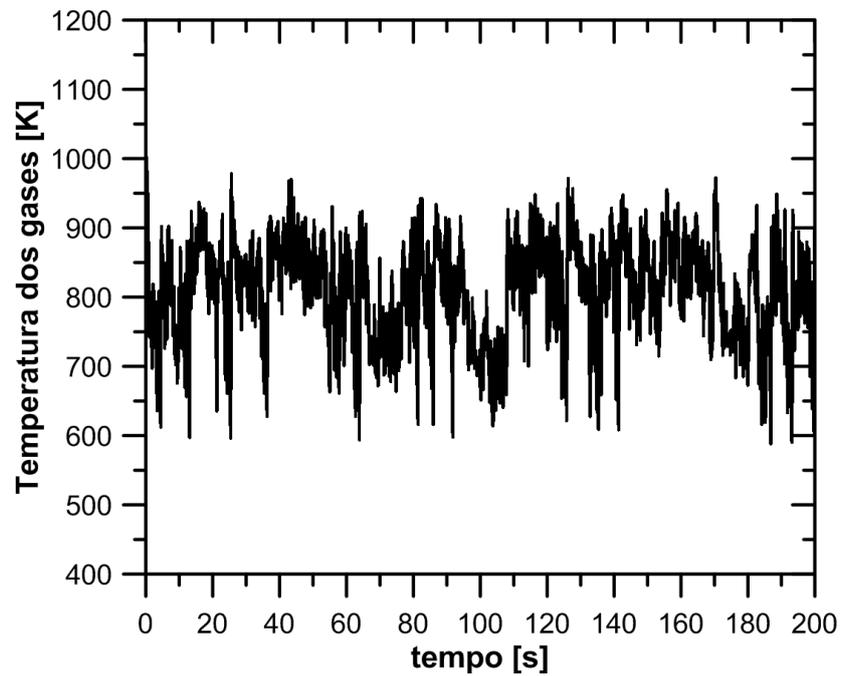


Figura 11.20 - Gráfico da temperatura dos gases na saída do reator em função do tempo (Caso 5).

Fração molar dos gases

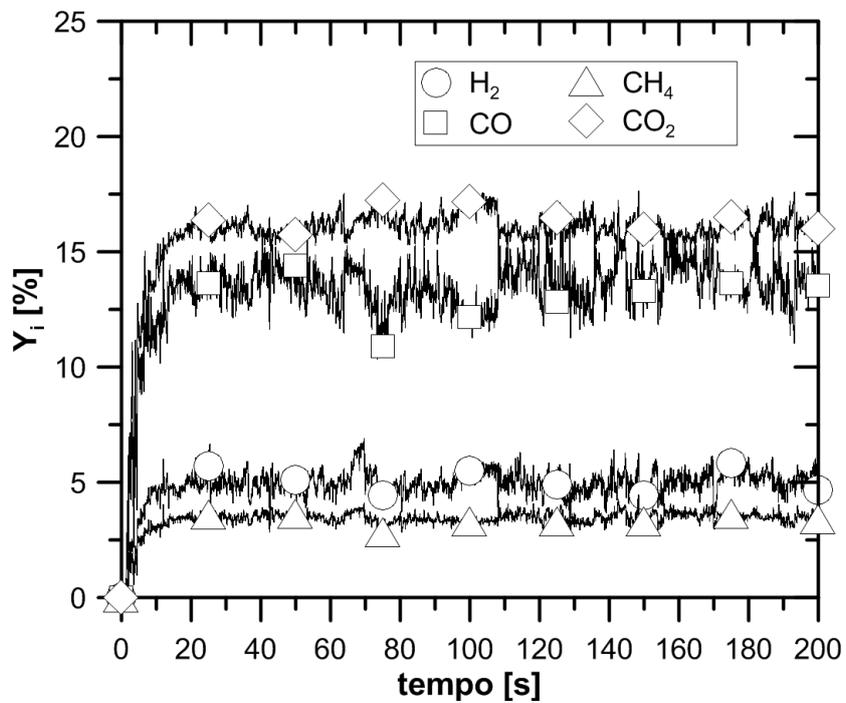


Figura 11.21 - Gráfico de Fração molar dos gases na saída do reator em função do tempo (Caso 5).

Perfil de temperatura média na altura

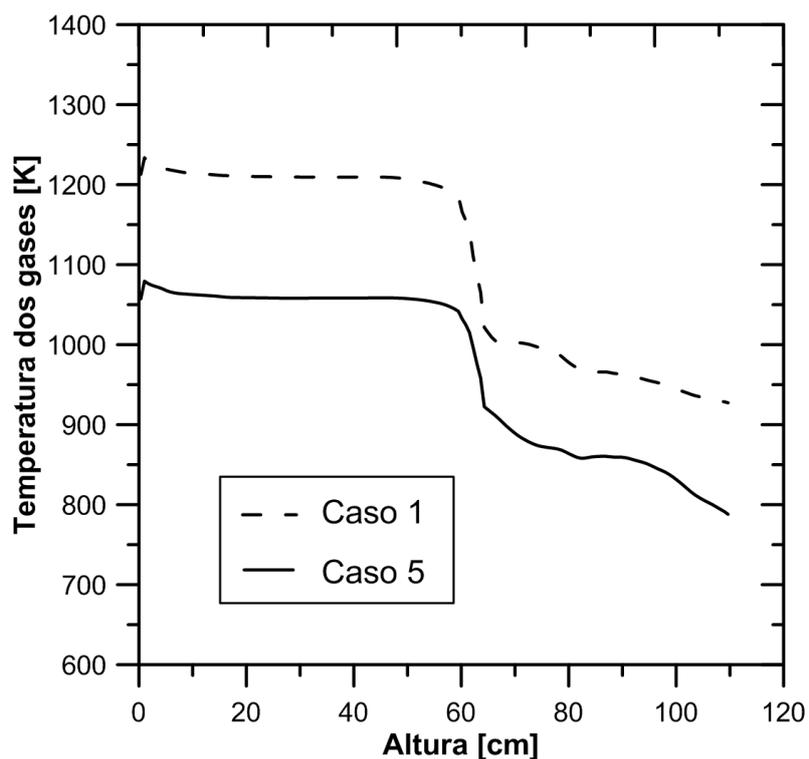


Figura 11.22 - Gráfico do perfil axial de temperatura dos gases do reator (Caso 5).

Perfil de fração mássica de H₂O média na altura

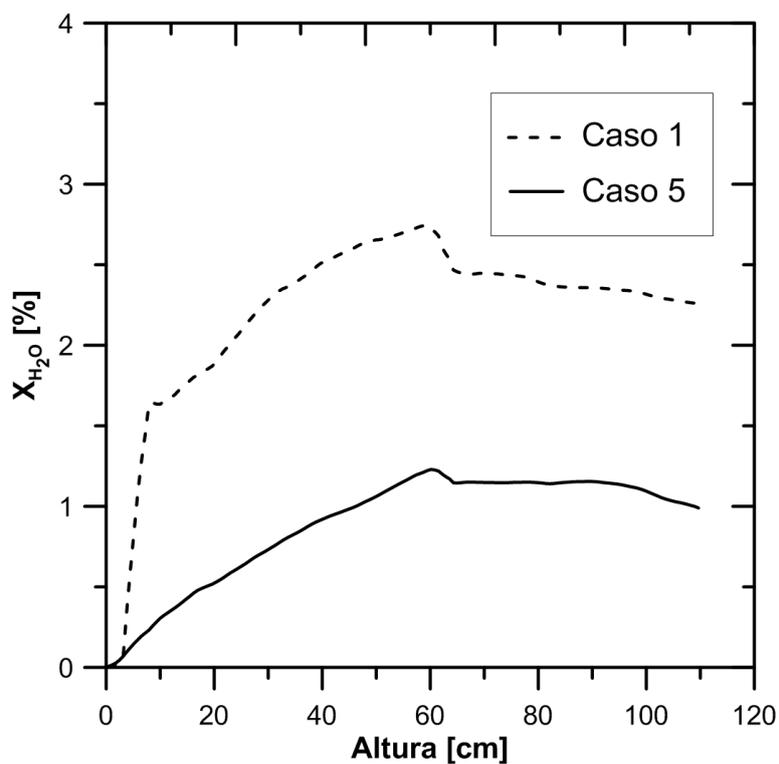


Figura 11.23 - Gráfico do perfil axial de fração mássica de H₂O do reator (Caso 5).

O caso 5, assim como os casos 2, 3 e 4, usa do modelo Gidaspow com *Blend* para o arrasto. No entanto, esse caso considera que o teor de umidade da biomassa que entra no reator é de 10% em massa (mesmo teor de umidade dos casos 1 e 2) e utiliza a chamada “Secagem Cinética” na modelagem do caso a ser simulado no MFIX.

Na Fig. 11.20 observa-se a evolução da temperatura dos gases na saída do reator. Este gráfico mostra que apesar de ocorrer a estabilização da temperatura em torno de um valor médio, os seus valores apresentam uma maior e mais irregular oscilação se comparado este gráfico com aqueles dos casos anteriores. Esse comportamento pode ser reflexo do consumo de energia da reação de secagem do modelo de secagem implementado nesse caso.

Na Fig. 11.21 são apresentados gráficos da fração molar dos gases. Os gráficos mostram que os valores de fração molar dos gases se estabilizam até o final da simulação. Entretanto, esses valores oscilam mais que o observado nos casos anteriores, acompanhando a tendência do gráfico de temperaturas em função tempo da Fig. 11.20. Como a produção de gases está quase que diretamente associada à temperatura, era esperado que as frações dos gases também apresentassem essas variações observadas para a temperatura. Contudo, por causa do maior teor de umidade na biomassa introduzida no reator, era esperado que a maior quantidade de vapor d’água alterasse significativamente os valores médios de fração dos gases, o que não ocorreu.

As Figs. 11.22 e 11.23 (perfil axial de temperatura e perfil axial de fração de H₂O, respectivamente) mostram gráficos quase idênticos àqueles gráficos correspondentes dos casos 3 e 4. Este resultado indica que o modelo “Secagem Cinética” não liberou a água presente na biomassa como era esperado, pois se a água tivesse sido liberada, os perfis axiais do caso 5 apresentariam curvas diferentes daquelas apresentadas para os casos 3 e 4. Em especial a curva da Fig. 11.23, que mostra a fração de H₂O, teria mostrado uma quantidade maior vapor d’água no reator. Contudo, os gráficos das Figs. 11.20 e 11.21 mostram que ao longo do tempo houve de fato alguma alteração no comportamento da simulação. Essa alteração sugere que o modelo precisa de ajustes para que ocorra a liberação de água no reator.

11.8.6 Caso 6

Temperatura na saída

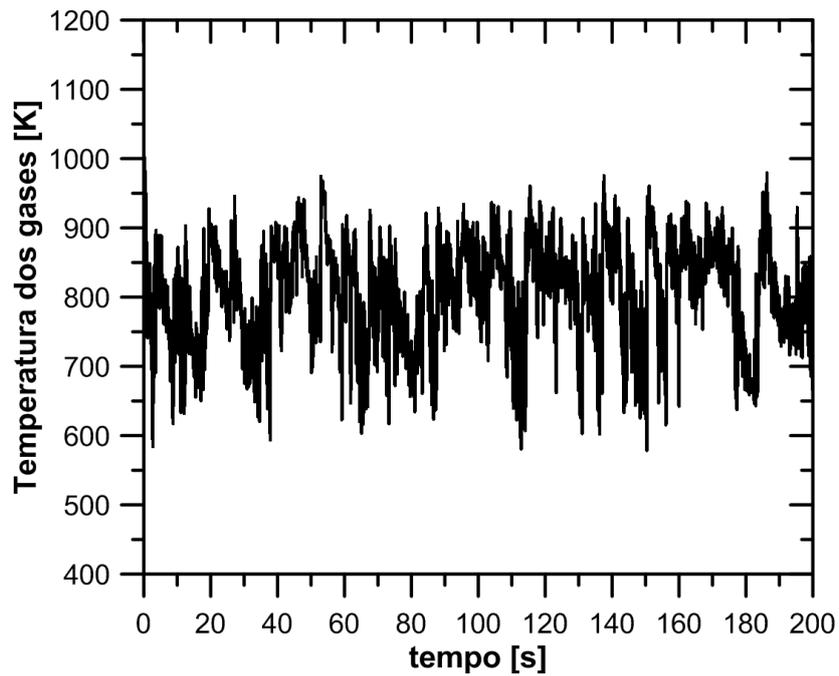


Figura 11.24 - Gráfico da temperatura dos gases na saída do reator em função do tempo (Caso 6).

