

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Modelagem Cinética e de Equilíbrio  
Combinadas para Simulação de  
Processos de Gaseificação**

TESE DE DOUTORADO

Rodolfo Rodrigues

**Porto Alegre**

**2015**



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Modelagem Cinética e de Equilíbrio  
Combinadas para Simulação de  
Processos de Gaseificação**

Rodolfo Rodrigues

Tese de Doutorado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Área de concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

**Orientador:**  
**Prof. Dr. Nilson Romeu Marcilio**

**Colaborador:**  
**Prof. Dr. André Rodrigues Muniz**

**Porto Alegre**

**2015**



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese *Modelagem Cinética e de Equilíbrio Combinadas para Simulação de Processos de Gaseificação*, elaborada por Rodolfo Rodrigues, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Dr. Edson Cordeiro do Valle – FURG

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Flávia Schwarz Franceschini Zinani – UNISINOS

---

Prof. Dr. Rafael de Pelegrini Soares – UFRGS



*Dedico esta tese a memória  
do meu pai, Valdemair Rodrigues.*





## Agradecimentos

Eu agradeço a oportunidade dada a mim pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da UFRGS no desenvolvimento deste trabalho. Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Nilson R. Marcilio pelas experiências, compreensão e oportunidades ao longo deste tempo. Agradeço ao Prof. Dr. André R. Muniz pela orientação, passando suas experiências e conhecimentos valiosos que foram importantíssimos para a concretização e a finalização deste trabalho. Eu agradeço também ao Prof. Dr. Jorge O. Trierweiler que participou do início deste trabalho.

Eu agradeço a Rede Carvão e ao CNPq (projeto nº 551386/2010-0) que possibilitaram o suporte financeiro em grande parte deste trabalho. Isso também me oportunizou a realização de parte deste trabalho em um intercâmbio. Assim, eu gostaria de agradecer a oportunidade e o acolhimento das instituições que me receberam: *Oak Ridge National Laboratory* (ORNL) e *University of Tennessee* (UT). Agradeço aos pesquisadores e engenheiros do ORNL: Dr. Sreekanth Pannala, Dr. Charles E. A. Finney e, principalmente, Dr. C. Stuart Daw que proporcionaram muitas discussões e ideias. Agradeço ao Prof. Dr. Ke Nguyen que me recebeu na UT e me oportunizou também discussões e ideias importantes. Já como docente, eu também gostaria de agradecer a UNIPAMPA que me propiciou a finalização deste trabalho.

Eu agradeço também todos os amigos e os colegas com as quais tive o prazer de conviver ao longo deste período. De uma maneira geral, eu gostaria de agradecer a todos os amigos do PPGEQ/UFRGS e aqueles que fiz no período de intercâmbio nas duas instituições. Das minhas experiências profissionais, agradeço o convívio e amizade dos colegas do Campus Bagé da UNIPAMPA no curso de Engenharia Química.

Por fim, eu gostaria de fazer um agradecimento especial a minha esposa, Priscila C. Crespam, que sempre me acompanhou e incentivou. Pelo amor e experiências compartilhadas, ela foi fundamental para o desenvolvimento e finalização deste trabalho. Gostaria de agradecer também a minha família e a família da minha esposa por tudo que eles representam para nós nesta conquista.



## Resumo

A gaseificação é um processo de conversão termoquímica que compreende a oxidação parcial de um combustível para convertê-lo em uma mistura gasosa (“*syngas*”). Geralmente a modelagem desses processos utiliza uma descrição cinética detalhada ou os aproximam ao equilíbrio químico. Ambas as abordagens têm vantagens e desvantagens, bem como limitações. O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de uma nova modelagem fenomenológica de processos de gaseificação através de um modelo “híbrido” aqui chamado de modelo híbrido adaptativo por zonas (HAZ). Este modelo assumiu que o gaseificador é representado por zonas de dois tipos: uma dominada pela cinética química, representada por um modelo cinético, e outra onde a cinética química é rápida e as espécies químicas estão em equilíbrio químico, representada por um modelo de equilíbrio. Um critério de transição entre as zonas foi proposto através de um número de Damköhler ( $Da$ ) que relaciona tempos de residência e de reação química. Desta forma, o modelo adapta-se conforme os processos dominantes em cada zona. Em um primeiro momento, um modelo de equilíbrio multifásico (EM) foi desenvolvido e aplicado para um estudo da cogaseificação de carvão mineral e biomassas disponíveis no Brasil. A seguir, o modelo HAZ foi construído através da técnica de rede equivalente de reatores químicos (ERN) a partir do modelo EM e de um modelo cinético, também desenvolvido neste trabalho. Uma metodologia de aplicação do modelo HAZ foi proposta, aplicada e validada para duas configurações de gaseificadores: dois casos de gaseificadores de biomassa em leito fluidizado borbulhante e um caso de gaseificador de carvão mineral em leito de arraste. Para os dois primeiros casos foi estimada que a transição ocorra para  $Da \geq 10^{+5}$  e para o último caso; chegou-se a  $Da \geq 10^{+3}$ . A aplicação do modelo HAZ se mostrou satisfatória sendo que foi possível a redução do tempo computacional em pelo menos 40% com relação a uma abordagem puramente cinética. Cabe ressaltar ainda que o modelo HAZ possibilitou um maior entendimento físico e químico ao identificar os processos dominantes locais.

**Palavras-chave:** Gaseificação, Modelagem e simulação, Rede equivalente de reatores químicos, Equilíbrio químico, Cinética química.



## Abstract

Gasification is a thermochemical conversion process consisting of partial oxidation of a fuel to convert it to a gas mixture (“syngas”). Generally, the gasification process modeling uses a kinetic detailed description, or approach it to a chemical equilibrium state. Both approaches have advantages and disadvantages, as well as limitations. The objective of this work was to develop a new phenomenological modeling of gasification processes through a “hybrid” model here called hybrid adaptive zone model (HAZ). This proposed modeling assumed the gasifier is represented by two types of zones: one dominated by chemical kinetics, represented by a kinetic model, and another where chemical kinetics is fast so chemical species are assumed in chemical equilibrium states, represented by an equilibrium model. A transition criterion between zones was defined by a Damköhler number ( $Da$ ) which relates residence time and chemical reaction time. Therefore, the HAZ model can be adapted according to the dominant processes in each zone. Firstly, a multi-phase equilibrium model (ME) was developed and applied to study the coal-biomass co-gasification of Brazilian sources. Hereafter, the HAZ model was built using the technique of equivalent reactor network (ERN) with the ME model and a kinetic model developed in this work. A methodology of use of the HAZ model was proposed, applied and validated for two configurations of gasifiers: two cases of biomass bubbling fluidized-bed gasifiers and one case of coal entrained-flow gasifier. In the first two cases the transition was estimated to occur on  $Da \geq 10^{+5}$  and in the last case, we estimated on  $Da \geq 10^{+3}$ . The application of the HAZ model proved to be satisfactory since it could reduce the computation time by at least 40% compared to a pure kinetic approach. It should already be emphasized that the HAZ model allowed a better physical and chemical understanding of gasification by identifying the dominant local processes.

**Keywords:** Gasification, Modeling and simulation, Equivalent reactor network, Chemical Equilibrium, Chemical Kinetics.



# Sumário

<b>Resumo.....</b>	<b>ix</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>xi</b>
<b>Lista de Figuras.....</b>	<b>xv</b>
<b>Lista de Tabelas.....</b>	<b>xvii</b>
<b>Lista de Símbolos.....</b>	<b>xix</b>
<b>1. Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1 Justificativa.....	2
1.2 Objetivo Geral.....	3
1.3 Objetivos Específicos.....	3
1.4 Estrutura da Tese.....	4
<b>2. Teoria e Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>5</b>
2.1 Reações Químicas de Processos de Gaseificação.....	5
2.2 Reatores de Gaseificação.....	6
2.2.1 Gaseificador de Leito Fixo.....	6
2.2.2 Gaseificador de Leito Fluidizado.....	9
2.2.3 Gaseificador de Leito de Arraste.....	10
2.3 Modelagem de Processos de Gaseificação.....	12
2.3.1 Modelagem de Equilíbrio.....	14
2.3.2 Modelagem Cinética.....	18
Secagem.....	20
Devolatilização/Pirólise.....	21
Oxidação.....	22
Redução.....	23
2.3.3 Modelagem por Zonas.....	23
2.4 Rede Equivalente de Reatores Químicos (ERN).....	27
2.4.1 Reator Perfeitamente Agitado (CSTR).....	29
2.4.2 Reator de Fluxo Pistonado (PFR).....	30
2.5 Escalas de Tempos Característicos.....	30
<b>3. Metodologia: Modelagem de Gaseificadores.....</b>	<b>35</b>
3.1 Modelagem de Equilíbrio Multifásico (EM).....	35
3.2 Modelagem Cinética.....	38
3.3 Modelagem Híbrida Adaptativa por Zonas (HAZ).....	40
3.3.1 Definição de um Critério de Transição.....	41
3.3.2 Roteiro para Aplicação do Modelo HAZ.....	42

<b>4. Resultados e Discussão: Modelo de Equilíbrio Multifásico.....</b>	<b>45</b>
4.1 Validação do Modelo.....	47
4.2 Análise de Sensibilidade do Modelo.....	49
4.3 Análise da Cogaseificação de Carvão Mineral e Biomassa.....	52
4.4 Composição do Gás e Conversão do Carbono.....	55
4.5 Rendimento do Gás, Poder Calorífico e Eficiência de Gás Frio.....	58
4.6 Compostos Nitrosos e Sulfurosos.....	60
4.7 Síntese de Resultados pela Avaliação de Cenários.....	62
<b>5. Resultados e Discussão: Modelo Híbrido Adaptativo por Zonas.....</b>	<b>65</b>
5.1 Avaliação de Tempos Característicos para Gaseificação de Biomassa.....	66
5.1.1 Tempos Característicos de Processos de Conversão para Gaseificação de Biomassa.....	66
5.1.2 Tempos Característicos de Processos de Transferência de Calor e Massa para Gaseificação de Biomassa.....	70
5.2 Gaseificador de Biomassa em Leito Fluidizado Borbulhante.....	72
5.2.1 Identificação de um Critério de Transição.....	72
5.2.2 Estudo de Caso 1: Evans, Paskach e Reardon (2010).....	75
Aplicação das Abordagens Cinética e de Equilíbrio.....	77
Aplicação do Modelo HAZ e Comparação com o Modelo EM.....	80
5.2.3 Estudo de Caso 2: Nikoo (2007).....	82
5.3 Gaseificador de Carvão Mineral em Leito de Arraste.....	85
5.3.1 Estudo de Caso 3: Monaghan (2010).....	85
<b>6. Conclusões e Sugestões de Trabalhos Futuros.....</b>	<b>91</b>
6.1 Conclusões do Trabalho.....	91
6.2 Sugestões de Trabalhos Futuros.....	92
<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>95</b>



## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1:</b> Esquemas de gaseificadores de leito fixo contracorrente e cocorrente com identificação das respectivas zonas reacionais.....	7
<b>Figura 2.2:</b> Esquema de um gaseificador de carvão mineral em leito fixo contracorrente e respectivos perfis de temperatura e de composição acumulada.....	8
<b>Figura 2.3:</b> Esquemas de gaseificadores de leito fluidizado borbulhante e circulante com identificação das respectivas zonas reacionais.....	9
<b>Figura 2.4:</b> Esquema de um gaseificador de carvão mineral em leito fluidizado borbulhante e respectivo perfil de temperatura.....	11
<b>Figura 2.5:</b> Esquemas de gaseificadores de leito de arraste com carga superior e com carga lateral e os respectivos perfis de temperatura.....	11
<b>Figura 2.6:</b> Esquema do modelo de três zonas livres de equilíbrio e cinética para gaseificação em leito fixo cocorrente.....	24
<b>Figura 2.7:</b> Esquema do gaseificador de leito fixo cocorrente e a identificação das zonas assumidas pelo modelo por zonas e representação da zona cinética.....	25
<b>Figura 2.8:</b> Esquema do modelo por zonas para um gaseificador de leito fixo cocorrente.....	26
<b>Figura 2.9:</b> Esquema do modelo de duas zonas (estágios) baseado em uma abordagem de equilíbrio e cinética.....	27
<b>Figura 2.10:</b> Esquema da modelagem de um gaseificador de leito fluidizado desenvolvido no <i>software Aspen Plus</i> <sup>®</sup> .....	29
<b>Figura 3.1:</b> Esquema da metodologia de aplicação do modelo HAZ.....	42
<b>Figura 4.1:</b> Desvios médios entre dados experimentais e valores estimados pelo modelo EM para temperaturas de 1000 a 1150 °C.....	48
<b>Figura 4.2:</b> Composição dos principais gases e carbono não-convertido para a gaseificação de uma biomassa representativa a 1,013 bar e $0 \leq ER \leq 1$ .....	49
<b>Figura 4.3:</b> Composição de gases e carbono não-convertido e eficiência de gás frio para gaseificação de carvão mineral a 10% de MC, 1000 °C e $0 \leq ER \leq 1$ .....	50
<b>Figura 4.4:</b> Composição de gases e carbono não-convertido para gaseificação de carvão mineral a $ER = 0,1$ , 1000 °C e $0 \leq MC \leq 50\%$ .....	51
<b>Figura 4.5:</b> Composição de gases e carbono não-convertido para gaseificação de carvão mineral a 10% de MC, $ER = 0,1$ e $700 \leq T \leq 1200$ °C.....	52
<b>Figura 4.6:</b> Composição de gases e carbono não-convertido para gaseificação de carvão-biomassa secos a $ER = 0,4$ , 1000 °C e $0 \leq BR \leq 100\%$ .....	57
<b>Figura 4.7:</b> Concentração de H <sub>2</sub> S para cogaseificação de carvão-madeira secos para $75 \leq BR \leq 100\%$ e $900 \leq T \leq 1200$ °C a $ER = 0,4$ .....	61
<b>Figura 4.8:</b> Concentração de H <sub>2</sub> S para cogaseificação de carvão-madeira secos para $0 \leq ER \leq 1$ e $75 \leq BR \leq 95\%$ a 1000 °C.....	61
<b>Figura 5.1:</b> Escalas de tempos característicos de secagem para diferentes teores iniciais de umidade (5, 10, 20 e 50%) a partir de uma ampla faixa de temperatura e diâmetro de partícula (0,1, 1, 10 e 100 mm).....	68
<b>Figura 5.2:</b> Escalas de tempos característicos para devolatilização, redução e oxidação a partir de uma ampla faixa de temperatura.....	69

<b>Figura 5.3:</b> Escalas de tempos característicos relacionados a transferência de calor e massa a partir de uma ampla faixa de temperatura e diferentes diâmetros de partícula, $d_p$ .....	71
<b>Figura 5.4:</b> Números de Damköhler de secagem, devolatilização, redução e oxidação a partir de uma faixa específica de temperatura para gaseificadores de leito fluidizado borbulhante.....	74
<b>Figura 5.5:</b> Esquema do gaseificador de leito fluidizado borbulhante e pressurizado (PBFB) estudado por Evans, Paskach e Reardon (2010).....	75
<b>Figura 5.6:</b> Comparação entre valores medidos e estimados da composição dos gases produzidos para o caso de 3 psig.....	78
<b>Figura 5.7:</b> Desvios médios entre valores medidos e estimados da composição dos gases produzidos para o caso de 3 psig.....	78
<b>Figura 5.8:</b> Perfis de composição a partir de uma ERN de 28 CSTRs isotérmicos para o caso de 3 psig.....	79
<b>Figura 5.9:</b> Perfis de número de Damköhler para reações de devolatilização, redução e oxidação para o caso de 3 psig.....	80
<b>Figura 5.10:</b> Comparativo entre o desvio médio e o número de Damköhler mínimo a partir de diversas temperaturas de operação para um gaseificador de leito fluidizado borbulhante.....	81
<b>Figura 5.11:</b> Comparativo de perfis de composição estimados pelo modelo HAZ e pelo modelo cinético para o caso de 3 psig e 1600 K.....	82
<b>Figura 5.12:</b> Esquema do sistema de gaseificação em leito fluidizado estudado por Nikoo (2007).....	83
<b>Figura 5.13:</b> Perfis de número de Damköhler mínimo para o gaseificador de leito fluidizado borbulhante de Nikoo (2007) a partir de diversas temperaturas.....	84
<b>Figura 5.14:</b> Desvios médios entre valores medidos e estimados da composição dos gases produzidos pelo gaseificador de Nikoo (2007) a partir de diversas temperaturas.....	84
<b>Figura 5.15:</b> Esquema do gaseificador de leito de arraste com carga superior estudado por Monaghan (2010).....	85
<b>Figura 5.16:</b> Esquemas das linhas de fluxos no gaseificador e de uma rede equivalente de reatores ideais (ERN) para representar o mesmo gaseificador.....	87
<b>Figura 5.17:</b> Comparativo entre o desvio médio e o número de Damköhler mínimo a partir de diversas temperaturas de operação para um gaseificador de leito de arraste.....	88
<b>Figura 5.18:</b> Perfis de composição estimados pelo modelo HAZ para o gaseificador de leito de arraste a 1738,5 K e 42 bar.....	89

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 2.1:</b> Tempos característicos dos principais processos associados para uma partícula esférica única.....	33
<b>Tabela 2.2:</b> Definições de números adimensionais relacionados a gaseificadores....	34
<b>Tabela 3.1:</b> Lista das espécies químicas consideradas no modelo EM.....	37
<b>Tabela 4.1:</b> Caracterização dos combustíveis considerados neste estudo.....	53
<b>Tabela 4.2:</b> Composição da cinza dos combustíveis considerados neste estudo.....	54
<b>Tabela 4.3:</b> Resultados para gaseificação de carvão mineral e biomassa secos a 1000 °C, 1 atm e ER = 0,4.....	56
<b>Tabela 4.4:</b> Resultados para gaseificação de carvão mineral e biomassa a 1000 °C e 1 atm.....	59
<b>Tabela 4.5:</b> Orientações para seleção de misturas binárias de carvão-biomassa.....	62
<b>Tabela 5.1:</b> Propriedades físicas e parâmetros de cinética química para uma partícula esférica de madeira em leito fluidizado.....	67
<b>Tabela 5.2:</b> Faixas típicas de operação de gaseificadores de biomassa em leito fluidizado borbulhante.....	73
<b>Tabela 5.3:</b> Variáveis de operação e caracterização do gás produzido para os casos nominais de 3 e 50 psig.....	76
<b>Tabela 5.4:</b> Condições de operação e composições do gás produzido.....	86



## Lista de Símbolos

$a_{i,k}$	Matriz do número de átomos do elemento $k$ por espécie $i$	—
$A$	Fator de frequência	$s^{-1}$
$A_k$	Número total de mols de átomos do elemento $k$	mol
$Bi$	Número de Biot	—
$BR$	Percentual mássico de biomassa em uma mistura de carvão mineral e biomassa	%
$c_{p,i}$	Calor específico a pressão constante da espécie $i$	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
$c_{v,i}$	Calor específico a volume constante da espécie $i$	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
$CC$	Conversão de carbono	%
$CGE$	Eficiência de gás frio	%
$d$	Diâmetro	m
$D_m$	Difusividade mássica	$m^2\ s^{-1}$
$Da$	Número de Damköhler	—
$Dr$	Número de secagem	—
$E$	Energia de ativação	$J\ mol^{-1}$
$ER$	Razão de equivalência	—
$F$	Energia livre de Helmholtz	$J\ mol^{-1}$
$G_i$	Energia livre de Gibbs da espécie $i$	$J\ mol^{-1}$
$h$	Entalpia mássica específica	$J\ kg^{-1}$
$h_t$	Coefficiente de transferência de calor	$W\ m^{-2}\ K^{-1}$
$h_m$	Coefficiente de transferência de massa	$m\ s^{-1}$
$H_i$	Entalpia molar específica da espécie $i$	$J\ mol^{-1}$
$\Delta H_{r,j}^\circ$	Calor padrão da reação $j$ a 298,15 K	$J\ mol^{-1}$
$\Delta H_{f,i}^\circ$	Calor padrão de formação da espécie $i$ a 298,15 K	$J\ mol^{-1}$
$H_{vap}$	Calor de vaporização	$J\ kg^{-1}$
$j_i$	Fluxo molar da espécie $i$	$mol\ m^{-2}\ s^{-1}$
$k_0$	Fator de frequência	$s^{-1}$
$k_j$	Taxa específica da reação $j$	$s^{-1}$
$K_j$	Constante de equilíbrio da reação $j$	—
$L_i$	Função de Lagrange	$J\ mol^{-1}$

$L_r$	Altura do reator	m
$\dot{m}$	Vazão mássica	kg s <sup>-1</sup>
$M$	Número total de elementos $k$	—
	Massa total	kg
$MC$	Teor de umidade, em massa	%
$Mw_i$	Massa molar da espécie $i$	kg mol <sup>-1</sup>
$n_i$	Número de mols de produtos da espécie $i$	mol
	Número total de mols da espécie $i$ no meio reacional	
$\dot{n}_i$	Taxa molar da espécie $i$	mol s <sup>-1</sup>
$N$	Número total de espécies $i$	—
$Nu$	Número de Nusselt	—
$p$	Pressão total	Pa
$p_i$	Pressão parcial da espécie $i$	Pa
$p_o$	Pressão de referência (1 bar = 100 kPa)	Pa
$PCI$	Poder calorífico inferior	J kg <sup>-1</sup> , J Nm <sup>-3</sup>
$PCS$	Poder calorífico superior	J kg <sup>-1</sup> , J Nm <sup>-3</sup>
$Pr$	Número de Prandtl	—
$Q$	Taxa de calor trocado	W
$r_j$	Taxa de geração/consumo da reação $j$	mol m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
$R$	Constante universal dos gases ideais (8,314 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
	Número total de reações $j$	—
	Taxa de um determinado processo	s <sup>-1</sup>
$R_i, r_i$	Taxa de geração/consumo da espécie $i$ por reação química	mol m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup>
$Re$	Número de Reynolds	—
$SB$	Razão mássica vapor d'água–biomassa	kg kg <sup>-1</sup>
$Sc$	Número de Schmidt	—
$Sh$	Número de Sherwood	—
$t$	Tempo	s
	Escala de tempo característico	
$T$	Temperatura	K
$u$	Velocidade	m s <sup>-1</sup>
$u_i$	Energia interna específica da espécie $i$	J kg <sup>-1</sup>
$U$	Coeficiente global de transferência de calor	W m <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>
$x$	Fração volumétrica	m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup>

$X_m$	Teor de umidade da partícula sólida	—
$Y$	Fração mássica	kg kg <sup>-1</sup>
	Rendimento de gás por massa de combustível	Nm <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup>
$z$	Posição longitudinal em um reator de fluxo pistonado	m

### Subscrito e sobrescrito

cond	Transferência interna de calor por condução
conv	Transferência externa de calor por convecção
dev	Processo ou reações de devolatilização
est	Estimado ou simulado
exp	Experimental ou medido
g	Relacionado a fase gasosa
he	Transferência externa de calor
hi	Transferência interna de calor
$i$	Espécie química
in	Entrada do reator ou reagentes
$j$	Reação química
$k$	Elemento químico
left	Lado esquerdo da parede que separa um reator de outro reator ou meio externo
me	Transferência externa de massa
mi	Transferência interna de massa
out	Saída do reator ou produtos
oxi	Processo ou reações de oxidação
p	Relacionado a partícula sólida
r	Relacionado ao reator químico Recirculação
rad	Transferência externa de calor por radiação
reac	Relacionado a reação química
red	Processo ou reações de redução
right	Lado direito da parede que separa um reator de outro reator ou meio externo
s	Relacionado a fase sólida
sec	Processo de secagem

vap	Vaporização
wall	Paredes do reator

### Símbolos gregos

$\beta$	Coeficiente de partição	—
$\varepsilon$	Coeficiente de emissividade das paredes do reator	—
$\lambda$	Condutividade térmica	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\lambda_k$	Multiplicador de Lagrange do elemento $k$	—
$\mu_g$	Viscosidade do gás	$\text{Pa}\cdot\text{s}$
$\mu_i$	Potencial químico específico da espécie $i$	$\text{J mol}^{-1}$
$\nu_{i,j}$	Matriz dos coeficientes estequiométricos da espécie $i$ com relação a reação $j$	—
$\xi_j$	Extensão da reação $j$	$\text{mol}$
$\rho_i$	Massa específica da espécie $i$	$\text{kg m}^{-3}$
$\sigma$	Constante de Stefan-Boltzmann ( $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ )	$\text{W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$
$\omega_s$	Emissividade da partícula sólida	—

### Abreviaturas

BECON	<i>Biomass Energy Conversion</i>
BIO	Mecanismo cinético para conversão termoquímica de biomassa disponibilizado pelo grupo de pesquisa CRECK da Universidade Politécnica de Milão
b.s.	Base seca (livre de água)
b.u.	Base úmida
CFD	Fluido-dinâmica computacional
CRECK	<i>Chemical Reaction Engineering and Chemical Kinetics</i>
CRN	<i>Chemical reactor network</i>
CSTR	<i>Continuously-stirred tank reactor</i>
DSZ	<i>Downstream zone</i>
EM	Equilíbrio multifásico
ERN	<i>Equivalent reactor network</i>
ERZ	<i>External recirculation zone</i>
GE	<i>General Electric Company</i>



GRI-Mech	<i>Gas Research Institute Mechanism</i>
HAZ	Híbrido adaptativo por zonas
IRZ	<i>Internal recirculation zone</i>
JEZ	<i>Jet expansion zone</i>
N/D	Não disponível
PBFB	<i>Pressurized bubbling fluidized-bed</i>
PFR	<i>Plug-flow reactor</i>
ppb	Parte por bilhão
ppm	Parte por milhão
PSR	<i>Perfectly-stirred reactor</i>
RCCE	<i>Rate-controlled constrained-equilibrium</i>
TOT	Mecanismo cinético para conversão termoquímica de hidrocarbonetos e combustíveis oxigenados disponibilizado pelo grupo de pesquisa CRECK da Universidade Politécnica de Milão
WSR	<i>Well-stirred reactor</i>



# Capítulo 1

## Introdução

O carvão mineral é um combustível baseado em carbono de origem fóssil e uma das mais antigas fontes de energia utilizadas pela humanidade, sendo ainda largamente utilizado no mundo. As reservas mundiais de carvão mineral são estimadas em 861 bilhões de toneladas (EIA, 2008) e respondem por mais de 50% do total da matriz energética de alguns países tais como China e Índia (WCA, 2012). No Brasil, o carvão mineral é um recurso fóssil com grande potencial de aplicação em cogeração de energia como aponta a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL, 2008). As reservas brasileiras de carvão mineral são estimadas em 4,6 bilhões de toneladas (EIA, 2008) que respondem por 1,4% do total da matriz energética nacional (EPE, 2012).

Por outro lado, a biomassa<sup>1</sup> também pode ser assumida como um combustível baseado em carbono contido derivado de organismos vivos recentes. Os resíduos de madeira<sup>2</sup>, agrícolas<sup>3</sup> e de origem animal<sup>4</sup> são exemplos de biomassa. A biomassa pode ser considerada um recurso renovável e um substituto dos combustíveis fósseis tradicionais. Higman e van der Burgt (2008) chegam a considerar a biomassa como um carvão mineral ainda muito “jovem”. De acordo com Parikka (2004), o potencial mundial de geração de energia a partir de biomassa é de cerca de 103,8 EJ (EJ = 10<sup>18</sup> J) por ano, que é equivalente a aproximadamente 5,9 trilhões de toneladas de biomassa geradas anualmente. No Brasil, o potencial da biomassa na matriz energética nacional chegou recentemente a 0,125 EJ, de acordo com a Empresa de Pesquisa Energética (EPE, 2013), que é equivalente a cerca de 7,1 bilhões de toneladas.

---

<sup>1</sup>Na área de Biotecnologia, o termo “biomassa” é referido especificamente como uma massa de microrganismos. No contexto deste trabalho, e dos demais trabalhos envolvendo processos de conversão termoquímica, o termo “biomassa” é utilizado de maneira bastante ampla como um derivado recente de qualquer organismo vivo.

<sup>2</sup>Lascas e serragem de madeira, licor negro, etc.

<sup>3</sup>Cascas e farelos de grãos, palhas, gramíneas, bagaços, etc.

<sup>4</sup>Estercos, restos de aparas de couro curtido, etc.

A utilização de processos de conversão termoquímica permite a transformação desses combustíveis (geralmente sólidos) em uma mistura gasosa. Dependendo da quantidade e tipo de agente de gaseificação utilizado, esta conversão pode produzir uma mistura gasosa com algum poder calorífico. Neste contexto, o processo termoquímico é referido como gaseificação (MILLER, 2005). A gaseificação converte um combustível carbonoso em um gás combustível através de um processo de oxidação parcial. Este gás combustível é constituído fundamentalmente por uma mistura de hidrogênio, hidrocarbonetos, dióxido de carbono, monóxido de carbono, pequenas quantidades de carbono residual sólido, compostos condensáveis (alcatrão e óleos) e vapor d'água. As aplicações do gás combustível incluem a cogeração de energia e a síntese de produtos químicos e combustíveis líquidos, neste último caso, a mistura gasosa é chamada de “gás de síntese”<sup>5</sup> ou “gás sintético” (“*syngas*”, em Inglês).

Na avaliação de processos de gaseificação, a estimativa da composição do gás combustível para diferentes condições de operação é essencial para identificar as melhores condições de operação para uma determinada carga gaseificada. Para este fim, modelos matemáticos e simulações computacionais são de grande utilidade, permitindo a economia de recursos e de tempo na operação de processos em escala piloto/bancada. Além disso, as simulações computacionais podem ser utilizadas para a avaliação e a otimização de processos existentes. Geralmente os modelos matemáticos de gaseificação utilizam uma descrição cinética detalhada, modelo cinético, ou aproximam o processo a um estado de equilíbrio químico, modelo de equilíbrio. Ambas as abordagens têm vantagens e desvantagens, bem como limitações físicas e químicas para aplicação, como será posteriormente discutido.

## 1.1 Justificativa

O uso de modelos cinéticos para representação de processos de gaseificação requer um número expressivo de parâmetros empíricos que são específicos de cada sistema reacional. Estes parâmetros dependem de medições experimentais que são dispendiosas em termos de tempo e recursos. Esses modelos também têm uma maior demanda computacional para resolução numérica devido a sua formulação matemática. Por sua vez, modelos de equilíbrio para representação de processos de gaseificação requerem um número reduzido de dados para uso além de uma menor demanda computacional, porém, são aplicáveis a uma faixa restrita de operação, isto é, em condições de equilíbrio químico.

A aplicação de uma abordagem combinada pode reduzir a demanda computacional para os cálculos cinéticos. A representação de taxas de reações químicas por equações convencionais com dependência na temperatura pela lei de Arrhenius resulta em um problema rígido que é de maior demanda computacional para resolução numérica. Por outro lado, a representação das taxas de reações químicas por uma abordagem de equilíbrio resulta em um problema algébrico de menor demanda computacional para resolução numérica. A divisão do problema entre formulações cinética e de equilíbrio também pode reduzir a dependência da disponibilidade de mecanismos cinéticos detalhados que são escassos na literatura. Além disso, divisão do problema entre as formulações cinética e de equilíbrio promove um maior en-

---

<sup>5</sup>Na literatura especializada, o termo “*syngas*” se refere ao gás produzido pela gaseificação ou mais especificamente se refere a um gás que contenha necessariamente CO e H<sub>2</sub> em proporções variáveis. CO e H<sub>2</sub> são espécies químicas fundamentais para as reações de síntese química.

tendimento físico e químico do processo de gaseificação ao identificar situações onde a cinética química ou o equilíbrio químico são dominantes.

Embora a proposta de uma modelagem combinada já é apresentada por alguns trabalhos na literatura (ZHAO et al., 2008; RATNADHARIYA e CHANNIWALA, 2009; ROY, DATTA e CHAKRABORTY, 2009; ROY, DATTA e CHAKRABORTY, 2010; LIN et al., 2012; RODRIGUES, MARCILIO e TRIERWEILER, 2012; ROY, DATTA e CHAKRABORTY, 2013; DEJTRAKULWONG e PATUMSAWAD, 2014), não foi observada uma metodologia que considere a definição e a identificação de um ponto de transição entre as abordagens.

## 1.2 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver e aplicar uma nova abordagem para a modelagem fenomenológica do processo de gaseificação de combustíveis carbonosos sólidos (carvão mineral e biomassa) utilizando uma abordagem cinética e de equilíbrio combinadas a partir da identificação de um ponto de transição entre elas. Essa nova abordagem é denominada de modelo híbrido adaptativo por zonas (HAZ).

## 1.3 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Desenvolver, aplicar e validar um modelo de equilíbrio multifásico (EM) para estudo de processos de gaseificação. Este será o primeiro recurso desenvolvido para a criação do modelo HAZ;
- Através do modelo EM, estudar a gaseificação de misturas binárias de carvão mineral e 7 (sete) tipos de biomassas disponíveis no Brasil e identificar as condições ideais de operação para aplicações do gás produzido em cogeração de energia e síntese química;
- Desenvolver um modelo cinético para estudo de processos de gaseificação baseado em um mecanismo cinético detalhado. Este será o segundo recurso desenvolvido para a criação do modelo HAZ;
- Identificar os subprocessos (conversão química e transferência de calor e massa) dominantes de um processo de gaseificação através da análise de escalas de tempos característicos a partir de uma faixa típica de condições de operação de gaseificadores.
- Definir dois tipos de zonas teóricas de um gaseificador para fins de modelagem: uma zona dominada pela cinética química e representada por um modelo cinético e outra definida como uma zona onde as espécies químicas estão em equilíbrio químico, representada por um modelo de equilíbrio;
- Propor um critério de transição entre as zonas de um gaseificador através de uma análise de escalas de tempos característicos entre os subprocessos observados em diferentes condições de operação;

- Desenvolver uma metodologia de aplicação do modelo HAZ para a modelagem de gaseificadores a partir da técnica de rede equivalente de reatores químicos ideais e utilizando os modelos cinético e EM além do critério de transição; e
- Aplicar e validar o modelo HAZ para duas configurações de gaseificadores envolvendo biomassa e carvão mineral: gaseificador de biomassa em leito fluidizado borbulhante e gaseificador de carvão mineral em leito de arraste.

## 1.4 Estrutura da Tese

Esta tese de doutorado é dividida em seis capítulos, incluindo o presente capítulo introdutório. O capítulo 2 apresenta conceitos e uma revisão bibliográfica, envolvendo características do processo de gaseificação, dos reatores químicos para gaseificação (chamados de “gaseificadores”) e dos procedimentos tradicionalmente utilizados na modelagem de processos de gaseificação. Ao final do capítulo, discutem-se a modelagem de gaseificadores pela aproximação por redes equivalentes de reatores químicos e a análise de escalas de tempos característicos de processos de gaseificação. No capítulo 3, é apresentada a modelagem do sistema reacional de um processo de gaseificação a partir de uma abordagem de equilíbrio multifásica, a partir de uma abordagem cinética e a partir de uma abordagem “híbrida” que utiliza ambas, esta última é proposta neste trabalho de doutorado. Os resultados de um modelo de equilíbrio multifásico são mostrados no capítulo 4. Este estudo mostra uma aplicação do modelo de equilíbrio multifásico para a análise de processos de gaseificação de uma mistura de carvão mineral e biomassa (chamada de “cogaseificação”). No capítulo 5, são apresentados os resultados do modelo híbrido proposto para casos de gaseificadores da literatura; sendo dois gaseificadores de biomassa em leito fluidizado borbulhante e um gaseificador de carvão mineral em leito de arraste. Finalmente, no capítulo 6, apresentam-se as conclusões do trabalho desenvolvido e algumas sugestões para trabalhos futuros.

## Capítulo 2

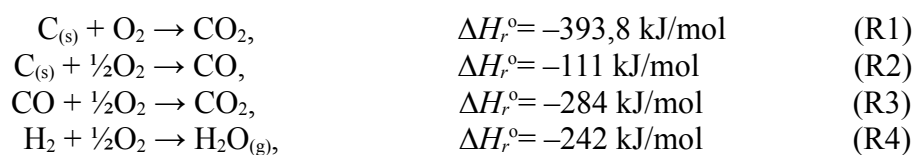
### Teoria e Revisão Bibliográfica

Este capítulo apresenta os fundamentos do processo de gaseificação, que é o foco principal deste trabalho. Inicialmente são apresentadas as principais características dos reatores de gaseificação, conhecidos por gaseificadores, assim como suas configurações básicas. Metodologias tradicionais utilizadas na modelagem de processos de gaseificação são apresentadas na sequência com ênfase em duas abordagens principais: cinética e de equilíbrio. Em seguida, o conceito de uma rede equivalente de reatores químicos ideais é discutido para representação de um reator de gaseificação. Ao final, são apresentados os fundamentos da análise de escalas de tempos característicos aplicados a processos de gaseificação. As escalas de tempos característicos de fenômenos físicos e químicos permitem identificar os fenômenos mais relevantes em um processo de gaseificação pela análise de números adimensionais definidos pela razão entre esses tempos.

#### 2.1 Reações Químicas de Processos de Gaseificação

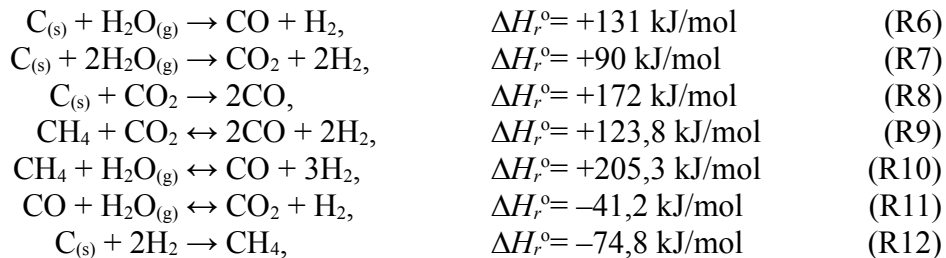
O processo de gaseificação inclui uma série de subprocessos físicos e químicos promovidos entre o combustível e um agente gaseificante (geralmente  $O_2$  e/ou  $H_2O$ ). Em temperaturas típicas de processos de gaseificação, as principais reações químicas envolvem as seguintes espécies químicas:  $C_{(s)}$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O_{(g)}$ ,  $CH_4$  e  $O_2$ . As principais reações químicas são:

##### Reações de oxidação:



As reações de oxidação são exotérmicas, como é observado pelos valores negativos do calor padrão de reação,  $\Delta H_r^\circ$ . A oxidação de  $C_{(s)}$ , CO e  $H_2$  na presença de  $O_2$  leva a formação de  $CO_2$ , CO e  $H_2O_{(g)}$ .

### Reações de redução:



As reações de redução são sobretudo endotérmicas, como é observado pelos valores positivos de  $\Delta H_r^\circ$ . Para estas reações, os produtos e o calor liberados pelas reações de oxidação são utilizados para produzir essencialmente CO,  $H_2$  e  $CH_4$ . As reações químicas R6 e R7 são conhecidas como reações gás-água, R8 é conhecida como reação de Boudouard, R10 é conhecida como reação de reforma a vapor de metano, R11 é conhecida como reação de deslocamento gás-água e R12 é conhecida como reação de metanação (ou hidrogaseificação).

## 2.2 Reatores de Gaseificação

O reator químico onde ocorre o processo de gaseificação é chamado de **gaseificador**. De modo mais específico, um gaseificador é um reator onde um sólido ou líquido baseado em carbono é convertido através de reações termoquímicas sob condições controladas a um fluxo contínuo de um produto gasoso (GHOSH, SAGAR e KISHORE, 2004).

Usualmente os gaseificadores são classificados em três configurações básicas de acordo com a disposição de seu leito reacional: leito fixo, leito fluidizado e leito de arraste. Estas configurações básicas apresentam variações de acordo com o fluxo ou as interações entre as fases que constituem a carga a ser gaseificada e os produtos gasosos formados. São eles: leito fixo contracorrente, leito fixo cocorrente, leito fluidizado borbulhante, leito fluidizado circulante, leito de arraste com carga superior e leito de arraste com carga lateral. Estas configurações são brevemente discutidas nas próximas seções.

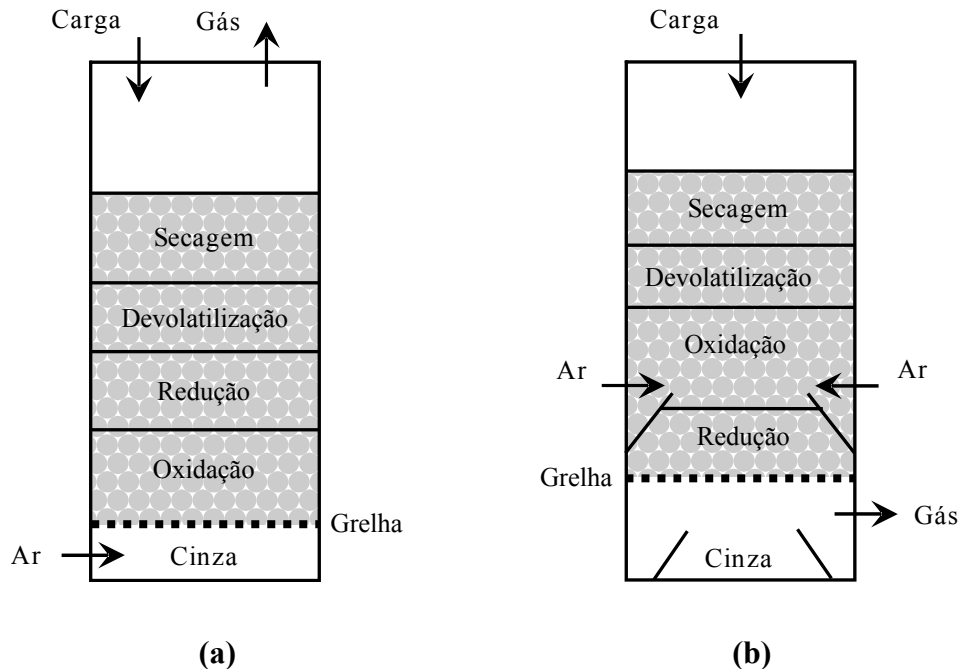
### 2.2.1 Gaseificador de Leito Fixo

De acordo com Higman e van der Burgt (2008), um gaseificador de leito fixo ou leito móvel<sup>1</sup> é caracterizado por um leito formado pela acomodação sobre a grelha da carga sólida que lentamente desce pela ação da gravidade e pela sua conversão em produtos gasosos. Uma vez que a carga é feita a partir do topo do reator, o sentido da corrente de agente gaseificante com relação à carga define dois tipos principais: leito fixo contracorrente (“*updraft*”) e leito

<sup>1</sup>Embora os termos “fixo” e “móvel” sejam antagônicos, os termos “leito fixo” e “leito móvel” são utilizados como sinônimos na literatura especializada. Esta configuração de gaseificador assume um leito formado pela acomodação da carga sólida que é lentamente consumida (leito móvel).



fixo cocorrente (“*downdraft*”), conforme ilustrado na Figura 2.1. Nestes gaseificadores, o combustível sólido é gaseificado em camadas de leito, de modo que diferentes zonas de reação com características específicas estão presentes: secagem, devolatilização (pirólise), redução e oxidação<sup>2</sup> (Fig. 2.1-a). Os gaseificadores de leito fixo são os tipos mais simples e segundo Reed e Das (1988) são viáveis somente para aplicações em pequena escala.



**Figura 2.1:** Esquemas de gaseificadores de leito fixo **(a)** contracorrente e **(b)** cocorrente com identificação das respectivas zonas reacionais. Fonte: adaptado de Belgiorno et al. (2003).

Em um gaseificador de leito fixo contracorrente, a carga é admitida pelo topo e o agente gaseificante, pelo fundo do reator. O agente gaseificante encontra as cinzas quentes e os sólidos não-convertidos em fluxo descendente a partir do topo do gaseificador. Os gases quentes, oriundos da zona de oxidação, são utilizados para preaquecer e devolatilizar o combustível em fluxo descendente a partir do topo do gaseificador. Segundo Basu (2010), a zona de oxidação mantém altas temperaturas devido à reação altamente exotérmica de combustão do carbono não-convertido na presença de oxigênio em excesso.

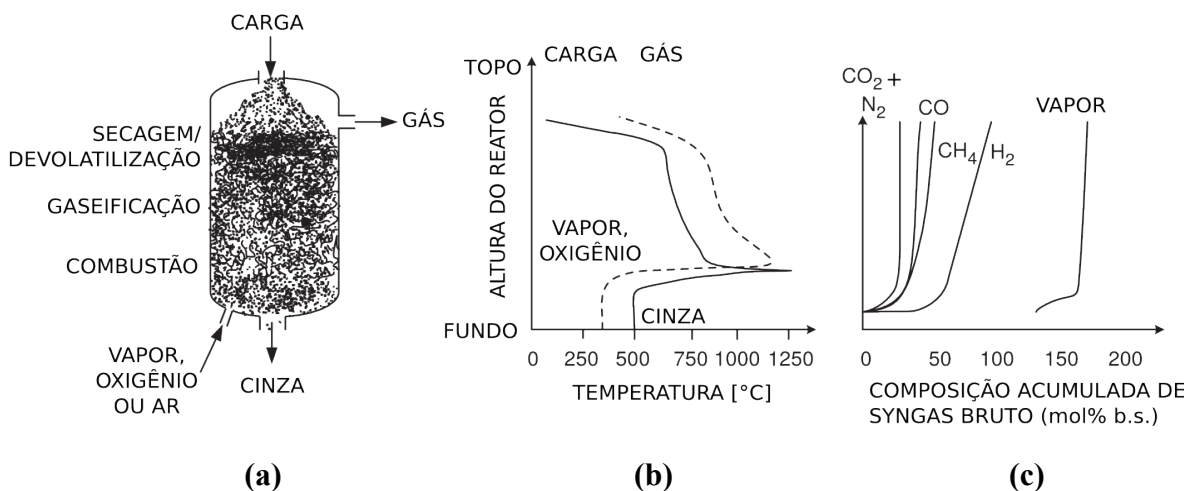
A reação de oxidação (R1) é rápida e consome rapidamente a maioria do oxigênio disponível. Assim, com uma quantidade reduzida de oxigênio, a reação de oxidação passa a oxidação parcial liberando CO (R2). Uma mistura gasosa quente, formada sobretudo por CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, segue até a zona de redução, onde o carbono não-convertido oriundo do topo do reator é gaseificado segundo as reações R6–R8 e R12. Basu (2010) observa que a concentração de CO<sub>2</sub> se eleva rapidamente na zona de oxidação mas, uma vez que o oxigênio é quase exaurido, o CO<sub>2</sub> passa a reação de redução (R8) com carbono não-convertido, resultando em um de-

<sup>2</sup>O detalhamento dessas zonas (subprocessos) é feito na Seção 3.2.2. Cabe ressaltar que o subprocesso dominante de um processo de conversão térmica ditará a sua finalidade, por exemplo, em um reator de gaseificação (gaseificador), o subprocesso dominante é a redução. Da mesma forma que em um reator de combustão (combustor) o subprocesso dominante é a oxidação.

créscimo da concentração de  $\text{CO}_2$  na zona de redução. Devido à natureza endotérmica das reações envolvidas, a temperatura da mistura gasosa diminui na zona de redução.

Na região acima da zona de redução ocorre a devolatilização do combustível sólido alimentado. Segundo Basu (2010), a devolatilização da carga sólida promove a sua decomposição térmica em gases não-condensáveis, gases condensáveis e carbono sólido não-convertido. Ambos os gases se movem ascendentemente enquanto o carbono sólido não-convertido desce com os demais sólidos. Finalmente, na zona mais ao topo do gaseificador ocorre a secagem da carga sólida a partir da energia térmica contida nos gases quentes ascendentes produzidos nas regiões abaixo. Estes gases são uma mistura de produtos da gaseificação e devolatilização.

A Figura 2.2 apresenta uma representação esquemática dos perfis de temperatura (Fig. 2.2-b) e de composição acumulada (Fig. 2.2-c) comparados com a distribuição das zonas de reação de um gaseificador de carvão mineral em leito fixo contracorrente (Fig. 2.2-a). É possível observar que o pico de temperatura ocorre na zona de oxidação. Devido às particularidades térmicas entre as fases sólida (linha contínua) e gasosa (linha tracejada), estas não apresentam a mesma temperatura ao fundo do reator (Fig. 2.2-b). Com relação às composições dos gases formados, é possível observar que o pico de produção de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  ocorre na zona de oxidação (Fig. 2.2-c), pois estes são os produtos esperados das reações que ocorrem nesta zona. Já, a produção de  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$  é aumentada a partir da zona de redução, em decorrência de reações endotérmicas que utilizam os produtos da zona de oxidação como reagentes para a produção de  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{H}_2$ .



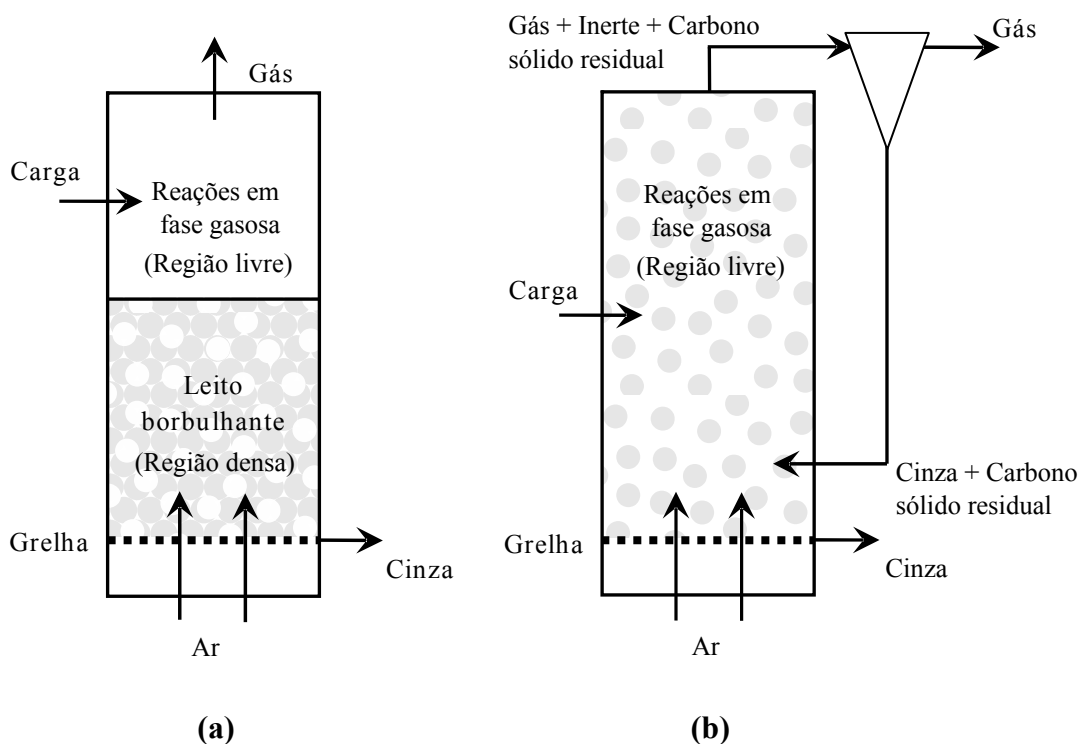
**Figura 2.2:** (a) Esquema de um gaseificador de carvão mineral em leito fixo contracorrente e respectivos (b) perfis de temperatura e (c) de composição acumulada. Fonte: adaptado de Higman e van der Burgt (2008).

Em gaseificadores de leito fixo cocorrentes, as zonas reacionais são ligeiramente diferentes das observadas em gaseificadores de leito fixo contracorrente (Fig. 1-b). Em um gaseificador de leito fixo cocorrente, a carga sólida no topo desce, enquanto o agente gaseificante injetado lateralmente encontra-se com os produtos da devolatilização reagindo e liberando calor. Desta forma, a energia térmica necessária para secagem, devolatilização e redução é fornecida

pela oxidação desses gases. Já, os gases quentes produzidos descem e reagem com o restante dos sólidos quentes não-convertidos onde ocorre as reações de redução. Segundo Basu (2010), esta configuração de gaseificador, ao contrário dos gaseificadores de leito fixo contracorrente, resulta em gases isentos de alcatrão porém com um baixo poder calorífico.

### 2.2.2 Gaseificador de Leito Fluidizado

Em um gaseificador de leito fluidizado típico, a carga de partículas sólidas frescas entra em contato com o leito de sólidos quentes que rapidamente aquece as partículas para a temperatura do leito e as fazem sofrer uma rápida secagem e devolatilização, produzindo sólidos não-convertidos e gases. O leito fluidizado assegura uma distribuição uniforme do material no leito e, portanto, uma certa quantidade de sólidos parcialmente reagidos é inevitavelmente removida com as cinzas. Isto resulta em uma limitação na conversão de carbono (HIGMAN e van der BURGT, 2008). Comparado com os gaseificadores de leito fixo, os gaseificadores de leito fluidizado não apresentam zonas reacionais distintas e seus leitos operam a temperaturas mais baixas. Outro ponto importante é que devido à grande inércia térmica do leito (temperatura aproximadamente constante) e a mistura gás-sólido intensa nesta configuração de gaseificador, uma larga faixa de combustíveis ou suas misturas podem ser gaseificadas (BASU, 2010). As duas configurações básicas são os gaseificadores de leito fluidizado borbulhante (Fig. 2.3-a) e de leito fluidizado circulante (Fig. 2.3-b) (BELGIORNO et al., 2003).



**Figura 2.3:** Esquemas de gaseificadores de leito fluidizado **(a)** borbulhante e **(b)** circulante, com identificação das respectivas regiões. Fonte: adaptado de Belgiorno et al. (2003).

Em um gaseificador de leito fluidizado borbulhante (Fig. 2.3-a), a carga sólida é alimentada pelo topo ou laterais, de modo a se espalhar rapidamente através do leito fluidizado. Basu (2010) afirma que, apesar das partículas sólidas do leito serem bem misturadas, o gás de fluidização permanece geralmente em fluxo pistonado, da base para o topo do leito. Após a entrada pela base do leito, o oxigênio participa de reações exotérmicas rápidas (R1 e R2) com sólidos não-convertidos e demais materiais do leito. O calor liberado por essas reações é rapidamente disperso ao entrar no leito fluidizado. Ainda, segundo Basu (2010), a temperatura local nesta zona depende da eficácia do leito de partículas sólidas em dispersar o calor das reações de oxidação.

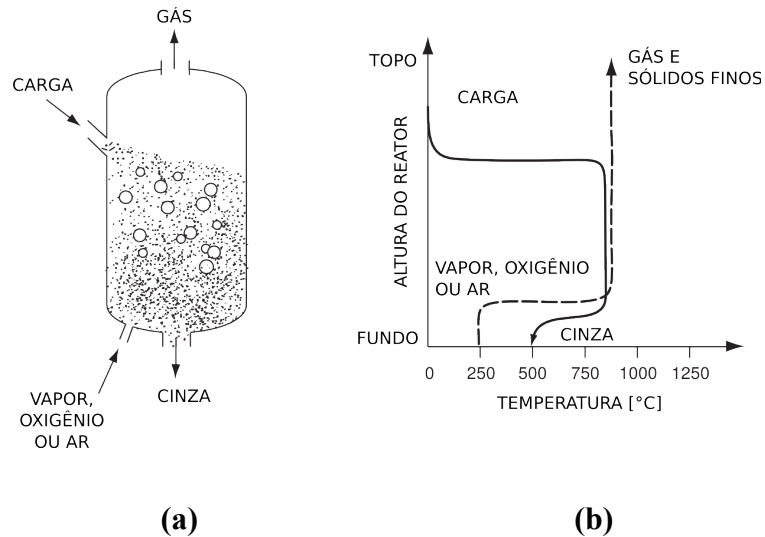
As reações subsequentes de redução ocorrem a medida que os gases sobem no reator. As bolhas do leito fluidizado podem servir de meio para que tais gases cheguem rapidamente ao topo pois são relativamente isentas de partículas sólidas. Ao mesmo tempo que elas ajudam na mistura, as bolhas podem também permitir que os gases evitem o contato com as partículas sólidas sem participar nas reações de redução. Os produtos da devolatilização entram em contato com as partículas sólidas quentes decompondo-se em gases não-condensáveis. Contudo, alcatrão e carbono sólido não-convertido são formados se estes produtos escapam do leito e sobem até a região livre (“*freeboard*”) que é mais fria.

A Figura 2.4 apresenta uma representação esquemática de um gaseificador de leito fluidizado borbulhante (Fig. 2.4-a) com o respectivo perfil de temperatura (Fig. 2.4-b). O alto grau de mistura dos sólidos ajuda este gaseificador a atingir uma temperatura uniforme mas, devido a mistura íntima de partículas de combustível totalmente e parcialmente gaseificadas, as partículas sólidas que deixam o leito podem conter alguma quantidade de carbono sólido não-convertido (Fig. 2.4-b). Basu (2010) observa que uma questão importante sobre esta configuração de gaseificador de leito fluidizado é a lenta difusão do oxigênio das bolhas na região densa. Como consequência, na fase gás as reações de oxidação são predominantes em relação as reações de redução, reduzindo assim, a eficiência de gaseificação do processo.

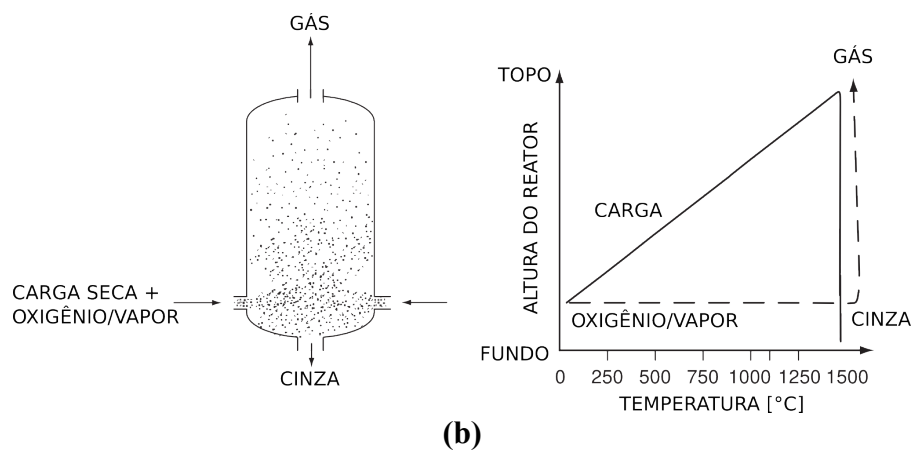
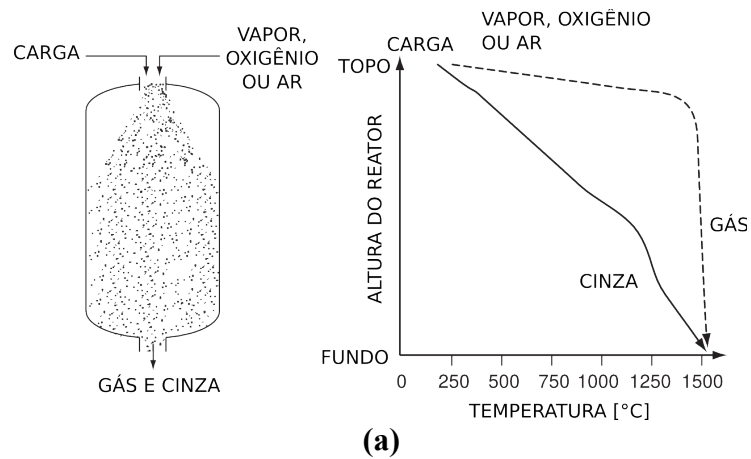
Em um leito fluidizado circulante (Fig. 2.3-b), sólidos circulam em torno de um circuito fechado que é caracterizado por uma mistura intensa e um longo tempo de residência dos sólidos particulados. A ausência de quaisquer bolhas evita o problema da ausência de gases em contato com partículas sólidas que é observado na configuração de gaseificador de leito fluidizado borbulhante (BASU, 2010).

### **2.2.3 Gaseificador de Leito de Arraste**

Os gaseificadores de leito de arraste ou arrastado operam com carga e leito em fluxo co-corrente, e a temperaturas e pressões tipicamente altas (1250 à 1600 °C e 20 à 70 bar de pressão, respectivamente). Esta configuração de gaseificadores é caracterizada pelo arraste do combustível pulverizado através do leito reacional. A Figura 2.5 mostra dois tipos de gaseificadores de leito de arraste. No primeiro tipo, o agente gaseificante e o combustível pulverizado entram pelo topo (Fig. 2.5-a); no segundo tipo eles entram pelas laterais (Fig. 2.5-b).



**Figura 2.4:** (a) Esquema de um gaseificador de carvão mineral em leito fluidizado borbulhante e respectivo (b) perfil de temperatura. Fonte: adaptado de Higman e van der Burgt (2008).



**Figura 2.5:** Esquemas de gaseificadores de leito de arraste (a) com carga superior e (b) com carga lateral e os respectivos perfis de temperatura. Fonte: adaptado de Higman e van der Burgt (2008).

Nesta configuração de gaseificador o combustível pulverizado ( $< 100 \mu\text{m}$ ) é injetado acompanhado de oxigênio e vapor d'água sendo que ar é raramente utilizado. Para facilitar a carga no reator, especialmente se este é pressurizado, o combustível pode ser misturado com água para formar um lodo. Assim sendo, a velocidade dos gases no reator deve ser suficientemente alta para permitir o arraste completo das partículas de combustível (BASU, 2010). Como consequência, o tempo de residência é curto (alguns poucos segundos) (HIGMAN e van der BURGT, 2008).

De maneira geral, nestes gaseificadores, o oxigênio, ao entrar no reator, reage rapidamente com os voláteis e os sólidos não-convertidos em reações exotérmicas tais como R1, e seguida pela reação R2, onde o oxigênio em excesso é consumido. Isto eleva a temperatura do reator bem acima do ponto de fusão das cinzas, resultando na completa conversão dos alcatrões e óleos e também resultando na alta conversão de carbono sólido. Embora os gases sejam aquecidos rapidamente ao entrar no reator, as partículas sólidas aquecem-se mais lentamente devido à menor capacidade térmica deste último e a própria natureza do fluxo pistonado no reator, como mostram os perfis de temperatura da Figura 2.5.

Há muitas similaridades entre a gaseificação de biomassa e de carvão mineral. Higman e van der Burgt (2008) relatam que a temperatura esperada para a gaseificação completa de biomassa ( $800\text{--}900^\circ\text{C}$ ) é da mesma ordem de magnitude para a gaseificação de carvão mineral (aproximadamente  $900^\circ\text{C}$ ). As diferenças significativas são diretamente relacionadas à natureza da carga gaseificada seja ela biomassa ou carvão mineral. Por exemplo, a biomassa geralmente tem alta reatividade e a baixas temperaturas têm uma alta formação de alcatrão. Por outro lado, o carvão mineral tem alto poder calorífico associado a altos conteúdos de enxofre e nitrogênio. Recentemente o termo “cogaseificação” tem sido utilizado para definir o processamento de uma mistura de carvão mineral e biomassa (PAN et al., 2000; RICKETTS et al., 2002; ANDRÉ et al., 2005; KUMABE et al., 2007). A cogaseificação pode ser conduzida de forma que características indesejáveis de um combustível sejam compensadas por características desejáveis de outro combustível.

## **2.3 Modelagem de Processos de Gaseificação**

Os principais propósitos dos modelos são o estudo dos processos termoquímicos durante a gaseificação de cargas alimentadas e a avaliação do efeito das principais variáveis de entrada (tais como teor de umidade, razão ar/combustível) nas variáveis de saída (tais como a composição do gás produzido e seu poder calorífico). O conjunto de reações químicas, a fluidodinâmica e os fenômenos de transferência de calor e massa envolvidos tornam a modelagem do processo de gaseificação uma tarefa complexa. Para tanto, a modelagem do sistema reacional é o aspecto essencial para a compreensão de processos de gaseificação. Em geral, o sistema reacional de processos de gaseificação pode ser modelado rigorosamente por uma abordagem de cinética química ou aproximado por uma abordagem de equilíbrio químico, quando apropriada.

De acordo com Li et al. (2001) agrupam-se os modelos de gaseificação em duas categorias: **modelos cinéticos** e **modelos de equilíbrio**. Por outro lado, Puig-Arnavat, Bruno e Coronas (2010) agrupam os modelos de gaseificação em um número maior de categorias: **modelos cinéticos**, **modelos de equilíbrio**, **modelos de Aspen Plus<sup>®</sup>** (Aspen Technology, Inc.) e **modelos de rede neural**. Modelos cinéticos empregam mecanismos detalhados das reações químicas presentes e são aplicados para o projeto, a análise e o aperfeiçoamento de processos. Modelos de equilíbrio consideram que o processo se encontra em equilíbrio químico e são aplicados para a avaliação das características dos combustíveis no desempenho do processo e nas características dos produtos obtidos, além de prever os limites termodinâmicos do processo. Os chamados “modelos de Aspen Plus” envolvem uma estrutura mais complexa constituída geralmente de um modelo de equilíbrio combinado a diversos equipamentos a fim de representar um gaseificador a partir de um *software* comercial popular. Ao contrário das categorias anteriores que utilizam uma abordagem fenomenológica para modelagem do processo os modelos de rede neural não a utilizam, ao invés disso, utilizam modelos com uma estrutura característica e seus parâmetros são estimados a partir de dados reais (laboratório ou diretamente do processo).

Villanueva et al. (2008) fazem recomendações para a seleção de estratégias de modelagem de diferentes gaseificadores de biomassa. Os autores indicam que modelos de equilíbrio são boas aproximações para gaseificadores de leito de arraste. Conclusões similares são feitas para gaseificadores de leito fixo cocorrentes quando altas temperaturas e longos tempos de residências são atingidos. Gaseificadores de leito fixo contracorrente e de leito fluidizado podem ser modelados por modelos de equilíbrio adaptados ou em alguns casos extremos, por modelos cinéticos. Para estes últimos gaseificadores o conhecimento dos fenômenos envolvidos na devolatilização do combustível sólido é fundamental para predições bem-sucedidas. Recomendações similares são feitas por Higman e van der Burgt (2008) para a modelagem de gaseificadores em geral. Estes autores sugerem que modelos de equilíbrio estimam valores suficientemente próximos da realidade para o projeto da maioria dos gaseificadores comerciais para um faixa de 800 a 1800°C. Isto é aplicado integralmente para todos os gaseificadores de leito de arraste e pode também ser aplicado para a maioria dos gaseificadores de leito fluidizado e ainda para gaseificadores de leito fixo, este último desde que utilizado coque como carga. Adicionalmente, os autores apontam duas exceções: para gaseificadores de leito fixo utilizando carvão mineral como carga e onde a corrente de agente gaseificante (oxigênio e vapor d'água) se move em contracorrente a carga e para gaseificação de biomassa a temperaturas de 850°C ou menores. Como será comentado nas próximas seções deste capítulo, as recomendações dos autores de ambas referências são baseadas na avaliação dos valores comuns de temperatura e tempo de residência para as respectivas configurações de gaseificadores.

Estudos recentes sugerem a combinação das abordagens de equilíbrio e cinética na modelagem de gaseificadores de leito de arraste (ZHAO et al., 2008; LIN et al., 2012), de leito fixo cocorrente (RATNADHARIYA e CHANNIWALA, 2009; ROY, DATTA e CHAKRABORTY, 2009; ROY, DATTA e CHAKRABORTY, 2010; ROY, DATTA e CHAKRABORTY, 2013; DEJTRAKULWONG e PATUMSAWAD, 2014) e de leito fluidizado circulante (RODRIGUES, MARCILIO e TRIERWEILER, 2012). Esse tipo de abordagem combinada costu-

ma ser chamada na literatura de **modelo por zonas**<sup>3</sup> (GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010). Em um modelo por zonas o gaseificador é representado por várias zonas em série cada qual com seus processos dominantes. A modelagem de cada zona é então feita a partir de abordagens diversas que incluem as descritas anteriormente (cinética ou equilíbrio químico), ou ainda simplesmente assumindo-se relações empíricas entre a carga e os produtos resultantes. Uma revisão bibliográfica concisa da literatura recente dos modelos por zonas é feita na Seção 2.3.3.

A associação de modelos para sistemas reacionais com modelos de CFD (Fluido-dinâmica computacional) torna possível a avaliação mais detalhada de gaseificadores, trazendo informações a respeito da qualidade de mistura no equipamento e dos processos de transferência de calor presentes, por exemplo. Simulações mais apuradas podem ajudar na otimização do projeto e operação de gaseificadores e também no entendimento da dinâmica dos processos que ocorrem no interior do reator. Wang e Yan (2008) resumiram as recentes realizações em CFD aplicado a processos de conversão termoquímica incluindo a gaseificação de biomassa. Singh, Brink e Hupa (2013) fizeram o mesmo mas para o estudo de processos de gaseificação e combustão em leito fluidizado.

### **2.3.1 Modelagem de Equilíbrio**

Nos modelos de equilíbrio, é assumido um estado de equilíbrio químico tal que o sistema reacional se apresenta em sua composição mais estável (de menor energia livre). Para isto, a principal hipótese considerada é de que as taxas de reações de gaseificação sejam suficientemente rápidas e o tempo de residência seja suficientemente longo para que seja atingido o estado de equilíbrio químico. Esta condição é atingida tipicamente a temperaturas de gaseificação a partir de 800 °C (ALTAFINI, WANDER e BARRETO, 2003). Assim, as maiores discrepâncias entre valores estimados e experimentais são encontradas a baixas temperaturas de gaseificação. Nestas condições, de acordo com Puig-Arnabat, Bruno e Coronas (2010), as frações de CO e H<sub>2</sub> são superestimadas e as frações de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, alcatrão e carbono residual são subestimadas.

---

<sup>3</sup>Cabe aqui ressaltar que o termo “zona” pode não estar relacionado com as zonas reacionais (subprocessos) de algumas configurações de gaseificadores. Enquanto as zonas reacionais são regiões teóricas observadas em gaseificadores, as “zonas” de um modelo por zonas são regiões puramente teóricas definidas para fins de modelagem de gaseificadores.



Este tipo de aproximação é independente do tipo de gaseificador, isto é, a modelagem de equilíbrio assume o gaseificador como uma “caixa-preta”<sup>4</sup>.

Li et al. (2001) assumem que há duas abordagens para modelos de equilíbrio:

- **Modelos estequiométricos:** Baseados em constantes de equilíbrio;
- **Modelos não-estequiométricos:** Baseados na minimização da energia livre de Gibbs.

Embora equivalentes em essência, a abordagem estequiométrica relaciona as constantes de equilíbrio de reações químicas de equilíbrio atribuídas ao sistema reacional (ZAINAL et al., 2001; MELGAR et al., 2007; JARUNGTHAMMACHOTE e DUTTA, 2008; RODRIGUES et al., 2009; AHMED, AHMAD e YUSUP, 2011; ABUADALA e DINCER, 2012; AZZONE, MORINI e PINELLI, 2012; SYED, JANAJREH e GHENAI, 2012), enquanto que a abordagem não-estequiométrica minimiza a energia livre de Gibbs sujeita a balanço de massa e restrições não-negativas (LI et al., 2001; JARUNGTHAMMACHOTE e DUTTA, 2007; BARATIERI et al., 2008; ANTONOPOULOS et al., 2012; RENGANATHAN et al., 2012; SREEJITH, ARUN e MURALEEDHARAN, 2013). Ramanan et al. (2008a,b) relataram resultados similares para ambas as abordagens para a análise de um gaseificador de biomassa contudo o modelo não-estequiométrico foi capaz de estimar valores mais próximos dos valores experimentais.

Rodrigues (2008) e Rodrigues et al. (2009) consideraram constantes de equilíbrio para um conjunto de reações químicas de equilíbrio sujeitas a balanços de massa e energia. Assumindo um gás ideal, a reação de equilíbrio  $j$  está relacionada com a pressão parcial,  $p_i$ , das espécies  $i$  pela constante de equilíbrio,  $K_j$ :

$$K_j = \prod_{i=1}^N \left( \frac{p_i}{p_o} \right)^{v_{i,j}} \quad (2.1)$$

onde  $N$  é o número total de espécies  $i$  no sistema reacional,  $p_i$  e  $p_o$  são respectivamente a pressão parcial da espécie  $i$  e a pressão de referência e  $v_{i,j}$  é a matriz de coeficientes estequiométricos da espécie  $i$  com relação a reação  $j$ . A lei de Dalton é utilizada para relacionar a pressão parcial,  $p_i$ , com a fração molar e posteriormente; o número de mols,  $n_i$ , de produtos da espécie  $i$ . A equação (2.1) é relacionada com a temperatura,  $T$ , a partir de:

---

<sup>4</sup>O termo “caixa-preta” é usualmente aplicado a processos que não se tenha algum conhecimento dos seus fenômenos internos e, por isso, é representado somente em termos das relações entre as informações de entrada e de saída. Recentemente alguns autores (ABUADALA e DINCER, 2012; AZZONE, MORINI e PINELLI, 2012; SREEJITH, ARUN e MURALEEDHARAN, 2013; LEITE, 2014) têm definido gaseificadores como “caixas-pretas” e os modelado a partir de uma aproximação de equilíbrio.

$$-RT \ln K_j = \sum_{i=1}^N G_i \cdot \nu_{i,j} \quad (2.2)$$

onde  $R$  é a constante universal dos gases ideais e  $G_i$  é energia livre de Gibbs da espécie  $i$  em função da temperatura e pressão.

Baratieri et al. (2008) consideram que há dois procedimentos principais para resolução do problema de minimização da energia livre de Gibbs: **formulação não-estequiométrica** e **formulação estequiométrica**. Na **formulação não-estequiométrica** a restrição de sistema fechado, representado por equações de balanço de elementos, pode ser tratada por meio de multiplicadores de Lagrange,  $\lambda_k$ :

$$L_i = G_i + \sum_{k=1}^M \lambda_k \left( \sum_{i=1}^N n_i a_{i,k} - A_k \right) \quad (2.3)$$

onde  $L_i$  é a função de Lagrange por espécie  $i$ ,  $M$  é o número total de elementos  $k$ ,  $a_{i,k}$  é a matriz do número de átomos do elemento  $k$  por espécie  $i$  e  $A_k$  é o número total de mols de átomos do elemento  $k$ .

O procedimento de minimização aplicado à função de Lagrange,  $L_i$ , necessita a avaliação de suas derivadas parciais relativas ao número de mols,  $n_i$ , e dada a condição de equilíbrio:

$$\mu_i = \sum_{k=1}^M \lambda_k a_{i,k} \quad (2.4)$$

onde  $\mu_i$  é o potencial químico específico da espécie  $i$ . Este procedimento pode ser o mais eficiente quando há um número relativamente grande de equações estequiométricas independentes.

Na **formulação estequiométrica** a restrição de sistema fechado é tratada por meio de equações estequiométricas linearmente independentes (Eq. 2.5) assim resultando em um problema de minimização sem restrições.

$$n_{i,\text{out}} = n_{i,\text{in}} + \sum_{j=1}^R \nu_{i,j} \zeta_j \quad (2.5)$$

onde  $n_{i,\text{out}}$  e  $n_{i,\text{in}}$  são respectivamente o número de mols de produtos e o número de mols de reagentes da espécie  $i$ ,  $R$  é o número total de reações  $j$  e  $\zeta_j$  é a extensão da reação  $j$ .

O procedimento de minimização aplicada a função  $G_i$  necessita da avaliação de suas derivadas parciais relacionadas a extensão da reação,  $\xi_j$  (Eq. 2.6) e dada a condição de equilíbrio (Eq. 2.7):

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial \xi_j}\right)_{T,P,\xi_{k \neq j}} = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial G_i}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{k \neq j}} \left(\frac{\partial n_i}{\partial \xi_j}\right)_{\xi_{k \neq j}} \quad (2.6)$$

$$\sum_{i=1}^N v_{i,j} \mu_i = 0 \quad (2.7)$$

De maneira similar, um problema de minimização da energia livre de Helmholtz,  $F$ , pode ser utilizado para os cálculos de equilíbrio químico a temperatura e a volume constantes. Entretanto, o uso da energia de Gibbs é mais comum do que a energia de Helmholtz porque experimentalmente é mais conveniente a especificação de restrições de temperatura e pressão no lugar de restrições de temperatura e volume (JAKOBSEN, 2008). A maioria dos gaseificadores são operados aproximadamente à pressão constante.

As limitações da aproximação de equilíbrio são intrínsecas do estado de equilíbrio químico. Contudo, da literatura tem-se algumas práticas para contornar estas dificuldades que são listadas a seguir:

- Ajuste das composições dos gases gerados utilizando correlações estatísticas entre variáveis do modelo e dados experimentais: Roesch (2011);
- Correção das constantes de equilíbrio utilizando coeficientes ajustados a partir de dados experimentais: Jarunthammachote e Dutta (2008), Barman, Ghosh e De (2012), Vaezi et al. (2012), Ng et al. (2013), Mendiburu, Carvalho Jr. e Coronado (2014), Rupesh, Muraleedharan e Arun (2015) e Ściażko e Stepień (2015);
- Correlação para conversão do carbono residual/alcatrão baseada em regras empíricas ou fenomenológicas: Li et al. (2001), Jarunthammachote e Dutta (2007), Panne, Widenhorn e Aigner (2010), Puig-Arnavat, Bruno e Coronas (2012), Simone et al. (2013), Sreejith, Arun e Muraleedharan (2013) e Masnadi et al. (2015);
- Definição de uma temperatura de quasi-equilíbrio para realizar os cálculos de equilíbrio: Watkinson, Lucas e Lim (1991), Li et al. (2001) e Esmaili, Mahinpey e Lim (2013);

- Separação em dois ou mais estágios de equilíbrio: Yoshida et al. (2008), Nguyen et al. (2010), Kong et al. (2013), Materazzi et al. (2013), Silva e Rouboa (2013) e Vakalis et al. (2014).

Apesar das limitações de condições de aplicação de modelos de equilíbrio, estes modelos são importantes por conseguirem determinar a máxima eficiência de gaseificação que pode ser alcançada para um dado combustível. Como resultado, este tipo de modelo pode ser mais adequado para estudos da influência da variação de características do combustível no processo (PUIG-ARNAVAT, BRUNO e CORONAS, 2010). Este conhecimento é essencial para o projeto de gaseificadores e para a seleção de materiais de construção desses equipamentos (AHMED et al., 2012).