Fração molar dos gases

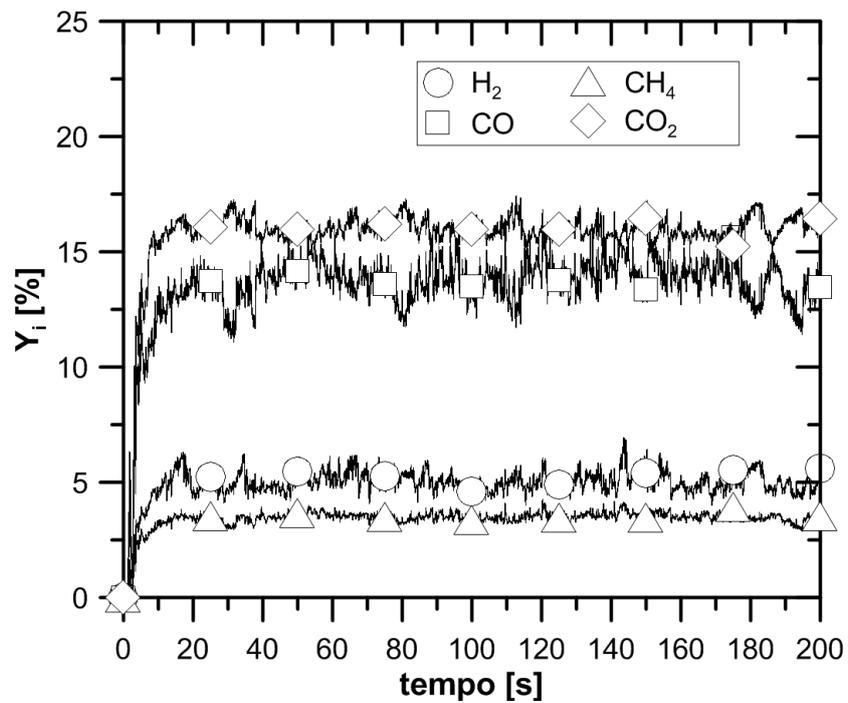


Figura 11.25 - Gráfico de Fração molar dos gases na saída do reator em função do tempo (Caso 6).

Perfil de temperatura média na altura

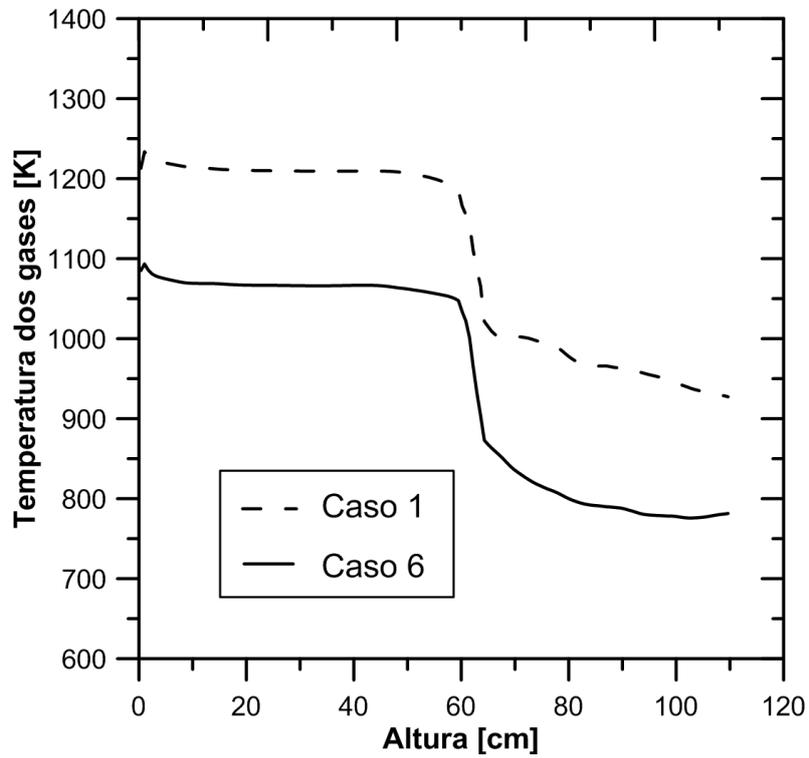


Figura 11.26 - Gráfico do perfil axial de temperatura dos gases do reator (Caso 6).

Perfil de fração mássica de H₂O média na altura

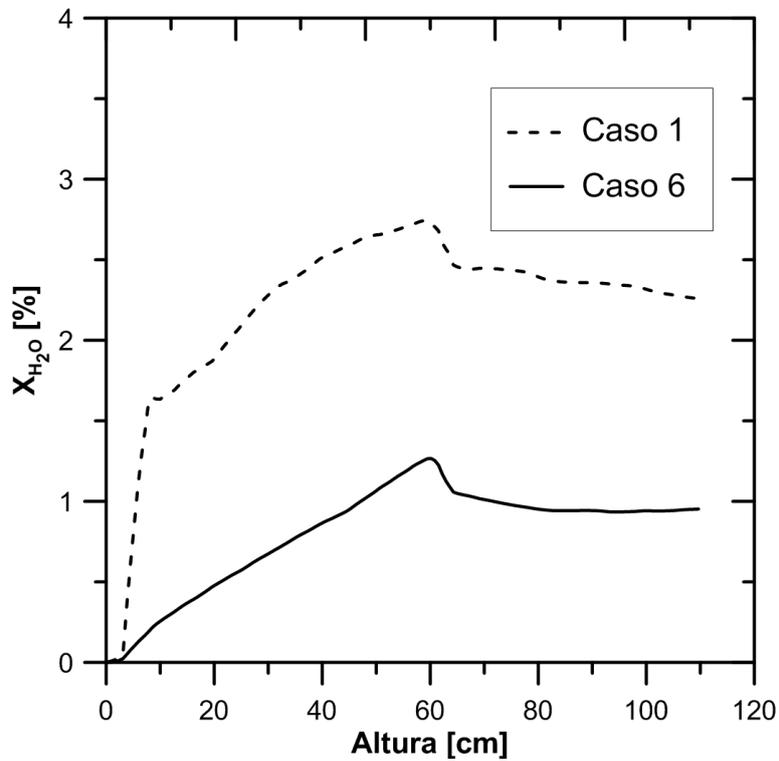


Figura 11.27 - Gráfico do perfil axial de fração mássica de H₂O do reator (Caso 6).

O caso 6 é semelhante ao caso 5, pois considera que o teor de umidade da biomassa que entra no reator é de 10% em massa (mesmo teor de umidade dos casos 1 e 2) e utiliza a chamada “Secagem Cinética” na modelagem do caso a ser simulado no MFiX. Porém, este caso usa do modelo Syamlal e O’Brien para o arrasto (no lugar do modelo Gidaspow com *Blend* do caso 5).

Na Fig. 11.24 observa-se a evolução da temperatura dos gases na saída do reator. Este gráfico apresenta um comportamento semelhante ao encontrado no gráfico correspondente do caso 5. Novamente, apesar de ocorrer a estabilização da temperatura em torno de um valor médio, essa temperatura apresenta uma oscilação menos regular em seu valor instantâneo do que o observado nos casos 1, 2, 3 e 4.

Na Fig. 11.25 são apresentados gráficos da fração molar dos gases. Os gráficos mostram que os valores de fração molar dos gases se estabilizam até o final da simulação, acompanhando a tendência do gráfico de temperaturas no tempo, da Fig. 11.24. Novamente, por causa do maior teor de umidade na biomassa introduzida no reator, era esperado que a maior quantidade de vapor d’água alterasse significativamente os valores médios de fração dos gases, o que não ocorreu.

As Figs. 11.26 e 11.27 (perfil axial de temperatura e perfil axial de fração de H_2O , respectivamente) mostram gráficos quase idênticos àqueles gráficos correspondentes dos casos 3, 4 e 5. Este resultado mantém a suposição de que o modelo “Secagem Cinética” não está liberando a água presente na biomassa como era esperado. Sugere-se que o modelo de transferência de calor entre fases utilizado não deve estar simulando a mudança de fase da umidade sólida da biomassa úmida para a fase gasosa. Considerando que este caso apenas altera o modelo de arrasto em relação ao caso 5, já era esperado que os casos 5 e 6 tivessem resultados semelhantes. Em relação ao gráfico da Fig. 11.26, o formato de seu perfil difere do perfil do gráfico correspondente no caso 5 apenas na porção final da curva. No caso 6, essa porção final tem uma queda mais acentuada de início e que depois se estabiliza. Enquanto que no caso 5, se mantém uma queda mais suave. Porém, em ambos os casos são atingidas temperaturas semelhantes no topo do reator. Em relação ao gráfico de perfil axial de fração de H_2O (Fig. 11.27), a curva parece ter picos mais definidos, com subidas e quedas mais constantes do que no caso 5, que por sua vez possui uma curva mais “suave”. Essa observação está de acordo com a diferença de comportamento da curva encontrada entre os casos 1 e 2 (que possuem apenas o modelo de arrasto diferente entre si, como entre os casos 5 e 6).

11.8.7 Caso 7

Temperatura na saída

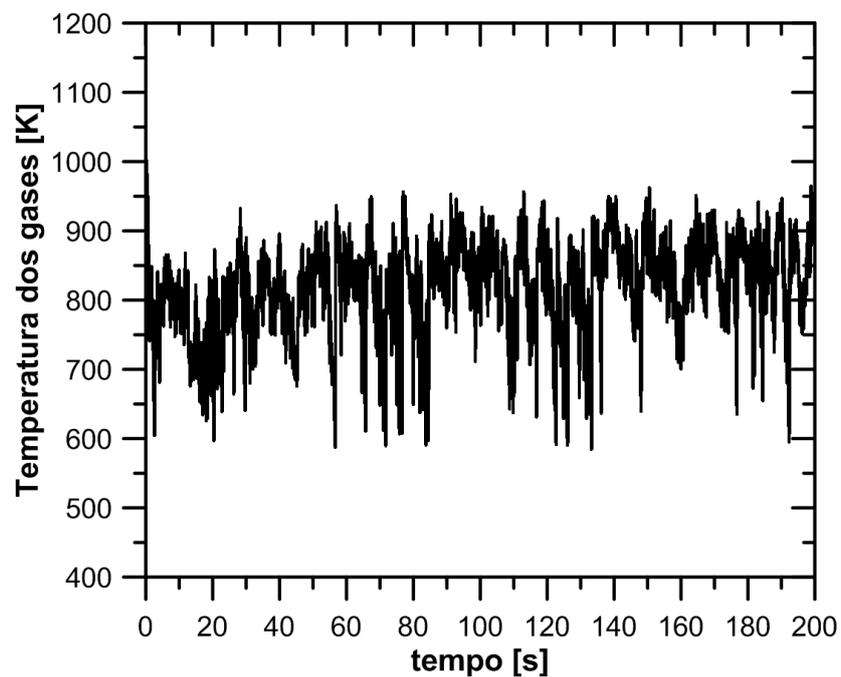


Figura 11.28 - Gráfico da temperatura dos gases na saída do reator em função do tempo (Caso 7).

Fração molar dos gases

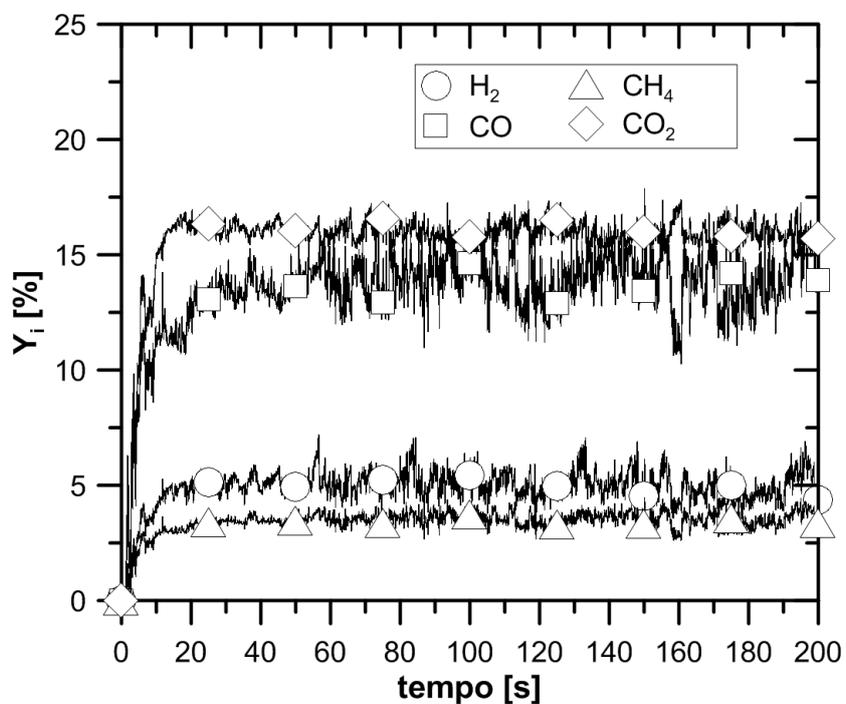


Figura 11.29 - Gráfico de Fração molar dos gases na saída do reator em função do tempo (Caso 7).

Perfil de temperatura média na altura

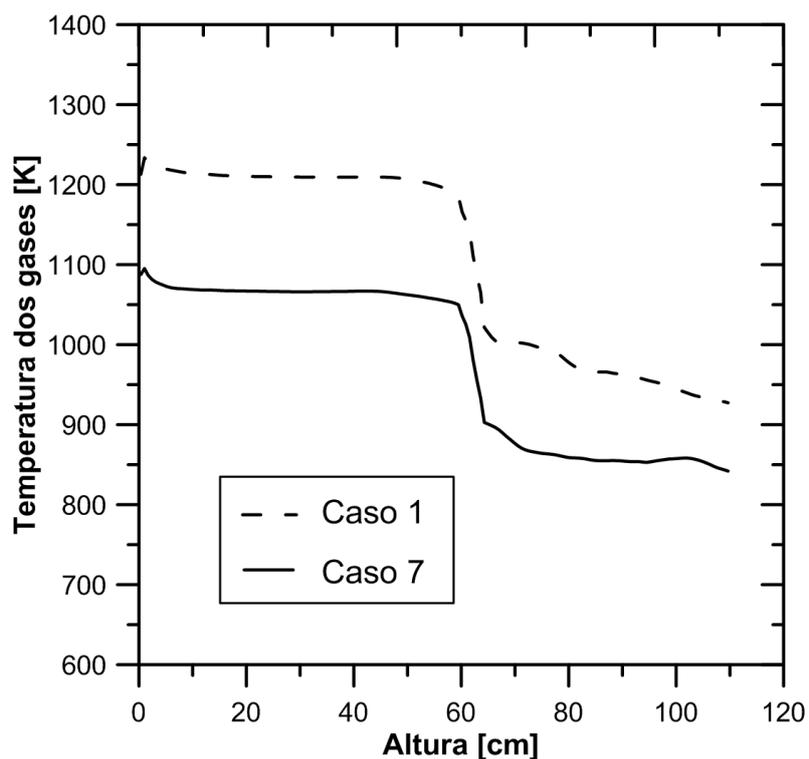


Figura 11.30 - Gráfico do perfil axial de temperatura dos gases do reator (Caso 7).

Perfil de fração mássica de H₂O média na altura

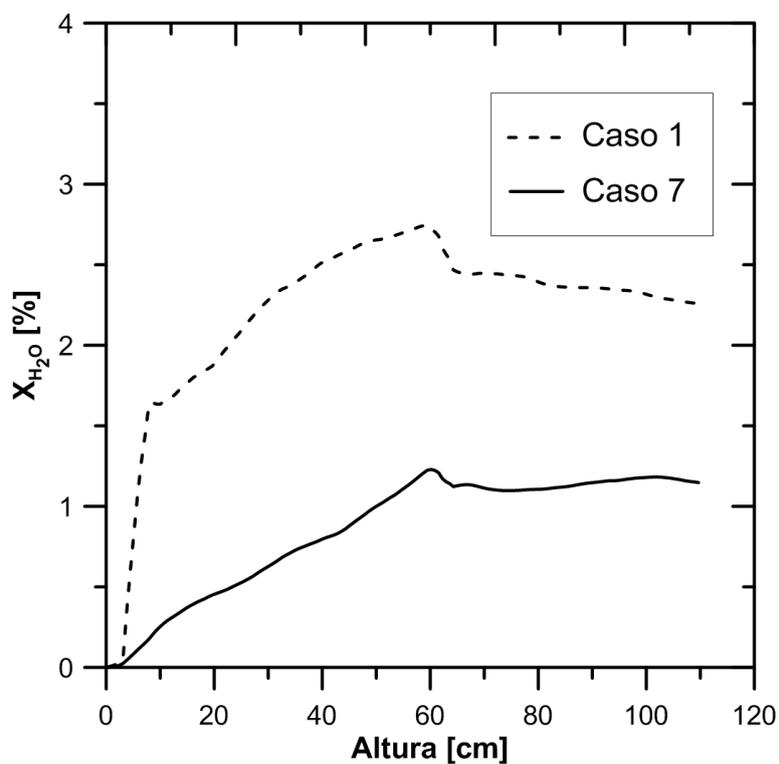


Figura 11.31 - Gráfico do perfil axial de fração mássica de H₂O do reator (Caso 7).

O caso 7, assim como os casos 5 e 6, considera que o teor de umidade da biomassa que entra no reator é de 10% em massa (mesmo teor de umidade dos casos 1 e 2). Utiliza a chamada “Secagem Cinética” na modelagem do caso a ser simulado no MFiX e também utiliza o modelo Syamlal e O’Brien para o arrasto (assim como o caso 6). Porém, este caso difere do caso 6 ao fixar em zero o valor do calor de reação da secagem da biomassa, de forma que não ocorra consumo ou liberação de energia na forma de calor por esta reação.

Na Fig. 11.28 observa-se a evolução da temperatura dos gases na saída do reator. Este gráfico mostra que a temperatura se estabiliza em torno de um valor médio. Em comparação com os casos 5 e 6, a temperatura apresenta uma oscilação menos irregular em seu valor instantâneo. Esse valor mais estável pode ser reflexo do consumo de energia da reação de secagem ter sido neutralizado no modelo de secagem implementado nesse caso.

Na Fig. 11.29 são apresentados gráficos da fração molar dos gases. Os gráficos mostram que os valores de fração molar dos gases se estabilizam até o final da simulação. No entanto, os valores da fração de CO oscilam mais do que nos casos anteriores e de forma mais irregular. Os valores de fração molar dos outros gases parecem oscilar mais regularmente e com menor amplitude. Além disso, observa-se que os valores das frações dos gases acompanham a tendência do gráfico de temperaturas no tempo da Fig. 11.28, mais uma vez mostrando a sua correlação.

As Figs. 11.30 e 11.31 (perfil axial de temperatura e perfil axial de fração de H₂O, respectivamente) mostram mais uma vez gráficos quase idênticos àqueles gráficos correspondentes dos casos 3, 4, 5 e 6. Este resultado reforça a suposição de que o modelo “Secagem Cinética” não está liberando a água presente na biomassa como era esperado. Este caso descarta a hipótese de que as discrepâncias encontradas ocorram devido ao consumo de energia da reação de secagem, já que esse consumo foi neutralizado na simulação do caso 7.

A comparação dos gráficos de perfil axial de fração de H₂O no caso 6 e no caso 7 revela que houve uma diferença significativa de temperatura média no trecho final do reator, como é mostrado na Fig. 11.32. A temperatura média no trecho final do reator do caso 7 chega a ser entre 60 K e 70 K mais alta do que no caso 6. Esse resultado parece estar de acordo com o “cálculo da variação de temperatura devido à umidade”. Essa diferença de temperatura observada sugere que a reação de secagem no caso 6 estava consumindo energia no reator, como era esperado.

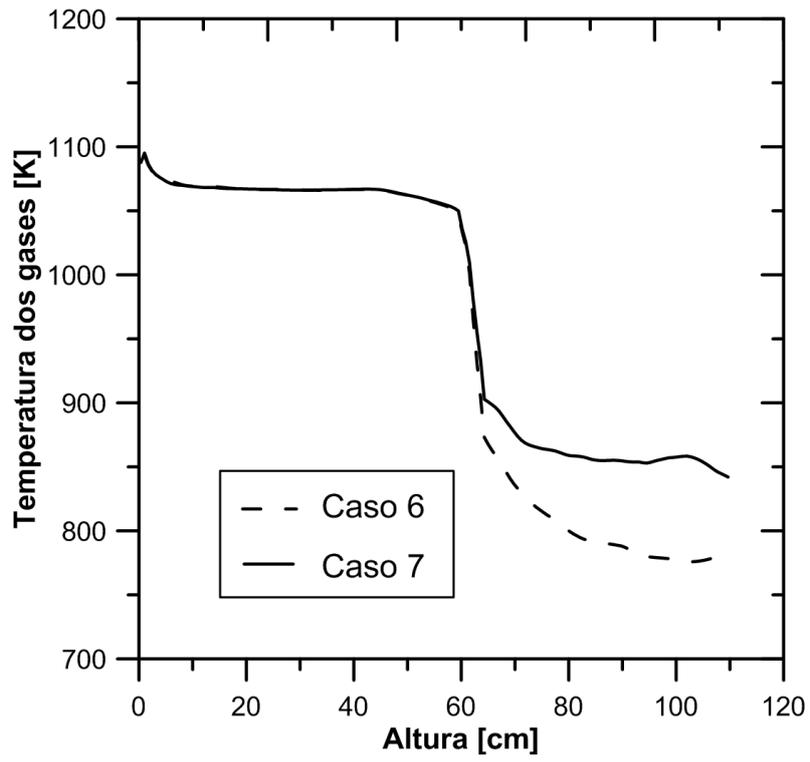


Figura 11.32 - Comparação de perfis axiais de temperatura dos gases (casos 6 e 7)

12 CONCLUSÕES

O estudo de gaseificadores de leito fluidizado de biomassa produz problemas complexos do ponto de vista da análise desses equipamentos. Nesse contexto, os modelos computacionais em *CFD* oferecem poderosas ferramentas que possibilitam a realização de simulações que podem prever o comportamento e os valores de grandezas de interesse nesses reatores. O *software* MFiX foi utilizado neste trabalho para a modelagem *CFD* dos problemas propostos e se mostrou eficaz em oferecer soluções completas dos problemas estudados. Apesar de os resultados das simulações que utilizaram o modelo de “Secagem Cinética” desenvolvido neste trabalho não terem sido como esperado, o MFiX teve um papel importante ao fornecer dados precisos que permitiram análises que identificassem as possíveis causas para os resultados não previstos.

Neste trabalho foram realizadas sete simulações para cada um dos sete casos de características de interesse para comparação e análise. Através desses casos foi possível cumprir alguns dos objetivos estabelecidos como, por exemplo, o de modelar um reator de gaseificação que tenha base de comparação, obter dados de simulação para diferentes parâmetros físicos do reator, testar casos para diferentes modelos de arrasto fluidodinâmico do MFiX e comparar os resultados obtidos. Ainda foi feito um cálculo de balanço energético no reator que forneceu uma estimativa do efeito da umidade da biomassa na temperatura do reator. Essa estimativa seria utilizada na comparação dos resultados das simulações de casos com e sem a implementação do modelo de secagem objeto de estudo deste trabalho.

O “cálculo da variação de temperatura devido à umidade” realizado neste trabalho também se revelou útil ao conseguir prever com precisão (diferença de 3 %) a diferença de temperatura entre o caso simulado por GERBER *et al.* (2010) e o experimento destes autores. Esse resultado mostra que há espaço para desenvolvimento de um modelo computacional de gaseificador de biomassa mais próximo da realidade, que considere o efeito provocado pela presença de umidade na biomassa inserida no reator.

Os resultados das simulações sugerem, no entanto, que o modelo de secagem da biomassa introduzido na modelagem do problema no MFiX não produziu o efeito esperado. Os dados da média dos últimos 20 segundos de simulação (Tab. 11.10) indicaram que a composição e a temperatura dos gases na saída do reator dos casos em que foi introduzido o modelo de secagem proposto não atingiram valores esperados. Além disso, os valores encontrados pareciam estar muito próximos àqueles do caso realizado sem presença de umidade. A análise dos gráficos de perfil axial da fração mássica de vapor d'água revela que ao longo de toda altura do reator a concentração de vapor d'água era bem menor do que a esperada nos casos em que foi introduzido o modelo de secagem proposto. Também foi encontrado que os valores presentes na curva dessa grandeza eram muito próximos do caso em que não havia umidade na biomassa de entrada. Esses achados reforçam a suposição de que o modelo “Secagem Cinética” pode ter falhado ao não liberar a umidade da biomassa na

forma de vapor d'água no reator. É concebível que os coeficientes cinéticos utilizados na modelagem da cinética da reação de secagem e o modelo de transferência de calor que realiza a transição de fase da espécie umidade possam ser inadequados para os casos simulados. O autor sugere que mais estudos sejam realizados nesta área para analisar essa hipótese.

Apesar de o modelo de secagem não ter fornecido os resultados esperados, a comparação dos resultados encontrados para os casos simulados com e sem presença de umidade (teor de 10%) na biomassa revelou diferenças importantes para esses dois tipos de casos. Ficou claro, através dos resultados, que a presença de vapor d'água no reator elevou em mais de 100 K as temperaturas médias no interior do reator. Também foi encontrado que a fração molar de H_2 foi mais elevada nos casos com a presença de umidade. Já nos casos sem presença de umidade, houve um aumento da produção de alcatrão (*Tar*), sobretudo do tipo alcatrão primário que nos casos com presença de umidade representava uma fração desprezível dos gases. Esses resultados mostram que o estudo da presença de umidade na biomassa e como esta umidade é tratada na modelagem de um gaseificador de biomassa são importantes para o desenvolvimento desses equipamentos.

A análise comparativa entre os casos de simulação que utilizaram o modelo de arrasto Syamlal e O'Brien ou Gidaspow com *Blend* também revelou resultados importantes. O modelo de arrasto Gidaspow com *Blend* se mostrou promover uma melhor mistura dos gases no interior do reator o que ficou evidenciado, principalmente, pela observação dos gráficos de perfil axial de média de temperatura e de média de fração mássica de H_2O . Estes gráficos mostram que foram obtidas curvas mais suaves desses valores ao longo da altura do reator, com picos e quedas menos pronunciados do que nos casos em que foi utilizado o modelo de Syamlal e O'Brien. São recomendados mais estudos da influência desses modelos de arrasto sobre gaseificadores de biomassa para identificar qual modelo melhor se adequa à representação mais próxima da realidade do interior dos reatores de gaseificação.