### **2.3.2 Modelagem Cinética**

A abordagem de modelagem cinética se caracteriza pelo uso de equações de conservação e de equações constitutivas para descrição da cinética das principais reações químicas e dos processos de transferência de calor e massa envolvidos. Leis de taxas de reação e parâmetros cinéticos associados são importantes componentes desta categoria de modelos (AHMED et al., 2012). Comparada à modelagem de equilíbrio, esta abordagem assume o gaseificador como uma “caixa-branca”<sup>5</sup>, onde os fenômenos físicos e químicos envolvidos são considerados na modelagem do processo. Em geral os modelos cinéticos são precisos (sob uma determinada faixa de validade das expressões de taxas de reações) e detalhados, contudo são computacionalmente intensos (PUIG-ARNAVAT, BRUNO e CORONAS, 2010).

Pode ser apropriado assumir que um modelo com cinética química detalhada represente mais adequadamente um reator de gaseificação, ainda que associado a uma maior demanda computacional. Contudo, algumas das possíveis taxas de reações envolvidas são desconhecidas, e as demais que são conhecidas incluem incertezas. Estas incertezas são intrínsecas dos procedimentos experimentais utilizados para estimar essas taxas de reação. Consequentemente, isto pode acarretar discrepâncias nos resultados das simulações quando comparadas a resultados experimentais.

Um modelo cinético acopla os fenômenos hidrodinâmicos do reator de gaseificação com a cinética das reações químicas presentes (BASU, 2010). A hidrodinâmica do reator é diretamente relacionada com as interações gás-sólido e o tipo de leito (fixo, fluidizado ou de arraste) de forma que suas equações governantes devem ser resolvidas simultaneamente com os balanços de massa e energia acoplados às equações de taxas de reação.

---

<sup>5</sup>O termo “caixa-branca” é utilizado aqui para definir um processo onde os principais fenômenos são conhecidos de forma que uma abordagem detalhada pode ser aplicada.

Uma equação geral para o balanço material de uma espécie  $i$  em um meio reacional (JAKOBSEN, 2008) pode ser escrita como:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i u) + \nabla \cdot j_i = R_i \quad (2.8)$$

onde  $\rho_i$  é a massa específica da espécie  $i$ ,  $u$  é a velocidade,  $j_i$  é o fluxo molar da espécie  $i$  e  $R_i$  é a taxa de geração/consumo de espécies  $i$  por reação química (Eq. 2.9). Este termo representa o termo fonte de espécies  $i$  no balanço material:

$$R_i = M w_i \sum_{j=1}^R v_{i,j} r_j \quad (2.9)$$

onde  $M w_i$  é a massa molar da espécie  $i$  e  $r_j$  é a taxa de geração/consumo da reação  $j$ .

As taxas das reações,  $r_j$ , podem ser escritas como um produto de um termo dependente da temperatura e um termo dependente da composição (LEVENSPIEL, 1999). O termo dependente da temperatura,  $k_j$ , que é conhecido como a taxa específica da reação ou a constante da taxa de reação, é geralmente representado pela lei de Arrhenius:

$$k_j = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2.10)$$

onde  $k_0$  é o fator de frequência e  $E$  é a energia de ativação.

Similarmente uma equação geral para o balanço de energia (FROMENT e BISOCHOFF, 1979) pode ser escrita como:

$$\sum_{i=1}^N \rho_i c_{p,i} \left( \frac{\partial T}{\partial t} + u \cdot \nabla T \right) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \sum_{i=1}^N j_i \nabla H_i - Q_{\text{rad}} + \sum_{j=1}^R (-\Delta H_{r,j}) r_j \quad (2.11)$$

onde  $c_{p,i}$  é o calor específico da espécie  $i$ ,  $\lambda$  é a condutividade térmica,  $H_i$  é a entalpia molar específica da espécie  $i$ ,  $Q_{\text{rad}}$  é a taxa de calor transmitido por radiação e  $\Delta H_{r,j}$  é o calor de reação da reação química  $j$ . O sinal do calor de reação (positivo ou negativo) determina se uma reação é endotérmica ou exotérmica:

$$\Delta H_{r,j} = \sum_{i=1}^N v_{i,j} \Delta H_{f,i} \quad (2.12)$$

onde  $\Delta H_{f,i}$  é o calor de formação da espécie  $i$ , na temperatura da reação.

Os modelos cinéticos podem descrever os subprocessos identificados na gaseificação através das taxas de conversão das espécies ao longo do reator. A partir deste ponto de vista é

possível identificar quatro subprocessos: (a) **secagem**, (b) **devolatilização**, (c) **oxidação** e (d) **redução**. Em alguns tipos de configurações de gaseificadores, esses subprocessos podem ser observados entre a admissão da carga e a saída dos gases resultantes como zonas teóricas ao longo do reator. Apesar dessas zonas serem frequentemente modeladas em série, não há uma divisão sutil entre elas. Isto faz com que essas zonas sejam frequentemente sobrepostas (BASU, 2010).

Nas zonas de secagem e devolatilização (pirólise) a carga sofre uma decomposição térmica o que ocasiona a liberação de água, matéria volátil e sólido residual. A “devolatilização” é o termo comumente usado para identificar a liberação de voláteis e “pirólise” é o termo usado para identificar a devolatilização em uma atmosfera inerte (SOUZA-SANTOS, 2004)<sup>6</sup>. Esses componentes formados são então oxidados na zona de oxidação liberando uma grande quantidade de energia. As reações de redução ocorrem na zona de redução para produzir o gás de síntese pelo uso da energia liberada na oxidação, visto que a maioria destas reações é endotérmica. A zona de oxidação fornece a energia requerida para que aconteçam os subprocessos de secagem, devolatilização e redução.

Segundo Ranzi et al. (2008), além de processos de transferência de calor e massa, um modelo de mecanismo cinético da gaseificação de um combustível sólido deve focar em diferentes aspectos do processo global:

1. A caracterização da carga a partir de análises químicas e bioquímicas (esta última no caso, por exemplo, de biomassas lignocelulósicas);
2. A secagem e a devolatilização da carga que decompõem o sólido em água, gases não-condensáveis, alcatrão e carbono sólido não-convertido (carbono residual, definido em Inglês como “*char*”);
3. As reações secundárias em fase gasosa que relacionam espécies presentes nos gases e no alcatrão;
4. A gaseificação e a combustão do carbono residual que consideram um conjunto de reações heterogêneas dos gases com o sólido não-convertido, que são usualmente muito mais lentas do que os subprocessos anteriores.

### **Secagem**

O processo de secagem depende fortemente da quantidade e do estado termodinâmico da água na carga processada (BALAT, 2009). De acordo com Di Blasi (2008), a umidade, sobretudo na biomassa fresca, pode existir em três formas: (a) vapor d’água nos poros, (b) água capilar ou livre (líquida) nos poros e (c) água superficial na estrutura do sólido. O processo de secagem (evaporação da umidade) é altamente endotérmico e os processos de transporte da umidade incluem: (a) convecção e difusão de vapor d’água e convecção de água capilar nos poros da partícula e (b) difusão da água superficial na partícula.

---

<sup>6</sup>Por outro lado, é comum na literatura encontrar os termos devolatilização e pirólise como sinônimos.

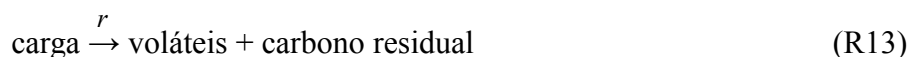
No que diz respeito a biomassa, Moghtaderi (2006) considera quatro abordagens para a modelagem da dessorção da água pela ação de uma fonte de calor externa: (1) balanço simples de energia na fronteira de secagem usando um sumidouro de energia a 100 °C para representar o calor de vaporização, (2) uma reação química adicional representada por uma lei de Arrhenius, (3) utilização de um critério de temperatura de ponto de bolha para definir a conversão de líquido em vapor e (4) utilização de relações de equilíbrio líquido-vapor para representar o movimento do vapor por uma lei modificada de Darcy e do líquido por expressões de difusão mássica.

### **Devolatilização/Pirólise**

Alguns esforços recentes para determinar a cinética química do processo de devolatilização de biomassa são revisados por Moghtaderi (2006), Di Blasi (2008), Babu (2008), Prakash e Karunanithi (2008) e White, Catallo e Legendre (2011). Já para o processo de devolatilização de carvão mineral, estudos para determinar a sua cinética química são encontrados em Solomon, Serio e Suuberg (1992) e Solomon, Fletcher e Pugmire (1993). Em geral, as reações primárias decompõem o combustível sólido em voláteis e carbono residual, e as reações secundárias convertem esses produtos voláteis orgânicos em gases mais leves e carbono residual. Uma faixa de temperatura típica para a zona de devolatilização é 200–700 °C.

Os modelos para cinética química da devolatilização de combustíveis sólidos são classificados em três categorias: (1) **modelos globais de uma etapa**, (2) **modelos multirreações de uma etapa** e (3) **modelos semiglobais de múltiplas etapas** envolvendo ambas reações primárias e secundárias.

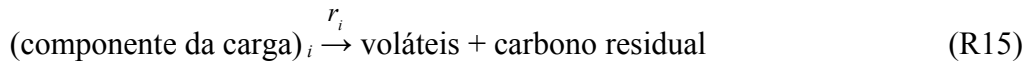
A primeira categoria de modelos considera a devolatilização como uma reação de primeira ordem e uma única etapa. Os esquemas globais de uma etapa usam um mecanismo simples para representar a conversão do combustível fresco em um conjunto de produtos tais como o total de voláteis (alcatrão e produtos gasosos) e carbono sólido residual (R13). A limitação do esquema de uma etapa global é o fato de não ser capaz de prever a composição desses voláteis e nem de vários componentes do combustível fresco.



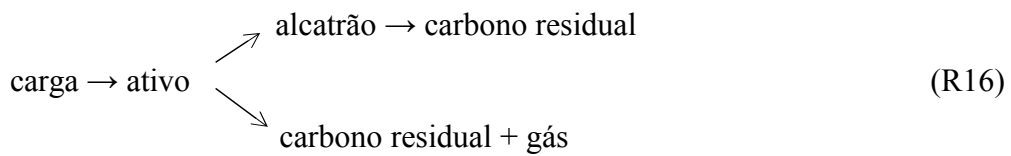
A segunda categoria de modelos considera reações de primeira ordem simultâneas e competitivas, nas quais o combustível fresco se decompõe em diferentes componentes dos produtos da devolatilização (alcatrão, gases e carbono residual) (R14).



E para os casos envolvendo combustíveis heterogêneos tais como biomassas lignocelulósicas (constituídas de celulose, hemicelulose e lignina), reações de uma única etapa são escritas para cada componente (R15):



A terceira categoria de modelos considera a devolatilização como uma reação multietapa na qual os produtos da primeira etapa são consumidos posteriormente na presença dos demais para produzir produtos secundários. Neste esquema geralmente assume-se que o combustível se decompõe primeiramente em componentes intermediários ativos e posteriormente em outros produtos (R16).



As etapas seguintes, as quais incluem oxidação e redução das espécies liberadas na devolatilização, envolvem reações químicas homogêneas (gás-gás) e heterogêneas (sólido-gás). Apesar das abordagens aplicadas para os processos de secagem/devolatilização não serem completamente definidos na literatura, as abordagens para as reações homogêneas e heterogêneas de oxidação e redução são bem definidas e com um grande número de estudos na literatura.

### **Oxidação**

Muitas das reações químicas que ocorrem em um gaseificador são endotérmicas. Contudo, um certo número de reações exotérmicas de oxidação são identificadas e atuam como provedoras do calor requerido para as demais reações (BASU, 2010). Espécies químicas com um poder calorífico útil oriundas da devolatilização são oxidadas a dióxido de carbono e água (R1, R3 e R4), liberando uma quantidade considerável de energia.

A oxidação parcial do carbono pode ocorrer em uma atmosfera escassa de oxigênio resultando na geração de monóxido de carbono. A reação R17 descreve uma relação para essa condição utilizando um coeficiente de partição,  $\beta$ . O valor deste coeficiente está entre 1 e 2 e é dependente da temperatura (BASU, 2010).



Um caso particular da reação R17 para  $\beta = 1$  e  $\beta = 2$  chega-se, respectivamente, às reações R1 e R2. Uma temperatura típica para a zona de oxidação é cerca de 1200 °C.



## Redução

Em uma condição de oxigênio escasso, várias reações de redução (R6–R12) ocorrem devido a grande quantidade liberada de calor na zona de oxidação. Isto acontece pois parte destas reações são endotérmicas (R6–R10).

As reações mais lentas na zona de redução e, portanto, aquelas que governam a taxa de conversão global, são as reações heterogêneas envolvendo o carbono residual (HIGMAN e van der BURGT, 2008). Elas são, a saber, as reações heterogêneas de gás-água (R6–R7), de Boudouard (R8) e de metanação (R12). Uma faixa de temperatura típica para a zona de redução é de 800–1000 °C.

### 2.3.3 Modelagem por Zonas

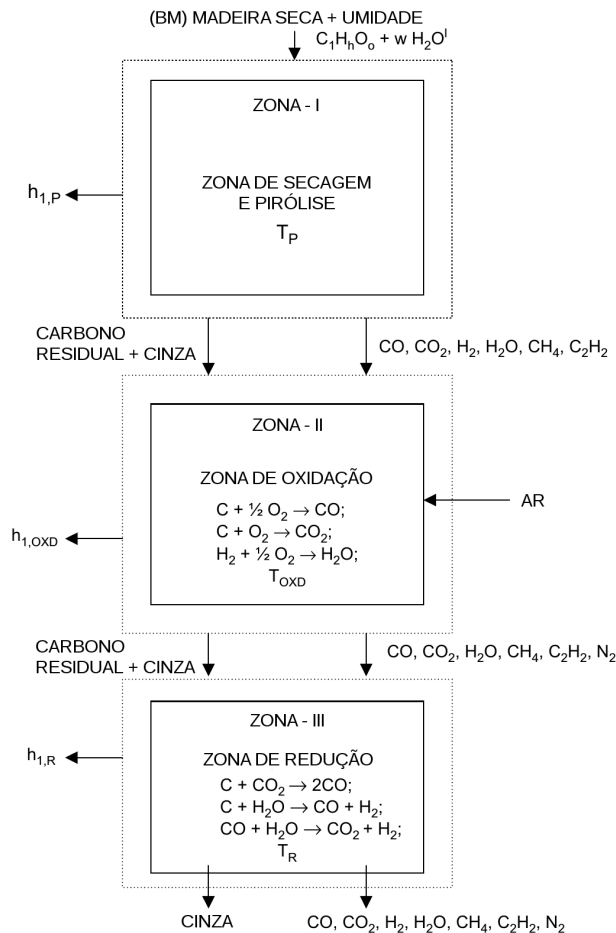
Um **modelo por zonas** representa o gaseificador por uma série de zonas cada qual com seus processos dominantes. A modelagem de cada zona é feita a partir de uma abordagem fenomenológica, através de modelos de equilíbrio e cinéticos, ou a partir de relações empíricas entre a carga alimentada e os produtos resultantes. Nos próximos parágrafos desta seção é apresentada uma breve revisão bibliográfica de modelos por zonas encontrados na literatura por ser um assunto importante para o desenvolvimento deste trabalho.

Lee et al. (2007) apresentam um modelo por zonas para a simulação da pirólise de biomassa. O modelo é constituído de uma abordagem de equilíbrio seguida de uma abordagem cinética. Os autores utilizam dois códigos computacionais distintos: *HSC Chemistry (Chemistry Software, Ltd.)* para os cálculos de equilíbrio e *Sandia PSR (Sandia National Laboratories)* para os cálculos cinéticos. O modelo de equilíbrio é utilizado para estimar a composição de espécies químicas substitutas a partir de dados da composição elementar da biomassa. Na sequência, a composição estimada é alimentada em um reator perfeitamente agitado utilizando uma cinética descrita pelo mecanismo GRI-Mech 3.0 (SMITH et al., 1999) para representar as reações de oxidação e redução.

Zhao et al. (2008) propõem um modelo por zonas para a simulação de um gaseificador de leito de arraste alimentado com carvão mineral. O processo é dividido em duas zonas de acordo com a presença ou não de oxigênio: zona de oxidação e zona de redução, respectivamente. A zona de oxidação é assumida como uma “caixa-preta” onde acontecem as reações de pirólise e de oxidação. Já a zona de redução é particionada em uma série de reatores de volumes fixos. As zonas são modeladas através de balanços material e de energia considerando a cinética das reações químicas envolvidas.

Ratnadhariya e Channiwala (2009) apresentam um modelo por zonas para a simulação da gaseificação de biomassa. O modelo proposto considera três zonas livres de equilíbrio e cinética para representar o gaseificador. O modelo identifica a sequência das principais reações químicas e o grau de reação (extensão de reação) é considerado inversamente proporcional a sua exotermia ou endotermia. Assim, não são assumidas considerações sobre equilíbrio químico. A Figura 2.6 mostra um esquema do modelo proposto pelos autores e das três zonas consideradas junto com as respectivas reações químicas. As zonas de secagem e pirólise re-

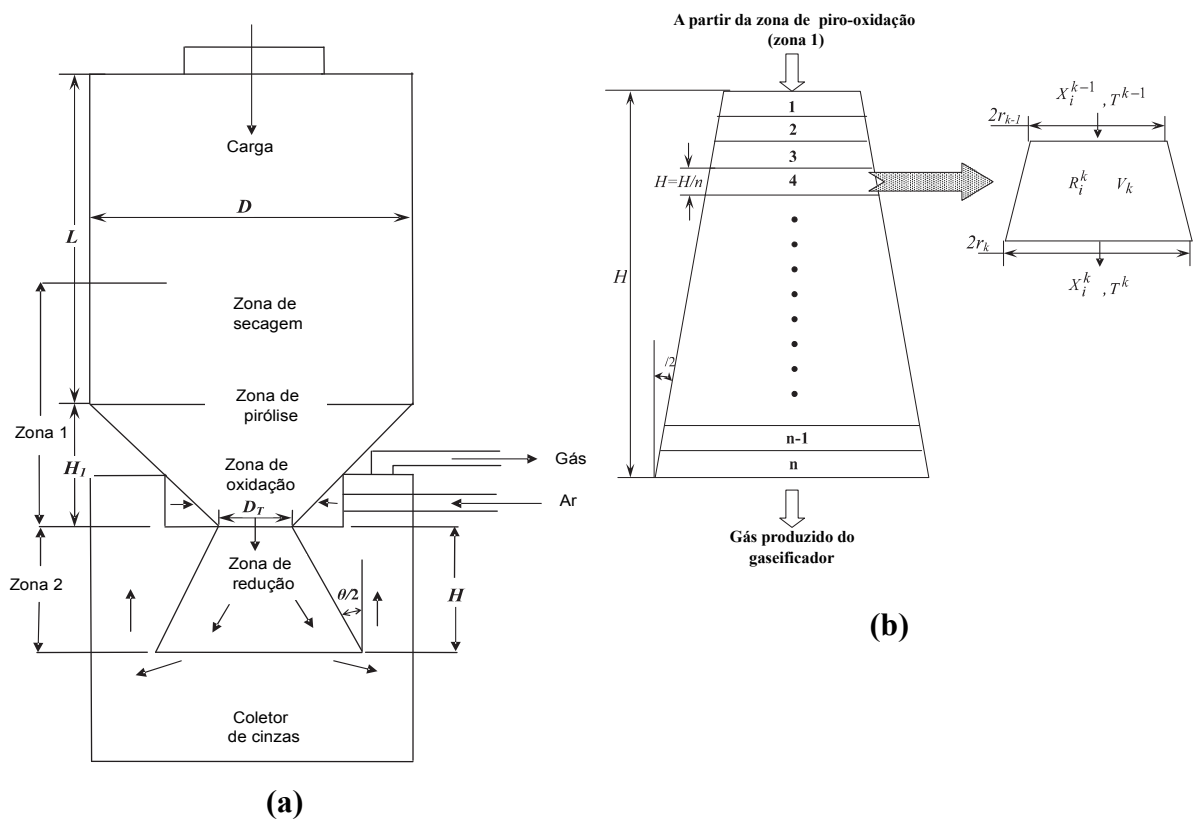
presentam uma única zona através de relações empíricas de conversão da carga alimentada em produtos. As zonas de oxidação e de redução ocorrem sequencialmente após a zona de secagem e pirólise combinada. Os balanços de energia de cada zona consideram perdas térmicas para o meio da ordem de 10% do produto da razão de equivalência e poder calorífico superior da carga. Os autores ainda desconSIDERAM qualquer transferência de calor entre as zonas.



**Figura 2.6:** Esquema do modelo de três zonas livres de equilíbrio e cinética para gaseificação em leito fixo cocorrente. Fonte: adaptado de Ratnadhariya e Channiwala (2009).

Roy, Datta e Chakraborty (2009) propõem um modelo por zonas para a simulação de um gaseificador de leito fixo cocorrente conforme a Figura 2.7-a. O mesmo modelo é posteriormente aplicado em outros trabalhos dos mesmos autores (ROY, DATTA e CHAKRABORTY, 2010; ROY, DATTA e CHAKRABORTY, 2013). O modelo proposto assume as zonas de secagem, pirólise e oxidação como uma única zona (chamada pelos autores de zona de piro-oxidação) aproximada por uma abordagem de equilíbrio e a zona de redução como uma zona aproximada por uma abordagem cinética. A zona de equilíbrio considera uma formulação es-

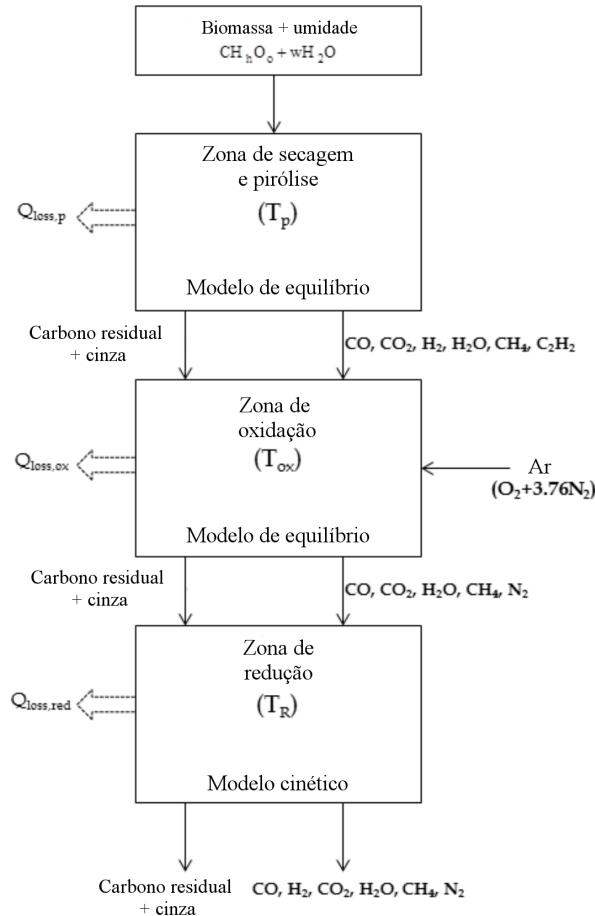
tequiométrica para estimar a composição e a temperatura da mistura gasosa que deixa a zona. São consideradas para esta zona apenas as reações de deslocamento gás-água e de metanação. O balanço de energia da zona de equilíbrio ainda considera um termo para as perdas térmicas devido as altas temperaturas alcançadas na zona de oxidação. Por sua vez, a zona cinética considera o particionamento em volumes finitos de alturas constantes (Fig. 2.7-b) e a cinética de quatro reações químicas de redução. O balanço de energia da zona cinética ainda assume a transferência advectiva de calor no leito reacional. Os autores consideram um fator de reatividade do carbono sólido residual, que representa o número de sítios ativos no carbono residual, como função da posição (altura) na zona de redução. Isso permitiu reproduzir o efeito da perda de reatividade do carbono sólido residual a medida que ele é consumido na zona de redução do gaseificador.



**Figura 2.7:** (a) Esquema do gaseificador de leito fixo cocorrente e a identificação das zonas assumidas pelo modelo por zonas e (b) representação da zona cinética. Fonte: adaptado de Roy, Datta e Chakraborty (2009).

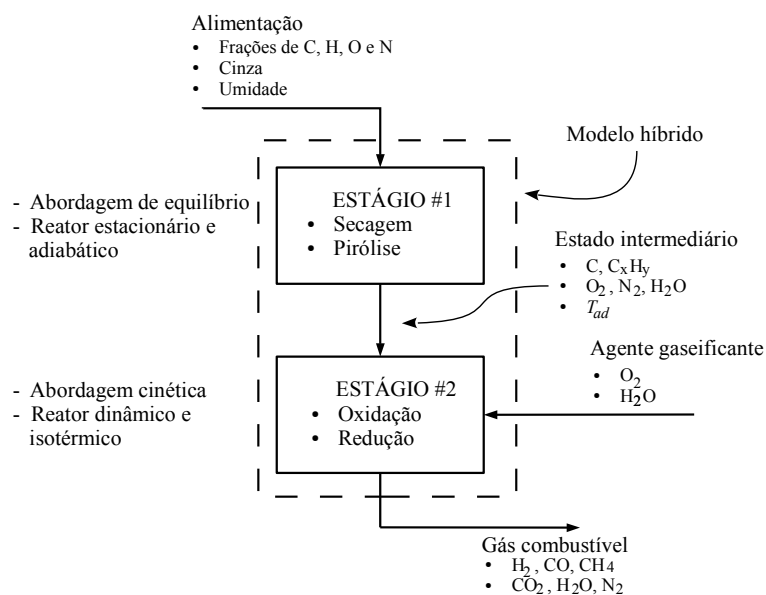
Budhathoki (2013) apresenta um modelo por zonas para a simulação da gaseificação de biomassa em leito fixo cocorrente. O modelo proposto considera um gaseificador dividido em três zonas: duas zonas modeladas por uma abordagem de equilíbrio, constituída das zonas de pirólise e de oxidação, e uma zona de redução baseada em uma abordagem cinética. O modelo de equilíbrio utiliza uma formulação estequiométrica e o modelo cinético utiliza quatro reações químicas de redução para representar a zona de redução. O autor desconsidera qualquer transferência de calor entre as zonas e do meio externo com o gaseificador. Cabe salientar que

apesar de o autor mencionar a utilização de um modelo de equilíbrio este, na realidade, é uma combinação entre uma reação global e os valores empíricos da conversão dos reagentes em produtos. Uma abordagem similar é feita por Ratnadhariya e Channiwala (2009) em seu modelo por zonas.



**Figura 2.8:** Esquema do modelo por zonas para um gaseificador de leito fixo cocorrente. Fonte: adaptado de Budhathoki (2013).

Rodrigues, Marcilio e Trierweiler (2012) propõem um modelo por zonas para a simulação da gaseificação de biomassa. O modelo proposto separa os processos envolvidos em duas zonas. Em uma primeira zona, a carga é convertida da forma elementar em espécies químicas maiores por um modelo de equilíbrio não-estequiométrico considerando um sistema adiabático. Então, em uma segunda zona, estas espécies químicas são convertidas em espécies menores através de um modelo cinético representado pelo mecanismo GRI-Mech 3.0 (SMITH et al., 1999) considerando um sistema isotérmico e transiente. O modelo assume uma primeira zona associada aos processos de secagem e pirólise (ausência de agente gaseificante) e uma segunda zona associada aos processos de oxidação e redução. A Figura 2.9 mostra um esquema que ilustra o modelo por zonas proposto.



**Figura 2.9:** Esquema do modelo de duas zonas (estágios) baseado em uma abordagem de equilíbrio e cinética. Fonte: Rodrigues, Marcilio e Trierweiler (2012).

Problemas envolvendo apenas combustão e modelados por um abordagem cinética envolvendo um mecanismo cinético detalhado podem utilizar restrições de equilíbrio para redução da complexidade do problema. Esta formulação é conhecida como método da taxa controlada por restrição de equilíbrio. Este método, originalmente proposto por Keck e Gillespie (1971), é conhecido pela sigla RCCE (do Inglês “*rate-controlled constrained-equilibrium*”). Um sumário do método é feito nos trabalhos de Keck (1990) e Keck (2008). O método RCCE simplifica um conjunto de equações diferenciais para taxas de reações químicas por separar as reações lentas das reações rápidas. As reações rápidas são assumidas que alcançam o equilíbrio ao passo que as reações lentas procedem de acordo com suas expressões para taxa de reação. Cabe salientar que apesar de o método RCCE considerar um modelo cinético e de equilíbrio combinado, este método não faz uma separação do reator em zonas distintas dominadas por uma ou outra abordagem como apresentado nos estudos anteriores.

## 2.4 Rede Equivalente de Reatores Químicos (ERN)

Os sistemas que envolvem escoamento de fluidos com reações químicas podem ser aproximados por um conjunto equivalente de reatores químicos ideais incluindo reatores perfeitamente agitados (CSTR, PSR ou WSR<sup>7</sup>) e reatores tubulares (PFR). Essa técnica de modelagem de processos químicos é chamada na literatura de rede equivalente de reatores químicos

<sup>7</sup>Os termos CSTR (“*continuously-stirred tank reactor*”), PSR (“*perfectly-stirred reactor*”) e WSR (“*well-stirred reactor*”) são sinônimos. Esses termos são utilizados na literatura para se referenciar a um reator químico contínuo de mistura perfeita. O primeiro termo é utilizado na área de Engenharia das Reações Químicas e os demais, em áreas mais específicas tais como Sistemas de Combustão. O termo PSR é mais familiar aos usuários do *software* comercial CHEMKIN® (Reaction Design, Inc.).

(ERN, do Inglês “*equivalent reactor network*”) (MEEKS, CHOU e GARRATT, 2013; DU et al., 2014) ou simplesmente rede de reatores químicos (CRN, do Inglês “*chemical reactor network*”) (NOVOSSELOV, 2006; DE TONI Jr., HAYASHI e SCHNEIDER, 2012). Uma ERN é utilizada como alternativa aos modelos baseados em fluido-dinâmica computacional (CFD), apresentando um custo computacional reduzido. Conforme Du et al. (2014), a aplicação direta de CFD para processos químicos muitas vezes encontra obstáculos, pois reações químicas são descritas por termos com não-linearidades exponenciais, o que pode causar instabilidades numéricas.

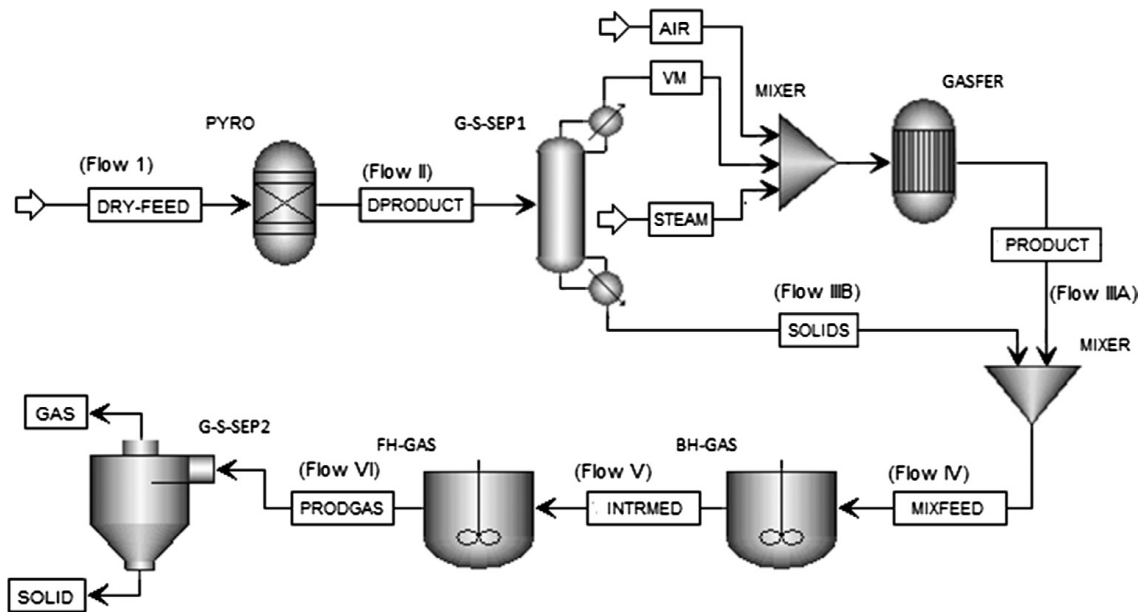
Estudos recentes de modelagem e simulação de gaseificadores a partir de redes equivalentes de reatores ideais são vistos, por exemplo, em Biagini et al. (2009), Monaghan et al. (2009), Biagini, Masoni e Tognotti (2010), Monaghan e Ghoniem (2012), Meeks, Chou e Garratt (2013), Du et al. (2014), Cau, Tola e Pettinau (2015), Stark (2015), Beheshti, Ghassemi e Shahsavan-Markadeh (2015) e dentre outros.

Geralmente, um modelo ERN é desenvolvido a partir de 3 etapas (DU et al., 2014):

1. Um modelo CFD é executado levando em conta apenas a hidrodinâmica do reator;
2. Uma análise é aplicada nas linhas de fluxo geradas pelo modelo CFD para criar um conjunto de volumes finitos (zonas) conectados.
3. Cada volume/zona é considerado como um reator químico ideal, classificado de acordo com as condições locais do escoamento como CSTR ou PFR.

Estudo desenvolvidos desta forma geralmente fazem uso de *softwares* de cálculo de cinética química tais como o CHEMKIN<sup>®</sup> (Reaction Design, Inc.), como é o exemplo do trabalho de Meeks, Chou e Garratt (2013). Contudo, alguns estudos (BIAGINI et al., 2009; DU et al., 2014; BEHESHTI, GHASSEMI e SHAHSAVAN-MARKADEH, 2015; CAU, TOLA e PETTINAU, 2015) propõem esquemas funcionais de gaseificadores que permitem elaborar ERNs específicas sem o conhecimento de CFD. Nesses casos as condições locais de escoamento são definidas pelo conhecimento prático dos gaseificadores. Esses estudos fazem uso de simuladores de processos químicos tais como o *Aspen Plus*<sup>®</sup> (Aspen Technologies, Inc.) e o *UniSim*<sup>®</sup> *Design* (Honeywell International, Inc.) que permitem não só a criação de ERNs mas de estruturas mais complexas formadas também por trocadores de calor, separadores, máquinas de fluxo e misturadores/divisores de correntes para representar um gaseificador.

Um exemplo de estrutura mais complexa é proposta por Beheshti, Ghassemi e Shahsavan-Markadeh (2015) para a modelagem de um gaseificador de biomassa em de leito fluidizado. Esta estrutura é representada na Figura 2.10. A estrutura proposta pelos autores inclui: reatores ideais, separadores e misturadores de correntes, a qual foi implementada no simulador *Aspen Plus*<sup>®</sup> (Aspen Technologies, Inc.). De uma maneira mais geral, Biagini, Masoni e Tognotti (2010) propõem estruturas para a modelagem de configurações diversas de gaseificadores (leito fixo contracorrente, leito fluidizado circulante e leito de arraste).



**Figura 2.10:** Esquema da modelagem de um gaseificador de leito fluidizado desenvolvido no software *Aspen Plus*<sup>®</sup>. Fonte: Beheshti, Ghassemi e Shahsavan-Markadeh (2015).

Em uma rede equivalente de reatores ideais, os CSTRs são caracterizados como reatores 0-D e os PFRs são caracterizados como reatores 1-D, isto é, no primeiro tipo não há variável dependente espacial e no segundo tipo há uma variável dependente espacial em uma direção (axial). Contudo, para fins de modelagem é possível aproximar um PFR a partir de uma sequência de CSTRs conectados em série.

### 2.4.1 Reator Perfeitamente Agitado (CSTR)

Um reator perfeitamente agitado (CSTR, do Inglês “*continous stirred-tank reactor*”) é um reator químico de tanque agitado e operado de modo contínuo. Ele é fundamentalmente utilizado para reações em fase líquida e geralmente operado no estado estacionário. A principal hipótese assumida para a sua modelagem é de que há uma agitação perfeita do meio reacional, levando a ausência de gradientes. Como consequência, quaisquer variáveis (temperatura, composição ou taxa de reação química) são as mesmas em quaisquer pontos no interior do reator, inclusive na corrente de saída do reator (FOGLER, 2009).

Assim, para uma condição de mistura perfeita onde não há variação espacial da taxa de reação química,  $R_i$ , pode-se escrever o seguinte balanço material para uma espécie  $i$ :

$$\dot{n}_{i,\text{in}} - \dot{n}_{i,\text{out}} + R_i V = \frac{dn_i}{dt} \quad (2.13)$$

onde  $\dot{n}_{i,\text{in}}$  e  $\dot{n}_{i,\text{out}}$  são respectivamente as vazões molares da espécie  $i$  que entram e que saem o reator,  $V$  é o volume do reator e  $n_i$  é o número total de mols da espécie  $i$  no meio reacional a um dado tempo  $t$ .

E para uma operação no estado estacionário onde o acúmulo de espécies químicas é igual a zero, tem-se então:

$$\dot{n}_{i, \text{in}} - \dot{n}_{i, \text{out}} + R_i V = 0 \quad (2.14)$$

### 2.4.2 Reator de Fluxo Pistonado (PFR)

Um reator tubular de fluxo pistonado (PFR, do Inglês “*plug-flow reactor*”) é um reator químico constituído por uma tubulação por onde escoo o meio reacional e operado de modo contínuo. Ele é mais frequentemente utilizado para reações em fase gasosa e normalmente operado em estado estacionário. Em um PFR, os reagentes são continuamente consumidos a medida que eles são conduzidos ao longo do comprimento do reator, levando a gradientes na direção axial (FOGLER, 2009).

Para modelagem deste reator, a principal hipótese assumida é de que a composição das espécies químicas varia continuamente na direção axial através do reator e, devido ao fluxo pistonado, é assumido que não há variação radial nas variáveis. Desta forma, pode-se escrever o seguinte balanço material para uma espécie  $i$ :

$$\dot{n}_{i, \text{in}} - \dot{n}_{i, \text{out}} + \int_{V_{\text{in}}}^{V_{\text{out}}} R_i dV = \frac{dn_i}{dt} \quad (2.15)$$

onde  $V_{\text{in}}$  e  $V_{\text{out}}$  são respectivamente os segmentos de volumes inicial e final do reator.

Para uma operação no estado estacionário, onde o acúmulo de espécies químicas é igual a zero e assumindo uma área transversal,  $A_t$ , constante da tubulação, tem-se então:

$$\dot{n}_{i, \text{in}} - \dot{n}_{i, \text{out}} + A_t \int_{z_{\text{in}}}^{z_{\text{out}}} R_i dz = 0 \quad (2.16)$$

onde  $z_{\text{in}}$  e  $z_{\text{out}}$  são respectivamente os segmentos inicial e final do reator.

## 2.5 Escalas de Tempos Característicos

De acordo com Dupont et al. (2007), a análise de escalas de tempos característicos é uma maneira eficiente de se obter modelos simplificados que mantenham significado fenomenológico. Apesar disso, esses modelos simplificados perdem parte da sua generalidade uma vez que são restritos a uma faixa de condições de operação sob as quais as simplificações são válidas. Esta análise pode ser feita de duas formas: (a) diretamente através da comparação dos tempos característicos dos processos ou (b) em termos das razões entre os tempos característicos para identificar os processos limitantes. Para a segunda forma de análise, números adi-



mensionais baseados, por exemplo, no número de Damköhler podem ser definidos para representar estas razões. Assim, a partir da ordem de magnitude das razões de tempos característicos podem ser identificados diferentes regimes de operação dominantes. Septien et al. (2012) ressaltam que esta abordagem é aproximada e que somente a ordem de magnitude dos tempos característicos deve ser levada em consideração.

Como exemplo, Currier (2010) definiu um número de Damköhler local para fazer a transição entre abordagens cinética e de equilíbrio de um código de CFD para problemas de combustão:

$$Da_i = \frac{t_{\text{res}}}{t_{\text{qui},i}} \quad (2.17)$$

onde  $t_{\text{res}}$  é o tempo de residência (tempo espacial) e o  $t_{\text{qui},i}$  é o tempo “químico” da espécie  $i$ . Valores menores do que 1,0 indicam que o tempo químico é maior do que o tempo espacial e consequentemente a cinética química é lenta e portanto, é dominante frente as forças advectivas do escoamento. Por outro lado, valores maiores do que 1,0 indicam que o tempo espacial é maior do que o tempo químico e consequentemente a cinética química é rápida. O autor estimou o número de Damköhler local para cada espécie química e o menor valor local foi assumido como critério para realizar a transição entre as abordagens cinética e de equilíbrio. O intervalo entre os valores de 3 e 10 foi assumido como o ponto de transição para o número de Damköhler local sendo que para valores menores foi assumido que a cinética química é dominante.

As escalas de tempos característicos podem ser agrupadas em três tipos:

- (a) Tempos característicos relacionados a processos de transferência de calor: Transferência externa de calor por convecção ( $t_{\text{conv}}$ ) e por radiação ( $t_{\text{rad}}$ ), transferência interna de calor por condução ( $t_{\text{cond}}$ ).
- (b) Tempos característicos relacionados a processos de transferência de massa: Transferência de massa externa ( $t_{\text{me}}$ ), transferência de massa interna por difusão ( $t_{\text{mi}}$ ).
- (c) Tempos característicos relacionados a processos de conversão: Cinética de secagem ( $t_{\text{sec}}$ ), cinética de devolatilização/pirólise ( $t_{\text{dev}}$ ), cinética de redução ( $t_{\text{red}}$ ) e cinética de oxidação ( $t_{\text{oxi}}$ ).

Os tempos característicos para uma partícula esférica sólida são listados na Tabela 2.1. O processo de gaseificação pode ser assumido como consequência de processos químicos (cinética química) e físicos (transferência de calor e massa) existentes entre (extrapartícula) e no interior (intrapartícula) de partículas da carga. Por simplicidade, a partícula sólida gaseificada é assumida externamente aquecida através de radiação e convecção. Desta forma, a partícula troca calor da sua superfície para o meio gasoso via convecção, e entre elas e a partir das paredes do reator via radiação. A transferência intrapartícula de calor ocorre por condução. Também são consideradas nas análises a transferência de massa extrapartícula e intrapartícula (di-

fusão). O processo de secagem é assumido como controlado pela transferência de calor. Os processos de devolatilização, redução e oxidação são descritos por reações de primeira ordem com coeficientes cinéticos que seguem a lei de Arrhenius dependente da temperatura.

As relações entre os tempos característicos definidos na Tabela 2.1 originam os números adimensionais indicadas na Tabela 2.2. O número de Biot térmico,  $Bi_h$ , quantifica o comportamento térmico da partícula ao comparar as taxas de transferência interna e externa de calor. O número de Damköhler,  $Da_j$ , compara a taxa de reação química  $j$  com a taxa de escoamento, isto é, compara o tempo de residência (tempo espacial) com o tempo químico da reação  $j$ . Para  $Da \ll 1$ , tem-se um regime químico lento do sistema,  $Da \gg 1$  indica um regime químico rápido e  $Da \approx 1$  representa uma taxa finita de reação química (JAKOBSEN, 2008). Portanto,  $Da \approx 1$  indica que o tempo de residência é suficiente para que a reação química se desenvolva completamente no reator. Para o caso de uma espécie química  $i$  em particular,  $Da_i$  representa o grau de conversão que esta espécie pode alcançar no sistema reacional. Para um reator contínuo perfeitamente agitado,  $Da_i < 0,1$  corresponde a uma conversão menor do que 10% e  $Da_i > 10$  corresponde a uma conversão maior do que 90% (FOGLER, 2009). O número de Damköhler de devolatilização compara a taxas de reação de devolatilização com a de transferência interna,  $Da_{dev,i}$ , e externa,  $Da_{dev,e}$ , de calor da partícula. Outros autores (PYLE e ZAROR, 1984) definem um número de devolatilização,  $Py$ , que representa o inverso de  $Da_{dev,i}$ . Para combustíveis úmidos o número de secagem,  $Dr$ , compara as taxas dos processos de devolatilização e de secagem da partícula (THUNMAN, DAVIDSSON e LECKNER, 2004). Desta forma,  $Dr \ll 1$  significa que a taxa de devolatilização é muito maior do que a taxa de secagem fazendo com que a maior parte da umidade seja expulsa antes da devolatilização iniciar na partícula. Neste caso, considera-se que ambos os processos ocorram em sequência. Por outro lado, quando  $Dr \gg 1$  significa que a taxa de devolatilização é muito menor do que a taxa de secagem e, neste caso, considera-se que os processos ocorram simultaneamente (GÓMEZ-BAREA e LECKNER, 2010).

**Tabela 2.1:** Tempos característicos dos principais processos associados para uma partícula esférica única.<sup>8</sup> Fonte: Dupont et al. (2007); Gómez-Barea e Leckner (2010).

Processo	Tempo característico	Definições
Cinética da secagem	$t_{\text{sec}} = \frac{1}{R_{\text{sec}, X_m}} = \frac{t_{\text{hi}}}{F_{\text{vap}} F_{Bi_h}}$	$F_{\text{vap}} = \frac{12(100\% - MC)}{MC} \cdot \frac{c_{p,w}(T_{\infty} - T_{\text{vap}})}{H_{\text{vap}}}$ $F_{Bi_h} = \frac{Bi_h}{1 + (1/X_m^{1/3} - 1) \cdot Bi_h}$
Cinética química da devolatilização	$t_{\text{dev}} = \frac{1}{R_{\text{dev}}}$	$R_{\text{dev}} = A_{\text{dev}} \exp\left(\frac{E_{\text{dev}}}{RT}\right)$
Cinética química da gaseificação	$t_{\text{red}} = \frac{1}{R_{\text{red}}}$	$R_{\text{red}} = A_{\text{red}} \exp\left(\frac{E_{\text{red}}}{RT}\right)$
Cinética química da combustão	$t_{\text{oxi}} = \frac{1}{R_{\text{oxi}}}$	$R_{\text{oxi}} = A_{\text{oxi}} \exp\left(\frac{E_{\text{oxi}}}{RT}\right)$
Transferência externa de calor por convecção	$t_{\text{conv}} = \frac{1}{R_{\text{conv}}} = \frac{\rho_s c_{p,s} d_p}{6 h_t}$	
Transferência externa de calor por radiação	$t_{\text{rad}} = \frac{1}{R_{\text{rad}}} = \frac{\rho_s c_{p,s} d_p}{6 \omega_s \sigma (T_g + T_s)(T_g^2 + T_s^2)}$	
Transferência externa de calor total	$t_{\text{he}} = t_{\text{conv}} + t_{\text{rad}}$	
Transferência interna de calor por condução	$t_{\text{hi}} = t_{\text{cond}} = \frac{1}{R_{\text{cond}}} = \frac{\rho_s c_{p,s} d_p^2}{36 \lambda_s}$	
Transferência externa de massa	$t_{\text{me}} = \frac{1}{R_{\text{me}}} = \frac{\rho_s RT_g d_p}{6 h_m P_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}}}$	
Transferência interna de massa por difusão	$t_{\text{mi}} = \frac{1}{R_{\text{mi}}} = \frac{d_p^2}{36 D_m}$	

<sup>8</sup>Ver a lista de símbolos para uma descrição dos parâmetros envolvidos.

**Tabela 2.2:** Definições de números adimensionais relacionados a gaseificadores. Fonte: Pyle e Zaror (1984); Thunman, Davidsson e Leckner (2004); Dupont et al. (2007); Gómez-Barea e Leckner (2010).

Nome	Definição	Expressão
Número de Biot térmico	Taxa de transferência externa / interna de calor	$Bi_h = \frac{R_{he}}{R_{hi}} = \frac{t_{hi}}{t_{he}}$
Número de Biot mássico	Taxa de transferência externa / interna de massa	$Bi_m = \frac{R_{me}}{R_{mi}} = \frac{t_{mi}}{t_{me}}$
Número de Damköhler para reação química $j$	Taxa da reação química $j$ / taxa de escoamento	$Da_j = \frac{R_{qui,j}}{R_{res}} = \frac{t_{res}}{t_{qui,j}}$
Número de Damköhler para espécie química $i$	Taxa de geração ou consumo da espécie química $i$ / taxa de escoamento	$Da_i = \frac{R_{qui,i}}{R_{res}} = \frac{t_{res}}{t_{qui,i}}$
Número de Damköhler térmico interno para pirólise ou devolatilização	Taxa de pirólise ou devolatilização / taxa de transferência interna de calor por condução	$Da_{dev,i} = \frac{R_{dev}}{R_{hi}} = \frac{t_{hi}}{t_{dev}}$
Número de Damköhler térmico externo para pirólise ou devolatilização	Taxa de pirólise ou devolatilização / taxa de transferência externa de calor	$Da_{dev,e} = \frac{R_{dev}}{R_{he}} = \frac{t_{he}}{t_{dev}} = \frac{Da_{dev,i}}{Bi_h}$
Número de pirólise ou devolatilização	Taxa de transferência interna de calor por condução / taxa de pirólise ou devolatilização	$Py = \frac{R_{hi}}{R_{dev}} = \frac{t_{dev}}{t_{hi}} = \frac{1}{Da_{dev,i}}$
Número de secagem	Taxa de pirólise ou devolatilização / taxa de secagem	$Dr = \frac{R_{dev}}{R_{sec}} = \frac{t_{sec}}{t_{dev}}$

## Capítulo 3

### Metodologia: Modelagem de Gaseificadores

Este capítulo apresenta os fundamentos da modelagem do sistema reacional de um processo de gaseificação a partir de uma modelagem de equilíbrio multifásico (EM) e a partir de uma modelagem híbrida adaptativa por zonas (HAZ), esta última proposta neste trabalho. Uma modelagem cinética é também apresentada mas com um enfoque em sua utilização com o modelo HAZ através da técnica de rede equivalente de reatores (ERN) para representação de um gaseificador. Aplicações das abordagens de equilíbrio e híbrida são apresentadas nos capítulos seguintes. Os fundamentos de um critério de transição entre as abordagens de equilíbrio e cinética são também apresentados neste capítulo.

#### 3.1 Modelagem de Equilíbrio Multifásico (EM)

Os modelos cinéticos são capazes de prever o comportamento de sistemas de gaseificação em maiores detalhes, contudo, estes requerem o conhecimento de parâmetros cinéticos que são tipicamente obtidos a partir de dados experimentais. Por outro lado, os modelos de equilíbrio requerem um número reduzido de informações, no entanto, estes são somente válidos sob condições de equilíbrio químico. Os modelos de equilíbrio são valiosos porque são capazes de prever os limites termodinâmicos de um sistema de gaseificação (PRINS, PTASINSKI E JANSSEN, 2007). Esta abordagem é independente do tipo de gaseificador, sendo apropriada para o estudo da influência de parâmetros de operação na composição dos produtos gasosos do processo (PUIG-ARNAVAT, BRUNO e CORONAS, 2010). De acordo com Puig-Arnavat, Bruno e Coronas (2010), as maiores discrepâncias entre as previsões de modelos de equilíbrio e os valores experimentais correspondentes são encontradas sob baixas temperaturas de gaseificação. Em condições de baixas temperaturas, o processo de gaseificação é limitado pela cinética (taxas lentas de reação) que combinada com tempos de residência curtos não são suficientes para que o equilíbrio químico seja atingido (ALTAFINI, WANDER e BARRETO, 2003). Como consequência desse fato, as concentrações de CO e H<sub>2</sub> são tipicamente superestimadas e as concentrações de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, alcatrão e carbono sólido residual são subestimadas.

O modelo EM aqui apresentado usa uma abordagem de equilíbrio com uma formulação não-estequiométrica (BARATIERI et al., 2008; RODRIGUES et al., 2010). Esta formulação calcula a composição dos produtos realizando a minimização da energia livre de Gibbs total de uma mistura ideal de múltiplas fases. Esta formulação permite calcular um estado de equilíbrio químico para um grande número de fases e de espécies químicas de forma que uma lista de espécies químicas esperadas nos produtos deve ser especificada previamente. Deste modo, um grande intervalo de solução deve ser utilizado, compreendendo mesmo espécies químicas raramente detectadas (BARATIERI et al., 2008).

As principais hipóteses assumidas pelo modelo EM são as seguintes:

- A carga alimentada é considerada como uma combinação de átomos de C, H, O, N, S, Cl, Ar, Si, Ca, Al, Fe, Na, K, Mg, P e Ti;
- É considerada uma formulação multifásica consistindo de uma mistura de duas fases: fase gasosa e fase sólida;
- A fração de carbono sólido não-convertido (“*char*”) é representada por carbono grafitico e as demais espécies sólidas são combinações de átomos de C, H, O, N, S, Cl, Si, Ca, Al, Fe, Na, K, Mg e Ti para representar as cinzas;
- O processo ocorre em um reator em estado estacionário de mistura perfeita a pressão e temperatura constantes;
- As taxas de reação são suficientemente rápidas e o tempo de residência é suficientemente longo para que o estado de equilíbrio químico seja atingido.

O modelo proposto assume uma fase sólida constituída de carbono sólido e 47 espécies químicas para representar a fração de cinzas e uma fase gasosa constituída de 38 espécies químicas. As espécies químicas consideradas são listadas na Tabela 3.1. Todos os dados termodinâmicos utilizados são obtidos de Gordon e McBride (1971) e Gordon, McBride e Reno (1993). O modelo foi implementado em linguagem *Python 2.7* utilizando o pacote de código aberto *Cantera* (GOODWIN, MOFFAT e SPETH, 2015), versão 2.3.0a, e está disponível em um repositório digital no *GitHub*<sup>1</sup>. *Cantera* é uma biblioteca de funções orientadas a objetos para a resolução de problemas em diferentes áreas tais como cinética química, termodinâmica e fenômenos de transporte. O pacote *Cantera* tem sido usado satisfatoriamente na simulação de problemas de conversão termoquímica de carvão mineral e de biomassa (BARATIERI et al., 2008; BAGGIO et al., 2009; CATON et al., 2010; MESSIG et al., 2010).

---

<sup>1</sup>URL: <http://github.com/rodolfo-enq/gasification>

**Tabela 3.1:** Lista das espécies químicas consideradas no modelo EM.

<b>Fase</b>	<b>Grupo</b>	<b>Espécie química</b>
<b>Gasosa</b>	Compostos de carbono	C(g), CH <sub>4</sub> , CO, CO <sub>2</sub>
	Compostos de oxigênio	O, O <sub>2</sub>
	Compostos de hidrogênio	H, H <sub>2</sub> , OH, H <sub>2</sub> O
	Compostos de nitrogênio	N, N <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , NO, HCN
	Compostos de enxofre	S(g), S <sub>2</sub> , CS <sub>2</sub> , COS, H <sub>2</sub> S, SH, SO, SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub>
	Compostos de cloro	Cl, Cl <sub>2</sub> , HCl, ClO, SCl <sub>2</sub>
	Compostos de fósforo	P <sub>2</sub> , PH <sub>3</sub> , PO, PO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , P <sub>3</sub> O <sub>6</sub> , P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> , PCl <sub>3</sub>
	Outro composto	Ar
<b>Sólida</b>	Carbono	C(s)
	Compostos de alumínio	AlCl <sub>3</sub> , AlN, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> , Al <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>13</sub>
	Compostos de cálcio	Ca, CaCl <sub>2</sub> , CaO, CaO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , CaS, CaSO <sub>4</sub>
	Compostos de ferro	Fe, FeCl <sub>2</sub> , FeO, FeS, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
	Compostos de potássio	K, KCN, KCl, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> S, K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Compostos de magnésio	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , MgCl <sub>2</sub> , MgO, MgS, MgSO <sub>4</sub> , MgSiO <sub>3</sub> , Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
	Compostos de sódio	NaAlO <sub>2</sub> , NaCN, NaCl, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	Compostos de silício	Si, SiC, SiO <sub>2</sub> , Si <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
	Compostos de titânio	TiC, TiCl <sub>3</sub> , TiN, TiO <sub>2</sub> , Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

O modelo EM foi validado antes de prosseguir os estudos propostos. A etapa de validação incluiu a comparação com dados experimentais de processos de cogaseificação da literatura e a comparação com valores estimados de um modelo de equilíbrio “puro” da literatura, isto é, um modelo de equilíbrio sem adaptações. Entende-se como “cogaseificação” a gaseificação de uma mistura de combustíveis carbonosos, geralmente, carvão mineral e biomassa. Um conjunto de três sistemas experimentais foram escolhidos para a validação do modelo por serem estudos recentes envolvendo o processo estudado e por disponibilizarem informações detalhadas das cargas e composição dos produtos. Esses sistemas também envolvem configurações de gaseificadores e condições operacionais típicas de processos de cogaseificação conforme as revisões de Brar et al. (2012) e Emami-Tabataba et al. (2013) sobre o assunto. Esses sistemas envolvem a cogaseificação de carvão mineral e biomassa em gaseificador de leito de arraste (HERNÁNDEZ, ARANDA-ALMANSA e SERRANO, 2010) e gaseificadores de leito fluidizado (LI, ZHANG e BI, 2010; SONG et al., 2013) nas faixas de temperatura de 1000 a 1150 °C, a pressão atmosférica e utilizando ar e vapor d’água como agentes gaseificantes. O modelo de equilíbrio da literatura escolhido para validação foi de Li et al. (2004) por também ser um modelo multifásico e por ter sido validado para a gaseificação de carvão mineral em um estudo anterior dos mesmos autores (LI et al., 2001). Esta etapa da validação deu-se pela comparação da composição de equilíbrio da gaseificação de uma biomassa representativa

para as temperaturas de 1000 e 1100 K, pressão de 101,3 kPa e uma ampla faixa de frações de ar admitidas no sistema.

## 3.2 Modelagem Cinética

O modelo cinético apresentado nesta seção utiliza os recursos do módulo de rede de reatores químicos do pacote *Cantera* (GOODWIN, MOFFAT e SPETH, 2015). Este módulo foi desenvolvido para a simulação de rede de reatores químicos conectados em uma rede (ERN), onde cada reator é representado como um reator contínuo perfeitamente agitado (CSTR).

As espécies químicas presentes em cada reator podem estar sujeitas a reações químicas de acordo com um mecanismo cinético específico. As reações químicas podem também ocorrer na superfície das paredes do reator. Os reatores podem também estar em contato, através de paredes que podem se mover e/ou conduzir calor, com um outro reator ou com um meio externo.

As equações governantes apresentadas a seguir (GOODWIN, MOFFAT e SPETH, 2015) permitem descrever a evolução temporal das variáveis de estado do reator químico.

Um balanço de massa global é escrito considerando a taxa de acúmulo de massa como a diferença entre as vazões mássicas de entrada e saída do reator e a geração/consumo de espécies químicas nas paredes do reator:

$$\dot{m}_{\text{in}} - \dot{m}_{\text{out}} + \dot{m}_{\text{wall}} = \frac{dm}{dt} \quad (3.1)$$

onde  $\dot{m}_{\text{in}}$  e  $\dot{m}_{\text{out}}$  são respectivamente as vazões mássicas totais que entram e saem do reator,  $\dot{m}_{\text{wall}}$  é a vazão mássica de geração/consumo de espécies nas paredes do reator e  $m$  é a massa total de espécies no meio reacional a um dado tempo  $t$ .

A taxa de acúmulo de massa por espécie química é dada por um balanço de massa por espécie  $i$ :

$$\dot{m}_{\text{in}}(Y_{i,\text{in}} - Y_{i,\text{out}}) + \dot{m}_{i,\text{reac}} - Y_i \dot{m}_{\text{wall}} = m \frac{dY_i}{dt} \quad (3.2)$$

onde  $Y_{i,\text{in}}$  e  $Y_{i,\text{out}}$  são respectivamente as frações mássicas da espécie  $i$  que entram e saem do reator,  $\dot{m}_{i,\text{reac}}$  indica o termo de geração/consumo da espécie  $i$  por reação química e  $Y_i$  indica a fração mássica total da espécie  $i$  no meio reacional a um dado tempo  $t$ .

A equação para o balanço de energia interna total é encontrada ao se formular a primeira lei da termodinâmica para um sistema aberto. Escrevendo o balanço em função da temperatura ao invés da energia interna como uma variável de estado e assumindo um gás ideal, tem-se:



$$\dot{m}_{\text{in}} \left( h_{\text{in}} - \sum_{i=1}^N u_i Y_{i,\text{in}} \right) - \frac{pV}{m} \dot{m}_{\text{out}} - \sum_{i=1}^N \dot{m}_{i,\text{reac}} u_i - Q_{\text{wall}} = m c_v \frac{dT}{dt} + p \frac{dV}{dt} \quad (3.3)$$

onde  $h_{\text{in}}$  é a entalpia mássica específica da corrente que entra no reator,  $u_i$  é a energia interna mássica específica da espécie  $i$ ,  $Q_{\text{wall}}$  é a taxa de calor trocado através das paredes do reator e  $c_v$  é o calor específico a volume constante. Assumida que a pressão é mantida constante, o balanço de energia é simplificado para:

$$\dot{m}_{\text{in}} \left( h_{\text{in}} - \sum_{i=1}^N h_i Y_{i,\text{in}} \right) - \sum_{i=1}^N \dot{m}_{i,\text{reac}} h_i - Q_{\text{wall}} = m c_p \frac{dT}{dt} \quad (3.4)$$

onde  $h_i$  é a entalpia mássica específica da espécie  $i$  e  $c_p$  é o calor específico a pressão constante.

As paredes do reator têm uma área finita,  $A$ , e podem transferir calor (por convecção, condução e/ou radiação) entre reatores ou entre o reator e um meio externo. Também é possível informar uma taxa de calor,  $q_0(t)$ , que pode ser dada como função do tempo:

$$\frac{Q_{\text{wall}}}{A} = U(T_{\text{left}} - T_{\text{right}}) + \varepsilon \sigma (T_{\text{left}}^4 - T_{\text{right}}^4) + q_0(t) \quad (3.5)$$

onde  $U$  é o coeficiente global de transferência de calor por condução e/ou convecção,  $\varepsilon$  é o coeficiente de emissividade das paredes do reator e  $\sigma$  é a constante de Stefan-Boltzmann.  $T_{\text{left}}$  (esquerda) indica a temperatura do reator que está sendo considerado nos balanços de massa e energia e  $T_{\text{right}}$  (direita) indica a temperatura de um outro reator ou meio externo em contato com o reator. Os fluxos de calor são considerados positivos no sentido da “esquerda” para a “direita”.

O pacote *Cantera* permite importar mecanismos cinéticos em formato *CHEMKIN*<sup>®</sup> (Reaction Design, Inc.) que também carregam consigo propriedades termodinâmicas das espécies químicas envolvidas. Este formato de arquivo é bastante difundido e empregado na literatura e dentre os mecanismos disponíveis podem-se destacar: *GRI-Mech*<sup>2</sup> (SMITH et al., 1999) para a combustão de gás natural (reações de oxidação de hidrocarbonetos leves) e *CRECK*<sup>3</sup> (RANZI et al., 2008; RANZI et al., 2012) para a conversão termoquímica de biomassa (identificado como “BIO”: reações de pirólise secundária em fase gasosa, oxidação parcial e combustão de espécies durante a degradação térmica de biomassas lignocelulósicas) e para a conversão termoquímica de hidrocarbonetos e combustíveis oxigenados (identificado como “TOT”: reações de pirólise, oxidação parcial e combustão). Para as análises desenvolvidas neste trabalho são utilizados o mecanismo “BIO 1412” (versão de dezembro de 2014) de Ranzi et al. (2008) que considera 137 espécies envolvendo 4533 reações químicas e o mecanismo “TOT 1412” (versão de dezembro de 2014) de Ranzi et al. (2012) que considera 451 espécies envolvendo 17848 reações. Os mesmos conjuntos de espécies químicas também são considerados no modelo EM.

<sup>2</sup>Disponível online em: [http://combustion.berkeley.edu/Combustion\\_Laboratory/gri-mech](http://combustion.berkeley.edu/Combustion_Laboratory/gri-mech)

<sup>3</sup>Disponível online em: <http://creckmodeling.chem.polimi.it>

### 3.3 Modelagem Híbrida Adaptativa por Zonas (HAZ)

Os modelos por zonas encontrados na literatura e discutidos na Seção 2.3.3 apresentam os processos de gaseificação representados por zonas cada qual com seus processos dominantes. Contudo, nenhum deles é capaz de identificar um critério geral para a mudança das abordagens (cinética ou de equilíbrio) de maneira a torná-la adaptável a qualquer configuração de gaseificador.

Esta seção apresenta os fundamentos de uma abordagem cinética e de equilíbrio combinada para a modelagem de gaseificadores de combustíveis baseados em carbono (carvão mineral e biomassa). A modelagem proposta separa um gaseificador em duas zonas: uma zona controlada pela cinética química e outra zona controlada pelo equilíbrio químico. O modelo proposto é aqui chamado de modelo híbrido adaptativo por zonas (HAZ) pois o modelo se adapta conforme o processo dominante de cada zona. Por analogia aos conceitos de “caixa-preta” e “caixa-branca” (Capítulo 2), o modelo HAZ considera um gaseificador constituído por “caixas-brancas”, que para situações específicas podem ser aproximadas por “caixas-pretas”. Assim, de uma maneira global, o modelo HAZ assume o gaseificador como uma “caixa-cinza”.

O modelo HAZ tem como ponto-chave a identificação de um critério de transição entre as duas abordagens (cinética e de equilíbrio). Ao modelar o sistema reacional através de uma abordagem cinética, o modelo HAZ identifica condições onde as espécies químicas estão em equilíbrio químico e, portanto, o sistema reacional pode ser representado por uma abordagem de equilíbrio. A complexidade do problema numérico é reduzida ao se assumir zonas controladas pelo equilíbrio químico, pois modelos cinéticos representam problemas numéricos de maior demanda computacional para resolução. Além disso, a utilização de modelos cinéticos requer um número expressivo de parâmetros empíricos que são dispendiosos de se obter e carregam incertezas que são inerentes dos procedimentos experimentais utilizados para a sua obtenção.

A representação de taxas de reações químicas por equações convencionais com dependência na temperatura pela lei de Arrhenius e pelo produto das concentrações de espécies químicas envolvidas resulta em um sistema de equações diferenciais ordinárias rígido. Por outro lado, a representação das taxas de reações químicas por uma abordagem de equilíbrio resulta em um sistema de equações algébricas não-linear, de menor demanda para resolução numérica. Uma vez que se identifique zonas onde uma formulação de equilíbrio é suficiente, a divisão do problema entre formulações de equilíbrio e cinética também pode reduzir a dependência da disponibilidade de mecanismos cinéticos detalhados (RANZI et al., 2008; SOMMARIVA et al., 2010) que são mais escassos na literatura. Contudo, cabe salientar que o modelo HAZ não substitui completamente um modelo cinético, mas identifica quanto este último pode ser substituído por um modelo de equilíbrio.

O modelo HAZ é constituído de três elementos básicos: dois modelos distintos (modelo cinético e modelo de equilíbrio) para representar as zonas do gaseificador e um critério de transição entre os modelos. Os modelos foram desenvolvidos a partir da biblioteca de funções do pacote de código aberto *Cantera* (GOODWIN, MOFFAT e SPETH, 2015). O modelo de

equilíbrio é detalhado na Seção 3.1 e aplicado para resolução de um problema de cogaseificação no Capítulo 4. O modelo cinético é detalhado na Seção 3.2 e aplicado para resolução de problemas de gaseificação no Capítulo 5 através do modelo HAZ. Ambos os modelos foram aplicados em um modelo por zonas apresentado em um estudo anterior (RODRIGUES, MARCILIO e TRIERWEILER, 2012).

### 3.3.1 Definição de um Critério de Transição

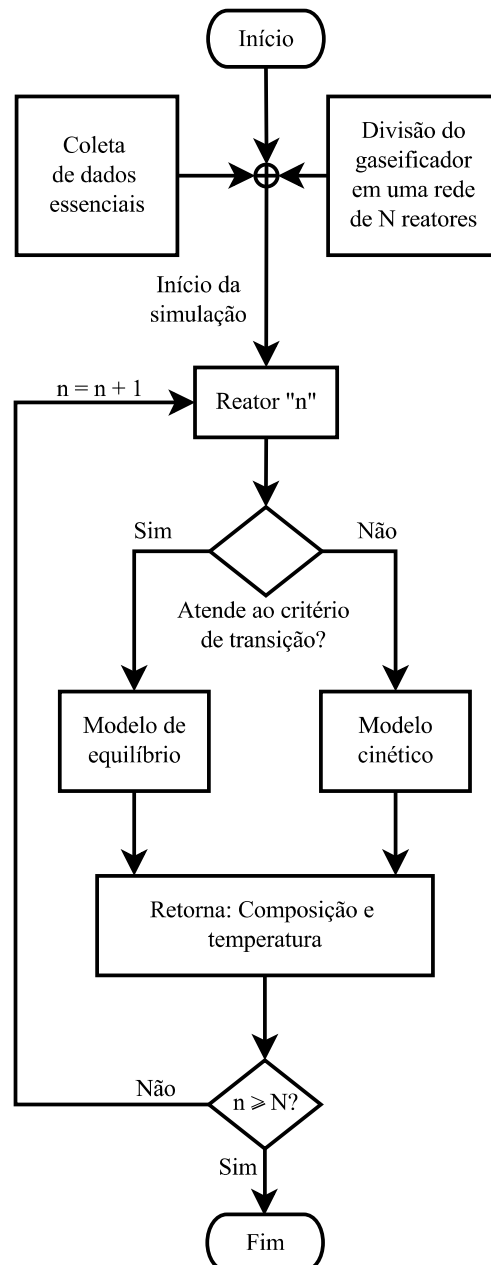
A proposta de um critério de transição tem por objetivo identificar os processos dominantes e os regimes de operação para uma determinada configuração de gaseificador ao comparar os processos mais rápidos e os mais lentos. Esta proposta segue as seguintes etapas:

1. Levantamento dos valores mínimo e máximo de variáveis fundamentais de operação de um gaseificador: temperatura ( $T$ ), pressão ( $p$ ), tempo de residência ( $t_{res}$ ), diâmetro de partícula ( $d_p$ ) e umidade mássica inicial de partícula (MC);
2. Cálculo de tempos característicos para: secagem ( $t_{sec}$ ), devolatilização ( $t_{dev}$ ), redução ( $t_{red}$ ), oxidação ( $t_{oxi}$ ), transferência interna de calor por condução ( $t_{cond}$ ), transferência externa de calor por convecção ( $t_{conv}$ ), transferência externa de calor por radiação ( $t_{rad}$ ), transferência interna de massa ( $t_{mi}$ ) e transferência externa de massa ( $t_{me}$ ), conforme definidos na Tabela 2.1;
3. Cálculo de números adimensionais a partir de relações entre tempos característicos e tempo de residência:  $Da_{dev,i}$ ,  $Da_{dev,e}$ ,  $Bi_h$ ,  $Bi_m$ ,  $Dr$ ,  $Py$ ,  $Da_{sec}$ ,  $Da_{dev}$ ,  $Da_{red}$  e  $Da_{oxi}$ , conforme definidos na Tabela 2.2;
4. Identificação dos regimes de operação a partir dos processos dominantes observados:
  - a) Regime térmico ou mássico: Os processos de transferência de calor ou massa são dominantes neste regime. Estes processos restringem a massa e a energia disponibilizadas para que as reações químicas ocorram; ou
  - b) Regime químico: Os processos químicos são dominantes neste regime e os processos de transferência de calor e massa podem ser considerados instantâneos;
5. Identificação de regimes químicos:
  - a) Regime químico lento:  $Da \ll 1$ ;
  - b) Regime químico rápido:  $Da \gg 1$ .
6. Se o regime químico é rápido então a zona sob regime químico pode ser representada razoavelmente por uma abordagem de equilíbrio. Isto é, quando:

$$\min(Da_j) \gg 1 \quad (3.6)$$

### 3.3.2 Roteiro para Aplicação do Modelo HAZ

A metodologia de aplicação do modelo HAZ é definida a partir da coleta de dados essenciais do processo a ser estudado e a divisão do gaseificador em volumes finitos representados por uma rede equivalente de reatores químicos (ERN). Para cada volume (reator) é calculado o critério de transição e, caso seja atendido, há a troca de uma abordagem cinética para uma abordagem de equilíbrio uma vez que é identificado um regime químico rápido e vice-versa. A metodologia pode ser ilustrada pelo esquema da Figura 3.1.



**Figura 3.1:** Esquema da metodologia de aplicação do modelo HAZ.

Inicialmente esta metodologia é aplicada para o caso da literatura de um gaseificador de leito fluidizado borbulhante (EVANS, PASKACH e REARDON, 2010) considerado unidimensional e onde os processos de transferência de calor e massa são desconsiderados. Posteriormente, a metodologia é aplicada para os casos de um gaseificador de leito fluidizado borbulhante distinto (NIKOO, 2007) e um gaseificador de leito de arraste (MONA-GHAN, 2010).

As ferramentas computacionais requeridas para a aplicação da metodologia são rotinas desenvolvidas a partir da biblioteca de funções do pacote *Cantera* (GOODWIN, MOFFAT e SPETH, 2015), versão 2.3.0a. Os códigos desenvolvidos em linguagem *Python 2.7* estão disponíveis em um repositório digital no *GitHub*<sup>4</sup>. Além dos modelos EM e cinético, outras rotinas desenvolvidas incluem:

1. A aquisição de dados de combustíveis a serem gaseificados a partir de uma planilha: análises imediata, elementar e bioquímica, poder calorífico inferior e/ou superior e composição química da cinza;
2. O cálculo de parâmetros de combustíveis a partir de dados da planilha: quantidade de oxigênio estequiométrico (utilizada para a determinação da razão de equivalência) e a entalpia padrão de formação (utilizada para estimar a entalpia dos reagentes para um problema não-isotérmico);
3. Um modelo de PFR em estado estacionário aproximado por uma série de CSTRs conectados;
4. A construção de ERNs utilizando CSTRs e PFRs, sendo que as taxas de reações nos CSTRs podem ser formuladas por expressões cinéticas com dependência na temperatura pela lei de Arrhenius ou equivalentes, ou aproximadas pelo equilíbrio químico através da minimização da energia livre de Gibbs;
5. Um conjunto de funções para o cálculo de parâmetros de operação e desempenho: razão de equivalência, grau de conversão do carbono sólido, poder calorífico do gás produzido e eficiência de gás frio.

Um ponto importante sobre o uso de mecanismos cinéticos detalhados, tais como os BIO e TOT, é a identificação de reações de devolatilização, redução e oxidação para posterior quantificação dos respectivos tempos químicos. Os mecanismos citados anteriormente não apresentam uma divisão clara de forma que um procedimento de classificação das reações foi criado a partir dos seguintes critérios:

1. Reações cujo um dos reagentes é  $O_2$  ou  $O$  são classificadas como reações de oxidação;
2. Reações cujo um dos reagentes é  $CO_2$ ,  $H_2$  ou  $H_2O$  (e excluindo as reações anteriores) são classificadas como reações de redução;

---

<sup>4</sup>URL: <http://github.com/rodolfo-enq/gasification>

3. Todas as reações restantes são classificadas como reações de devolatilização.

A partir disto, para o mecanismo BIO 1214 de um total de 4 533 reações foram identificadas 4 133 reações de devolatilização, 65 reações de redução e 335 reações de oxidação. E para o mecanismo TOT 1214 de um total de 17 848 reações foram identificadas 16 822 reações de devolatilização, 84 reações de redução e 942 reações de oxidação.

## Capítulo 4

### Resultados: Modelo de Equilíbrio Multifásico

O modelo de equilíbrio multifásico (EM) apresentado na Seção 3.1 é aplicado neste capítulo para a avaliação da gaseificação de misturas de carvão mineral e biomassa. Cabe salientar que o modelo EM é a etapa inicial para o modelo HAZ que é discutido no próximo capítulo. O estudo presente neste capítulo avalia o coprocessamento de carvão mineral e biomassa disponíveis no Brasil e o uso dos seus produtos gasosos (“*syngas*”) em aplicações em cogeração de energia e síntese química. Os resultados apresentados e discutidos aqui fazem parte do artigo intitulado “*Evaluation of biomass and coal co-gasification of Brazilian feedstock using a chemical equilibrium model*” aceito para publicação na revista *Brazilian Journal of Chemical Engineering* (ISSN 0104-6632).

O termo “cogaseificação” pode ser definido como o coprocessamento termoquímico sob condições de gaseificação de uma mistura de combustíveis carbonosos. Essa mistura é geralmente considerada como uma mistura de um combustível fóssil (carvão mineral, coque de petróleo, etc.) com um combustível não-fóssil (biomassa, geralmente). A fenomenologia da cogaseificação é semelhante à da gaseificação, exceto pela provável interação entre partículas de características distintas. A cogaseificação foi escolhida para ser tratada nesse capítulo por ser atualmente um assunto bastante recorrente na literatura e de grande potencial de aplicação (HERNÁNDEZ, ARANDA-ALMANSA e SERRANO, 2010; LI, ZHANG e BI, 2010; BRAR et al., 2012; CHEN e HUNG, 2013; EMAMI-TABA et al., 2013; MTUI, 2013; SONG et al., 2013; HOWANIEC e SMOLIŃSKI, 2014). Neste contexto, a cogaseificação se destaca como uma tecnologia que permite o uso mais “verde” do carvão mineral ao coprocessá-lo com biomassa.

Em estudos de gaseificação dois parâmetros importantes para caracterização dos produtos gasosos são o rendimento ( $Y$ ) e o poder calorífico inferior ( $PCI_{gás}$ ) do gás.  $Y$  é definido como o volume de gás útil (base livre de  $H_2O$  e  $N_2$ ), a condições normais de temperatura e pressão, por massa de combustível sólido (puro ou misturas).  $PCI_{gás}$  é definido como a energia por volume de gás, a condições normais de temperatura e pressão. O poder calorífico pode também ser dado como poder calorífico superior (PCS) que neste caso relaciona PCI com um acréscimo de energia dado pela condensação de vapor d'água formado pelo hidrogênio contido no combustível. Ao relacionar  $PCI_{gás}$  com o poder calorífico inferior do combustível sólido ( $PCI_{sólido}$ ), é possível quantificar uma forma de eficiência para o processo de gaseificação. A eficiência de gás frio (CGE) relaciona o poder calorífico dos produtos gasosos com o poder calorífico do combustível sólido e é definida como:

$$CGE = \frac{PCI_{gás} \cdot Y}{(1 - MC/100) \cdot PCI_{sólido}} \times 100\% \quad (4.1)$$

onde MC é o teor de umidade do combustível sólido. CGE representa o percentual de energia disponível que é obtido do combustível através de um gás. Valores de CGE próximos de 100% indicam que  $PCI_{gás}$  é próximo de  $PCI_{sólido}$  que é o desejado para um produto gasoso direcionado para a cogeração de energia. Valores de CGE próximos de 0% indicam um produto gasoso pobre em espécies químicas com algum PCI, isto é, um produto gasoso pobre em  $H_2$ ,  $CH_4$  e  $CO$ .