Este trabalho se propôs a estudar os efeitos da secagem da biomassa em modelos de dinâmica dos fluidos computacional de gaseificadores de biomassa. Este tópico é relevante para o projeto e especificação de gaseificadores mais eficientes na produção dos gases desejados no processo da gaseificação. Apesar de o modelo de secagem desenvolvido para o *software* MFiX não ter atendido as expectativas, as análises dos resultados das simulações realizadas proporcionaram outros achados importantes. Contudo, a modelagem e comparação de gaseificadores foram realizadas com sucesso e forneceram resultados que oferecem base de comparação com dados da literatura relacionada. O estudo realizado reafirma a importância e a necessidade de se desenvolver modelos mais precisos no que se trata da umidade da biomassa nos reatores de gaseificação de biomassa com leito fluidizado borbulhante.

13 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BASU, P. **Biomass gasification and pyrolysis – Practical Design**. Ed. Academic Press. Burlington, MA. 376 p. 2010.

BATCHELOR, G.K. **An Introduction to Fluid Dynamics**. Ed. Cambridge University Press. Cambridge. 3ª Ed. 615 p. 2000.

BEETSTRA, R.; van der HOEF, M.A.; KUIPERS, J.A.M. **Numerical study of segregation using a new drag force correlation for polydisperse systems derived from lattice-Boltzmann simulations**. Chemical Engineering Science 62. p. 246-255. 2007.

BENYAHIA, S.; SYAMLAL, M.; O'BRIEN, T.J. **Summary of MFX Equations 2012-1**, URL:<https://mfix.netl.doe.gov/documentation/MFIXEquations2012-1.pdf>, January 2012.

BIRD, R.B.; STEWART, W.E.; LIGHTFOOT, E.N. **Transport Phenomena**. Ed. John Wiley & Sons. Nova Iorque, NY. 905 p. 2006.

BLAZEK, J. **Computational Fluid Dynamics: Principles and Applications**. Ed. Elsevier. Oxford, Reino Unido. 460 p. 2001.

BOROSON, M.L.; HOWARD, J.B.; LONGWELL, J.P.; PETERS, W.A. **Product Yields and Kinetics from the Vapor Phase Cracking of Wood Pyrolysis Tars**. AIChE Journal 35(1). p. 120-128. 1989.

BRAGA, C.B. **Avaliação do Desempenho no Ponto de Projeto de Turbinas a Gás em Operação na Bacia de Campos**. Projeto de Graduação, Engenharia Naval e Oceânica/ UFRJ. Rio de Janeiro - RJ, Brasil. 2013.

BRANDAO, F.L. **Estudos Computacional da Pirólise de Bagaço de Cana-de-Açúcar e Madeira em Reator de Leito Fluidizado**. Dissertação de M.Sc. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro - RJ, Brasil. 2015.

CASTRO, A.J.A. de; CASSIANO, D.A.; FERREIRA, N.L. **Gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar: modelagem, análise e comparação com sistema real**. *Exacta*, São Paulo, v. 7, n. 1, p. 39-47, jan./mar. 2009.

CENTRO NACIONAL DE REFERÊNCIA EM BIOMASSA (CENBIO). **Estado da Arte – Comparação entre Tecnologias de Gaseificação de Biomassa Existentes no Brasil e no Exterior e Formação de Recursos Humanos na Região Norte**. 108 p. 2002.

CHAN, W.R.; KELBON, M.; KRIEGER, B.B. **Modelling and experimental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of a large biomass particle**, Fuel 64 (85) 1505–1513. 1985.

- CORNEJO, P.; FARÍAS, O. **Mathematical modeling of coal gasification in a fluidized bed reactor using an Eulerian granular description.** International Journal of Chemical Reactor Engineering 9. 2011.
- CORTEZ, L.A.B.; LORA, E.E.S.; GÓMEZ, E.O. **Biomassa para energia.** Ed. UNICAMP. Campinas - SP, Brasil. p. 15-326. 2008.
- DI BLASI, C. **Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis.** Progress in energy and combustion science 34(1). p. 47-90. 2008.
- DI BLASI, C. **Combustion and Gasification Rates of Lignocellulosic Chars.** Progress in Energy and Combustion Science 35(2). p. 121-140. 2009.
- ENGVALL, K.; KUSAR, H.; SJÖSTRÖM, K.; PETTERSSON, L.J. **Upgrading of Raw Gas from Biomass and Waste Gasification: Challenges and Opportunities.** Topics in Catalysis 54. p. 949-959. 2011.
- ENWALD, H.; PEIRANO, E.; ALMSTEDT, A.-E. **Eulerian Two-Phase Flow Theory Applied to Fluidization.** International Journal of Multiphase Flow 22 (complementar). p. 21-66. 1996.
- FAN, L.S.; ZHU, C. **Principles of Gas-Solid Flows.** Ed. Cambridge University Press. Cambridge, UK. 576 p. 1998.
- FERNANDES, M.C. **Investigação Experimental de Gaseificação de Biomassa em Leito Fluidizado.** Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia Mecânica/UNICAMP, Campinas - SP, Brasil. 2004.
- GARCÍA-PÉREZ, M.; CHAALA, A.; ROY, C. **Vacuum Pyrolysis of Sugarcane Bagasse.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 65(2). p. 111-136. 2002.
- GERBER, S.; BEHRENDT, F.; OEVERMANN, M. **An Eulerian modeling approach of wood gasification in a bubbling fluidized bed reactor using char as bed material.** Fuel 89(10). p. 2903-2917. 2010.
- GIDASPOW, D. **Multiphase flow and fluidization: continuum and kinetic theory descriptions.** Ed. Academic Press. San Diego, CA. 469 p. 1994.
- GÓMEZ-BAREA, A.; LECKNER, B. **Modeling of biomass gasification in fluidized bed.** Progress in Energy and Combustion Science 36(4). p. 444-509. 2010.
- GRØNLI, M.G.; MELAAEN, M.C. **Mathematical Model for Wood Pyrolysis – Comparison of Experimental Measurements with Model Predictions.** Energy & Fuels 14(4). p. 791-800. 2000.
- GUNN, D.J. **Transfer of heat or mass to particles in fixed and fluidized beds.** Int. J. Heat Mass Transfer 21(4). p. 467-476. 1978.
- HASSUANI, S.J.; LEAL, M.R.L.V.; MACEDO, I.C. **Biomass power generation: sugar cane bagasse and trash.** PNUD-CTC, Piracicaba – SP, Brasil. 2005.
- HIGMAN, C.; van der BURGT, M. **Gasification.** Gulf Professional Publishing/Elsevier Science. Burlington, MA. 2008.

- HOFFMAN, K.A.; CHIANG, S.T. **Computational Fluid Dynamics – Volume I**. Wichita, KS. 500 p. 2000.
- HUGO, T.J. **Pyrolysis of Sugarcane Bagasse**. Master Thesis, Stellenbosch University, Stellenbosch, África do Sul. 2010.
- JAKOBSEN; H.A. **Chemical Reactor Modelling – Multiphase Reactive Flows**. Ed. Springer. Berlim, Alemanha. 1296 p. 2008.
- JENKINS, B.M. **Fuel properties for biomass materials**. International Symposium on Application and Management of Energy in Agriculture: The Role of Biomass Fuels. Delhi, 21-13 maio. 1990.
- KÖPSEL, R.; ZABAWSKI, H. **Catalytic effect of ash components in low rank coal gasification**. FUEL 69(3). p. 282-288. 1990.
- LATHOUWERS, D.; BELLAN, J. **Modeling of dense gas-solid reactive mixtures applied to biomass pyrolysis in a fluidized bed**. Proceedings of the 2000 U.S. DOE Hydrogen Program Review NREL/CP-570-28890. 2000.
- LEBOWITZ, J. L. **Exact solution of generalized Percus-Yevick equation for a mixture of hard spheres**. Physical Review 133. p. 895-899. 1964.
- MEHRABIAN, R.; ZAHIROVIC, S.; SCHARLER, R.; OBERNBERGER, I.; KLEDITZSCH, S.; WIRTZ, S.; SCHERER, V.; LU, H.; BAXTER, L. L. **A CFD model for thermal conversion of thermally thick biomass particles**. Fuel Processing Technology 95. p. 96-108. 2012.
- MILNE, T.A., Evans, R.J., Abatzoglou, N. **Biomass Gasifier Tars: Their Nature, Formation, and Conversion**, NREL/TP-570-25357. 1998.
- MIRANDA, I.C. **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. 2009.
- MORF, P.O. **Secondary Reactions of Tar during Thermochemical Biomass Conversion**. Tese de D.Sc. Instituto Federal de Tecnologia de Zurique, Zurique, Suíça. 2001.
- NEVES, D.; THUNMAN, H.; MATOS, A.; TARELHO, L.; GÓMEZ-BAREA, A. **Characterization and prediction of biomass pyrolysis products**. Progress in Energy and Combustion Science 37(5). p. 611-630. 2011.
- OEVERMANN, M.; GERBER, S.; BEHRENDT, F. **Euler-Lagrange/DEM simulation of wood gasification in a bubbling fluidized bed reactor**. Particuology 7(4). p. 307-316. 2009.
- ÖZİŞİK, M. N. **Transferência de Calor Um Texto Básico**. Ed. Guanabara Koogan. Rio de Janeiro - RJ, Brasil, p. 623. 1990.
- PANNALA, S.; DAW, C.S.; FINNEY, C.E.A.; BENYAHIA, S.; SYAMLAL, M.; O'BRIEN, T.J. "Modeling the Collisional-Plastic Stress Transition for Bin Discharge of Granular

Material". Em: **Proceedings of the 6th International Conference on Micromechanics of Granular Media**, vol. 1145, pp. 657-660, Golden, CO, Estados Unidos, Julho. 2009.

PARIKKA, M. **Global biomass fuel resources**. Biomass and Bioenergy 27 (2004). p. 613-620. 2003.

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

PATANKAR, S.V. **Numerical Heat Transfer and Fluid Flow**. Ed. Hemisphere Publishing Corporation. – Estados Unidos, p. 214. 1980.

PETERSEN, I.; WERTHER, J. **Experimental investigation and modeling of gasification of sewage sludge in the circulating fluidized bed**. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 44(7). p. 717-736. 2005.

PHILIPS, S.D. **Technoeconomic analysis of a lignocellulosic biomass indirect gasification process to make ethanol via mixed alcohols synthesis**. Industrial Engineering Chemical Research, v. 46, n. 26, p. 8887-8897, 2007.

PID Eng & Tech. **User Manual. Process Integral Development Eng&Tech. GABI-0. Gasification Plant. PETROBRAS**. PID Eng&Tech. 98 p. 2012.

PINHO, J.M.; VILLAMIL-CASTELLANOS, A.B.; LEIROZ, A.J.K.; CRUZ, M.E. **Descrição Euleriana do Processo de Gaseificação de Biomassa em Reatores de Leito Fluidizado Borbulhante**. *Congresso Nacional de Engenharia Mecânica (2012)*. 0565. São Luís - Brasil. Agosto de 2012.

PINHO, J. **Simulação Euleriana da Gaseificação de Bagaço de Cana-de-Açúcar em Reator de Leito Fluidizado Borbulhante**. Dissertação de M.Sc. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro - RJ, Brasil. 2012.

RANADE, V.V. **Chemical Reactor Engineering**. Ed. Academic Press. San Diego, CA. 474 p. 2002.

REZAIYAN, J.; CHEREMISINOFF, N. P. **Gasification Technologies: A Primer for Engineers and Scientists**. Ed. CRC Press, Taylor & Francis Group. Boca Raton, FL. 360 p. 2005.

ROCHA, G. **Análise termoeconômica e econômica de uma usina sucroalcooleira comm processo de extração por difusão**. Dissertação de M. Sc. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira/UNESP, Ilha Solteira – SP, Brasil. 2010.

RODRIGUEZ, R.; MAGNE, P.; DEGLISE, X. **Sugar Cane Bagasse as a Feedstock for an Industrial Fast Pyrolysis Process Under Development**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 12 (3-4). p. 301-318. 1987.

SLEZAK, A.; KUHLMAN, J.M.; SHADLE L.J; SPENIK, J.; SHI, S. **CFD simulation of entrained flow coal gasification: Coal particle density/size fraction effects**. Powder Technology 203(1). p. 98-108. 2010.

SOUZA-SANTOS, M.L. **Solid Fuels Combustion and Gasification**. Ed. Marcel Dekker, Inc. New York, NY. 400 p. 2004.

SUN, J. **Multiscale modeling of segregation in granular flows**. Tese de Ph.D. Universidade do Estado de Iowa, Ames, Iowa, Estados Unidos. 2007.

STERGARŠEK, A.; STEFAN, J.; **Cleaning of syngas derived from waste and biomass gasification/pyrolysis for storage or direct use for electricity production**. Production and Purification of Fuel from Waste and Biomass Workshop, Košice, Oct. 2004.

SYAMLAL, M. **Multiphase Hydrodynamics of Gas-Solids Flow**. Tese de Ph.D. Instituto de Tecnologia de Illinois, Chicago, Illinois, Estados Unidos. 1985.