Também para estudos de gaseificação, é importante uma forma de quantificar o teor de oxigênio disponibilizado para o reator de gaseificação. Isso é feito por um parâmetro chamado razão de equivalência (ER). ER é definida como o quociente entre a quantidade fornecida de oxigênio e a quantidade requerida de oxigênio para a oxidação completa da carga (quantidade estequiométrica) em um processo de gaseificação. Assim, ER pode ser equacionado como:

$$ER = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2,stoic}} \quad (4.2)$$

onde  $n_{O_2}$  é o número de mols de  $O_2$  admitido no reator e  $n_{O_2,stoic}$  é o número de mols de  $O_2$  estequiométrico. Valores de ER próximos de 0 indicam uma condição de pirólise/devolatilização ao passo que valores próximos de 1 indicam uma condição de combustão. Valores intermediários de ER (entre 0 e 1) indicam uma condição de gaseificação e valores maiores do que 1 indicam uma condição de combustão com oxigênio em excesso.

O estudo apresentado neste capítulo se iniciou com a validação e a análise de sensibilidade do modelo EM. Em seguida o modelo foi aplicado para avaliar o potencial da cogaseificação de misturas de combustíveis nacionais identificando as melhores de condições de operação quanto ao teor de umidade (MC), a razão de equivalência (ER) e a razão de biomassa na mistura (BR) frente à eficiência de gás frio (CGE), para aplicações em cogeração de energia, e a razão  $H_2$  e  $CO$  ( $H_2/CO$ ), para aplicações em síntese química. Foi encontrado que misturas contendo pelo menos 5% de biomassa levavam a uma CGE de mais de 80% e que misturas contendo menos de 35% de biomassa poderiam gerar um gás adequado para síntese química.



A redução de emissões gasosas nocivas também foram estudadas. Os resultados apresentados e discutidos aqui foram obtidos a partir de rotinas desenvolvidas em linguagem *Python 2.7.6* a partir da biblioteca de funções do pacote *Cantera 2.3.0a1* (GOODWIN, MOFFAT e SPETH, 2015). Os códigos desenvolvidos estão disponíveis em um repositório digital no *GitHub*<sup>1</sup>.

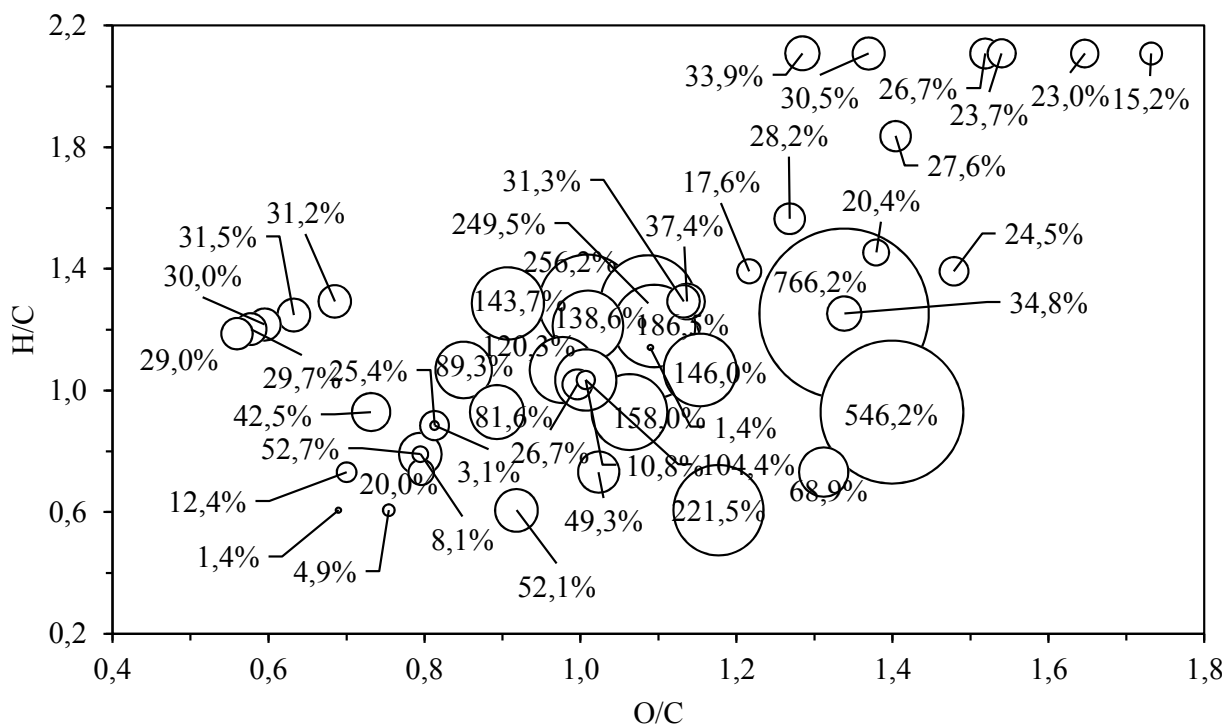
## 4.1 Validação do Modelo

A Figura 4.1 mostra o desvio médio entre valores estimados e experimentais de diferentes estudos (HERNÁNDEZ, ARANDA-ALMANSA e SERRANO, 2010; LI, ZHANG e BI, 2010; SONG et al., 2013) para temperaturas de 1000 a 1150 °C e pressão atmosférica. O desvio médio é definido como:

$$\text{desvio médio (\%)} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N \left| \frac{x_{i, \text{exp}} - x_{i, \text{est}}}{x_{i, \text{exp}}} \right| \times 100 \% \quad (4.3)$$

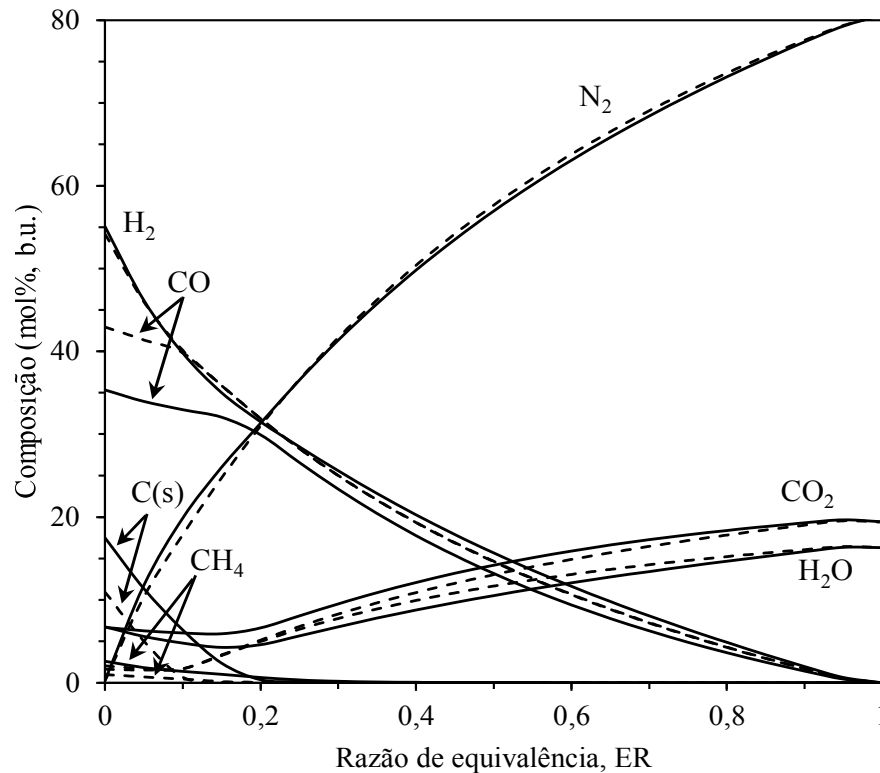
onde  $N$  é o número de espécies químicas e  $x_{i, \text{est}}$  e  $x_{i, \text{exp}}$  são as frações volumétricas da espécie  $i$  respectivamente estimada e medida. As composições totais do combustível e do agente gaseificante, em conjunto, foram expressas em termos das razões de oxigênio/carbono (O/C) e hidrogênio/carbono (H/C). O modelo foi considerado satisfatório quando o desvio médio entre valores estimados e medidos foi menor do que 35%; Esmaili, Mahinpey e Lim (2013) consideram desvios médios de até 40% apropriados para predições utilizando um modelo de equilíbrio adaptado. De acordo com este critério, os cálculos mostraram que o modelo proposto é considerado satisfatório para temperaturas de 1000 a 1150 °C e uma extensa faixa de valores de O/C e H/C, como mostrado na Figura 4.1. Os maiores desvios médios (> 40%) foram observados para os dados de Hernández, Aranda-Almansa e Serrano (2010) devido ao curto tempo de residência (~1,4 s) no gaseificador de leito de arraste comparado aos gaseificadores de leito fluidizado dos estudos de Li, Zhang e Bi (2010) e Song et al. (2013). Para o mesmo conjunto de dados de Hernández e colaboradores foi observado que misturas com maiores razões de biomassa (BR) produzem gases próximos ao equilíbrio químico devido ao maior conteúdo de matéria volátil da biomassa (4 vezes maior do que o carvão mineral) que aumenta a reatividade dos reagentes. Os desvios médios dos demais estudos (LI, ZHANG e BI, 2010; SONG et al., 2013) foram menores do que 35%. É conveniente ressaltar que, apesar de os dados experimentais a temperaturas maiores do que 1200°C não serem considerados aqui, o modelo de equilíbrio proposto é também esperado que seja válido a temperaturas maiores do que 1150°C (como é esperado de qualquer modelo de equilíbrio).

<sup>1</sup>URL: <http://github.com/rodolfo-enq/gasification>



**Figura 4.1:** Desvios médios entre valores experimentais (HERNÁNDEZ, ARANDA-ALMANSA e SERRANO, 2010; LI, ZHANG e BI, 2010; SONG et al., 2013) e valores estimados pelo modelo EM para temperaturas de 1000 a 1150 °C. A composição da corrente alimentada é representada pelas razões de H/C e O/C, em massa.

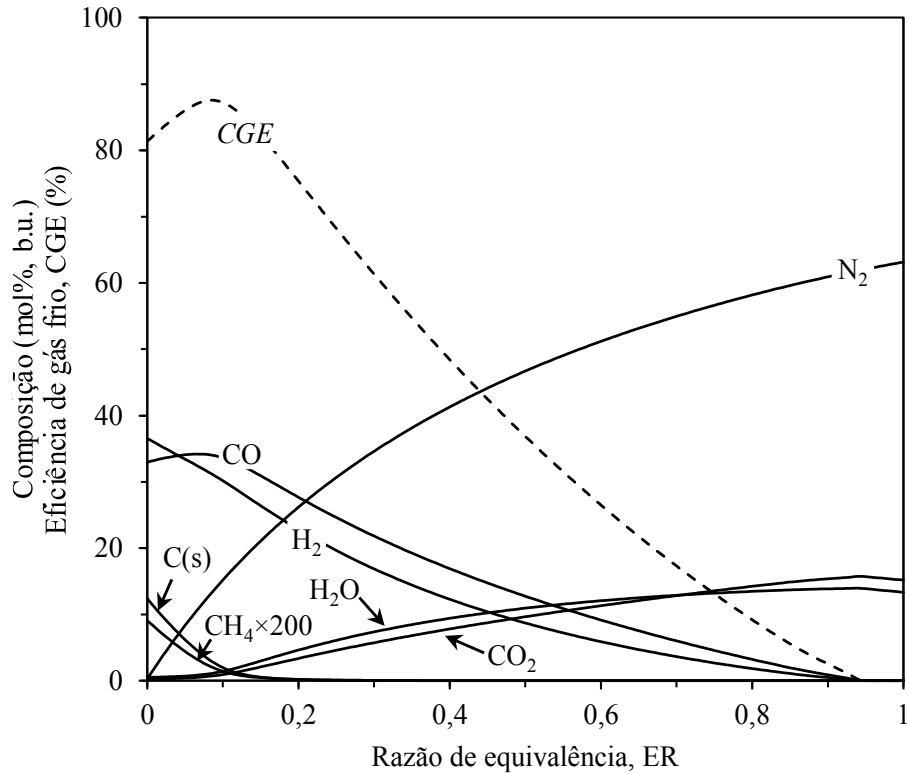
Os resultados do modelo proposto também foram comparados com valores estimados de um modelo de equilíbrio multifásico de Li et al. (2004). A Figura 4.2 mostra a composição de equilíbrio de 7 espécies principais a 1,013 bar e duas temperaturas distintas (1000 K e 1100 K), em uma faixa de  $0 < ER < 1$ . Os resultados representam a gaseificação de uma biomassa lignocelulósica representativa de 50,9% C, 6,6% H, 40,5% O, 0,51% N, 0,34% S, 1,1% de cinza, 15% de umidade e 20,6 MJ/kg de poder calorífico superior (PCS). A Figura 4.2 pode ser comparada com a Figura 13 obtida pelo trabalho de Li et al. (2004). A tendência geral de predição da composição dos produtos foi similar a apresentada em Li et al. (2004). Os maiores desvios foram obtidos para o carbono sólido não-convertido, C(s). Devido ao desaparecimento de C(s) levar ao aparecimento de espécies gasosas, desvios das espécies gasosas baseadas em carbono também são observados. A causa dos desvios de C(s) pode ser atribuída ao fato de que o trabalho de Li et al. (2004) assume o conteúdo da cinza como sendo inerte, uma vez que os autores somente estudaram combustíveis com baixo teor de cinza. O presente modelo assumiu o conteúdo da cinza como sendo parte do sistema, assim, as espécies da cinza podem interagir com as espécies baseadas em carbono.



**Figura 4.2:** Composição dos principais gases e carbono não-convertido para a gaseificação de uma biomassa representativa (LI et al., 2004) a 1,013 bar e  $0 \leq ER \leq 1$ . Linhas sólidas (—) representam os produtos a 1000 K e as linhas tracejadas (---) representam os produtos a 1100 K.

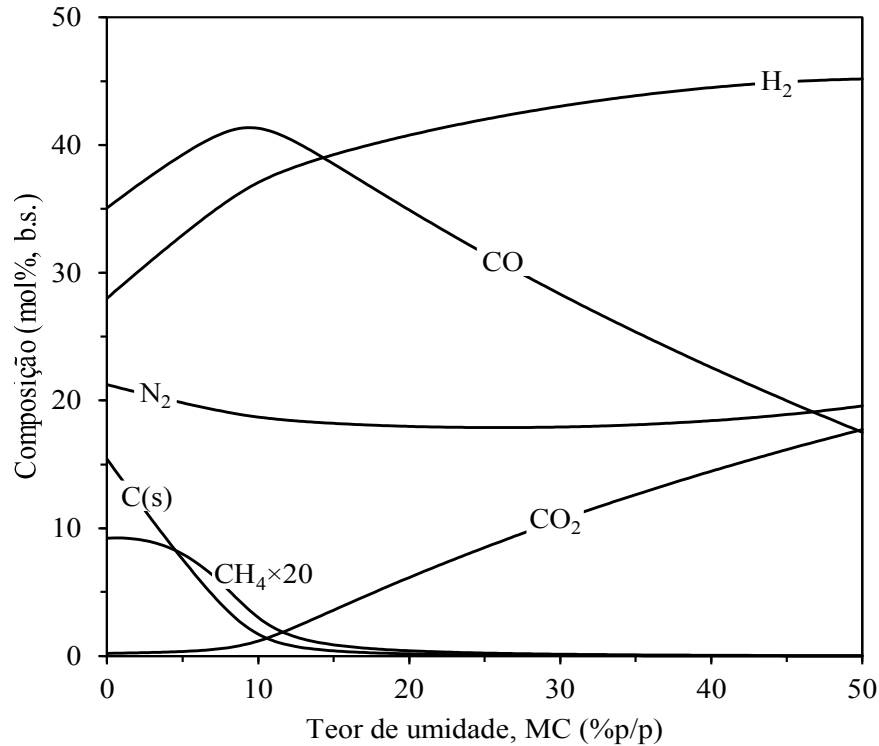
## 4.2 Análise de Sensibilidade do Modelo

Antes de iniciar as análises de misturas de carvão-biomassa, foram conduzidas simulações da gaseificação de carvão mineral com o intuito de avaliar a sensibilidade das estimativas da composição do gás de síntese (“*syngas*”) e da eficiência de gás frio (CGE) diante da temperatura, razão de equivalência (ER) e teor de umidade (MC). A composição de produtos gasosos e carbono sólido não-convertido resultantes da gaseificação de carvão mineral a 1000 °C, 1 atm, 10% MC e  $0 \leq ER \leq 1$  é mostrada na Figura 4.3. Esses resultados mostram que o aumento da razão de equivalência aumenta a produção de  $N_2$ ,  $CO_2$  e  $H_2O$ . Este efeito foi observado devido a grande disponibilidade de átomos de O no sistema que desloca o equilíbrio químico para a oxidação de  $C(s)$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  e  $H_2$  em  $CO_2$  e  $H_2O$ . Como resultado, a variação da eficiência de gás frio alcança um valor máximo de aproximadamente 87,5% para  $ER = 0,09$  no ponto onde as quantidades de  $C(s)$ ,  $CO$ ,  $H_2$  e  $CH_4$  são reduzidas devido ao aumento das quantidades de  $CO_2$  e  $H_2O$ . Nessas condições, a composição da cinza é 69,6%  $SiO_2$ , 8,3%  $FeS$ , 7%  $Al_2O_3$ , 6,7%  $Al_2SiO_5$ , 1,9%  $CaCl_2$ , 1,9%  $KCl$ , 1,3%  $MgSiO_3$ , 0,9%  $CaS$  e espécies restantes em menores concentrações.



**Figura 4.3:** Composição de gases e carbono não-convertido e eficiência de gás frio (CGE) para gaseificação de carvão mineral a 10% de MC, 1000 °C e  $0 \leq ER \leq 1$ . Linhas sólidas (—) representam a composição dos produtos e a linha tracejada (---) representa CGE.

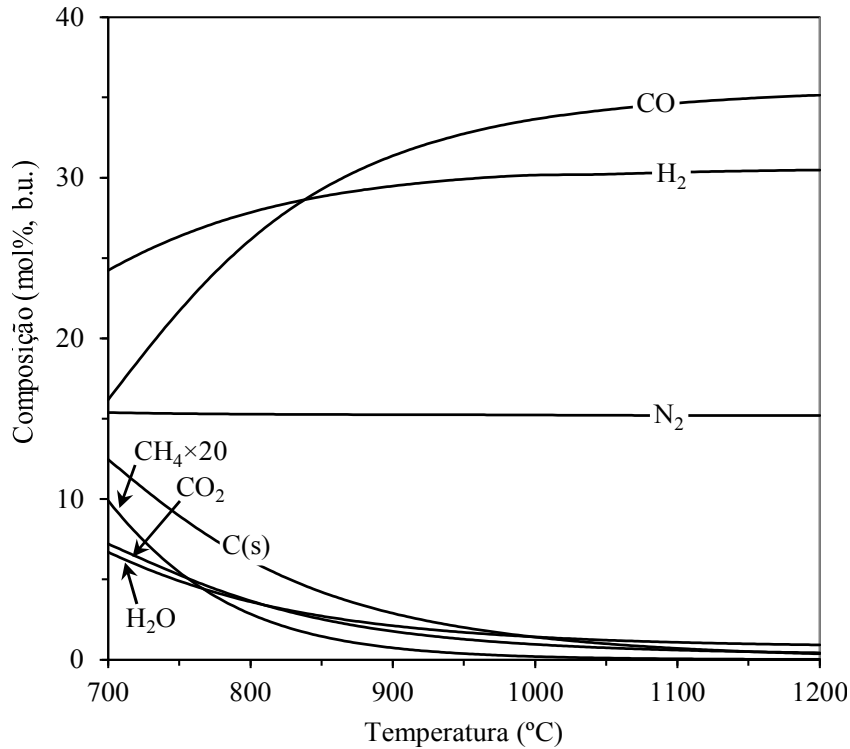
A Figura 4.4 mostra a composição de produtos gasosos e carbono sólido não-convertido, em base seca, obtida para  $0 \leq MC \leq 50\%$  e  $ER = 0,1$ , mantendo os valores dos demais parâmetros de operação constantes. Neste caso foi possível observar que um aumento no teor de umidade leva a produção de  $H_2$ , CO e  $CH_4$ ; entretanto, C(s) e  $CH_4$  são consumidos devido a reações de reforma (R6, R7 e R10), desaparecendo após  $MC \approx 15\%$ . Um consumo gradual de CO também foi observado devido à ocorrência da reação de deslocamento gás-água (R11) após  $MC \approx 10\%$ , que favoreceu a produção de  $CO_2$  e  $H_2$ .



**Figura 4.4:** Composição de gases e carbono não-convertido para gaseificação de carvão mineral a  $ER = 0,1$ ,  $1000\text{ °C}$  e  $0 \leq MC \leq 50\%$ .

A composição de produtos gasosos e de carbono sólido não-convertido obtida para  $ER = 0,1$  e temperaturas de  $700$  a  $1200\text{ °C}$ , mantendo os mesmos valores dos demais parâmetros de operação, é mostrada na Figura 4.5. A elevação da temperatura promove reações endotérmicas: reações gás-água (R6 e R7), de Boudouard (R8) e de reforma (R9 e R10), as quais favorecem a conversão de  $C(s)$ ,  $CH_4$ ,  $H_2O$  e  $CO_2$  a  $CO$  e  $H_2$ .

Os resultados apresentados nesta seção estão em concordância com os resultados apresentados na literatura para processos similares de gaseificação (ESMAILI, MAHINPEY e LIM, 2013; SHABBAR e JANAJREH, 2013).



**Figura 4.5:** Composição de gases e carbono não-convertido para gaseificação de carvão mineral a 10% de MC, ER= 0,1 e  $700 \leq T \leq 1200$  °C.

### 4.3 Análise da Cogaseificação de Carvão Mineral e Biomassa

A análise da cogaseificação de misturas de carvão-biomassa utilizando 7 tipos de biomassa sólida foi conduzida dentro da faixa de validade estabelecida na Seção 4.1. Os tipos de biomassa disponíveis no Brasil e escolhidas para este estudo são: (1) casca de arroz (*Oryza* sp.), (2) resíduos de coco-da-baía (*Cocos nucifera* L.), (3) capim-elefante (*Pennisetum purpureum* Schum.), (4) resíduos de madeira (*Pinus elliottii* Engelm.), (5) carvão vegetal, e (6) bagaço e (7) palha de cana-de-açúcar (*Saccharum* sp.). As análises imediata e elemental para as fontes de carvão mineral e biomassa são apresentadas na Tabela 4.1. As composições da cinza são dadas na Tabela 4.2.

**Tabela 4.1:** Caracterização dos combustíveis considerados neste estudo.

	Carvão mineral <sup>1</sup>	Casca de arroz <sup>2</sup>	Resíduo de coco-da-baía <sup>3</sup>	Serragem de madeira <sup>4</sup>	Carvão vegetal <sup>5</sup>	Bagaço de cana-de-açúcar <sup>6</sup>	Palha de cana-de-açúcar <sup>6</sup>	Capim-elefante <sup>7</sup>
<b>Análise imediata (%p/p, b.s.)</b>								
Umidade (b.u.)	11,06	12,00	83,74	11,78	7,14	50,20	29,40	9,97
Matéria volátil	20,29	67,80	10,20	86,44	N/D	79,90	83,30	68,93
Carbono fixo	25,09	13,60	79,70	13,22	N/D	18,00	12,80	7,95
Cinza	42,71	18,60	10,30	0,35	2,43	2,20	3,90	12,84
<b>Análise elementar (%p/p, b.s.)</b>								
C	33,39	38,30	48,23	51,46	65,19	44,60	46,20	46,52
H	3,47	4,00	5,23	6,10	5,55	5,80	6,20	5,87
N	0,61	0,50	2,98	0,26	0,83	0,60	0,50	1,47
O	16,68	38,60	33,19	41,85	25,65	44,50	43,00	46,04
S	2,15	0,08*	0,12	0,01*	0,37	0,10	0,10	0,10
Cl	0,013	0,12*	N/D	0,01*	N/D	0,02	0,10	0,21*
<b>PCS (MJ/kg, b.s.)</b>	13,39	15,49	22,81	20,25	25,28	18,10	17,40	16,94

N/D = não disponível.

<sup>1</sup>Kalkreuth et al. (2006), <sup>2</sup>CIENTEC (1986) *apud* Hoffmann (1999), <sup>3</sup>Andrade et al. (2004) e Nogueira et al. (2000) *apud* Andrade et al. (2004),

<sup>4</sup>Wander, Altafini e Barreto (2004), <sup>5</sup>Fuwape (1993), <sup>6</sup>Linero e Lamônica (2005) *apud* Seabra et al. (2010), <sup>7</sup>Broetto et al. (2012)

\*Valor médio a partir de Vassilev et al. (2010).

**Tabela 4.2:** Composição da cinza dos combustíveis considerados neste estudo.

Combustível	Composição da cinza (%p/p, b.s.)									
	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>
Carvão mineral <sup>1</sup>	29,04	1,02	9,02	4,21	0,16	0,70	0,41	0,03	0,36	2,28
Casca de arroz <sup>2</sup>	94,48	0,97	0,21	0,22	0,16	2,29	0,19	0,54	0,02	0,92
Resíduo de coco-da-baía <sup>3</sup>	29,14	25,99	4,49	5,60	2,54	19,40	5,60	5,92	0,24	3,27
Serragem de madeira <sup>4</sup>	22,22	43,03	5,09	3,44	2,85	10,75	6,07	3,48	0,29	2,78
Carvão vegetal <sup>4</sup>	22,22	43,03	5,09	3,44	2,85	10,75	6,07	3,48	0,29	2,78
Bagaço de cana-de-açúcar <sup>5</sup>	46,79	4,91	14,60	11,12	1,61	6,95	4,56	3,87	2,02	3,57
Palha de cana-de-açúcar <sup>6</sup>	43,94	14,13	2,71	1,42	1,35	24,49	4,66	4,13	0,16	3,01
Capim-elefante <sup>7</sup>	46,18	11,23	1,39	0,98	1,25	24,59	4,02	6,62	0,08	3,66

<sup>1</sup>Kalkreuth et al. (2006), <sup>2</sup>Valor médio a partir de cinco fontes diferentes (VASSILEV et al., 2010), <sup>3</sup>Valor médio para biomassa natural (VASSILEV et al., 2010), <sup>4</sup>Valor médio para madeira (VASSILEV et al., 2010), <sup>5</sup>Valor médio a partir de duas fontes diferentes (VASSILEV et al., 2010), <sup>6</sup>Valor médio para palhas (VASSILEV et al., 2010), <sup>7</sup>Valor médio para gramíneas (VASSILEV et al., 2010).



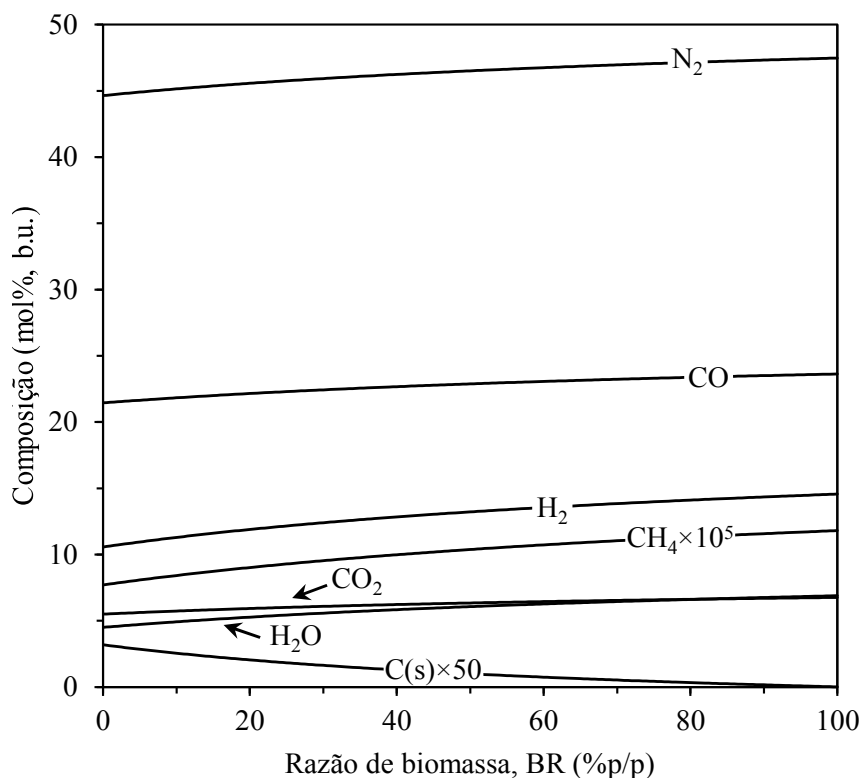
O coprocessamento de misturas de carvão-biomassa pode ser vantajoso quando características indesejáveis da gaseificação de carvão mineral são eliminadas ou minimizadas por características desejáveis da gaseificação de biomassa, pelo uso de uma razão de biomassa (BR) apropriada na mistura. As características indesejáveis do carvão mineral consideradas neste estudo foram os altos teores de cinza (42,71%) e enxofre (2,15%), e baixo teor de carbono (33,39%). A utilização de uma mistura de carvão-biomassa pode convenientemente aumentar ou diminuir esses valores; também, o alto teor de oxigênio nas biomassas (25,65 a 46,04%) pode favorecer reações de gaseificação sem a necessidade de fornecer oxigênio adicional ao gaseificador. Algumas biomassas também têm baixo teor de nitrogênio (0,26 a 0,5%) comparado com o carvão mineral (0,61%), o que reduz a produção de compostos nitrosos ( $\text{NH}_3$ ), minimizando o impacto ambiental causado por suas emissões.

#### 4.4 Composição do Gás e Conversão do Carbono

As composições de produtos gasosos da gaseificação de carvão mineral puro e diferentes tipos de biomassa (cada uma de forma pura) foram estimadas para 1000 °C, 0% de MC,  $\text{ER} = 0,4$  e  $0 \leq \text{BR} \leq 100\%$ . Os resultados foram sintetizados na Tabela 4.3. Após, a composição de produtos resultantes da cogaseificação de carvão-biomassa sobre diferentes BR foi estimada utilizando o mesmo conjunto de parâmetros (1000 °C, 0% de MC e  $\text{ER} = 0,4$ ). Os resultados para a serragem de madeira são mostrados na Figura 4.6. Pode-se observar que a composição dos produtos estimada para a gaseificação de uma mistura carvão-biomassa é praticamente idêntica à média dos valores estimados para a gaseificação de cada combustível individualmente; os desvios médios foram menores do que 1,5%, que podem ser atribuídos a erros numéricos nos cálculos. Em outras palavras, a composição dos produtos varia linearmente com BR. Este comportamento é intrínseco da abordagem adotada, uma vez que a resposta do modelo EM é baseada na composição elementar da carga e, para um caso isotérmico, na temperatura final desejada. Sendo assim, as composições estimadas para a gaseificação de uma mistura de combustíveis ou a soma das composições estimadas para a gaseificação dos mesmos combustíveis isoladamente devem ser idênticas. Pode-se observar um comportamento similar para outras propriedades estimadas, tais como o rendimento do gás de síntese, os valores do poder calorífico dos gases e a eficiência de gás frio. Conseqüentemente, a composição de produtos gasosos e de outros parâmetros mencionados anteriormente podem ser estimados por uma média dos valores obtidos para a gaseificação dos combustíveis individualmente. Nos parágrafos seguintes, é discutida a influência da razão de biomassa (BR) sobre os parâmetros operacionais de interesse a partir de valores obtidos diretamente da gaseificação de combustíveis puros, dados na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3:** Resultados para gaseificação de carvão mineral e biomassa secos a 1000 °C, 1 atm e ER = 0,4.

	Composição do gás (%vol, b.u.)							Y (Nm <sup>3</sup> /kg, b.s.)	PCS (MJ/kg, b.s.)	CC (%)	CGE (%)
	H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub> (ppm)	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S (ppm)	NH <sub>3</sub> (ppm)				
Carvão mineral	10,6	21,5	0,77	5,51	4,50	1690	3,53	0,66	4,31	99,8	44,0
Casca de arroz	12,2	23,1	0,67	8,64	7,55	86,8	4,07	0,96	6,26	99,9	53,4
Resíduo de coco-da-baía	13,8	24,1	1,26	6,03	5,70	31,2	5,00	1,34	9,12	100	55,9
Serragem de madeira	14,6	23,6	1,18	6,77	6,91	0,0002	5,31	1,44	9,37	100	66,1
Carvão vegetal	13,3	28,1	2,87	3,29	2,58	187	4,85	1,76	13,7	100	75,9
Bagaço de cana-de-açúcar	14,5	22,0	0,84	8,15	8,88	52,2	5,17	1,27	7,79	100	60,7
Palha de cana-de-açúcar	14,9	21,8	0,96	7,54	8,55	37	5,45	1,32	8,03	100	66,8
Capim-elefante	13,7	21,5	0,73	8,35	8,79	7,06	4,80	1,12	6,84	100	56,5



**Figura 4.6:** Composição de gases e carbono não-convertido para gaseificação de carvão-biomassa secos a  $ER=0,4$ ,  $1000\text{ °C}$  e  $0 \leq BR \leq 100\%$ .

Para cada mistura de carvão-biomassa testada para os parâmetros especificados no parágrafo anterior, foi observado que o aumento de BR leva a maiores produções de  $H_2$  devido ao maior teor de H na biomassa para um dado ER (isto é, o teor total de O se mantém constante). Um aumento de BR aumenta a produção de CO para todas as misturas de combustíveis. A produção de  $CH_4$  usualmente aumenta com o aumento de BR, exceto para misturas contendo casca de arroz e capim-elefante. Misturas contendo carvão vegetal mostraram um comportamento interessante: o aumento de BR reduziu a produção de  $CO_2$  e  $H_2O$ ; conseqüentemente, pode-se obter produtos gasosos com um maior poder calorífico a partir dessas misturas comparadas as demais. As condições de temperatura e ER utilizadas nessas simulações levaram a 100% de conversão de carbono (CC) para a maioria das misturas de combustíveis o que corresponde a uma conversão completa de carbono sólido em produtos gasosos.

Os principais resultados para a gaseificação de carvão mineral e madeira a  $1000\text{ °C}$ , 1 atm de pressão, e valores de  $ER = 0,1, 0,2, 0,4$  e  $0,6$ , e  $MC = 0, 10, 20$  e  $40\%$  são mostrados na Tabela 4.4. O aumento de ER conduziu a uma maior conversão de  $H_2$ , CO e  $CH_4$  a  $H_2O$  e  $CO_2$  conforme esperado. O teor de umidade teve uma pequena influência na produção de  $H_2$  para  $MC < 40\%$ . Contudo, o aumento de MC reduziu a produção de  $CH_4$ . Para  $40\%$  de MC, a razão de  $H_2/CO$  foi maior do que 1, o que indica maior concentração de  $H_2$  sobre CO nos produtos gasosos. Para baixas razões de equivalência ( $ER = 0,1$ ), composições de  $H_2$  maiores do que  $31,4\%$  foram atingidas para  $15\%$  de MC e  $5\%$  de BR, exceto para misturas contendo carvão vegetal que requerem maiores teores de umidade. Composições de CO maiores do que  $34,2\%$  foram obtidas para  $10\%$  de MC e  $5\%$  de BR para todas as misturas de combustíveis.

Uma razão de  $H_2/CO$  igual a 2 (valor recomendado para síntese química) foi obtido para valores de  $5 \leq BR \leq 25\%$ ,  $45 \leq MC \leq 50\%$ , e  $0,1 \leq ER \leq 0,6$  para a maioria das misturas. Composições de  $CH_4$  maiores do que 0,03% podem ser atingidas utilizando  $ER = 0,1$ , 0% de MC e 5% de BR para todas as misturas de combustíveis.

## 4.5 Rendimento do Gás, Poder Calorífico e Eficiência de Gás Frio

O rendimento de gás ( $Y$ ) é diretamente relacionado à conversão de carbono sólido em produtos gasosos. As misturas de combustíveis estudadas aqui mostraram que o aumento de BR favorece o rendimento de gás, como é observado experimentalmente (EMAMI-TABA et al., 2013). O rendimento de gás pode exceder  $0,66 \text{ Nm}^3$  de gás útil por kg de carvão mineral, b.s., até  $1,76 \text{ Nm}^3/\text{kg}$  para misturas contendo carvão vegetal como mostrado na Tabela 4.4. Em geral, o rendimento de gás aumentou com o aumento de BR devido ao maior teor de H e O na biomassa, que favoreceu a conversão de carbono. Além disso, o aumento de BR diminuiu o teor de cinza na mistura de combustíveis, que aumenta a quantidade de sólido disponível para a produção de gás.

Os maiores poderes caloríficos de produtos gasosos foram observados para o carvão vegetal,  $13,7 \text{ MJ/kg}$ , e madeira,  $9,37 \text{ MJ/kg}$  como mostrado na Tabela 4.4. O poder calorífico dos produtos gasosos é diretamente relacionado a sua composição. Contudo, o maior teor de cinza leva a menores poderes caloríficos. Esse efeito pode ser visto, por exemplo, no bagaço de cana-de-açúcar ( $7,79 \text{ MJ/kg}$ ) e no capim-elefante ( $6,84 \text{ MJ/kg}$ ). Essas fontes de biomassa levam a composições similares de produtos gasosos mas, o capim-elefante tem cerca de 6 vezes mais cinza do que o bagaço de cana. A gaseificação de carvão mineral alcançou um CGE de 44% nas condições de operação estudadas aqui. A cogaseificação de carvão-biomassa pode atingir um CGE de 75,9% ao utilizar misturas contendo carvão vegetal.

O aumento de ER provoca a redução do rendimento de gás, poder calorífico e eficiência de gás frio, conforme mostrado na Tabela 4.4. Efetivamente, o maior rendimento de gás pode ser observado a menores ER devido ao carbono sólido não-convertido. Para maiores ER, a quantidade de ar restante reduz o rendimento do gás útil a medida que o carbono sólido é convertido em produtos gasosos. A mesma tendência foi observada no aumento de MC contudo, os maiores valores desses parâmetros foram observados para  $10 \leq MC \leq 20\%$ . Essas tendências foram também observadas para outras misturas de combustíveis. A cogaseificação de carvão-biomassa permite se obter valores de CGE maiores do que 80% com pelo menos 5% de BR,  $MC \geq 5\%$  e  $0,1 \leq ER \leq 0,4$  para a maioria dos casos.