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

SYAMLAL, M. **MFIX Documentation User's Manual**. Morgantown, West Virginia, U.S. Department of Energy, 1994.

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

SYAMLAL, M.; O'BRIEN, T.J. **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. 1987.

SYAMLAL, M.; O'BRIEN, T.J.; BENYAHIA, S.; GEL, A.; PANNALA, S. **Open-Source Software in Computational Research: A Case Study**. Modelling and Simulation in Engineering. p. 1-10. 2008.

SYAMLAL, M.; PANNALA, S. **Multiphase Continuum Formulation for Gas-Solids Reacting Flows**. Em: Pannala, S.; Syamlal, M.; O'Brien, T.J., **Computational Gas-Solids Flows and Reacting Systems: Theory, Methods and Practice**, 1 ed., Cap. 1, Hershey, Estados Unidos, Engineering Science Reference. 2011.

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

IAE. **Tracking Clean Energy Progress 2014**. Energy Technology Perspectives 2014 Excerpt. OECD/IEA. 2014.

UNFCCC. **Clarifications of definition of biomass and consideration of changes in carbon pools due to a CDM project activity**. EB-20, Appendix 8, July 2005.

van WACHEN, B.G.M.; ALMSTEDT, A.E. **Methods for multiphase computational fluid dynamics**. Chemical Engineering Journal 96. p. 81-98. 2003.

VAN WYLEN, G.J.; SONNTAG, R.E.; BORGNACKE, C. **Fundamentos da Termodinâmica**. Editora Edgard Blucher. Tradução da 7ª Edição americana. São Paulo - SP, Brasil, Apêndice B. 2009.

VERISSIMO, G. **Estudo Computacional da Gaseificação de Bagaço de Cana-de-Açúcar em um Reator de Leito Fluidizado**. Dissertação de M.Sc. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro - RJ, Brasil. 2014.

VERSTEEG, H.K.; MALALASEKERA, W. **An Introduction to Computational Fluid Dynamics**. Ed. Pearson. Harlow, Inglaterra. 503 p. 2007.

VIDYAPATI, V. **Constitutive modeling of dense granular flow based on discrete element method simulations**. Tese de Ph.D. Universidade do Estado de Iowa, Ames, Iowa, Estados Unidos. 2012.

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

XUE, Q.; FOX, R.O. **Multi-fluid CFD modeling of biomass gasification in polydisperse fluidized-bed gasifiers**. Powder Technology 254, p. 187-198. 2014.

YU, L.; LU, J.; ZHANG, X.; ZHANG, S. **Numerical simulation of the bubbling fluidized bed coal gasification by the kinetic theory of granular flow (KTGF)**. Fuel 86(5-6). p. 722-734. 2007.

ZHANG, L.; XU, C.C.; CHAMPAGNE, P. **Overview of recent advances in thermochemical conversion of biomass**. Energy Conversion and Management 51(5). p. 969-982. 2010.

ZWART, R.; van der HEIJDEN, S.; EMMEN, R.; BENTZEN, J.D.; AHRENFELDT, J.; STOCHOLM, P.; KROGH, J. **Tar removal from low-temperature gasifiers**. ECN-E – 10-008, April 2010.

14 ANEXOS

14.1 Anexo 1 – *mfix.dat*

Arquivo *mfix.dat* do caso 1 (de validação). A partir desse arquivo foram criados os arquivos *mfix.dat* de todos os casos simulados neste trabalho.

```
#####  
# Gaseificador de madeira de GERBER et al. (2010) #  
# #  
# Autor: G.L. Verissimo Date: 09-10-14 #  
# Modificado por: V.E.M. de Castro Date: 04-16-16 #  
# #  
# Tempo de execução aproximado: 27 dias #  
# #  
#####  
  
#  
#-----  
# RUN CONTROL SECTION  
  
RUN_NAME = 'MOD02B'  
DESCRIPTION = 'Modelo de gaseificador 1'  
  
UNITS = 'CGS'  
  
RUN_TYPE = 'RESTART_1'  
TIME = 0.d0  
TSTOP = 200.d0  
DT = 1.d-3  
DT_MAX = 1.d0  
DT_MIN = 1.d-15 #Jean usou 1.q-15 Gabriel usou 1.d-9  
  
DETECT_STALL = .TRUE.  
  
ENERGY_EQ = .T.  
SPECIES_EQ = .T. .T.  
CALL_USR = .T.  
  
BLENDING_STRESS = .TRUE.  
SIGM_BLEND = .TRUE.  
  
DRAG_TYPE = 'SYAM_OBRIEN'  
  
# C(1) = 0.9 C_NAME(1) = 'Ash fraction amount'  
# C(2) = 1.0E2 C_NAME(2) = 'Pseudo reaction cst.'  
  
# PAFC = 0.6 ! Proximate analysis - Fixed Carbon  
  
#  
#-----  
# NUMERICAL SECTION  
  
MAX_NIT = 800 !1650 #Jean usou 1000  
  
! TOL_RESID = 1.d-3 ! era 1.q-3  
! TOL_RESID_Scalar = 1.d-3  
! TOL_RESID_T = 1.d-7 ! Default é 1.E-4, era 1.q-3  
! TOL_RESID_X = 1.d-7 ! Default é 1.E-4, era 1.q-3  
  
Max_Inlet_Vel_Fac = 1.d0
```

```

DEF_COR = .TRUE.
! DISCRETIZE = 9*2
DISCRETIZE(1) = 2 ! Esquema de discretizacao recomendado pelo manual -
Superbee
DISCRETIZE(2) = 2
DISCRETIZE(3) = 2
DISCRETIZE(4) = 2
DISCRETIZE(5) = 2
DISCRETIZE(6) = 2
DISCRETIZE(7) = 3
DISCRETIZE(8) = 2
DISCRETIZE(9) = 2

CHI_SCHEME = .TRUE.

! Normalize gas phase continuity residual
NORM_g = 0.

! Normalize solids phase continuity residuals
NORM_s = 0.

LEQ_IT = 9*50
LEQ_PC = 9*'DIAG'

! Under relaxation factors
UR_FAC(1) = 0.5d0 ! gas pressure
UR_FAC(2) = 0.4d0
UR_FAC(3) = 0.4d0 ! gas and solids u-momentum
UR_FAC(4) = 0.4d0 ! gas and solids v-momentum

#
# -----
# GEOMETRY SECTION

COORDINATES = 'CARTESIAN'

IMAX = 20
DX = 3*0.65d0, 14*0.6785d0, 3*0.65d0

YLENGTH = 110.d0
JMAX = 160

# ZLENGTH = @( 2*pi)
# KMAX = 12

NO_K = .T.

#
# -----
# MATERIAL SECTION

! Gas Section
!-----//
NMAX_g = 9

SPECIES_g(1) = 'O2'          SPECIES_ALIAS_g(1) = 'O2'
SPECIES_g(2) = 'N2'          SPECIES_ALIAS_g(2) = 'N2'
SPECIES_g(3) = 'H2'          SPECIES_ALIAS_g(3) = 'H2'
SPECIES_g(4) = 'CO'          SPECIES_ALIAS_g(4) = 'CO'
SPECIES_g(5) = 'CH4'         SPECIES_ALIAS_g(5) = 'CH4'
SPECIES_g(6) = 'H2O'         SPECIES_ALIAS_g(6) = 'H2O'
SPECIES_g(7) = 'CO2'         SPECIES_ALIAS_g(7) = 'CO2'
SPECIES_g(8) = 'TAR1'        SPECIES_ALIAS_g(8) = 'TAR1'
SPECIES_g(9) = 'TARIN'       SPECIES_ALIAS_g(9) = 'TARIN'
! SPECIES_g(9) = 'TAR2'       SPECIES_ALIAS_g(9) = 'TAR2'
! SPECIES_g(10) = 'TARIN'     SPECIES_ALIAS_g(10) = 'TARIN'
!-----//

C_e = 0.8d0 ! coeficiente de restituicao para
colisao entre particulas

```

```

!e_w      = 0.9d0          ! Coeficiente de restituição para
colisão entre partícula e parede
Phi       = 30.d0         ! angle of internal friction
C_f       = 0.1d0        ! Coeficiente de Atrito
EP_star   = 0.35d0       !Frago de vazio critica, separa os
escoamentos granulares viscosos e plasticos

```

```
MMAX = 3
```

```
! Solids phase 1
```

```
!-----//
D_p0(1) = 0.4d0
RO_s0(1) = 0.585d0
```

```
NMAX_s(1) = 1
SPECIES_s(1,1) = 'WOOD'   SPECIES_ALIAS_s(1,1) = 'WOOD'
```

```
! Solids phase 2
```

```
!-----//
D_p0(2) = 0.2d0
RO_s0(2) = 0.45d0
```

```
NMAX_s(2) = 1
SPECIES_s(2,1) = 'CHAR'   SPECIES_ALIAS_s(2,1) = 'CHAR1'
```

```
! Solids phase 3
```

```
!-----//
D_p0(3) = 0.15d0
RO_s0(3) = 0.45d0
```

```
NMAX_s(3) = 1
SPECIES_s(3,1) = 'CHAR'   SPECIES_ALIAS_s(3,1) = 'CHAR2'
```

```
#
#-----#
# INITIAL CONDITIONS SECTION
```

```
! Bed
```

```
!-----//
```

```
IC_X_w(1) = 0.0d0
IC_X_e(1) = 13.399d0
```

```
IC_Y_s(1) = 0.0d0
IC_Y_n(1) = 35.d0
```

```
IC_EP_g(1) = 0.35d0
```

```
IC_P_Star = 0.0
```

```
IC_ROP_s(1,1) = @(0.0d0*0.585d0)
IC_ROP_s(1,2) = @(0.325d0*0.45d0)
IC_ROP_s(1,3) = @(0.325d0*0.45d0)
IC_P_star      = 1.01325d6
```

```
IC_T_g(1) = 1020.d0 ! (K)
IC_T_s(1,1) = 1020.d0 ! (K)
IC_T_s(1,2) = 1020.d0 ! (K)
IC_T_s(1,3) = 1020.d0 ! (K)
```

```
IC_U_g(1) = 0.d0 ! (cm/sec)
IC_V_g(1) = 0.d0 ! (cm/sec)
```

```
IC_U_s(1,1) = 0.d0
IC_V_s(1,1) = 0.d0
IC_U_s(1,2) = 0.d0
IC_V_s(1,2) = 0.d0
```

```

IC_U_s(1,3) = 0.d0
IC_V_s(1,3) = 0.d0

IC_X_g(1,1) = 0.d0 ! O2
IC_X_g(1,2) = 1.d0 ! N2
IC_X_s(1,1,1) = 1.d0 ! Wood
IC_X_s(1,2,1) = 1.d0 ! Char 1
IC_X_s(1,3,1) = 1.d0 ! Char 2

! Freeboard
!-----//
IC_X_w(2) = 0.d0
IC_X_e(2) = 13.399d0

IC_Y_s(2) = 35.d0
IC_Y_n(2) = 110.d0

IC_EP_g(2) = 1.d0
IC_ROP_s(2,1) = 0.d0
IC_ROP_s(2,2) = 0.d0
IC_ROP_s(2,3) = 0.d0
IC_P_star(2) = 1.01325d6

IC_T_g(2) = 1020.d0 ! (K)
IC_T_s(2,1) = 1020.d0
IC_T_s(2,2) = 1020.d0
IC_T_s(2,3) = 1020.d0

IC_U_g(2) = 0.d0 ! (cm/sec)
IC_V_g(2) = 0.d0 ! (cm/sec)

IC_U_s(2,1) = 0.d0
IC_V_s(2,1) = 0.d0
IC_U_s(2,2) = 0.d0
IC_V_s(2,2) = 0.d0
IC_U_s(2,3) = 0.d0
IC_V_s(2,3) = 0.d0

IC_X_g(2,1) = 0.d0 ! O2
IC_X_g(2,2) = 1.d0 ! N2
IC_X_s(2,1,1) = 1.d0 ! Wood
IC_X_s(2,2,1) = 1.d0 ! Char 1
IC_X_s(2,3,1) = 1.d0 ! Char 2

#-----
# BOUNDARY CONDITIONS SECTION

! Entrada de ar
!-----//

BC_x_w(1) = 1.95d0
BC_x_e(1) = 11.449d0
BC_y_s(1) = 0.d0
BC_y_n(1) = 0.d0
# BC_z_b(1) = 0.0
# BC_z_t(1) = @( 2*pi)

BC_TYPE(1) = 'MI'

BC_EP_g(1) = 1.d0
BC_P_g(1) = 1.01325d6
BC_T_g(1) = 670.d0
BC_U_g(1) = 0.d0
BC_V_g(1) = 25.d0 ! [cm/s]
# BC_W_g(1) = 0.0

```

```

BC_X_g(1,1)= 0.233d0 ! Fração mássica de O2
BC_X_g(1,2)= 0.767d0 ! Fração mássica de N2
BC_X_g(1,3)= 0.d0 ! Fração mássica de H2
BC_X_g(1,4)= 0.d0 ! Fração mássica de CO
BC_X_g(1,5)= 0.d0 ! Fração mássica de CH4

BC_X_g(1,6)= 0.d0 ! Fração mássica de H2O

BC_X_g(1,7)= 0.d0 ! Fração mássica de CO2
BC_X_g(1,8)= 0.d0 ! Fração mássica de TAR1
BC_X_g(1,9)= 0.d0 ! Fração mássica de IN
! BC_X_g(1,10) = 0.d0 ! Fração mássica de
TARIN

BC_X_s(1,1,1) = 1.d0
BC_X_s(1,2,1) = 1.d0
BC_X_s(1,3,1) = 1.d0

BC_U_s(1,1) = 0.d0
BC_V_s(1,1) = 0.d0
BC_T_s(1,1) = 300.d0
BC_U_s(1,2) = 0.d0
BC_V_s(1,2) = 0.d0
BC_T_s(1,2) = 300.d0
BC_U_s(1,3) = 0.d0
BC_V_s(1,3) = 0.d0
BC_T_s(1,3) = 300.d0
# BC_W_s(1,1) = 0.d0

!-----
!
! ENTRADA BIOMASSA
!
!-----

BC_x_w(2) = 1.95d0
BC_x_e(2) = 1.95d0
BC_y_s(2) = 3.5d0
BC_y_n(2) = 8.4d0 ! imaginemos um tubo com d=5cm
# BC_z_b(2) = 0.0
# BC_z_t(2) = @(pi)

BC_TYPE(2) = 'MI'

BC_ep_g(2) = 0.35d0 !0.35
BC_ROP_s(2,1) = @(0.65d0*0.585d0) ! 0.65
BC_ROP_s(2,2) = 0.d0
BC_ROP_s(2,3) = 0.d0
BC_P_g(2) = 1.01325d6
BC_T_g(2) = 423.15d0
BC_T_s(2,1) = 423.15d0
# BC_T_s(2,1) = 500.

! BC_MASSFLOW_g(2) = 0.02524q0

BC_U_g(2) = 8.406415d0
BC_V_g(2) = 0.0d0
BC_U_s(2,1) = 0.035965866d0
BC_V_s(2,1) = 0.0d0

BC_X_g(2,6) = 1.d0 !H2O
BC_X_s(2,1,1) = 1.d0 !Wood

! Pressure Outlet
!-----//
BC_x_w(5) = 0.d0
BC_x_e(5) = 13.399d0
BC_y_s(5) = 110.d0

```

```

BC_y_n(5)      = 110.d0
# BC_z_b(5)    = 0.
# # BC_z_t(5)  = @(pi)

BC_TYPE(5)     = 'Po'
BC_P_g(5)      = 1.01325d6

! Walls / Obstacles to shape domain
!-----//
! Região Inferioir Esquerda

! (21)      (22)      (23)
BC_X_w(20)   = 0.d0      0.65d0    1.3d0
BC_X_e(20)   = 0.65d0   1.3d0    1.95d0
BC_Y_s(20)   = 0.d0      0.0d0    0.0d0
BC_Y_n(20)   = 63.9375d0 61.875d0 59.8125d0
BC_TYPE(20)  = 'NSW'    'NSW'    'NSW'
! BC_hw_T_g(20) = 3*0.d0
BC_Tw_g(20)  = 3*970.d0
!***** TESTES
BC_C_T_g(20) = 3*0.q0
! BC_hw_T_s(20,1) = 3*0.d0
BC_Tw_s(20,1) = 3*970.d0
!***** TESTES
BC_C_T_s(20,1) = 3*0.q0
! BC_hw_T_s(20,2) = 3*0.q0
BC_Tw_s(20,2) = 3*970.d0
!***** TESTES
BC_C_T_s(20,2) = 3*0.q0
! BC_hw_T_s(20,3) = 3*0.q0
BC_Tw_s(20,3) = 3*970.d0
!***** TESTES
BC_C_T_s(20,3) = 3*0.d0
BC_hw_X_g(20,1) = 3*0.d0
BC_C_X_g(20,1) = 3*0.d0
BC_hw_X_g(20,2) = 3*0.d0
BC_C_X_g(20,2) = 3*0.d0
BC_hw_X_g(20,3) = 3*0.d0
BC_C_X_g(20,3) = 3*0.d0
BC_hw_X_g(20,4) = 3*0.d0
BC_C_X_g(20,4) = 3*0.d0
BC_hw_X_g(20,5) = 3*0.d0
BC_C_X_g(20,5) = 3*0.d0
BC_hw_X_g(20,6) = 3*0.d0
BC_C_X_g(20,6) = 3*0.d0
BC_hw_X_g(20,7) = 3*0.d0
BC_C_X_g(20,7) = 3*0.d0
BC_hw_X_g(20,8) = 3*0.d0
BC_C_X_g(20,8) = 3*0.d0
BC_hw_X_g(20,9) = 3*0.d0
BC_C_X_g(20,9) = 3*0.d0
! BC_hw_X_g(20,10) = 3*0.d0
! BC_C_X_g(20,10) = 3*0.d0
BC_hw_X_s(20,1,1) = 3*0.d0
BC_C_X_s(20,1,1) = 3*0.d0
BC_hw_X_s(20,2,1) = 3*0.d0
BC_C_X_s(20,2,1) = 3*0.d0
BC_hw_X_s(20,3,1) = 3*0.d0
BC_C_X_s(20,3,1) = 3*0.d0

!Região Inferior Diereita

! (25)      (26)      (27)
BC_X_w(24)   = 11.449d0 12.099d0 12.749d0
BC_X_e(24)   = 12.099d0 12.749d0 13.399d0
BC_Y_s(24)   = 0.d0      0.0d0    0.0d0
BC_Y_n(24)   = 59.8125d0 61.875d0 63.9375d0
BC_TYPE(24)  = 'NSW'    'NSW'    'NSW'

```

```

! BC_hw_T_g(24)      = 3*0.q0
  BC_Tw_g(24)        = 3*970.d0
!***** TESTES
  BC_C_T_g(24)       = 3*0.d0
! BC_hw_T_s(24,1)    = 3*0.q0
  BC_Tw_s(24,1)      = 3*970.d0
!***** TESTES
  BC_C_T_s(24,1)     = 3*0.d0
! BC_hw_T_s(24,2)    = 3*0.q0
  BC_Tw_s(24,2)      = 3*970.d0
!***** TESTES
  BC_C_T_s(24,2)     = 3*0.d0
! BC_hw_T_s(24,3)    = 3*0.q0
  BC_Tw_s(24,3)      = 3*970.d0
!***** TESTES
  BC_C_T_s(24,3)     = 3*0.d0

```

```

  BC_hw_X_g(24,1)    = 3*0.d0
  BC_C_X_g(24,1)     = 3*0.d0
  BC_hw_X_g(24,2)    = 3*0.d0
  BC_C_X_g(24,2)     = 3*0.d0
  BC_hw_X_g(24,3)    = 3*0.d0
  BC_C_X_g(24,3)     = 3*0.d0
  BC_hw_X_g(24,4)    = 3*0.d0
  BC_C_X_g(24,4)     = 3*0.d0
  BC_hw_X_g(24,5)    = 3*0.d0
  BC_C_X_g(24,5)     = 3*0.d0
  BC_hw_X_g(24,6)    = 3*0.d0
  BC_C_X_g(24,6)     = 3*0.d0
  BC_hw_X_g(24,7)    = 3*0.d0
  BC_C_X_g(24,7)     = 3*0.d0
  BC_hw_X_g(24,8)    = 3*0.d0
  BC_C_X_g(24,8)     = 3*0.d0
  BC_hw_X_g(24,9)    = 3*0.d0
  BC_C_X_g(24,9)     = 3*0.d0
! BC_hw_X_g(24,10)   = 3*0.d0
! BC_C_X_g(24,10)    = 3*0.d0
  BC_hw_X_s(24,1,1)  = 3*0.d0
  BC_C_X_s(24,1,1)   = 3*0.d0
  BC_hw_X_s(24,2,1)  = 3*0.d0
  BC_C_X_s(24,2,1)   = 3*0.d0
  BC_hw_X_s(24,3,1)  = 3*0.d0
  BC_C_X_s(24,3,1)   = 3*0.d0

```

!Condição de Contorno de Temperatura na Região Superior

```

!      8      9
  BC_X_w(28)        = 0.d0      13.399d0
  BC_X_e(28)        = 0.d0      13.399d0
  BC_Y_s(28)        = 63.9375d0  63.9375d0
  BC_Y_n(28)        = 110.d0    110.d0
  BC_TYPE(28)       = 'NSW'     'NSW'
! BC_hw_T_g(28)     = 2*0.q0
  BC_Tw_g(28)       = 2*570.d0
!***** TESTES
  BC_C_T_g(28)      = 2*0.d0
! BC_hw_T_s(28,1)   = 2*0.q0
  BC_Tw_s(28,1)     = 2*570.d0
!***** TESTES
  BC_C_T_s(28,1)    = 2*0.d0
! BC_hw_T_s(28,2)   = 2*0.q0
  BC_Tw_s(28,2)     = 2*570.d0
!***** TESTES
  BC_C_T_s(28,2)    = 2*0.d0
! BC_hw_T_s(28,3)   = 2*0.q0
  BC_Tw_s(28,3)     = 2*570.d0
!***** TESTES
  BC_C_T_s(28,3)    = 2*0.d0

```

```

BC_hw_X_g(28,1) = 2*0.d0
BC_C_X_g(28,1) = 2*0.d0
BC_hw_X_g(28,2) = 2*0.d0
BC_C_X_g(28,2) = 2*0.d0
BC_hw_X_g(28,3) = 2*0.d0
BC_C_X_g(28,3) = 2*0.d0
BC_hw_X_g(28,4) = 2*0.d0
BC_C_X_g(28,4) = 2*0.d0
BC_hw_X_g(28,5) = 2*0.d0
BC_C_X_g(28,5) = 2*0.d0
BC_hw_X_g(28,6) = 2*0.d0
BC_C_X_g(28,6) = 2*0.d0
BC_hw_X_g(28,7) = 2*0.d0
BC_C_X_g(28,7) = 2*0.d0
BC_hw_X_g(28,8) = 2*0.d0
BC_C_X_g(28,8) = 2*0.d0
BC_hw_X_g(28,9) = 2*0.d0
BC_C_X_g(28,9) = 2*0.d0
! BC_hw_X_g(28,10) = 2*0.d0
! BC_C_X_g(28,10) = 2*0.d0
BC_hw_X_s(28,1,1) = 2*0.d0
BC_C_X_s(28,1,1) = 2*0.d0
BC_hw_X_s(28,2,1) = 2*0.d0
BC_C_X_s(28,2,1) = 2*0.d0
BC_hw_X_s(28,3,1) = 2*0.d0
BC_C_X_s(28,3,1) = 2*0.d0

```

```

#
# -----
# INTERNAL SURFACES SECTION

```

```

# IS_X_w = 1.0
# IS_X_e = 1.0
# IS_Y_s = 0.0
# IS_Y_n = 12.5

# IS_TYPE = 'IP'

```

```

#
# -----
# CHEMICAL REACTION SECTION

```

```

STIFF_CHEMISTRY = .TRUE.

```

```

@(RXNS)

```

```

React_1 {

```

```

    chem_eq = "WOOD --> 5.33334*CHAR1 + 5.33334*CHAR2"

```

```

    DH = 0.d0 !1528.6D0      ! (cal/mol-biomass)  0.0 J/g-biomass

```

```

    fracDH(2) = 1.0d0 ! assign to the biomass phase

```

```

}

```

```

# React_2 {

```

```

#     chem_eq = "WOOD --> CHAR2"

```

```

#     DH = 0.d0 !1528.6D0      ! (cal/mol-biomass)  0.0 J/g-biomass

```

```

#     fracDH(2) = 1.0d0 ! assign to the biomass phase

```

```

# }

```

```

React_2 {

```

```

    chem_eq = "WOOD --> 0.78*TAR1 + 0.22*TARIN "