**Tabela 4.4:** Resultados para gaseificação de carvão mineral e biomassa a 1000 °C e 1 atm.

	MC (%p/p)	ER	Composição do gás (%vol, b.u.)							CC (%)	Y (Nm <sup>3</sup> /kg, b.s.)	PCS (MJ/kg, b.s.)	CGE (%)
			H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub> (ppm)	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S (ppm)	NH <sub>3</sub> (ppm)				
Carvão mineral	0	0,1	22,4	28,1	296	0,17	0,23	2920	8,33	69,6	0,59	3,76	50,2
		0,2	19,0	31,1	85,6	0,39	0,39	2340	7,34	90,4	0,68	4,85	58,4
		0,6	4,92	11,6	0,02	10,5	7,39	1320	1,21	100,0	0,59	2,85	24,9
	10	0,2	22,8	27,7	10,1	3,39	4,63	2070	8,71	99,3	0,79	4,33	75,3
		0,4	12,3	16,9	0,45	7,83	9,43	1570	4,21	99,9	0,70	3,34	48,4
		0,6	5,89	9,16	0,02	11,3	12,1	1260	1,53	100,0	0,62	2,19	26,5
	20	0,2	23,4	21,1	3,11	6,47	11,9	1830	8,46	99,8	0,82	3,32	82,9
		0,4	12,8	12,8	0,23	9,42	15,6	1430	4,27	100,0	0,71	2,51	51,5
		0,6	6,13	6,81	0,01	11,9	17,7	1170	1,56	100,0	0,61	1,59	26,7
	40	0,2	20,5	10,8	0,41	9,41	29,5	1370	6,17	100,0	0,78	1,74	95,4
		0,4	10,9	6,26	0,03	10,6	30,7	1130	3,07	100,0	0,65	1,21	52,7
		0,6	4,42	2,74	0,001	11,7	31,2	95	0,88	100,0	0,53	0,62	20,8
Madeira	0	0,1	33,2	38,7	1130	0,12	0,17	1,62×10 <sup>-4</sup>	12,6	81,7	1,46	9,82	90,5
		0,2	27,6	39,4	13,8	0,58	0,67	1,42×10 <sup>-4</sup>	11,2	100,0	1,63	11,9	100,0
		0,6	7,23	13,3	0,06	11,2	10,1	1,89×10 <sup>-4</sup>	2,04	100,0	1,27	6,54	38,8
	10	0,2	28,2	34,8	22,6	2,88	3,86	1,94×10 <sup>-4</sup>	11,3	100,0	1,67	10,0	104,1
		0,4	15,2	21,0	0,86	7,97	9,51	2,17×10 <sup>-4</sup>	5,53	100,0	1,47	7,87	68,2
		0,6	7,59	11,8	0,05	11,7	12,4	2,26×10 <sup>-4</sup>	2,16	100,0	1,28	5,45	39,4
	20	0,2	28,1	29,9	9,39	5,09	7,93	2,56×10 <sup>-4</sup>	11,0	100,0	1,67	8,24	105,4
		0,4	15,2	18,0	0,55	9,18	12,8	2,68×10 <sup>-4</sup>	5,46	100,0	1,45	6,39	67,5
		0,6	7,51	9,93	0,03	12,3	15,4	2,79×10 <sup>-4</sup>	2,10	100,0	1,26	4,31	37,6
	40	0,2	25,7	19,7	1,98	8,77	19,0	4,12×10 <sup>-4</sup>	9,30	100,0	1,54	5,01	97,5
		0,4	13,4	11,3	0,14	11,2	21,9	3,98×10 <sup>-4</sup>	4,37	100,0	1,30	3,63	56,5
		0,6	5,73	5,35	0,005	13,2	23,4	3,84×10 <sup>-4</sup>	1,36	100,0	1,08	2,09	25,6

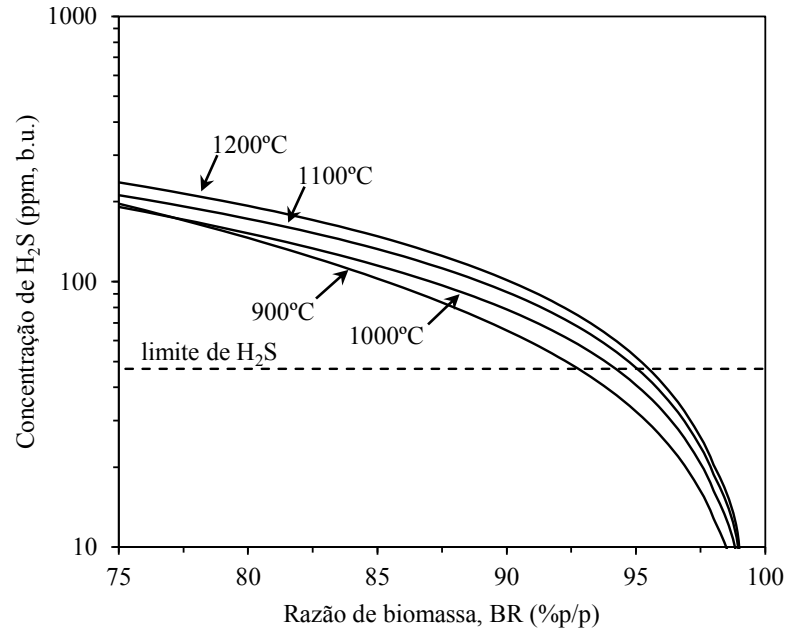
## 4.6 Compostos Nitrosos e Sulfurosos

A avaliação da produção de compostos nitrosos e sulfurosos ( $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$ ) é importante quando os produtos gasosos são empregados em síntese química, células de combustível e cogeração de energia. Há limites de tolerância de  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$  de acordo com a aplicação. Segundo Emami-Taba et al. (2013), as concentrações de  $\text{NH}_3$  e  $\text{H}_2\text{S}$  devem ser menores do que 1 ppm ( $10^{-4}$  %vol) em síntese química, e o enxofre liberado deve ser próximo de zero em células de combustível. A concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  deve ser menor do que 47 ppm e  $\text{NH}_3$  menor do que 65 ppm para uso em cogeração de energia.

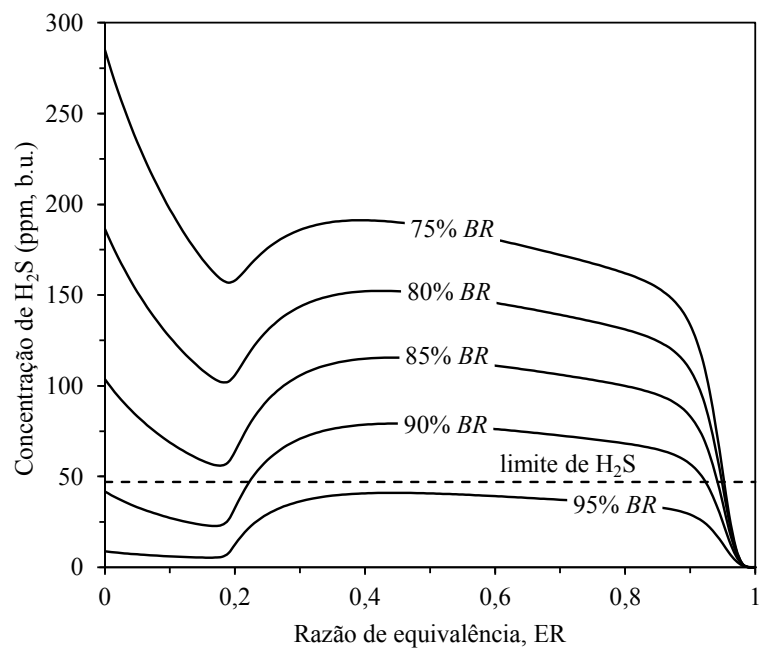
A Tabela 4.4 mostra que a gaseificação de carvão mineral gera produtos gasosos que satisfazem os limites de  $\text{NH}_3$  (3,53 ppm) mas não para  $\text{H}_2\text{S}$  (1690 ppm) para cogeração de energia. A concentração adequada de  $\text{H}_2\text{S}$  pode ser atingida utilizando misturas contendo resíduos de coco-da-baía (31,2 ppm), madeira (0,2 ppb), palha de cana-de-açúcar (37,0 ppm) ou capim-elefante (7,06 ppm). Isto acontece devido ao menor teor de S em cada uma das biomassas listadas comparado com o carvão mineral. Entretanto, alguns tipos de biomassa com menor teor de S apresentam maior produção de  $\text{H}_2\text{S}$  porque a variedade da composição da cinza pode favorecer a formação de  $\text{H}_2\text{S}$ .

A concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  nos produtos da cogaseificação de misturas secas de carvão-biomassa a 1 atm é mostrada nas Figuras 4.7 e 4.8. A Figura 4.7 mostra os resultados da concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  a  $\text{ER} = 0,4$ , para  $75 \leq \text{BR} \leq 100\%$  e temperaturas de 900, 1000, 1100 e 1200 °C. Além disso, a Figura 4.8 mostra a variação de  $\text{H}_2\text{S}$  a 1000 °C para  $0 \leq \text{ER} \leq 1$ , e 75, 80, 85, 90 e 95% de BR. O aumento de BR provocou a redução da concentração de  $\text{H}_2\text{S}$  nos produtos gasosos. Temperaturas mais baixas e ER maiores também contribuem para a redução de  $\text{H}_2\text{S}$ . Essas tendências têm sido observadas experimentalmente na literatura (EMAMI-TABA et al., 2013). Para um valor de ER aproximadamente igual a 0,2, o consumo de  $\text{H}_2\text{S}$  supera sua produção, o que pode ser explicado pela conversão de S sólido (principalmente FeS e CaS) na cinza em gases sulfurosos nos produtos gasosos. O consumo completo de  $\text{H}_2\text{S}$  acontece para  $\text{ER} = 1$  devido a oxidação de  $\text{H}_2\text{S}$  a  $\text{SO}_2$ . A variação de MC revela menor influência na formação de  $\text{H}_2\text{S}$ .

A concentração adequada de  $\text{H}_2\text{S}$  pode ser atingida com ao menos 95% de BR para cogaseificação de misturas contendo madeira para  $\text{ER} = 0,4$  e 1000 °C. No caso de misturas contendo coco-da-baía, essas condições foram atingidas com ao menos 90% de BR, 99% de BR para palha de cana, e 69% de BR para capim-elefante. Valores maiores de ER reduzem a produção de ambos,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{NH}_3$ . Há um aumento da produção de  $\text{H}_2\text{S}$  e uma redução da formação de  $\text{NH}_3$  para valores maiores de MC como mostrado na Tabela 4.4. Os valores limites recomendados de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{NH}_3$  para síntese química não foram observados para a maioria dos casos estudados.



**Figura 4.7:** Concentração de H<sub>2</sub>S para cogaseificação de carvão-madeira secos para  $75 \leq BR \leq 100\%$  e  $900 \leq T \leq 1200$  °C a  $ER = 0,4$ . Linha tracejada (---) indica o limite de H<sub>2</sub>S para cogeração.



**Figura 4.8:** Concentração de H<sub>2</sub>S para cogaseificação de carvão-madeira secos para  $0 \leq ER \leq 1$  e  $75 \leq BR \leq 95\%$  a 1000 °C. Linha tracejada (---) indica o limite de H<sub>2</sub>S para cogeração.

## 4.7 Síntese de Resultados pela Avaliação de Cenários

Esta seção resume os resultados das análises da cogaseificação de carvão-biomassa para propósitos de cogeração de energia e síntese química. A Tabela 4.5 apresenta uma síntese de orientações para auxiliar na seleção de misturas binárias de carvão mineral e biomassa para ambos os propósitos. Para cada mistura de carvão-biomassa, há 2 cenários correspondentes para a utilização dos produtos gasosos com a finalidade de cogeração ou síntese. O cenário (I) considera a razão de biomassa recomendada em uma mistura de combustíveis para atingir uma eficiência de gás frio maior do que 80% para cogeração, e uma razão de  $H_2/CO$  igual a  $2 \pm 5\%$  para síntese. O cenário (II) considera as mesmas condições do cenário (I) e concentrações adequadas de  $H_2S$  e  $NH_3$ , isto é, o cenário (II) mostra um cenário ambientalmente amigável. Ambos cenários são mostrados para carvão mineral puro para demonstrar os benefícios da utilização de misturas de carvão-biomassa no lugar de carvão mineral puro.

**Tabela 4.5:** Orientações para seleção de misturas binárias de carvão-biomassa.

Mistura	Cenário*	Aplicação em cogeração			Aplicação em síntese química		
		BR (%)	MC (%)	ER	BR (%)	MC (%)	ER
Carvão mineral	(I)	N/D	10–50	$\leq 0,25$	N/D	40–50	—
	(II)	Não encontrado			N/D	50	$\geq 0,75$
Carvão–casca de arroz	(I)	—	—	$\leq 0,35$	—	40–50	—
	(II)	$\geq 95$	$\leq 5$	$\leq 0,1$	$\leq 20$	50	$\geq 0,75$
Carvão–coco-da-baía	(I)	—	—	$\leq 0,4$	$\leq 65$	40–50	—
	(II)	$\geq 70$	5–30	$\leq 0,3$	$\leq 10$	50	$\geq 0,75$
Carvão–madeira	(I)	—	—	$\leq 0,3$	$\leq 60$	40–50	—
	(II)	$\geq 90$	$\leq 25$	$\leq 0,3$	$\leq 10$	50	$\geq 0,75$
Carvão–carvão vegetal	(I)	—	—	$\leq 0,5$	$\leq 35$	40–50	—
	(II)	Não encontrado			$\leq 5$	50	$\geq 0,75$
Carvão–bagaço de cana	(I)	—	—	$\leq 0,4$	$\leq 85$	40–50	—
	(II)	$\geq 95$	$\leq 10$	$\leq 0,1$	$\leq 10$	50	$\geq 0,75$
Carvão–palha de cana	(I)	—	—	$\leq 0,45$	$\leq 90$	40–50	—
	(II)	$\geq 75$	$\leq 20$	$\leq 0,3$	$\leq 10$	50	$\geq 0,75$
Carvão–capim-elefante	(I)	—	—	$\leq 0,4$	—	40–50	—
	(II)	$\geq 55$	—	$\leq 0,4$	$\leq 15$	50	$\geq 0,75$

N/D = não disponível, — (traço) = qualquer valor.

\*Cenário (I) considera BR recomendado para alcançar  $CGE \geq 80\%$  para fins de cogeração e  $H_2/CO = 2 \pm 5\%$  para fins de síntese. Cenário (II) inclui cenário (I) e concentrações adequadas de  $H_2S$  and  $NH_3$ .

Os resultados mostram que todas as misturas estudadas de combustíveis podem ser utilizadas para aplicações em cogeração para quaisquer valores de BR e MC e baixos valores de ER. Os limites recomendados de  $H_2S$  e  $NH_3$  não foram observados para carvão mineral puro para fins de cogeração. Misturas contendo casca de arroz, madeira e bagaço de cana atingiram os valores adequados de  $H_2S$  e  $NH_3$  para  $BR \geq 95\%$ . Misturas contendo coco-da-baía e palha de cana atingiram os valores adequados de  $H_2S$  e  $NH_3$  para  $BR \geq 75\%$ . Misturas contendo capim-elefante atingiram os valores adequados de  $H_2S$  e  $NH_3$  para  $BR \geq 55\%$ . Os limites recomendados de  $H_2S$  e  $NH_3$  não foram observados para misturas contendo carvão vegetal.



---

Todas as misturas de carvão-biomassa podem ser apropriadas para aplicações em síntese química para  $BR \leq 35\%$  e altos valores de MC. A razão de equivalência não teve um efeito significativo na razão de  $H_2/CO$ ; entretanto, valores altos de ER podem levar a baixos valores de  $H_2$  e CO que poderia ser inconveniente para uso em síntese química. Misturas contendo casca de arroz, coco-da-baía, madeira, bagaço e palha de cana, e capim-elefante alcançaram os limites recomendados de  $H_2S$  e  $NH_3$  para  $BR \leq 10\%$ ,  $\sim 50\%$  de MC, e valores de razão de equivalência maiores do que 0,75. Misturas contendo carvão vegetal atingiram os limites recomendados de  $H_2S$  e  $NH_3$  para  $BR \leq 5\%$ . Cabe ressaltar que teores altos de umidade nas análises podem ser assumidos como uma combinação de umidade e vapor d'água na corrente de alimentação desde que as simulações não levam em consideração o estado inicial de  $H_2O$  como líquido ou vapor.



## Capítulo 5

### Resultados e Discussão: Modelo Híbrido Adaptativo por Zonas

Os resultados para a metodologia proposta para o modelo híbrido adaptativo por zonas (HAZ) são discutidos neste capítulo. Duas configurações de gaseificadores são estudadas: leito fluidizado borbulhante e leito de arraste. Estas configurações em particular foram escolhidas por serem mais comumente utilizadas e portanto com um maior número de estudos na literatura para aplicação da proposta. A primeira configuração é bastante utilizada para a gaseificação de biomassa devido principalmente a sua flexibilidade na operação. A segunda configuração é aplicada sobretudo para a gaseificação de carvão mineral e mesmo para a cogaseificação de carvão mineral e biomassa. Esses gaseificadores também são operados a condições mais próximas das ideais com relação a transferência de calor e massa o que permitem simplificações do problema.

Três estudos de casos foram analisados envolvendo dois gaseificadores de biomassa em leito fluidizado borbulhante (NIKOO, 2007; EVANS, PASKACH e REARDON, 2010) e um gaseificador de carvão mineral em leito de arraste (MONAGHAN, 2010). Inicialmente um caso de gaseificador de leito fluidizado borbulhante (Caso 1) apresentado em Evans, Paskach e Reardon (2010) é utilizado para testar a metodologia proposta a partir da avaliação de um critério de transição para esta configuração de gaseificador. Em um segundo momento, um caso de gaseificador de leito fluidizado borbulhante (Caso 2) estudado em Nikoo (2007) é selecionado para aplicação da metodologia proposta. Por fim, um caso de gaseificador de leito de arraste (Caso 3) analisado em Monaghan (2010) é selecionado para aplicação da metodologia proposta. Os valores encontrados para os pontos de transição para os gaseificadores de leito fluidizado borbulhante e de arraste foram de respectivamente  $Da \geq 10^{+5}$  e  $Da \geq 10^{+3}$ , baseados em uma comparação entre respostas dos modelos de equilíbrio e cinético. A aplicação do modelo HAZ foi satisfatória para o Caso 1 para condições de operação extrapoladas e para o Caso 3 para as condições de operação experimentais informadas pelo autor. Não foi possível aplicar o modelo HAZ para os Casos 1 e 2 para as condições de operação experimentais informadas pelos respectivos autores. Adicionalmente, o modelo HAZ mostrou-se útil para amplia-

ção do entendimento físico e químico de um gaseificador ao identificar os seus processos dominantes.

Os resultados apresentados e discutidos neste capítulo foram obtidos a partir de um computador com um microprocessador *Intel® Core™ i3-M370* de 2 núcleos de 2,4 GHz, 4 GB de memória RAM e utilizando um sistema operacional *Ubuntu 14.04.3 LTS 64-bit*. Os códigos foram desenvolvidos em linguagem *Python 2.7.6* a partir da biblioteca de funções do pacote *Cantera 2.3.0a1* (GOODWIN, MOFFAT e SPETH, 2015). Os códigos desenvolvidos estão disponíveis em um repositório digital no *GitHub*<sup>1</sup>.

## 5.1 Avaliação de Tempos Característicos para Gaseificação de Biomassa

Antes de conduzir os estudos referentes às duas configurações distintas de gaseificadores foram avaliados os tempos característicos para um processo de gaseificação de biomassa em leito fluidizado borbulhante. O intuito foi de identificar os limites das variáveis de operação de gaseificação nos tempos característicos de processos de conversão e de processos de transferência de calor e massa. A madeira foi escolhida como uma biomassa lignocelulósica representativa por ter um grande número de estudos da literatura disponíveis para determinação de propriedades físicas e parâmetros de cinética química. A gaseificação em leito fluidizado borbulhante foi escolhida para avaliação por também ter uma maior disponibilidade de dados na literatura. Os processos dominantes para uma faixa de valores de temperatura de operação e de diâmetro e umidade inicial de partícula foram identificados através da comparação com um tempo de residência de referência.

### 5.1.1 Tempos Característicos de Processos de Conversão para Gaseificação de Biomassa

Como ressaltaram Dupont et al. (2007), a representação precisa dos processos químicos é uma questão importante para fins de modelagem contudo, a escolha de parâmetros cinéticos para representar tais processos é uma tarefa difícil devido a sua grande variabilidade na literatura. Este fato pode ser justificado pela própria natureza empírica dos procedimentos experimentais que levam a sua obtenção. Outro ponto que os mesmos autores salientam é sobre a disponibilidade de taxas de reação de primeira ordem que facilitam o cálculo de escalas de tempo característico mas que não são frequentes na literatura especializada. Sobre as taxas de primeira ordem, pode-se assumir que são parâmetros aparentes que levam em consideração os processos químicos intrínsecos em conjunto com processos de natureza física como, por exemplo, a conversão de uma partícula sólida em gás.

Os tempos característicos são calculados conforme as definições da Tabela 2.1 e mediante parâmetros físicos e cinéticos disponíveis na Tabela 5.1. As escalas de tempos característicos para os processos de secagem, devolatilização, redução e oxidação em leito fluidizado de uma partícula esférica única de madeira (biomassa lignocelulósica) são mostradas nas Figuras 5.1 e 5.2. Os tempos característicos são mostrados para uma ampla faixa de temperatura de

---

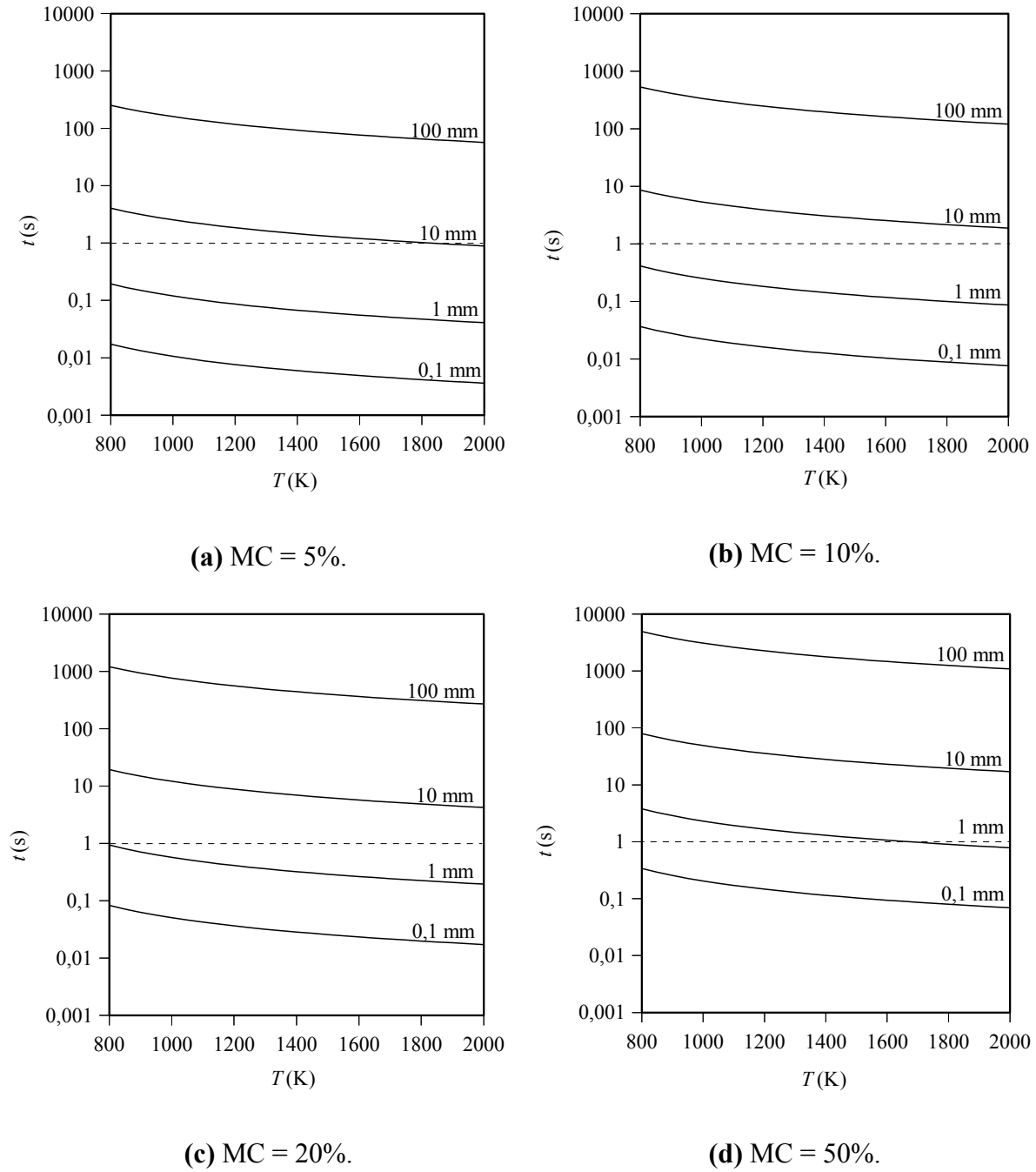
<sup>1</sup>URL: <http://github.com/rodolfo-enq/gasification>

800 a 2000 K. Cabe salientar que a taxa de secagem é função do tamanho da partícula e da sua umidade inicial além da temperatura. Por outro lado, as taxas de devolatilização, redução e oxidação são funções somente da temperatura.

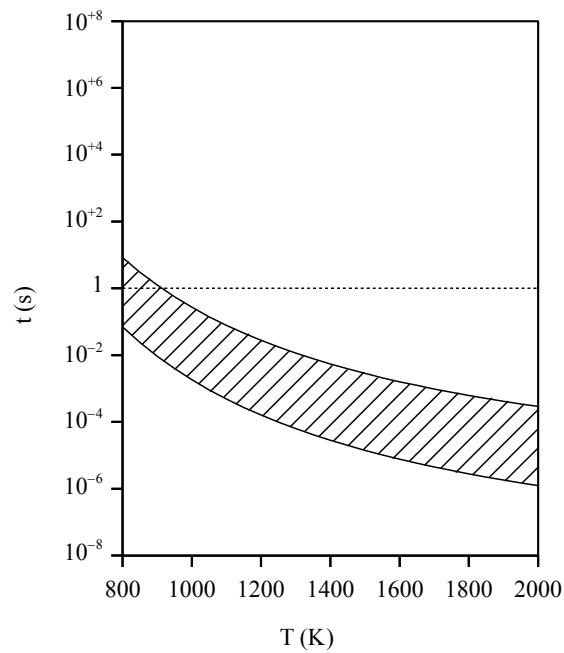
**Tabela 5.1:** Propriedades físicas e parâmetros de cinética química para uma partícula esférica de madeira em leito fluidizado.

Propriedade	Valor/Expressão	Referência
Calor específico da água	$c_{p,w} = 4180 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Bates e Ghoniem (2014)
Calor específico do gás	$c_{p,g} = 1780 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Estimada*
Calor específico do sólido	$c_{p,s} = 2380 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Gerber, Behrendt e Oevermann (2010)
Calor de vaporização	$H_{\text{vap}} = 2,26 \cdot 10^6 \text{ J kg}^{-1}$	Bates e Ghoniem (2014)
Coeficiente de transferência de calor por convecção	$Nu = h_t \cdot d_p / \lambda_g = 1,05 + 0,3 \cdot Re^{0,65} Pr^{1/3}$ $Re = \rho_g \cdot u \cdot d_p / \mu_g$ $Pr = \mu_g \cdot c_{p,g} / \lambda_g$	Lu et al. (2010)
Coeficiente de transferência de massa	$Sh = h_m \cdot d_p / D_m = 2 + 0,6 \cdot Re^{1/2} Sc^{1/3}$ $Sc = \mu_g / \rho_g \cdot D_m$	Hognon et al. (2014)
Condutividade térmica do gás	$\lambda_g = 0,026 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Babu e Chaurasia (2004); Lu et al. (2010)
Condutividade térmica do sólido	$\lambda_s = 0,1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Lu et al. (2010); Aboyade et al. (2013)
Difusividade mássica	$D_m = 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	Aboyade et al. (2013)
Emissividade do sólido	$\omega_s = 0,8$	Radmanesh, Chaouki e Guy (2006)
Massa específica do gás	$\rho_g = p \cdot Mw_g / (R \cdot T_g)$	
Massa específica do sólido	$\rho_s = 585 \text{ kg m}^{-3}$	Gerber, Behrendt e Oevermann (2010)
Massa molar média do gás	$Mw_g = 0,01 \text{ kg mol}^{-1}$	Estimada*
Parâmetros cinéticos	$A_{\text{dev}} = 1,2 \cdot 10^{+9} \text{ s}^{-1}; E_{\text{dev}} = 1,2 \cdot 10^{+5} \text{ J mol}^{-1}$ $A_{\text{red}} = 1,1 \cdot 10^{+9} \text{ s}^{-1}; E_{\text{red}} = 2,6 \cdot 10^{+5} \text{ J mol}^{-1}$ $A_{\text{oxi}} = 1,4 \cdot 10^{+5} \text{ s}^{-1}; E_{\text{oxi}} = 10^{+5} \text{ J mol}^{-1}$ $A_{\text{dev}} = 3,27 \cdot 10^{+6} \text{ s}^{-1}; E_{\text{dev}} = 1,14 \cdot 10^{+5} \text{ J mol}^{-1}$ $A_{\text{red}} = 1,7 \cdot 10^{+5} \text{ s}^{-1}; E_{\text{red}} = 1,7 \cdot 10^{+5} \text{ J mol}^{-1}$ $A_{\text{oxi}} = 3,01 \cdot 10^{+2} \text{ s}^{-1}; E_{\text{oxi}} = 1,5 \cdot 10^{+5} \text{ J mol}^{-1}$	Senneca (2007) Dupont et al. (2007) Porteiro et al. (2006)
Temperatura de vaporização	$T_{\text{vap}} = 73,204 \cdot \exp(26,451 \cdot MC) + 373 \text{ K}$	Bates e Ghoniem (2014)
Viscosidade do gás	$\mu_g = 3 \cdot 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$	Lu et al. (2010)

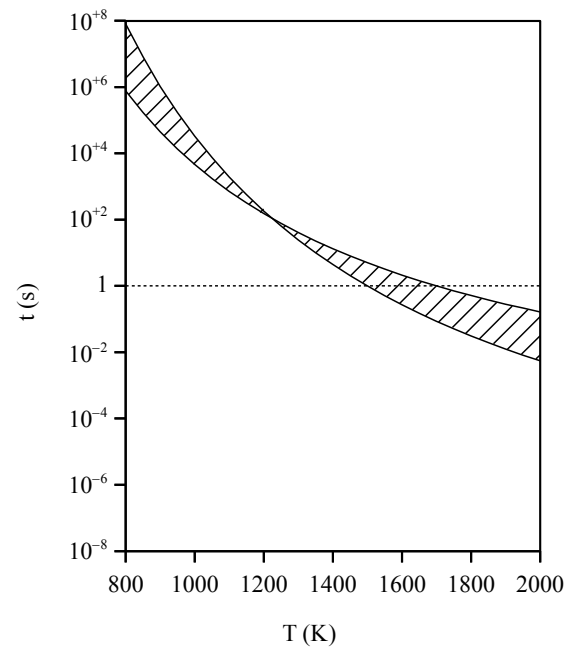
\*Propriedade estimada a partir de um gás representativo a temperatura média de 1400 K e composição de: 12,1% CO, 14,5% H<sub>2</sub>, 3,7% CH<sub>4</sub>, 10,8% CO<sub>2</sub>, 26,4% H<sub>2</sub>O e 32,5% N<sub>2</sub>.



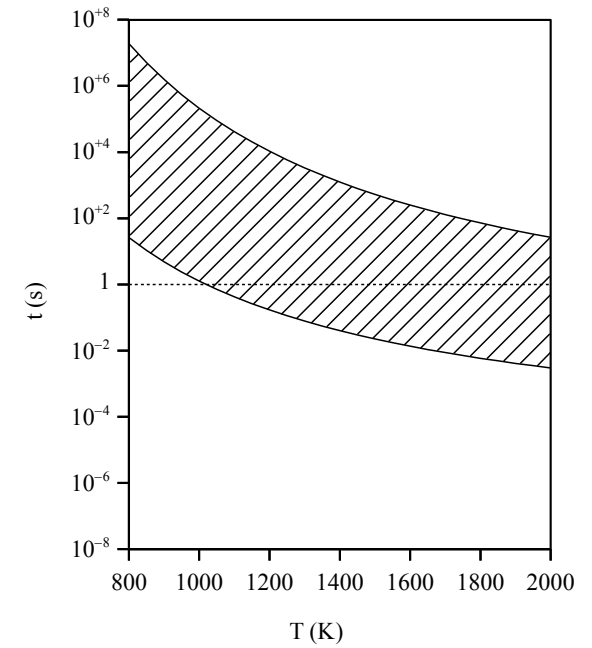
**Figura 5.1:** Escalas de tempos característicos de secagem para diferentes teores iniciais de umidade (5, 10, 20 e 50%) a partir de uma ampla faixa de temperatura e diâmetro de partícula (0,1, 1, 10 e 100 mm). Linha tracejada (---) representa um tempo de referência de 1 s.



**(a)** Devolatilização.



**(b)** Redução.



**(c)** Oxidação.

**Figura 5.2:** Escalas de tempos característicos para (a) devolatilização, (b) redução e (c) oxidação a partir de uma ampla faixa de temperatura. Linha tracejada (---) representa um tempo de referência de 1 s. Área hachurada indica a faixa de valores possíveis para os tempos característicos dada a variabilidade de parâmetros disponíveis na literatura.

As escalas de tempo característico para o processo de secagem ( $t_{\text{sec}}$ ) para partículas de teor de umidade inicial (MC) de 5, 10, 20 e 50% em função da temperatura são apresentadas na Figura 5.1. Tipicamente o teor de umidade de biomassas lignocelulósicas pode chegar a 50% mas normalmente, situa-se em torno de 10 a 20%. Outro fator determinante da escala de tempo característico de secagem é o tamanho de partícula, sendo que neste caso foram selecionados para análise os diâmetros ( $d_p$ ) de 0,1, 1, 10 e 100 mm. Para todos os casos, como esperado, o aumento da temperatura resulta em menores escalas de tempo característico de secagem. Partículas entre 10 e 100 mm de diâmetro podem levar a escalas de tempo característico maiores do que 100 s para um teor de umidade de 50% e próximas de 1 s para um teor de umidade de 5%. Partículas entre 1 e 10 mm de diâmetro podem levar a escalas de tempo característico de 100 s para um teor de umidade de 50% e menores do que 0,1 s para um teor de umidade de 5%. Já partículas entre 0,1 e 1 mm de diâmetro podem levar a escalas de tempo menores do que 1 s até 0,01 s. Tipicamente para biomassas lignocelulósicas, os diâmetros podem abranger ordens de grandeza de 0,1 a 10 mm. Assumindo como valor de referência um tempo de residência de 1 s então, as partículas devem ser na ordem de grandeza de 1 mm ou menores para que o processo de secagem se desenvolva completamente.

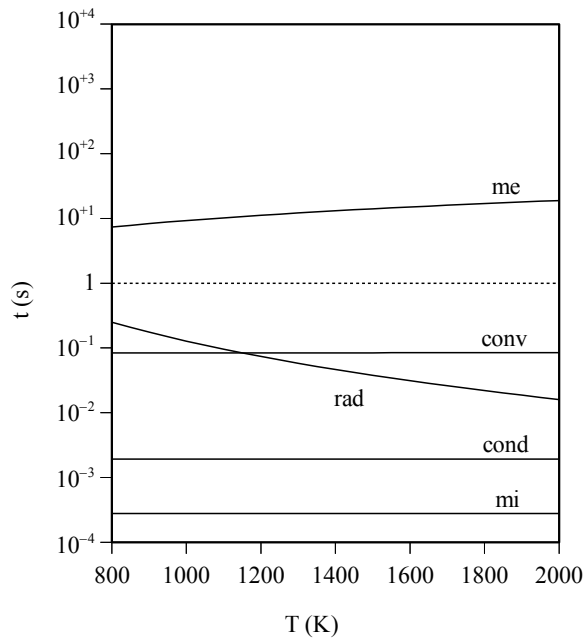
As escalas de tempos característicos para os processos de devolatilização ( $t_{\text{dev}}$ ), redução ( $t_{\text{red}}$ ) e oxidação ( $t_{\text{oxi}}$ ) em função da temperatura são apresentadas na Figura 5.2 sob a forma de uma faixa de valores possíveis. Essas faixas de valores são obtidas a partir da variabilidade de parâmetros cinéticos disponíveis na literatura conforme a Tabela 5.1. O processo de redução é o limitante para toda a faixa de temperatura analisada. As reações de redução apresentam escalas de tempo de  $10^{+8}$  a  $10^{+6}$  s a 800 K e chegando a  $0,01 < t_{\text{red}} < 10^{+2}$  s a 2000 K. O processo de devolatilização apresenta escalas de tempo característico menores do que 1 s para a faixa de temperatura avaliada ( $10^{+1} > t_{\text{dev}} > 10^{-6}$  s). O processo de oxidação alcança escalas de tempo característico menores do que 1 s acima de 1000 K e chegando a  $10^{-3}$  s a 2000 K. Assumindo como referência um tempo de residência de 1 s, pode-se dizer que as reações de conversão (devolatilização, redução e oxidação) se desenvolvem completamente apenas a temperaturas maiores do que 1500 K.