```

```

    DH = 0.d0 !1528.6D0      ! (cal/mol-biomass)  0.0 J/g-biomass

```

```

    fracDH(0) = 1.0d0 ! assign to the coal phase

```

```

}

React_3 {
    chem_eq = "WOOD --> " &
        "2.048*H2+1.234*CO+0.448*CH4+1.82*H2O+1.123*CO2 "
    #"0.032*H2+0.27*CO+0.386*CO2+0.056*CH4+0.256*H2O"

    DH = 0.d0 !1528.6D0      ! (cal/mol-biomass)  0.0 J/g-biomass
    fracDH(0) = 1.0d0 ! assign to the coal phase
}

React_4 {
    chem_eq = "TAR1 --> " &
        "1.107*H2+2.575*CO+0.707*CH4+0.22*TARIN+0.323*CO2 " # "0.5633*CO +
0.0884*CH4 + 0.111*CO2 + 0.0173*H2"

    DH = 0.d0 !-1003.0d0    ! (cal/mol-biomass)  255.0 J/g-biomass
    fracDH(0) = 1.0d0 ! assign to the biomass phase
}

#-----
#REACOES HETEROGENEAS
#-----
Char_Combustion_s1 { chem_eq = "CHAR1 + O2 --> CO2" }
Char_Combustion_s2 { chem_eq = "CHAR2 + O2 --> CO2" }

Char_CO2_s1 { chem_eq = "CHAR1 + CO2 --> 2*CO" }           ! Forward
Char_CO2_s2 { chem_eq = "CHAR2 + CO2 --> 2*CO" }

Char_H2O_s1 { chem_eq = "CHAR1 + H2O --> CO + H2" }
Char_H2O_s2 { chem_eq = "CHAR2 + H2O --> CO + H2" }

Char_H2_s1 { chem_eq = "CHAR1 + 2*H2 --> CH4" }
Char_H2_s2 { chem_eq = "CHAR2 + 2*H2 --> CH4" }

#-----
#REACOES HOMOGENEAS
#-----

WGS_f { chem_eq = "CO + H2O --> H2 + CO2" }
WGS_b { chem_eq = "H2 + CO2 --> CO + H2O" }

CO_Combustion { chem_eq = "CO + 0.5*O2 --> CO2" }
H2_Combustion { chem_eq = "H2 + 0.5*O2 --> H2O" }
CH4_Combustion { chem_eq = "CH4 + 2*O2 --> CO2 + 2*H2O" }

# React_6 {
#     chem_eq = "TAR --> TAR2"
#
#     DH = -1003.0D0      ! (cal/mol-biomass)  255.0 J/g-biomass
#     fracDH(0) = 1.0d0 ! assign to the coal phase
# }
# React_7 {
#     chem_eq = "TAR2 --> 8.333*CCHAR"
#
#     DH = -1003.0D0      ! (cal/mol-biomass)  255.0 J/g-biomass
#     fracDH(0) = 1.0d0 ! assign to the coal phase
# }

@(END)

#

```

```

# OUTPUT CONTROL SECTION

nRR          = 20          !number reaction rates written out to .SPA

RES_DT = 0.01d0 # Jean usou 0.01q0 gbriel usou 0.05d0
OUT_DT = 500.d0
!
! EP_g      P_g      U_g      U_s      ROP_s      T_g      X_g      Theta  Scalar
!           P_star   V_g      V_s
!           W_g      W_s      T_s1     X_s
!           T_s2
SPX_DT = 11*5.d-2 # 2.d-2 2.q-2 2.q-2 2.q-2 2.q-2 2.q-2 2.q-2 2.q-2 2.q-2
2.q-2

USR_DT(1) = 0.1d0

NLOG = 25          #Jean usou 25 Gabriel usou 50
FULL_LOG = .T.
WRITE_DASHBOARD = .T.

NODESI=1
NODESJ=4
NODESK=1

# SPX_DT(1) = 0.01 ! EP_g
# SPX_DT(2) = 0.01 ! P_g, P_star
# SPX_DT(3) = 0.01 ! U_g, V_g, W_g
# SPX_DT(4) = 0.01 ! U_s, V_s, W_s
# SPX_DT(5) = 0.01 ! ROP_s
# SPX_DT(6) = 0.01 ! T_g, T_s
# SPX_DT(7) = 0.01 ! X_g, X_s
# SPX_DT(8) = 100. ! theta
# SPX_DT(9) = 100. ! Scalar
# SPX_DT(10) = 0.01 ! Reaction Rates

! RESID_STRING = 'P0' 'V0', 'V01', 'V02', 'X1' 'X7'
RESID_STRING = 'P0' 'V0', 'V01', 'V02', 'X1'

#
-----
THERMO DATA

The following are coal pseudo species specifications. Replace these
with appropriate coal properties. Also define the heat of formation (Hf298)
values (the fifteenth coefficient). The readme file describes the data
format.
CHAR          WARNING!          0.S   200.000   6000.000   B   12.00000
1
2.31000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
2
0.00000000E+00 0.00000000E+00 2.31000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
3
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
4

TAR1          WARNING!          0.S   200.000   6000.000   B   128.0000
1
1.97000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
2
0.00000000E+00 0.00000000E+00 1.97000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
3
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
4

#TAR2          WARNING!          0.S   200.000   6000.000   B
128.0000 1
# 1.97000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
2

```

```

# 0.00000000E+00 0.00000000E+00 1.97000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
3
# 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
4

TARIN                WARNING!      0.S   200.000  6000.000  B  128.0000
1
1.97000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
2
0.00000000E+00 0.00000000E+00 1.97000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
3
0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00 0.00000000E+00
4

H2                    0.G   200.000  6000.000  B   2.00000
1
2.99142300E+00 7.00064400E-04-5.63382800E-08-9.23157800E-12 1.58275190E-15
2
-8.35034000E+02-1.35511010E+00 3.29812400E+00 8.24944100E-04-8.14301500E-07
3
-9.47543400E-11 4.13487200E-13-1.01252090E+03-3.29409400E+02 0.00000000E+00
4

O2 REF ELEMENT      RUS 890   2   0   0   OG   200.000  6000.000  A  32.00000
1
3.66096083E+00 6.56365523E-04-1.41149485E-07 2.05797658E-11-1.29913248E-15
2
-1.21597725E+03 3.41536184E+00 3.78245636E+00-2.99673415E-03 9.84730200E-06
3
-9.68129508E-09 3.24372836E-12-1.06394356E+03 3.65767573E+00 0.00000000E+00
4

H2O                  L 5/89H   20   1   0   OG   200.000  6000.000  A  18.00000
1
0.26770389E+01 0.29731816E-02-0.77376889E-06 0.94433514E-10-0.42689991E-14
2
-0.29885894E+05 0.68825500E+01 0.41986352E+01-0.20364017E-02 0.65203416E-05
3
-0.54879269E-08 0.17719680E-11-0.30293726E+05-0.84900901E+00-0.29084817E+05
4

CO2                  L 7/88C   10   2   0   OG   200.000  6000.000  A  44.00000
1
0.46365111E+01 0.27414569E-02-0.99589759E-06 0.16038666E-09-0.91619857E-14
2
-0.49024904E+05-0.19348955E+01 0.23568130E+01 0.89841299E-02-0.71220632E-05
3
0.24573008E-08-0.14288548E-12-0.48371971E+05 0.99009035E+01-0.47328105E+05
4

CO                    RUS 79C   10   1   0   OG   200.000  6000.000  A  28.00000
1
0.30484859E+01 0.13517281E-02-0.48579405E-06 0.78853644E-10-0.46980746E-14
2
-0.14266117E+05 0.60170977E+01 0.35795335E+01-0.61035369E-03 0.10168143E-05
3
0.90700586E-09-0.90442449E-12-0.14344086E+05 0.35084093E+01-0.13293628E+05
4

CH4  ANHARMONIC    g 8/99C   1.H   4.   0.   0.G   200.000  6000.000  B  16.00000
1
1.65326226E+00 1.00263099E-02-3.31661238E-06 5.36483138E-10-3.14696758E-14
2

```



```

USE run
USE indices
USE physprop
USE constant
USE funits
USE compar
USE sendrecv
USE toleranc
USE usr

IMPLICIT NONE

INTEGER, INTENT(IN) :: IJK

DOUBLE PRECISION, DIMENSION(NO_OF_RXNS), INTENT(OUT) :: RATES

DOUBLE PRECISION, PARAMETER:: RGASS = 8.31447d0 ! J/(mol-K)

INCLUDE 'species.inc'

!   INCLUDE 'ep_s1.inc'
!   INCLUDE 'fun_avg1.inc'

!   INCLUDE 'function.inc'

!   INCLUDE 'ep_s2.inc'
!   INCLUDE 'fun_avg2.inc'

INCLUDE 'usrnlst.inc'

! Reaction specific variables:
! .....//
! Bounded phase temperatures (K)
DOUBLE PRECISION :: TGX ! gas phase
DOUBLE PRECISION :: TS1X !, TS2X, TS3X ! solids phase 1, 2 and 3
DOUBLE PRECISION :: TS2X
DOUBLE PRECISION :: TS3X
DOUBLE PRECISION :: TGS1X !, TGS2X, TGS3X ! Average of gas/solids 1,2
and 3
DOUBLE PRECISION :: TGS2X
DOUBLE PRECISION :: TGS3X

! Molar concentration of solids species (mol/cm^3)
!   DOUBLE PRECISION :: c_WOOD

! Molar concentration of tar (mol/cm^3)
!   DOUBLE PRECISION :: c_TAR
!   DOUBLE PRECISION :: c_TAR2

!Definicoes Gerber et al. (2010)
DOUBLE PRECISION :: PATM, PMIX_MW, PO2, PCO, PCO2
DOUBLE PRECISION :: K_dif_A, K_qui_A, K_qui_B, K_qui_C, K_qui_D, K_qui_E
DOUBLE PRECISION :: K_eq_e, K_qui_F, K_qui_G, K_qui_H, N_esp2, N_esp3,
Dif_J
DOUBLE PRECISION :: EP_s1, Vel_J, Re_J, Sh_J, Sc_J, A_p1, A_p2, A_p3

! Bound the gas and solids phase temperatures.
TGX = MIN(TMAX, T_g(IJK))
TS1X = MIN(TMAX, T_s(IJK,1))
TS2X = MIN(TMAX, T_s(IJK,2))
TS3X = MIN(TMAX, T_s(IJK,3))

! Compute the gas/solids average bounded temperature.
TGS1X = HALF*(TGX+TS1X)
TGS2X = HALF*(TGX+TS2X)
TGS3X = HALF*(TGX+TS3X)

! Compute concentration of biomass components (gmole/cm^3)

```

```

!      c_WOOD = ROP_s(IJK,1)/MW_s(2,WOOD)

! Compute concentration of tar (gmole/cm^3)
!      c_TAR = RO_g(IJK)*EP_g(IJK)*X_g(IJK,TAR)/MW_g(TAR)
!      c_TAR2 = RO_g(IJK)*EP_g(IJK)*X_g(IJK,TAR2)/MW_g(TAR2)

!Area das particulas

      A_p1 = (Pi*(D_p0(1)**2.d0))/(4.d0)
      A_p2 = (Pi*(D_p0(2)**2.d0))/(4.d0)
      A_p3 = (Pi*(D_p0(3)**2.d0))/(4.d0)

!Número de partículas
      N_esp2 = (3.d0/4.d0)*(EP_s(IJK,2)) &
              / (Pi*((D_p0(2)/2.d0)**3.d0))
      N_esp3 = (3.d0/4.d0)*(EP_s(IJK,3)) &
              / (Pi*((D_p0(3)/2.d0)**3.d0))
      EP_s1 = EP_s(IJK,1)

! Reaction rates:
! .....//

!A. Pirólise Primária
!-----;
      IF (EP_s(IJK,1).GT.ZERO) THEN
          RATES(React_1) = 7.38d5*DEXP(-1.065d5/(RGASS*TS1X)) &
                          *ROP_s(IJK,1)/MW_s(1,WOOD)
          RATES(React_2) = 4.13d6*DEXP(-1.127d5/(RGASS*TS1X)) &
                          *ROP_s(IJK,1)/MW_s(1,WOOD)
          RATES(React_3) = 1.43d4*DEXP(-8.86d4/(RGASS*TS1X)) &
                          *ROP_s(IJK,1)/MW_s(1,WOOD)
      ELSE
          RATES(React_1) = 0.0D0
          RATES(React_2) = 0.0D0
          RATES(React_3) = 0.0D0
      ENDIF

!B. Pirólise Secundária
!-----
      IF (X_g(IJK,TAR1).GT.ZERO .AND. EP_g(IJK).GT.ZERO) THEN
          RATES(React_4) = EP_g(IJK)*2.3d4*DEXP(-8.d4/(RGASS*TX)) &
                          *X_g(IJK,TAR1)*(RO_g(IJK)/MW_g(TAR1))
      ELSE
          RATES(React_4) = 0.0D0
      ENDIF

!C. Combustão de char: C + O2 --> CO2
!-----

      IF ( X_g(IJK,O2) .GT. ZERO .AND. EP_s(IJK,2) .GT. ZERO) THEN

          K_qui_A = 1.04d3*TS2X*EXP(-11.2d3/TS2X)
          Dif_J = 3.13d0*((TS2X/1.5d3)**1.75d0) !3.13d0*((TS1X/1.5E3)**1.75d0)
          Gerber et al. 2010
          Vel_J =SQRT(( U_g(IJK)-U_s(IJK, 2))**2.d0 &
                      + ( V_g(IJK)-V_s(IJK, 2))**2.d0 &
                      + (W_s(IJK, 2)-W_g(IJK))**2.d0 )
          Re_J = EP_g(IJK) * D_p0(2) * Vel_J * RO_g(IJK) / MU_g(IJK)
          Sc_J = MU_g(IJK) / (RO_g(IJK)*Dif_J)
          Sh_J = 2.d0+0.6d0*SQRT(Re_J)*(Sc_J**(1.d0/3.d0))
          K_dif_A = Sh_J*Dif_J/D_p0(2)
          RATES(Char_Combustion_s1) =
A_p2*N_esp2*(K_dif_A*K_qui_A/(K_dif_A+K_qui_A)) &
              *((X_g(IJK,O2)*MW_MIX_g(IJK)/MW_g(O2)) &
              *P_g(IJK)/(GAS_CONST*TX))
      ELSE
          Rates(Char_Combustion_s1) = ZERO
      ENDIF

```

```

IF ( X_g(IJK,O2) .GT. ZERO .AND. EP_s(IJK,3) .GT. ZERO) THEN
  K_qui_A = 1.04d3*TS3X*EXP(-11.2d3/TS3X)
  Dif_J = 3.13d0*((TS3X/1.5d3)**1.75d0) !Gerber et al. 2010
**verificar unidade
  Vel_J =SQRT(( U_g(IJK)-U_s(IJK, 3))**2.d0 &
    + ( V_g(IJK)-V_s(IJK, 3))**2.d0 &
    + (W_s(IJK, 3)-W_g(IJK))**2.d0 )
  Re_J = EP_g(IJK) * D_p0(3) * Vel_J * RO_g(IJK) / MU_g(IJK)
  Sc_J = MU_g(IJK) / (RO_g(IJK)*Dif_J)
  Sh_J = 2.d0+0.6d0*SQRT(Re_J)*(Sc_J**(1.d0/3.d0))
  K_dif_A = Sh_J*Dif_J/D_p0(3)
  RATES(Char_Combustion_s2) =
A_p3*N_esp3*(K_dif_A*K_qui_A/(K_dif_A+K_qui_A)) & !FraÃfÃŠÃfÃŠo
VolumÃfÃŠtrica jÃfÃ; estÃfÃ; inclusa em N_esp
    *( X_g(IJK,O2)*MW_MIX_g(IJK)/MW_g(O2)) &
    * P_g(IJK) / (GAS_CONST*TX)
ELSE
  RATES(Char_Combustion_s2) = ZERO
ENDIF

!D. ReaÃfÃ de Bouduard: C + 0.5CO2 --> CO
!-----

IF ( X_g(IJK,CO2) .GT. ZERO .AND. EP_s(IJK,2) .GT. ZERO ) THEN
  K_qui_B = 3.42d0*TS2X*EXP(-15.6d3/TS2X)
  RATES(Char_CO2_s1) = A_p2*N_esp2*K_qui_B & !FraÃfÃŠÃfÃŠo VolumÃfÃŠtrica
jÃfÃ; estÃfÃ; inclusa em N_esp
    *( X_g(IJK,CO2)*MW_MIX_g(IJK)/MW_g(CO2)) &
    * P_g(IJK) / (GAS_CONST*TX)
ELSE
  RATES(Char_CO2_s1) = ZERO
ENDIF

IF ( X_g(IJK,CO2) .GT. ZERO .AND. EP_s(IJK,3) .GT. ZERO ) THEN
  K_qui_B = 3.42d0*TS3X*EXP(-15.6d3/TS3X)
  RATES(Char_CO2_s2) = A_p3*N_esp3*K_qui_B & !FraÃfÃŠÃfÃŠo VolumÃfÃŠtrica
jÃfÃ; estÃfÃ; inclusa em N_esp
    *( X_g(IJK,CO2)*MW_MIX_g(IJK)/MW_g(CO2)) &
    * P_g(IJK) / (GAS_CONST*TX)
ELSE
  RATES(Char_CO2_s2) = ZERO
ENDIF

!E. ReaÃfÃde GaseificaÃfÃ com Vapor: C + H2O --> H2 + CO
!-----

IF ( X_g(IJK,H2O) .GT. ZERO .AND. EP_s(IJK,2) .GT. ZERO ) THEN
  K_qui_C = 3.42d0*TS2X*EXP(-15.6d3/TS2X)
  RATES(Char_H2O_s1) = A_p2*N_esp2*K_qui_C & !FraÃfÃŠÃfÃŠo VolumÃfÃŠtrica
jÃfÃ; estÃfÃ; inclusa em N_esp
    *( X_g(IJK,H2O)*MW_MIX_g(IJK)/MW_g(H2O)) &
    * P_g(IJK) / (GAS_CONST*TX)
ELSE
  RATES(Char_H2O_s1) = ZERO
ENDIF

IF ( X_g(IJK,H2O) .GT. ZERO .AND. EP_s(IJK,3) .GT. ZERO ) THEN
  K_qui_C = 3.42d0*TS3X*EXP(-15.6d3/TS3X)
  RATES(Char_H2O_s2) = A_p3*N_esp3*K_qui_C & !FraÃfÃŠÃfÃŠo VolumÃfÃŠtrica
jÃfÃ; estÃfÃ; inclusa em N_esp
    *( X_g(IJK,H2O)*MW_MIX_g(IJK)/MW_g(H2O)) &
    * P_g(IJK) / (GAS_CONST*TX)
ELSE
  RATES(Char_H2O_s2) = ZERO
ENDIF

!F. ReaÃfÃ de HidrogaseificaÃfÃ: C + 2H2 --> CH4

```

```

!-----
IF ( X_g(IJK,H2) .GT. ZERO .AND. EP_s(IJK,2) .GT. ZERO) THEN
  K_qui_D = 3.42d-3*TS2X*EXP(-15.6d3/TS2X)
  RATES(Char_H2_s1) = A_p2*N_esp2*K_qui_D &!FraÃfÃ$ÃfÃfÃo VolumÃfÃ@trica
jÃfÃ; estÃfÃ; inclusa em N_esp
    * (X_g(IJK,H2)*MW_MIX_g(IJK)/MW_g(H2)) &
    * P_g(IJK)/(GAS_CONST*TGX)
ELSE
  RATES(Char_H2_s1) = ZERO
ENDIF

IF ( X_g(IJK,H2) .GT. ZERO .AND. EP_s(IJK,3) .GT. ZERO ) THEN
  K_qui_D = 3.42d-3*TS3X*EXP(-15.6d3/TS3X)
  RATES(Char_H2_s2) = A_p3*N_esp3*K_qui_D &!FraÃfÃ$ÃfÃfÃo VolumÃfÃ@trica
jÃfÃ; estÃfÃ; inclusa em N_esp
    * (X_g(IJK,H2)*MW_MIX_g(IJK)/MW_g(H2)) &
    * P_g(IJK)/(GAS_CONST*TGX)
ELSE
  RATES(Char_H2_s2) = ZERO
ENDIF

!G. ReaÃfÃode Deslocamento GÃs-Agua: CO + H2O <--> H2 + CO2
!-----

IF ((X_g(IJK,CO) .GT. ZERO .AND. X_g(IJK,H2O) .GT. ZERO) .OR. &
(X_g(IJK,H2) .GT. ZERO .AND. X_g(IJK,CO2) .GT. ZERO)) THEN
  K_qui_E = 2.78d6*EXP(-1510.d0/TGX)
  K_eq_E = 0.0265d0*EXP(3958.d0/TGX)

  RATES(WGS_f) = EP_g(IJK)*K_qui_E*(RO_g(IJK)**2.d0) &
    * ((X_g(IJK,CO)*X_g(IJK,H2O))/(MW_g(H2O)*MW_g(CO)))

  RATES(WGS_b) = (EP_g(IJK)*K_qui_E*(RO_g(IJK)**2.d0) &
    * ((X_g(IJK,CO2)*X_g(IJK,H2))/(MW_g(H2)*MW_g(CO2)))) &
    /K_eq_E

ELSE
  RATES(WGS_f) = ZERO
  RATES(WGS_b) = ZERO
END IF

!H. ReaÃfÃode CombustÃo de CO: CO + 0.02 --> CO2
!-----

IF ( X_g(IJK,CO) .GT. ZERO .AND. X_g(IJK,O2) .GT. ZERO ) THEN
  K_qui_F = 3.98d14*EXP(-20119.d0/TGX)
  RATES(CO_Combustion) =
EP_g(IJK)*K_qui_F* ((X_g(IJK,CO)*MW_MIX_g(IJK)/MW_g(CO)) &
    *P_g(IJK)/(GAS_CONST*TGX)) &
    * ((X_g(IJK,O2)*MW_MIX_g(IJK)/MW_g(O2)) &
    *P_g(IJK)/(GAS_CONST*TGX))** (0.25d0)) &
    * ((X_g(IJK,H2O)*MW_MIX_g(IJK)/MW_g(H2O)) &
    *P_g(IJK)/(GAS_CONST*TGX))** (0.5d0))
ELSE
  RATES(CO_Combustion) = ZERO
END IF

!I. ReaÃfÃode CombustÃo de H2: H2 +0.5O2 --> H2O
!-----

IF ( X_g(IJK,H2) .GT. ZERO .AND. X_g(IJK,O2) .GT. ZERO ) THEN
  K_qui_G = 2.196d12*EXP(-13127.d0/TGX)
  RATES(H2_Combustion) = EP_g(IJK)* K_qui_G &
    * ((X_g(IJK,H2)*MW_MIX_g(IJK)/MW_g(H2)) &
    *P_g(IJK)/(GAS_CONST*TGX)) &
    * ((X_g(IJK,O2)*MW_MIX_g(IJK)/MW_g(O2)) &
    *P_g(IJK)/(GAS_CONST*TGX))

```

```

ELSE
  RATES(H2_Combustion) = ZERO
END IF

!J. Reação de Combustão de CH4: CH4 + 2O2 --> CO2 + 2H2O
!-----

IF ( X_g(IJK,CH4).GT. ZERO .AND. X_g(IJK,O2) .GT.ZERO ) THEN
  K_qui_H = 1.58d13*EXP(-24343.d0/TGX)
  RATES(CH4_Combustion) = EP_g(IJK)*K_qui_H &
    * ((X_g(IJK,CH4)*MW_MIX_g(IJK)/MW_g(CH4)) &
      *P_g(IJK)/(GAS_CONST*TGX))**0.7d0) &
    * ((X_g(IJK,O2)*MW_MIX_g(IJK)/MW_g(O2)) &
      *P_g(IJK)/(GAS_CONST*TGX))**0.8d0)
ELSE
  RATES(CH4_Combustion) = ZERO
END IF

! IF (X_g(IJK,TAR2).GT.ZERO .AND. EP_g(IJK).GT.ZERO) THEN
!   RATES(React_6) = 1.0d5*DEXP(-1.08d5/(RGASS*TGX))*c_TAR2
! ELSE
!   RATES(React_6) = 0.0D0
! ENDEF

!   RATES(:) = ZERO

! Write the reaction rate data into .SPA file and for visualizing.
!-----//
  if(nRR >= 1) ReactionRates(ijk,1) = RATES(React_1)
!RO_g(IJK)*EP_g(IJK)*X_g(IJK,GASES)
  if(nRR >= 2) ReactionRates(ijk,2) = RATES(React_2)
!RO_g(IJK)*EP_g(IJK)*X_g(IJK,TAR)
  if(nRR >= 3) ReactionRates(ijk,3) = RATES(React_3)
!RO_g(IJK)*EP_g(IJK)*X_g(IJK,TAR2)
  if(nRR >= 4) ReactionRates(ijk,4) = RATES(React_4)
!ROP_s(IJK,1)*X_s(IJK,1,WOOD)
  if(nRR >= 5) ReactionRates(ijk,5) = RATES(Char_Combustion_s1)
  if(nRR >= 6) ReactionRates(ijk,6) = RATES(Char_Combustion_s2)
  if(nRR >= 7) ReactionRates(ijk,7) = RATES(Char_CO2_s1)
  if(nRR >= 8) ReactionRates(ijk,8) = RATES(Char_CO2_s2)
  if(nRR >= 9) ReactionRates(ijk,9) = RATES(Char_H2O_s1)
  if(nRR >= 10) ReactionRates(ijk,10) = RATES(Char_H2O_s2)
  if(nRR >= 11) ReactionRates(ijk,11) = RATES(Char_H2_s1)
  if(nRR >= 12) ReactionRates(ijk,12) = RATES(Char_H2_s2)
  if(nRR >= 13) ReactionRates(ijk,13) = RATES(React_4)
  if(nRR >= 14) ReactionRates(ijk,14) = RATES(WGS_f) - RATES(WGS_b)
  if(nRR >= 15) ReactionRates(ijk,15) = RATES(CO_Combustion)
  if(nRR >= 16) ReactionRates(ijk,16) = RATES(H2_Combustion)
  if(nRR >= 17) ReactionRates(ijk,17) = RATES(CH4_Combustion)
  if(nRR >= 18) ReactionRates(ijk,18) = EP_s(IJK,1)
  if(nRR >= 19) ReactionRates(ijk,19) = EP_s(IJK,2)
  if(nRR >= 20) ReactionRates(ijk,20) = EP_s(IJK,3)

!   if(nRR >= 8) ReactionRates(ijk,8) = RO_g(IJK)*EP_g(IJK)*X_g(IJK,GASES)
!   if(nRR >= 9) ReactionRates(ijk,9) = RO_g(IJK)*EP_g(IJK)*X_g(IJK,TAR)
!   if(nRR >= 10) ReactionRates(ijk,10) = RO_g(IJK)*EP_g(IJK)*X_g(IJK,TAR2)
!   if(nRR >= 11) ReactionRates(ijk,11) = ROP_s(IJK,1)*X_s(IJK,1,WOOD)

!   if(nRR >= 5) ReactionRates(ijk,5) = ROP_s(IJK,2)*X_s(IJK,2,CCHAR)
!   if(nRR >= 6) ReactionRates(ijk,6) = EP_s(IJK,2)

RETURN

END SUBROUTINE USR_RATES

```