### **5.1.2 Tempos Característicos de Processos de Transferência de Calor e Massa para Gaseificação de Biomassa**

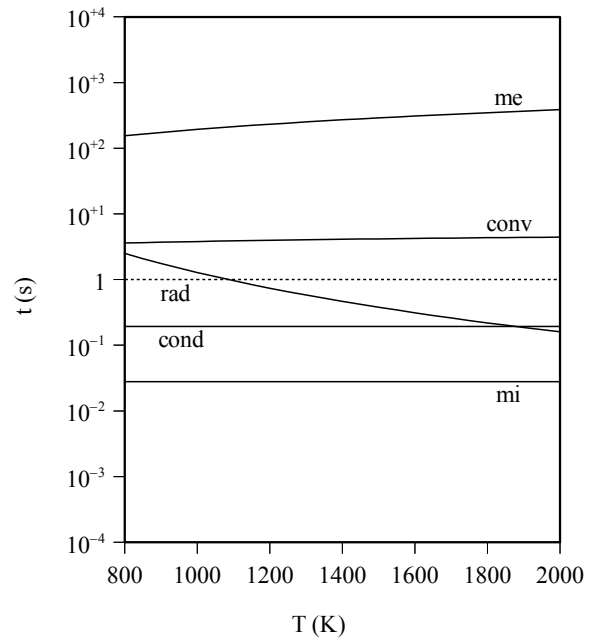
A Figura 5.3 apresenta as escalas de tempos característicos para os processos de transferência de calor e massa em função da temperatura para uma partícula única de biomassa lignocelulósica com diâmetros de 0,1, 1, 10 e 100 mm. O processo de transferência externa de massa é dominante para maioria dos intervalos avaliados e se estende de  $10^{+1}$  a  $10^{+5}$  s. Para partículas maiores do que 100 mm, o processo de transferência interna de calor é dominante a temperaturas menores do que 1100 K. Para partículas menores do que 10 mm, a transferência interna de massa é o processo mais rápido. A transferência externa de calor entre gás e partícula se dá predominantemente por convecção com escalas de tempo característico maiores do que 0,1 s para partículas menores do que 1 mm, e nos demais casos há o predomínio da transferência externa de calor por radiação. Já a transferência interna de calor se torna demasiadamente lenta para  $d_p > 10$  mm com escalas de tempo maiores do que 10 s. A transferência de massa é predominantemente da partícula para o gás ( $t_{\text{me}}$ ) sendo que a diferença entre as escalas de tempos característicos da transferência interna e externa é reduzido para partículas



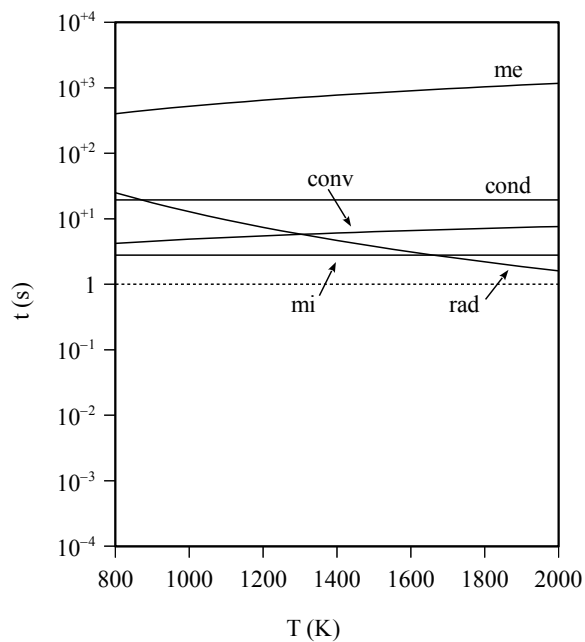
maiores: 1 ordem de grandeza para partículas de 100 mm e quase 5 ordens de grandeza para partículas de 0,1 mm.



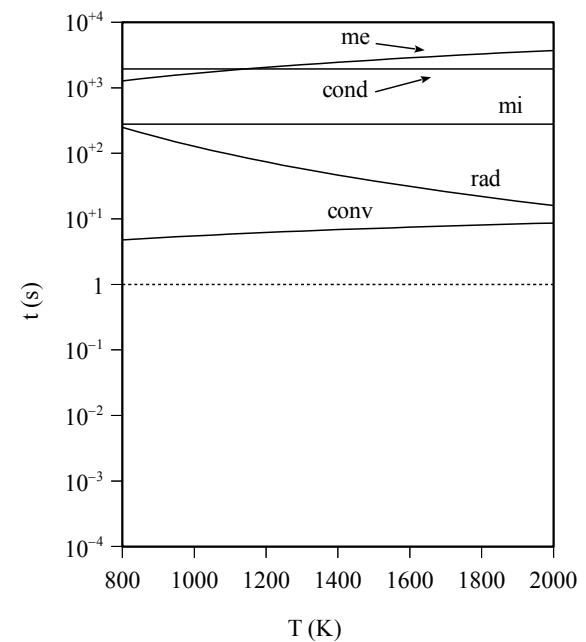
(a)  $d_p = 0,1$  mm.



(b)  $d_p = 1$  mm.



(c)  $d_p = 10$  mm.



(d)  $d_p = 100$  mm.

**Figura 5.3:** Escalas de tempos característicos relacionados a transferência de calor (cond = condução, conv = convecção e rad = radiação) e massa (mi = interna e me = externa) a partir de uma ampla faixa de temperatura e diferentes diâmetros de partícula,  $d_p$ . Linha tracejada (---) representa um tempo de referência de 1 s.

Assumindo como referência um tempo de residência de 1 s, é possível verificar que apenas para partículas da ordem de grandeza de 0,1 mm ou menores os processos de transferência de calor e massa são desenvolvidos completamente (exceto pelo  $t_{me}$ ). Para partículas maiores do que 0,1 mm, os processos de transferência externa de calor e massa são limitantes ao restringir a disponibilidade de espécies químicas da partícula para o gás e de forma similar com o calor transferido.

## 5.2 Gaseificador de Biomassa em Leito Fluidizado Borbulhante

Esta seção aplica o modelo HAZ para gaseificadores de biomassa em leito fluidizado borbulhante. Inicialmente a identificação de um critério de transição para essa configuração de gaseificador é apresentada nesta seção a partir da análise de faixas típicas de operação. Os dados mostrados na Tabela 5.2 mostram faixas de operação de 0,4 a 285 kg/h de cargas de biomassa utilizando faixas moderadas de agentes gaseificantes (ar e/ou vapor d'água). Esses agentes são representados pela razão de equivalência (ER) e a razão de vapor d'água e biomassa (SB). Um total de 10 gaseificadores distintos foram consultados para a identificação de faixas de operação típicas que incluem os valores limites para:

- a) Temperatura: 850 a 1250 K;
- b) Pressão: 1 a 4 atm;
- c) Tempo de residência: 2 a 40 s;
- d) Diâmetro de partícula: 0,25 a 25 mm e
- e) Umidade inicial de partícula: 5 a 20% em massa.

Por simplicidade, a partir deste ponto, as análises apresentadas neste texto assumirão como relevantes apenas os processos de conversão frente aos processos de transferência de calor e massa. Isto é, as análises assumem que os reatores de gaseificação estão em regime químico e portanto torna-se relevante apenas a identificação se o regime químico é rápido ou lento. Essa hipótese é razoável para as configurações de gaseificadores estudadas a partir das condições de operação discutidas na Seção 5.1.

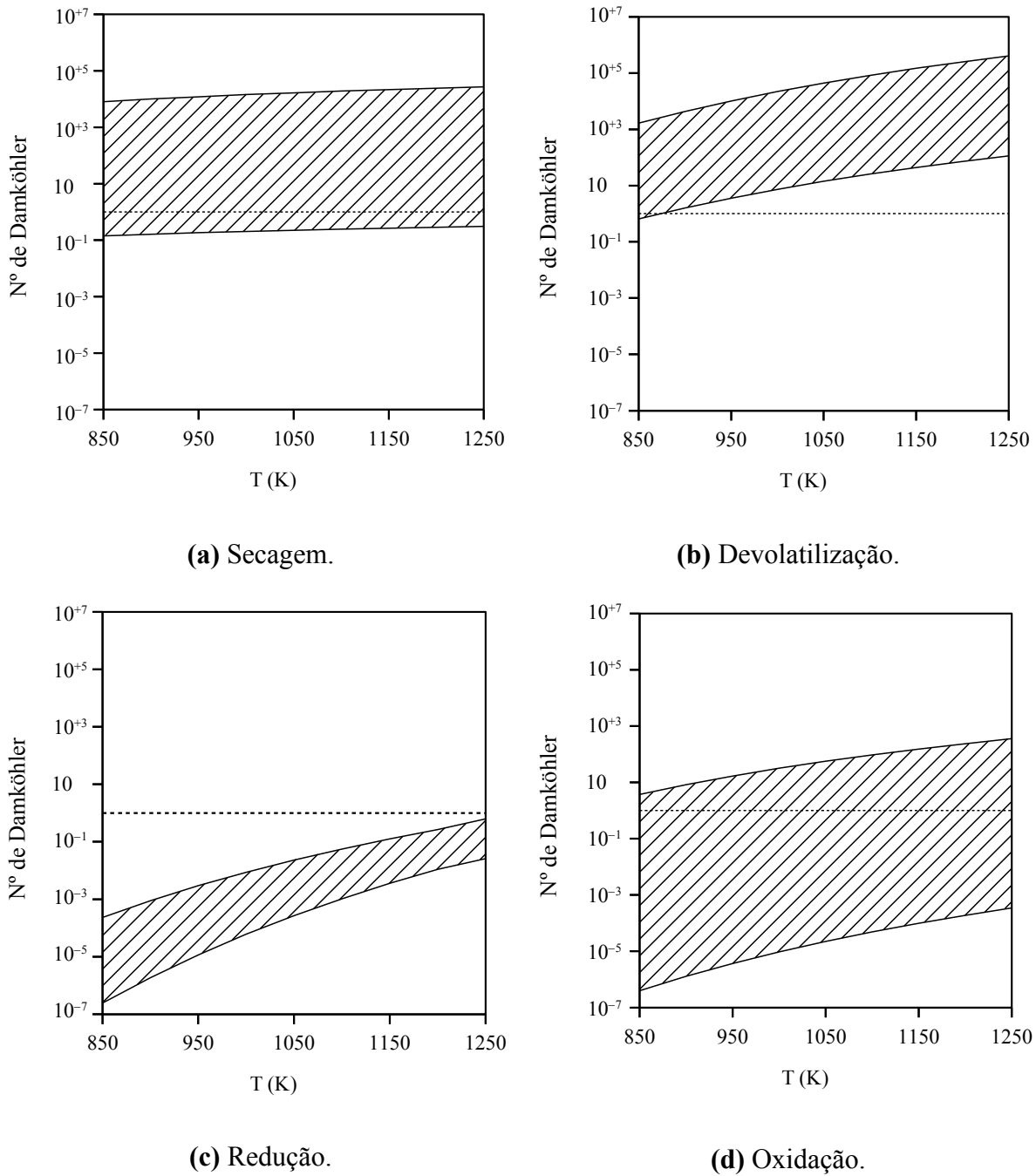
### 5.2.1 Identificação de um Critério de Transição

A Figura 5.4 mostra os números de Damköhler para os processos de conversão em um gaseificador de leito fluidizado borbulhante. Os números de Damköhler são mostrados para uma faixa de temperatura característica de gaseificadores de leito fluidizado borbulhante. As figuras indicam faixas de valores mínimos e máximos para cada  $Da$  sendo que as condições mínimas assumem:  $t_{res} = 2$  s,  $d_p = 25$  mm, MC = 20% e  $p = 1$  atm, e as condições máximas assumem:  $t_{res} = 40$  s,  $d_p = 0,25$  mm, MC = 5% e  $p = 4$  atm. A linha tracejada indica  $Da = 1$  que é o valor de referência para separação entre a cinética química lenta ( $Da \ll 1$ ) e a cinética química rápida ( $Da \gg 1$ ).

**Tabela 5.2:** Faixas típicas de operação de gaseificadores de biomassa em leito fluidizado borbulhante.

Carga		Reator			Agente gaseificante		Leito/reator				Gás combustível					Referências
$\dot{m}$ (kg/h)	$d_p$ (mm)	MC (%p/p)	$d_r$ (cm)	$L_r$ (m)	ER	SB	$T$ (°C)	$p$ (atm)	$u$ (m/s)	$t_{res}$ (s)	H <sub>2</sub> (%vol)	CO (%vol)	CH <sub>4</sub> (%vol)	CO <sub>2</sub> (%vol)	PCI (MJ/Nm <sup>3</sup> )	
–	–	–	3–15	1,35	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	Fiaschi e Michelini (2001); Gómez-Barea e Leckner (2010)
0,4–0,8	–	10–20	6	0,7	0,18–0,45	0,08–0,66	780–830	1,0	–	9–23*	5–16,3	9,9–22,4	2,2– 6,2	9–19,4	3,7–8,4	Narváez et al. (1996); Gil et al. (1999)
0,45–0,51	0,25–0,75	8	4–6	1,4	0,19–0,27	0–4	700–900	1,04	0,3–0,45	–	23,4–40,5	34,4– 45,4	6,2–10	16,4–21,7	–	Nikoo e Mahinpey (2008); Gómez-Barea e Leckner (2010)
1,5–4	–	10–20	15	1,2	0	0,53–1,1	750–780	1,0	–	11–27*	38–56	17–32	7–12	13–17	12,2–13,8	Herguido, Corella e Gonzalez- Saiz (1992); Gil et al. (1999)
5–12	–	10–20	15	3,2	0,24–0,51	0,48–1,11	785–830	1,0	–	17–40*	13,8–31,7	42,5–52	6–7,5	14,4–36,3	10,3–13,5	Gil et al. (1997); Gil et al. (1999)
5,5–18	1–2	–	8–15	1,65	–	0	800	1,0	0,17– 0,38	2–4	4,8–14,7	9,2–27	0,6– 4,5	8,6–12,9	–	Radmanesh, Chaouki e Guy (2006); Gómez-Barea e Leckner (2010)
6,34– 13,43	–	–	23– 40	1,73	–	–	596–710	1	0,4–1,2	1,9– 4,3	9,9–15	7,8–8,6	2,8– 3,2	15–16,2	–	Gómez-Barea e Leckner (2010); Raman et al. (1981)
27–46	–	–	3–46	2,9	–	0	740–857	–	–	–	–	–	–	–	–	Bilodeau et al. (1993); Gómez- Barea e Leckner (2010)
30–100	5–25	7–11,3	38	5,9	0,13–0,31	0–0,9	768–945	–	0,4–0,7	–	9,4–17	11,6– 20,4	3,2– 6,6	11–18,6	4,5–7,7	Arena, Zaccariello e Mastellone (2010)
80–285	–	12	30	3,3	0,32– 0,364	0	840–860	1,2–4,33	–	–	4,9–7,8	10,2– 11,7	3,2– 4,2	12,4–13,6	–	Evans, Paskach e Reardon (2010)
<b>Mín/máx</b>	0,4–285	0,25–25	7–20	3–46	0,7–5,9	0–0,51	0–4	596–945	1–4,33	0,17–1,2	1,9–40	4,8–56	9,2–52	0,6–12	8,6–36,3	3,7–13,8

\*Estimado

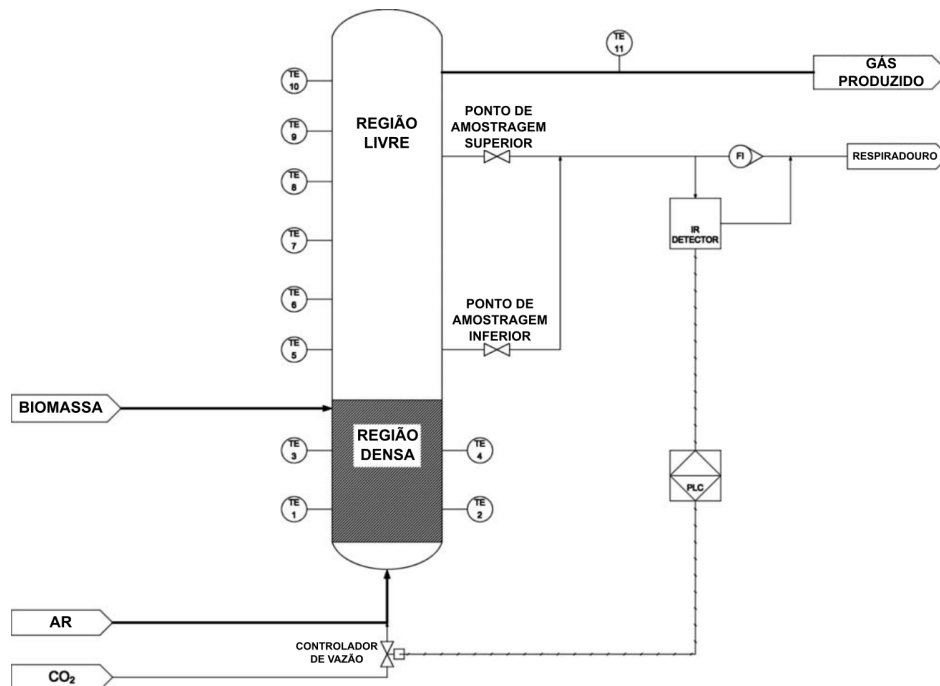


**Figura 5.4:** Números de Damköhler de (a) secagem, (b) devolatilização, (c) redução e (d) oxidação a partir de uma faixa específica de temperatura para gaseificadores de leito fluidizado borbulhante. Linha tracejada (---) representa um número de Damköhler de referência de 1. Área hachurada indica a faixa de valores possíveis para os números de Damköhler.

O processo de secagem (Fig. 5.4-a) é representado por uma ampla faixa de valores de  $Da$ , abrangendo uma escala de valores de  $10^{-1}$  a  $10^{+4}$ . Para valores menores de  $d_p$  e MC podem-se ter indicação de um processo rápido. O processo de devolatilização (Fig. 5.4-b) é caracterizado por uma cinética rápida indicada por  $Da_{dev} \gg 1$ . O processo de oxidação (Fig. 5.4-d) pode apresentar uma cinética rápida com valores de  $Da$  de 10 a 100 para toda a faixa de temperatura avaliada. Já o processo de redução (Fig. 5.4-c) é o processo limitante nesta configuração de gaseificador pois não é possível identificar uma faixa de valores onde a cinética é rápida. Contudo, a partir da Figura 5.2, para o menor tempo de residência ( $t_{res} = 2$  s) para gaseificadores de biomassa em leito fluidizado borbulhante, é possível se ter uma cinética rápida para  $T > 1500$  K que, no entanto, extrapola o intervalo de temperatura típica para esta configuração de gaseificador.

### 5.2.2 Estudo de Caso 1: Evans, Paskach e Reardon (2010)

Esta seção apresenta um estudo de caso envolvendo um gaseificador de leito fluidizado borbulhante e pressurizado (PBFb, do Inglês “*pressurized bubbling fluidized bed*”) estudado por Evans, Paskach e Reardon (2010). Este reator foi escolhido porque, além do pacote *Cantera* também ter sido utilizado no estudo original, os autores apresentam uma proposta de modelagem do gaseificador através de uma rede equivalente de reatores químicos (ERN). O modelo proposto pelos autores divide o gaseificador em duas partes: a região livre e a região densa, conforme mostrado no esquema da Figura 5.5. Mediante experimentos para identificação da distribuição de tempos de residência no gaseificador, os autores determinaram que o equipamento pode ser modelado apropriadamente por uma ERN de 28 CSTRs interligados em série: 7 reatores para representar a região densa e 21 reatores para representar a região livre.



**Figura 5.5:** Esquema do gaseificador de leito fluidizado borbulhante e pressurizado (PBFb) estudado por Evans, Paskach e Reardon (2010). Fonte: adaptado de Evans, Paskach e Reardon (2010).

O estudo de Evans, Paskach e Reardon (2010) não apresenta as dimensões do gaseificador PBFB assim, foram assumidas as dimensões apresentadas pelo estudo de Brown et al. (2007). Isto é, assumem-se que ambos os estudos tratam do mesmo gaseificador instalado em meados do ano 2000 nas instalações do BECON (“*Biomass Energy Conversion*”) do *Iowa Energy Center* em Nevada, EUA, com capacidade para processamento de 5 toneladas de biomassa por dia. Disto, tem-se que o gaseificador apresenta 3,3 m de altura e 46 cm de diâmetro onde a região densa corresponde a 60 cm e a região livre corresponde a 2,7 m conforme distribuição vista na Figura 5.5.

A carga alimentada de combustível no gaseificador PBFB é assumida como uma biomassa lignocelulósica (semente perecida de milho) e representada pelos seus constituintes bioquímicos: celulose, hemicelulose e lignina. Essa carga é representada aqui por uma mistura de 51,92% de levoglucosano ( $C_6H_{10}O_5$ ), para representar a porção de celulose constituinte da biomassa, 27,28% de xilofuranose ( $C_5H_8O_4$ ), para representar a hemicelulose e 8,8% de 3-(4-hidroxi-3,5-dimetoxifenil)acrilaldeído ( $C_{11}H_{12}O_4$ ), para representar a lignina. A carga é assumida seca, ou seja, isenta de água líquida. O agente gaseificante é considerado unicamente como ar atmosférico constituído por 79% de  $N_2$  e 21% de  $O_2$ . A região densa é assumida com uma mistura perfeita de modo que as cargas de biomassa e ar são introduzidas na base do gaseificador. Os autores (EVANS, PASKACH e REARDON, 2010) conduziram dois experimentos a condições distintas de operação. Para essas condições, as principais variáveis de operação (em seus valores médios) e os dados experimentais de composição e PCS do gás produzido são apresentados na Tabela 5.3.

**Tabela 5.3:** Variáveis de operação e caracterização do gás produzido para os casos nominais de 3 e 50 psig. Fonte: adaptado de Evans, Paskach e Reardon (2010).

<b>Condições</b> (Valores médios)	<b>p = 3 psig</b>	<b>p = 50 psig</b>
Pressão (região livre), atm	1,20	4,33
Temperatura (região densa), K	1132,6	1111,5
Taxa de biomassa (12% umidade), kg/h	79,38	285,76
Taxa de ar, kg/h	138,13	437,64
Razão de equivalência*	0,364	0,32
<b>Gás produzido</b>		
Composição, %mol		
CO	10,17	11,68
H <sub>2</sub> O	23,14	27,21
H <sub>2</sub>	7,85	4,94
CO <sub>2</sub>	13,65	12,42
CH <sub>4</sub>	3,18	4,22
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,76	1,95
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,34	0,53
PCS, MJ/Nm <sup>3</sup>	4,96	5,35

\*Estimada

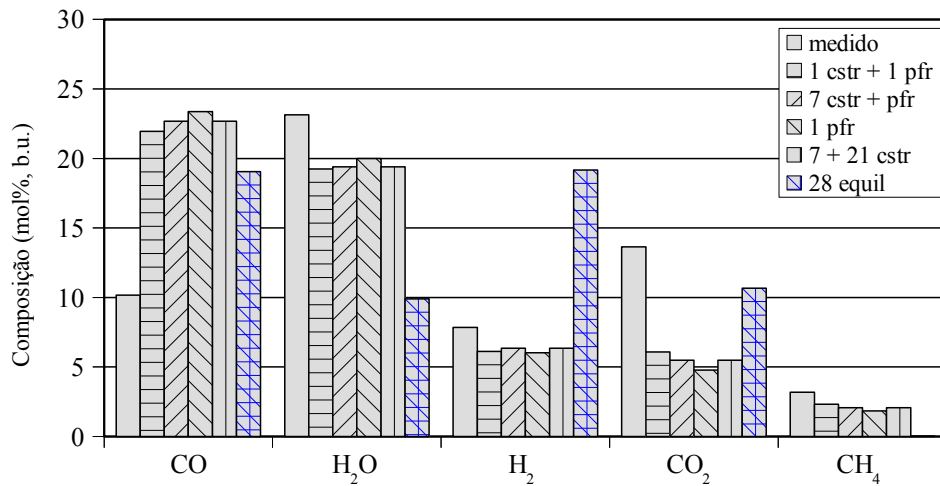
## **Aplicação das Abordagens Cinética e de Equilíbrio**

O mecanismo cinético detalhado de Ranzi et al. (2008) para as reações de devolatilização e oxidação parcial de biomassa é utilizado pelo modelo cinético, assim como é feito no estudo original de Evans, Paskach e Reardon (2010). A versão mais recente (dezembro de 2014) do mecanismo, identificada como “BIO 1412”, considera 137 espécies envolvendo 4533 reações químicas. O mesmo conjunto de 137 espécies químicas também é considerado pelo modelo de equilíbrio.

A partir das condições de operação descritas pelos autores, a Figura 5.6 apresenta uma comparação entre as composições medidas e estimadas para os gases produzidos a pressão nominal de 3 psig. Para essa comparação, algumas configurações de redes equivalentes de reatores químicos ideais (ERN) foram testadas para modelagem do gaseificador: (a) 1 PFR, (b) 28 CSTRs sendo 7 CSTRs para representar a região densa e 21 CSTRs; a região livre, (c) 1 CSTR + 1 PFR para representar respectivamente as regiões densa e livre, (d) 7 CSTRs + 1 PFR para representar respectivamente as regiões densa e livre, e (e) 28 reatores de equilíbrio. Essas configurações foram avaliadas para casos isotérmicos e não-isotérmicos. Os processos de transferência de massa são desconsiderados e o gaseificador é assumido unidimensional e em estado estacionário. Desta forma, as análises que se seguem com relação ao gaseificador se resumem a avaliações unicamente do sistema reacional a partir de balanços materiais e taxa de reações, para um modelo cinético, e a partir de balanços materiais e restrições de equilíbrio químico, para um modelo de equilíbrio.

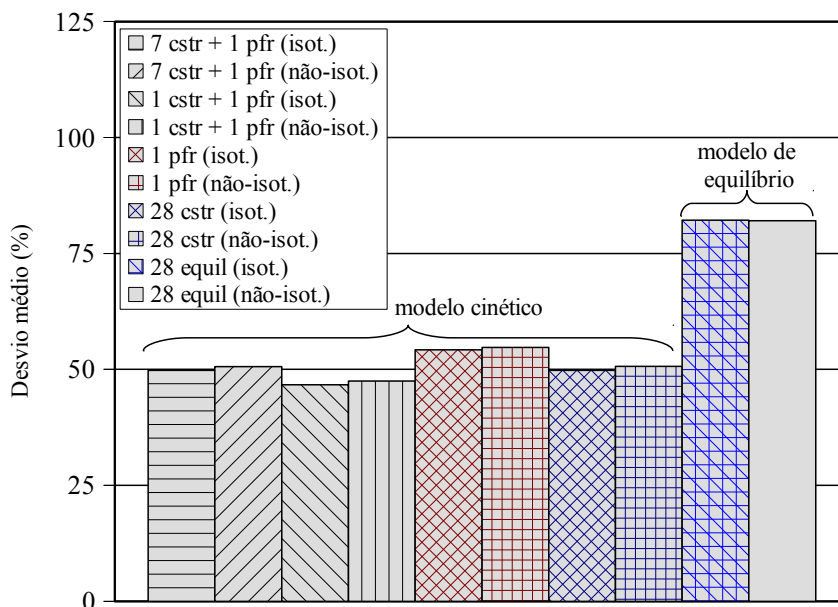
Para os casos não-isotérmicos, a região densa foi assumida isotérmica (o que é uma hipótese razoável devido à agitação contínua do meio nesta região) e para a região livre foi assumida uma queda de temperatura representando as perdas de calor para o meio externo através das suas paredes. Os autores do estudo original (EVANS, PASKACH e REARDON, 2010) disponibilizam um valor de  $\Delta T$  para a região livre de um caso genérico que é aqui aproximado por uma queda linear de temperatura de 5% ao longo da região livre para os casos estudados.

A Figura 5.6 indica um comparativo entre valores medidos e estimados para o caso de 3 psig nominais. É possível observar claramente as discrepâncias entre os valores estimados da composição dos produtos a partir de um modelo cinético e de um modelo de equilíbrio. A composição de equilíbrio superestima as composições de CO e H<sub>2</sub> e subestima as composições de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, como é de se esperar de um modelo de equilíbrio típico, conforme discutido nas seções anteriores. As composições estimadas pelo modelo cinético a partir de diferentes configurações de ERNs seguem a mesma tendência porém sofrendo uma pequena variação entre os resultados. O modelo cinético consegue obter estimativas mais próximas dos valores experimentais para H<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub> e discrepâncias para CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. Isto pode ser explicado pelas simplificações assumidas na modelagem do gaseificador e, sobretudo, com as limitações da representação de um sistema heterogêneo através de um sistema homogêneo. O fato de espécies baseadas em carbono apresentarem maior discrepância, sobretudo, CO e CO<sub>2</sub>, pode estar relacionado com a ausência da representação da conversão de carbono sólido e sua disponibilidade para as reações em fase gasosa.



**Figura 5.6:** Comparação entre valores medidos e estimados da composição dos gases produzidos para o caso de 3 psig.

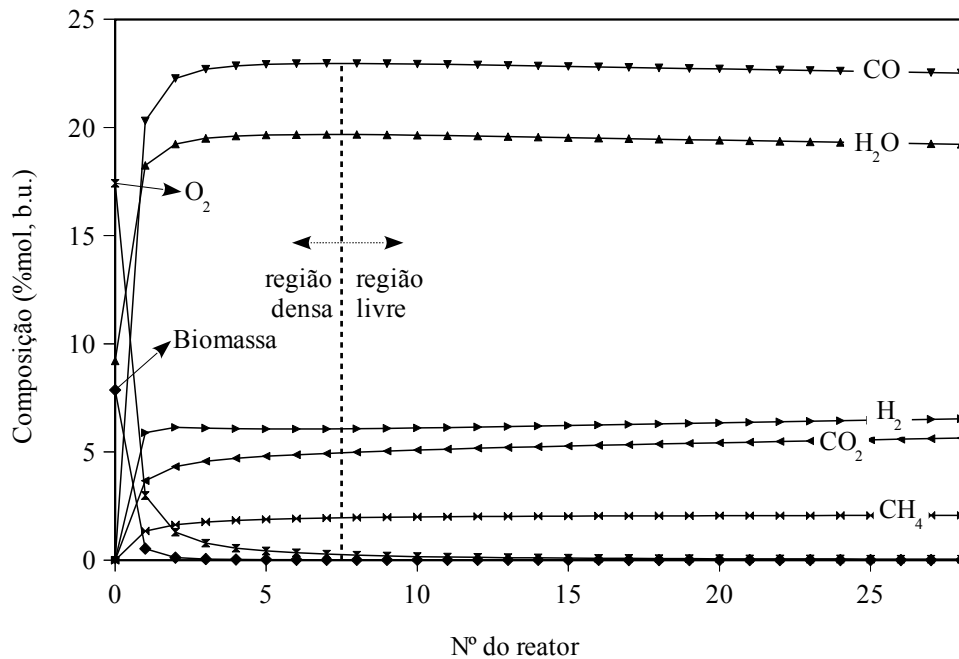
Os resultados para todas as configurações de ERN são resumidos na Figura 5.7 a partir dos valores do desvio médio (eq. 4.3) entre os valores medidos e estimados das composições dos gases produzidos. Os resultados indicam que os casos isotérmicos e não-isotérmicos diferem pouco e que os casos isotérmicos apresentam desvios médios ligeiramente menores do que os casos não-isotérmicos. Os menores desvios médios ( $\approx 45\%$ ) foram obtidos para ERNs formadas por CSTR + PFR ou apenas CSTRs sendo que os maiores desvios médios ( $\approx 85\%$ ) foram obtidos para uma série de reatores de equilíbrio como esperado. A modelagem do gaseificador a partir de um (ou mais) CSTR para representar a região densa e um PFR para representar a região livre se mostrou mais apropriada. Os maiores desvios médios observados para ERNs formadas por reatores de equilíbrio são justificados pela grande discrepância entre composições medidas e estimadas como pode ser visto na Figura 5.6.



**Figura 5.7:** Desvios médios entre valores medidos e estimados da composição dos gases produzidos para o caso de 3 psig.

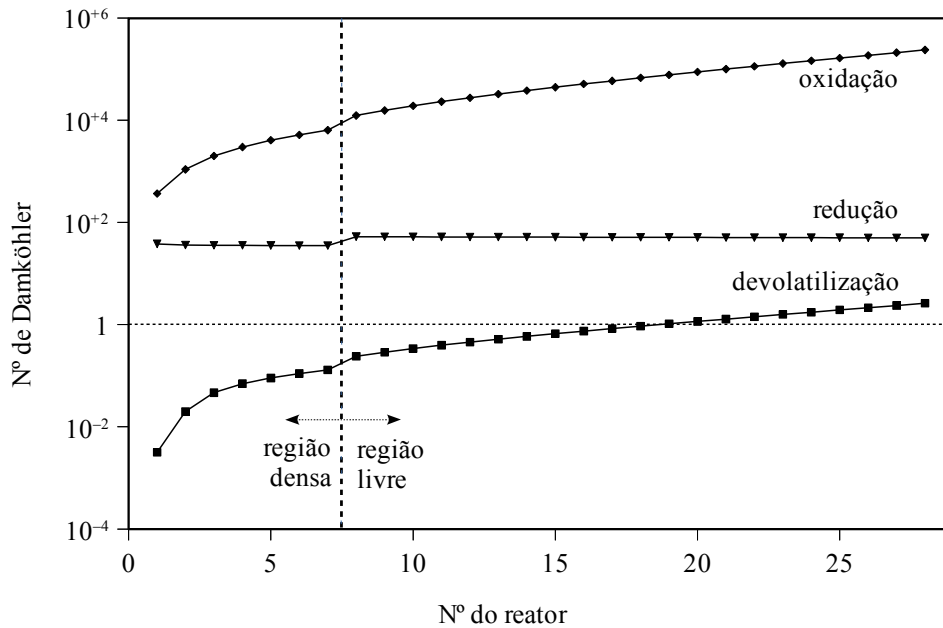


A Figura 5.8 ilustra os perfis de composição dos gases produzidos para o caso de 3 psig nominais a partir de uma ERN constituída de 28 CSTRs isotérmicos. Nesta configuração o reator 0 (zero) representa a alimentação, os reatores de 1 a 7 representam a região densa e os reatores de 8 a 28 representam a região livre. Os resultados mostram o consumo de biomassa e  $O_2$  e a geração das demais espécies gasosas logo nos primeiros reatores da rede.  $O_2$  é completamente consumido a partir do 10º reator indicando composições aproximadamente constantes das demais espécies a partir deste ponto. Ao final, tem-se o predomínio de CO e  $H_2O$ , seguidos de  $H_2$  e  $CO_2$  e ainda  $CH_4$  em menor quantidade.



**Figura 5.8:** Perfis de composição a partir de uma ERN de 28 CSTRs isotérmicos para o caso de 3 psig. Linha tracejada (---) representa a separação entre regiões densa e livre.

Os processos de conversão dominantes podem ser verificados a partir dos perfis de número do Damköhler para as reações de devolatilização, redução e oxidação mostrados na Figura 5.9. É possível notar, para este caso, que o processo limitante é a devolatilização pois apresenta os menores valores de  $Da$ . Por outro lado, os processos de redução e oxidação são identificados como de cinética química rápida pois  $Da \gg 1$ . A próxima seção apresenta uma análise mais detalhada quanto aos números de Damköhler.

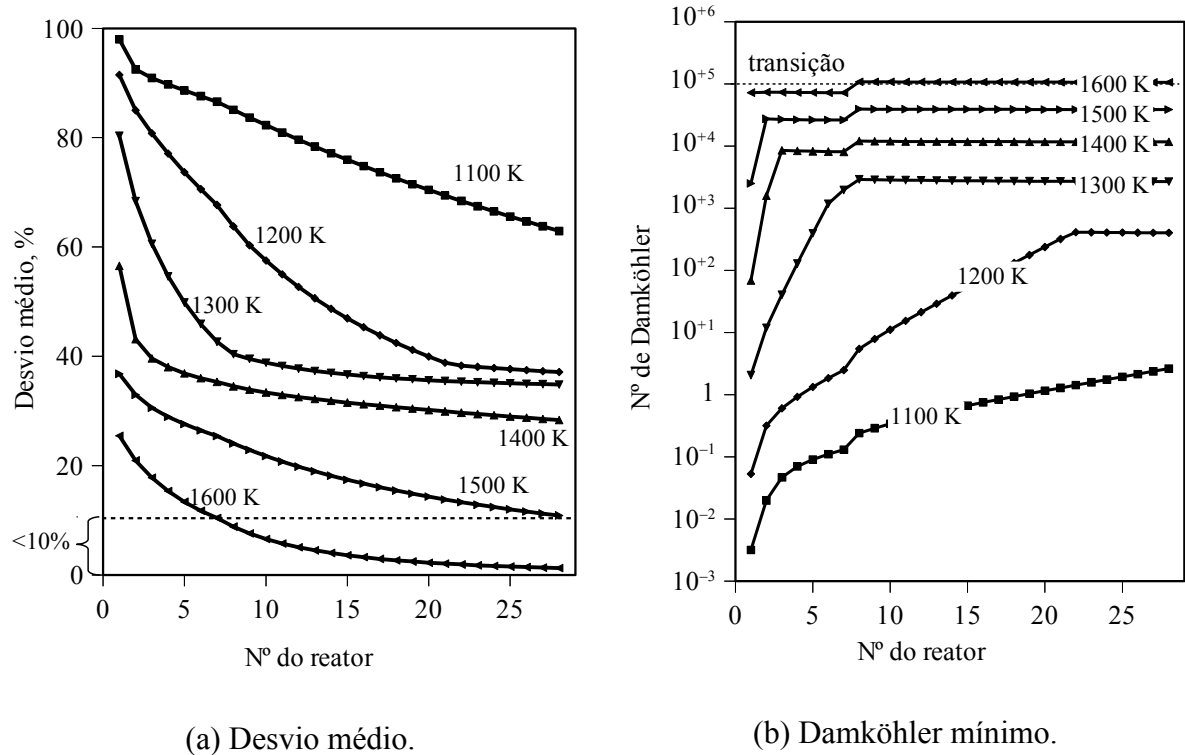


**Figura 5.9:** Perfis de número de Damköhler para reações de devolatilização, redução e oxidação para o caso de 3 psig. Linha tracejada (---) vertical representa um número de Damköhler de referência de 1 e linha tracejada (---) horizontal representa a separação entre regiões densa e livre.

### **Aplicação do Modelo HAZ e Comparação com o Modelo EM**

O modelo HAZ, conforme visto no **Capítulo 3**, considera zonas onde o regime químico é rápido o suficiente para assumir uma condição de equilíbrio químico. Isto é verificado quando dentre os menores valores de  $Da$  para as reações químicas estes podem ser considerados muito maiores do que 1 (eq. 3.6). Este ponto corresponde ao critério de transição de um modelo cinético para um modelo de equilíbrio. Desta forma, a quantificação dos números de Damköhler a partir das taxas de reação é fundamental.

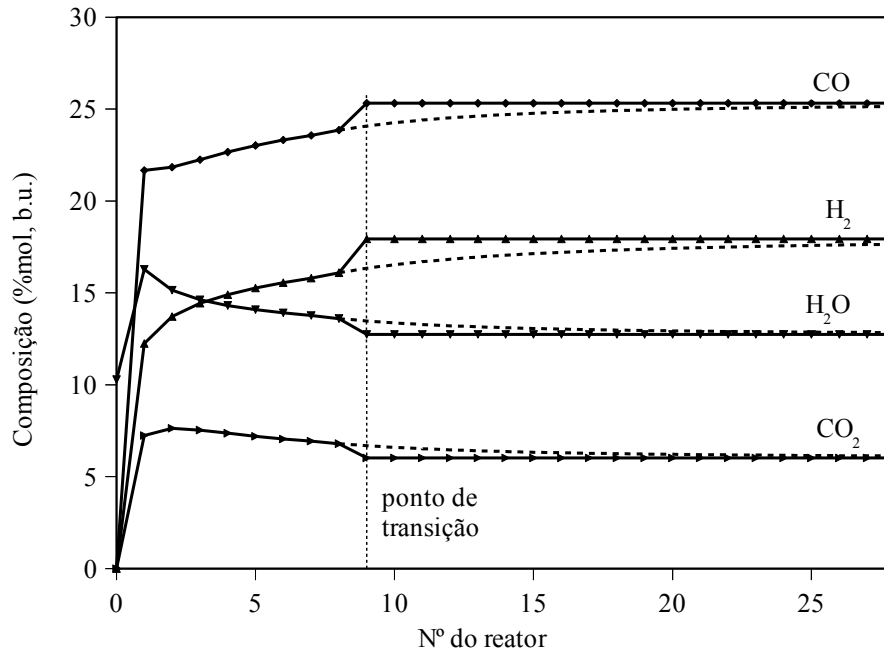
Para o caso de um gaseificador de leito fluidizado borbulhante foi identificado um regime químico rápido para, ao menos,  $T > 1500$  K conforme mostrado na Seção 5.1.1. Somente para  $T > 1500$  K tem-se que  $Da > 1$  contudo não é verificada a discrepância entre os valores estimados por um modelo de equilíbrio e um modelo cinético para quantificar o quão alto o valor de  $Da$  precisa ser para que a hipótese de regime químico rápida seja razoável. A partir das condições de operação do caso de 3 psig (Tabela 5.3), é apresentado na Figura 5.10-a um comparativo entre os desvios médios das composições estimadas pelo modelo EM e àquelas estimadas pelo modelo cinético a partir de várias temperaturas. A Figura 5.10-b mostra os perfis dos respectivos números de Damköhler mínimo para as mesmas condições da Figura 5.10-a. Para  $T = 1100$  K tem-se desvios médios das composições entre 100 e 60% e números de Damköhler relativamente pequenos. Para temperaturas gradativamente maiores os números de Damköhler chegam a valores bastante altos comprovando a hipótese de regime químico rápido ao se verificar que os desvios médios entre valores estimados pelo modelo cinético e pelo modelo EM tendem a valores cada vez menores. É possível observar que  $Da \geq 10^4$  permitem se obter desvios médios menores do que 40% e  $Da \geq 10^5$  chegam a desvios médios menores do que 10%.



**Figura 5.10:** Comparativo entre o desvio médio e o número de Damköhler mínimo a partir de diversas temperaturas de operação para um gaseificador de leito fluidizado borbulhante. Linha tracejada (---) representa o ponto de transição para o modelo HAZ em  $Da \geq 10^5$ .

Os números de Damköhler são diretamente proporcionais ao tempo de residência (que diminui com o aumento da temperatura) e inversamente proporcionais ao tempo químico (que relaciona a quantidade de reagente disponível e as respectivas taxas de reação). Maiores temperaturas indicam taxas mais rápidas de reação que conseqüentemente levam a uma menor disponibilidade de reagentes para serem consumidos e por conseqüente, menores tempos químicos.

Aplicando o modelo HAZ para o caso de 3 psig nominais a uma temperatura constante de 1600 K e considerando como ponto de transição  $Da \geq 10^5$ , obtêm-se os perfis de composição dados na Figura 5.11. A transição entre os modelos cinético e EM se dá no 9º reator onde é possível observar um degrau de transição das composições. A linha tracejada indica a solução do problema pelo modelo cinético mostrando que as composições dos produtos ao final do reator são bastante próximas para as duas abordagens. Pode-se notar que a composição estimada pelo modelo EM é a mesma a partir do 9º até o 28º reator. Isso é justificado pelo fato do problema ser conduzido a temperatura e pressão constantes. Ou seja, a composição dos produtos para o 10º reator é estimada a partir da composição do 9º reator no equilíbrio químico a temperatura e pressão constantes e como essas condições são as mesmas para todos os demais reatores, as suas composições também serão iguais. Tomando como referência o tempo computacional médio gasto pelo modelo cinético nos 28 CSTRs que foi de 7 s tem-se que, em média, o modelo HAZ é 1,85 vezes mais rápido e o modelo EM é 32 vezes mais rápido.



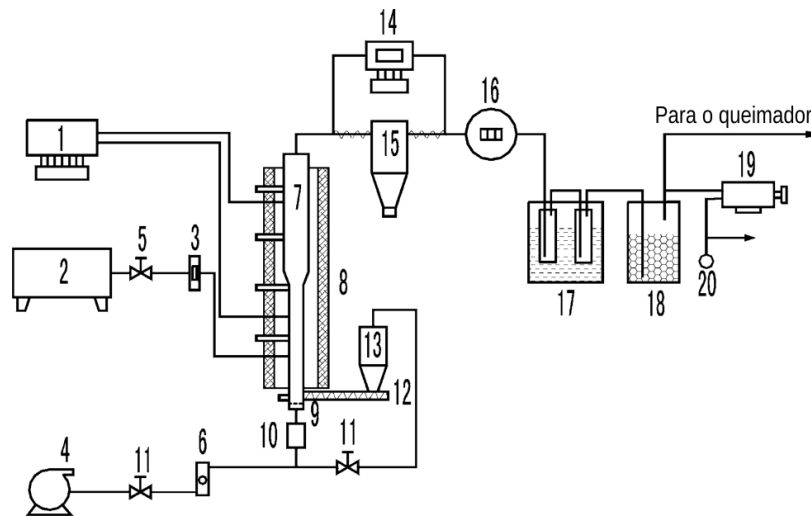
**Figura 5.11:** Comparativo de perfis de composição estimados pelo modelo HAZ e pelo modelo cinético para o caso de 3 psig e 1600 K. Linhas sólidas (—) representam as composições estimadas pelo modelo HAZ e linhas tracejadas (---) representam as composições estimadas pelo modelo EM. Linha tracejada (---) vertical representa o ponto de transição do modelo HAZ.

### 5.2.3 Estudo de Caso 2: Nikoo (2007)

Esta seção aplica o modelo HAZ para o caso de um gaseificador de leito fluidizado borbulhante em escala de bancada estudado por Nikoo (2007) e Nikoo e Mahinpey (2008) e apresentado inicialmente por Lv et al. (2004). Os autores utilizam o gaseificador para o processamento de biomassa (serragem de pinheiro) de diâmetro de partícula de 0,25 a 0,75 mm, vazão de cerca de 0,5 kg/h, razão de equivalência de 0,19 a 0,27, razão de vapor d'água por biomassa de 0 a 4, temperatura de 700 a 900 °C e pressão de 1,05 bar. Ar é admitido a 65 °C e vapor d'água, a 145 °C. O gaseificador apresenta uma altura total de 1400 mm e diâmetro variável: 40 mm para a região densa e 60 mm para a região livre. Não há informação quanto a altura das regiões. O sistema experimental de gaseificação de biomassa em leito fluidizado borbulhante estudado pelos autores é ilustrado na Figura 5.12.

O gaseificador é aqui modelado como uma ERN constituída por 5 CSTRs para representar a região densa e 20 CSTRs para representar a região livre. Cada região é assumida ter a mesma altura, isto é, 700 mm. Os processos de transferência de calor e massa são desprezados e apenas são considerados os processos de conversão em uma configuração unidimensional de reatores ideais. A biomassa é assumida com uma composição bioquímica de 44,5% de celulose, 23,9% de hemicelulose, 24,6% de lignina conforme Cuoci et al. (2007) de modo a ser possível a utilização de um mecanismo de devolatilização primária desses componentes em espécies intermediárias a partir do mecanismo BIO 1214 (Ranzi et al., 2008). Esse meca-

nismo é então expandido com 14 espécies e 18 reações adicionais para incluir a conversão de celulose, hemicelulose e lignina a espécies intermediárias.

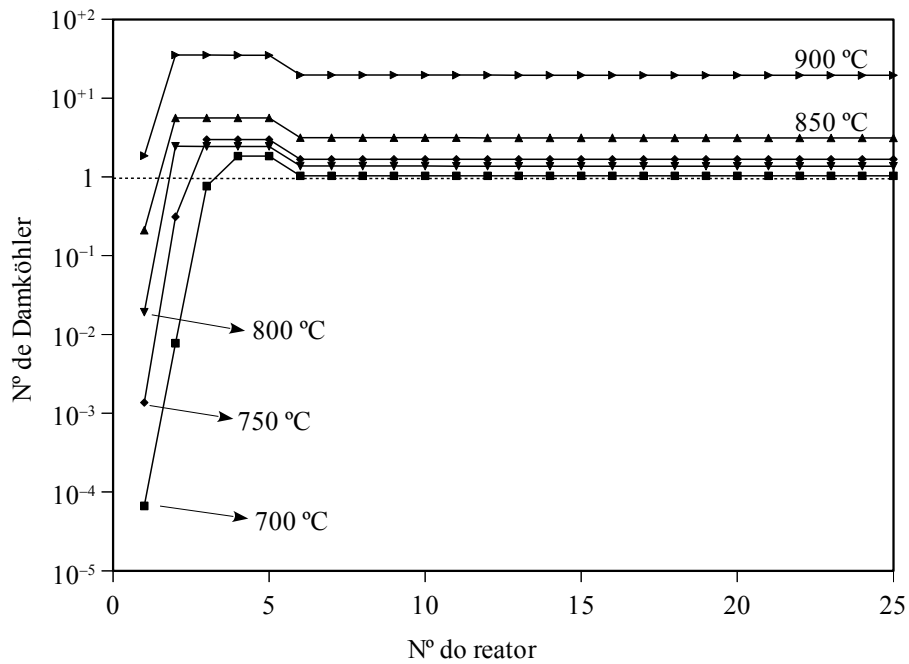


Legenda: 1 e 14 – controladores de temperatura; 2 – gerador de vapor d’água; 3, 6 e 16 – indicadores/mididores de vazão; 4 – soprador; 5 e 11 – válvulas; 7 – gaseificador de leito fluidizado; 8 – forno elétrico; 9 – distribuidor de ar; 10 – pré-aquecedor de ar; 12 – rosca alimentadora; 13 – silo de alimentação de biomassa; 15 – ciclone; 17 – banho de gelo; 18 – filtro; 19 – bomba para amostragem de gases; 20 – saco coletor para amostragem de gases.

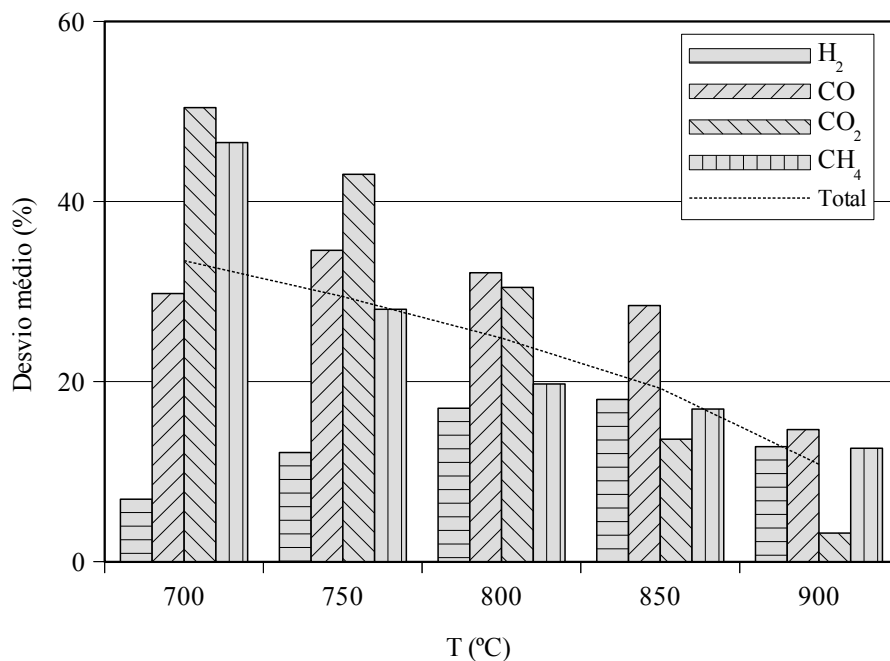
**Figura 5.12:** Esquema do sistema de gaseificação em leito fluidizado estudado por Nikoo (2007). Fonte: adaptado de Lv et al. (2004).

Os autores avaliam a influência da temperatura na composição dos produtos a partir de uma vazão de ar de  $0,5 \text{ Nm}^3/\text{h}$ , vazão de vapor d’água de  $1,2 \text{ kg/h}$  e vazão de biomassa de  $0,445 \text{ kg/h}$ . Esse conjunto de dados são escolhidos para aplicação do modelo HAZ contudo, devido aos baixos valores de  $Da$  ( $< 100$ ) não foi possível verificar um ponto de transição entre as abordagens cinética e de equilíbrio. Portanto, o modelo HAZ não foi adequado para este caso e confirmando-se que o equilíbrio químico não é alcançado pelo sistema. Os perfis de número de Damköhler para uma faixa de temperatura de  $700$  a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  são mostrados na Figura 5.13.

Os desvios médios entre valores medidos e estimados para a composição dos gases produzidos são mostrados na Figura 5.14. A capacidade de predição do modelo cinético é aumentada com a elevação da temperatura. Também é possível observar que os desvios médios com relação ao  $\text{H}_2$  são menores dos que os relacionados ao  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  devido a limitação na representação da conversão e disponibilidade de carbono sólido para as reações em fase gasosa. Os autores (NIKOO e MAHINPEY, 2008) do estudo original apresentam a modelagem e a simulação do processo através de uma estrutura mais complexa formada por reatores ideais e outras operações unitárias através do *software Aspen Plus*<sup>®</sup>, sendo que nesse estudo também foram observadas discrepâncias nas predições das composições a temperaturas menores. Nikoo e Mahinpey (2008) obtiveram um desvio médio total entre valores medidos e estimados de  $31,4\%$  para uma temperatura de  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  e de  $15,6\%$  para um temperatura de  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Todavia para os valores estimados neste trabalho foram obtidos desvios médios totais de  $33,4$  e  $10,8\%$  respectivamente para as temperaturas de  $700$  e  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 5.13:** Perfis de número de Damköhler mínimo para o gaseificador de leito fluidizado borbulhante de Nikoo (2007) a partir de diversas temperaturas. Linha tracejada (---) representa um número de Damköhler de referência igual a 1.

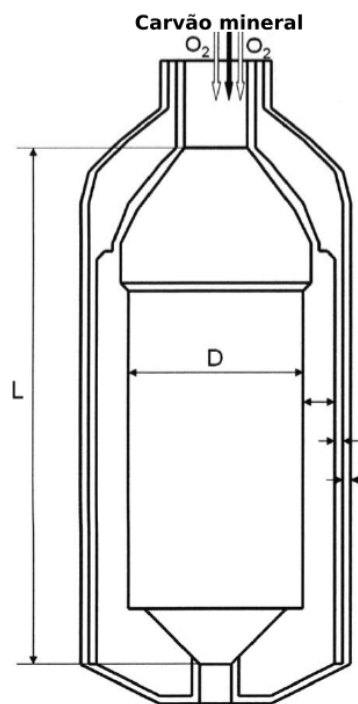


**Figura 5.14:** Desvios médios entre os valores medidos e estimados da composição dos produtos pelo gaseificador de Nikoo (2007) a partir de diversas temperaturas. Linha tracejada (---) representa o desvio médio total a uma dada temperatura.

## 5.3 Gaseificador de Carvão Mineral em Leito de Arraste

### 5.3.1 Estudo de Caso 3: Monaghan (2010)

Um gaseificador de leito de arraste, em escala piloto, da *GE* (anteriormente conhecido como *Chevron-Texaco* ou simplesmente *Texaco*) com capacidade nominal de 1000 t/d é escolhido para aplicação do modelo HAZ nesta seção. Este gaseificador foi estudado por Monaghan (2010) e posteriormente por Chapman (2011). O gaseificador possui altura e diâmetro úteis de respectivamente, 6,59 e 2,17 m, onde carvão mineral, oxigênio e água são admitidos no topo em sentido descendente como ilustrado na Figura 5.15.



**Figura 5.15:** Esquema do gaseificador de leito de arraste com carga superior estudado por Monaghan (2010). Dimensões:  $D = 2,17$  m e  $L = 6,59$  m. Fonte: adaptado de Monaghan (2010).

As condições de operação para o caso estudado aqui são dadas na Tabela 5.4 para uma carga de um tipo de carvão mineral betuminoso dos EUA. São assumidas uma pressão de 42 bar e uma temperatura média constante de 1738,5 K a partir das condições apresentadas pelo autor.

**Tabela 5.4:** Condições de operação e composições do gás produzido. Fonte: adaptado de Monaghan (2010).

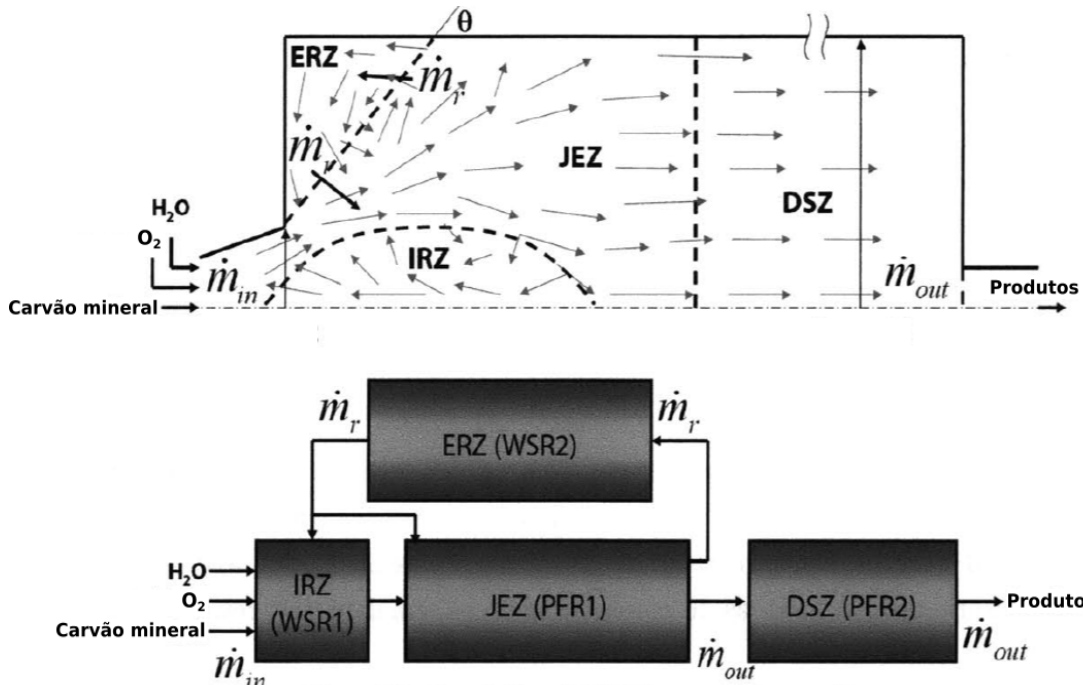
<b>Condições</b>	
Taxa de carvão mineral, kg/h	44 330
Taxa de oxigênio, kg/h	38 456
Taxa de água, kg/h	25 990
<b>Composição do carvão mineral</b>	
<b>Análise imediata, %p/p b.u.</b>	
Carbono fixo	44,5
Matéria volátil	36,05
Cinza	9,45
Umidade	10,0
PCS, MJ/kg, b.s.	28,8
<b>Análise elementar, %p/p b.s.</b>	
C	70,22
H	4,78
O	12,83
N	1,17
S	0,5
Cinza	10,5
<b>Gás obtido</b>	
<b>Composição, %mol</b>	
CO	30,9
H <sub>2</sub>	25,0
CO <sub>2</sub>	14,5
H <sub>2</sub> O	27,9

A cinética das reações de conversão do carvão mineral é representada pelo mecanismo TOT 1214 (RANZI et al., 2012). Conforme o proposto por Sommariva et al. (2010), é possível representar o carvão mineral como uma combinação de 5 pseudocomponentes: COAL<sub>1</sub> (C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>), COAL<sub>2</sub> (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O), COAL<sub>3</sub> (C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>), CHARC (C) e CHARH (C<sub>2</sub>H). Através de um mecanismo cinético agrupado, esses componentes são então convertidos a espécies químicas intermediárias e disponíveis no mecanismo TOT 1214. Para o estudo apresentado aqui o carvão mineral foi representado por espécies químicas já disponíveis na lista de espécies envolvidas no mecanismo de modo a manter a razão C/H/O original, em base mássica tem-se: 35,68% C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>, 6,01% C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O, 45,68% C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, 2,5% C<sub>2</sub>H, 10,12% C, em base seca, e 10% H<sub>2</sub>O para representar o teor de umidade do carvão mineral.

Monaghan (2010) propôs a modelagem e a simulação do gaseificador a partir de uma ERN representada na Figura 5.16. O esquema da Fig. 5.16 ilustra as linhas de fluxo com duas regiões de recirculação, interna (IRZ) e externa (ERZ), na parte superior e esboça a ERN representativa do esquema na parte inferior. Essa rede equivalente de reatores é constituída por 4 reatores: 2 CSTRs (WSR1 e WSR2) para representar as regiões de recirculação e outros



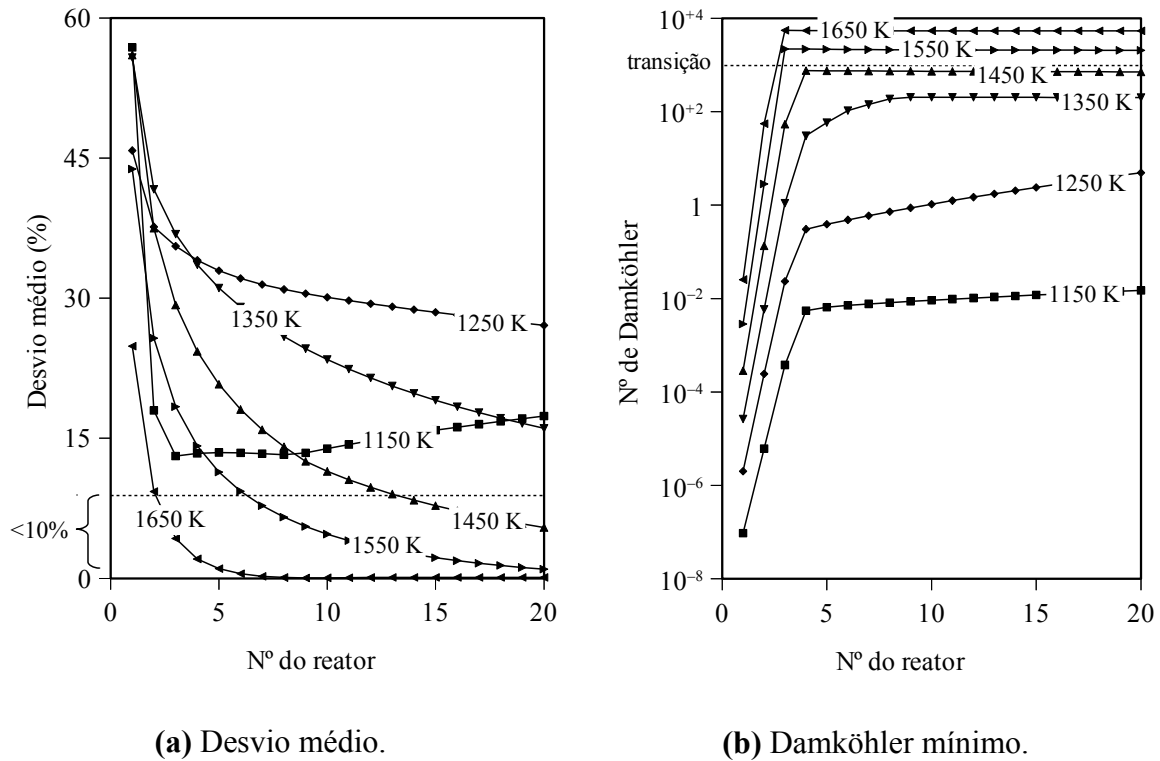
2 PFRs (PFR1 e PFR2) para representar as demais regiões. As taxas de recirculação indicadas na figura são funções empíricas da relação entre os diâmetros do gaseificador e do queimador (entrada dos reagentes).



**Figura 5.16:** Esquemas das linhas de fluxos no gaseificador (acima) e de uma rede equivalente de reatores ideais (ERN) para representar o mesmo gaseificador (abaixo). Fonte: adaptado de Monaghan (2010).

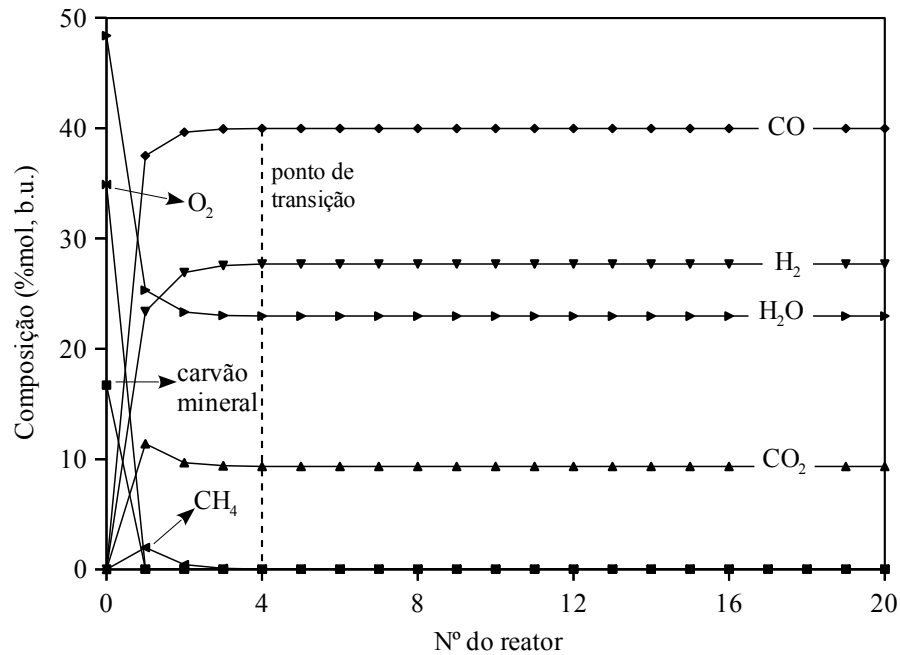
Uma representação simples deste gaseificador é assumir que não há recirculação do meio reacional e o reator pode ser aproximado por um único PFR como o próprio autor menciona no trabalho. Essa simplificação é adotada aqui para aplicação do modelo HAZ. Para tanto, o PFR é representado por 20 CSTRs isotérmicos de iguais volumes e interligados em série.

A Figura 5.17 mostra um comparativo entre os desvios médios na predição da composição dos gases entre os modelos cinético e EM e os respectivos números de Damköhler mínimos a partir de várias temperaturas para o gaseificador de leito de arraste. Do mesmo modo que para o gaseificador de leito fluidizado borbulhante, o aumento da temperatura leva a diminuição do desvio médio e o aumento de  $Da$ , ou seja, o regime químico passa a ser rápido. Para  $Da > 10^{+2}$  e  $T > 1450$  é possível se obter desvios médios menores do que 30%. Sendo que  $Da > 10^{+3}$  garante desvios médios menores do que 10%.



**Figura 5.17:** Comparativo entre o desvio médio e o número de Damköhler mínimo a partir de diversas temperaturas de operação para um gaseificador de leito de arraste. Linha tracejada (---) representa o ponto de transição para o modelo HAZ em  $Da \geq 10^3$ .

Os perfis de composição do gás produzido para as condições de operação definidas na Tabela 5.4 são apresentados na Figura 5.18. Para tanto, o modelo HAZ é utilizado com um ponto de transição em  $Da \geq 10^3$ . Nesta temperatura (1738,5 K), a transição ocorre no 4º reator com desvios médios menores do que 1%. Assim sendo, não há distinção entre as composições estimadas pelo modelo cinético e àquelas estimadas pelo modelo EM a partir do 4º reator como pode ser observado na Figura 5.18. Dentre os gases obtidos há o predomínio de CO e H<sub>2</sub> seguido de H<sub>2</sub>O. Isso é justificado pela maior disponibilidade H<sub>2</sub>O no meio que favorece reações como a reação de deslocamento gás-água (R15) que favorecem a formação de H<sub>2</sub>. Comparando as composições obtidas ao final do gaseificador e as obtidas experimentalmente encontra-se um desvio médio de 23,4% entre os valores medidos e estimados. Individualmente os desvios médios são maiores para CO e CO<sub>2</sub>, respectivamente 29,5% e 35,6%, e menores para H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, respectivamente 10,8% e 17,7%. Fatores que podem justificar esses desvios médios são, novamente, a inconsistência na estimativa da quantidade de carbono disponível para participar das reações em fase gasosa e além da simplificação ao assumir o meio reacional isotérmico e não recirculante. O modelo proposto por Monaghan (2010) para o mesmo problema consegue estimar valores muito mais próximos dos valores experimentais ao considerar um sistema não-isotérmico com recirculação do meio reacional.



**Figura 5.18:** Perfis de composição estimados pelo modelo HAZ para o gaseificador de leito de arraste a 1738,5 K e 42 bar.

É importante destacar que o tempo computacional gasto para a simulação deste problema é significativamente maior do que o gasto para a simulação do problema de um gaseificador de leito fluidizado borbulhante. Isso é justificado pela complexidade do mecanismo cinético utilizado para representar as reações de conversão do carvão mineral. Os tempos computacionais médios gastos para a resolução do modelo cinético foram de 100 a 120 s para casos, respectivamente, de 1650 a 1150 K. Ao se comparar os tempos computacionais dos modelos cinético, HAZ e EM aplicados aos 20 CSTRs e tomando como referência o tempo computacional demandado pelo modelo cinético tem-se que, em média, o modelo HAZ é 1,4 vezes mais rápido e o modelo EM é 187,6 vezes mais rápido.

Os custos computacionais para a determinação do número de Damköhler podem ser altos como, por exemplo, para mecanismos cinéticos extensos como os utilizados para a modelagem da gaseificação de carvão mineral. Sendo assim, pode ser relevante a definição de número de Damköhler “aparente” a partir de variáveis básicas de operação tais como temperatura, pressão, composição e tempo de residência sem a necessidade de parâmetros cinéticos. O número de Damköhler “aparente” deve ter o mesmo sentido físico do número de Damköhler local porém definido a partir de variáveis básicas. Este número de Damköhler “aparente” poderia então ser relacionados a novos valores de transição entre cinética química rápida e lenta determinados para diferentes tipos de configurações de gaseificadores.



## Capítulo 6

# Conclusões e Sugestões de Trabalhos Futuros

### 6.1 Conclusões do Trabalho

Este trabalho apresentou uma nova proposta de modelo fenomenológico para a simulação de processos de gaseificação utilizando uma abordagem híbrida. O modelo proposto considera o reator de gaseificação representado por zonas que se adaptam, a partir de um critério de transição, de acordo com os processos dominantes: zona controlada pela cinética química ou zona controlada pelo equilíbrio químico. Assim sendo, o modelo é aqui chamado de modelo híbrido adaptativo por zonas (HAZ). O conceito de rede equivalente de reatores químicos foi utilizado para aplicação do modelo HAZ ao representar as zonas por uma série de reatores ideais. Uma vez que o critério de transição identificava uma zona (reator) de regime químico rápido esta era assumida como controlada pelo equilíbrio químico e então aproximada por uma modelo de equilíbrio.

Os principais recursos computacionais para a proposta do modelo HAZ foram desenvolvidos a partir da biblioteca de funções do pacote *Cantera* (GOODWIN, MOFFAT e SPETH, 2015). Estes recursos incluem um modelo de equilíbrio multifásico (EM) desenvolvido e aplicado para a simulação de processos de cogaseificação (RODRIGUES, MUNIZ e MARCILIO, 2015, no prelo) e um modelo cinético desenvolvido em um estudo anterior (RODRIGUES, MARCILIO e TRIERWEILER, 2012) e aplicado para a simulação de processos de gaseificação. Um critério de transição entre as abordagens cinética e de equilíbrio foi proposto a partir de uma análise de escalas de tempos característicos e de números adimensionais que relacionam esses tempos característicos. O critério de transição envolveu a identificação dos processos dominantes em cada zona permitindo determinar quando a escolha de um modelo EM é pertinente para modelar o sistema reacional de um gaseificador. As análises feitas assumiram que os processos de conversão (secagem, devolatilização/pirólise, redução e oxidação) eram dominantes frente a processos de transferência de calor e massa (intra e extrapartícula). Desta forma, o critério de transição foi baseado na quantificação do número de Damköhler de

reação química ( $Da_j$ ) ao identificar quando o menor valor de  $Da$  era suficientemente alto para assumir um regime químico rápido.

O modelo EM foi aplicado para avaliar o potencial da cogaseificação de carvão mineral e biomassa disponíveis no Brasil para fins de cogeração de energia e síntese química. O modelo se mostrou satisfatório para estimativas a altas temperaturas ( $1000 \leq T \leq 1150^\circ\text{C}$ ). Como principais vantagens do uso deste modelo está uma menor demanda computacional e uma menor demanda por informações para as simulações comparado com um modelo cinético. De uma maneira mais geral, o modelo EM permitiu identificar a máxima eficiência obtida de um dado processo de gaseificação. O estudo do potencial da cogaseificação identificou as melhores condições operacionais (ER, MC e BR) necessárias para atingir a melhor composição de gás de síntese para aplicações em cogeração e síntese. Foi encontrado que misturas contendo pelo menos 5% de biomassa levavam a uma eficiência de gás frio de mais de 80% e que misturas contendo menos de 35% de biomassa poderiam gerar um gás adequado para síntese química. A redução de emissões gasosas nocivas também foram estudadas.

O modelo HAZ proposto neste trabalho foi aplicado para duas configurações de gaseificadores: leito fluidizado borbulhante e leito de arraste. Foram estudados dois gaseificadores de biomassa em leito fluidizado borbulhante e um gaseificador de carvão mineral em leito de arraste. A partir de uma análise inicial foi possível identificar um regime químico rápido para a gaseificação de biomassa em leito fluidizado borbulhante a temperaturas maiores do que 1500 K. A partir de um processo de gaseificação de biomassa em leito fluidizado borbulhante a condições de operação extrapoladas, foi possível determinar um ponto de transição em  $Da \geq 10^{+5}$ . Para este ponto a composição do gás produzido diferiu em média menos de 10% da sua composição de equilíbrio, isto é, o regime químico rápido foi alcançado. Não foi possível se atingir esse ponto de transição para um caso de gaseificador de leito fluidizado borbulhante da literatura a condições experimentais reais. Para o caso da literatura de um gaseificador de carvão mineral em leito de arraste foi possível determinar um ponto de transição em  $Da \geq 10^{+3}$  onde o desvio médio com relação a sua composição de equilíbrio foi menor do que 10%. Um ganho perceptível na aplicação do modelo HAZ foi a redução do tempo computacional em pelo menos 30%. Isto tornou evidente o potencial de utilização do modelo HAZ para a diminuição da demanda computacional de problemas mais complexos, como por exemplos os de CFD. Cabe destacar que o modelo HAZ não foi apenas uma maneira de reduzir as demandas computacionais das simulações mas também uma maneira de ampliar o entendimento físico e químico de um gaseificador ao identificar os seus processos dominantes.

## 6.2 Sugestões de Trabalhos Futuros

Algumas questões sugeridas para serem trabalhadas são listadas abaixo:

a) Aplicação do método HAZ para a simulação de casos envolvendo uma cinética química heterogênea onde os processos de transferência de massa são relevantes. A interação entre as fases sólida e gasosa envolvem processos de transferência de calor e massa que limitam a disponibilidade de reagentes e energia para participar das reações químicas;

b) Aplicação do método HAZ para a simulação de casos não-isotérmicos. A temperatura passa a ser uma variável a ser determinada ao se considerar o balanço de energia do sistema. Para esses casos é importante quantificar o calor trocado entre as fases sólida e gasosa e entre as fases e o meio externo (através das paredes do gaseificador);

c) Simulação de redes equivalentes de reatores mais complexas envolvendo, por exemplo, estruturas com recirculação e um número maior de reatores. As funções da biblioteca do pacote *Cantera* (GOODWIN, MOFFAT e SPETH, 2015) permitem fazer esse tipo de implementação mas a utilização conjunta de um reator de equilíbrio pode requerer esforços maiores de implementação tais como a existência de uma fonte ou um sumidouro de energia para casos não-isotérmicos;

d) Análise de sensibilidade do modelo HAZ diante de incertezas nos parâmetros cinéticos e de equilíbrio e diante da remoção de reações químicas dos mecanismos cinéticos. Essa análise permitiria verificar a influência de tais parâmetros na qualidade da resposta do modelo. Aliado a isso, um estudo para verificar as limitações da metodologia proposta do modelo HAZ;

e) Determinação de uma faixa de transição para o modelo HAZ a partir da resolução de um problema de otimização. Um problema de otimização pode ser formulado para encontrar um ponto de transição de forma a minimizar o desvio médio entre as respostas dos modelos cinético e EM;

f) Definição de um número de Damköhler “aparente” a partir de apenas variáveis diretas de processos tais como temperatura, pressão, composição e tempo de residência. A determinação do valor de um número de Damköhler local depende do cálculo de taxas de reações químicas. Ao se definir um número de Damköhler “aparente” o seu cálculo tem um custo menor porém, o ponto de transição deverá ser redefinido a partir desta nova variável;

g) Desenvolvimento de um roteiro para a implementação da proposta do modelo HAZ em um código de CFD. O modelo HAZ pode ser aplicado em problemas de CFD com uma possível redução da demanda computacional e maior entendimento físico e químico do processo. A metodologia de aplicação do modelo HAZ apresentada neste trabalho pode ser extrapolada para uma malha de um problema de CFD onde o critério de transição é aplicado para cada célula desta malha.





## Referências Bibliográficas

ABOYADE, A. O.; CARRIER, M.; MEYER, E. L.; KNOETZE, H.; GÖRGENS, J. F. Slow and pressurized co-pyrolysis of coal and agricultural residues. *Energy Conversion and Management*, v. 65, p. 198-207, 2013.

ABUADALA, A.; DINCER, I. A review on biomass-based hydrogen production and potential applications. *International Journal of Energy Research*, v. 36, n. 4, p. 415-455, 2012.

AHMED, T.; AHMAD, M.; YUSUP, S. Equilibrium model for steam gasification of palm kernel shell for hydrogen production. In: *National Postgraduate Conference (NPC)*. Perak, Malásia, 2011.

AHMED, T. Y.; AHMAD, M. M.; YUSUP, S.; INAYAT, A.; KHAN, Z. Mathematical and computational approaches for design of biomass gasification for hydrogen production: A review. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, v. 16, n. 4, p. 2304-2315, 2012.

ALTAFINI, C. R.; WANDER, P. R.; BARRETO, R. M. Prediction of the working parameters of a wood waste gasifier through an equilibrium model. *Energy Conversion and Management*, v. 44, n. 17, p. 2763-2777, 2003.

ANDRÉ, R. N.; PINTO, F.; FRANCO, C.; DIAS, M.; GULYURTLU, I.; MATOS, M. A. A.; CABRITA, I. Fluidised bed co-gasification of coal and olive oil industry wastes. *Fuel*, v. 84, n. 12-13, p. 1635-1644, 2005.

ANDRADE, A. M.; PASSOS, P. R. A.; MARQUES, L. G. C.; OLIVEIRA, L. B.; VIDAURRE, G. B.; ROCHA, J. D. S. Pyrolysis of coconut residues (*Cocos nucifera* L.) and analysis of charcoal. *Revista Árvore*, v. 28, n. 5, p. 707-714, 2004.

ANEEL. *Atlas de energia elétrica do Brasil*. 3. ed. Brasília, Brasil: Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), 2008.

ANTONOPOULOS, I. S.; KARAGIANNIDIS, A.; GKOULETSOS, A.; PERKOULIDIS, G. Modelling of a downdraft gasifier fed by agricultural residues. *Waste Management*, v. 32, n. 4, p. 710-718, 2012.

ARENA, U.; ZACCARIELLO, L.; MASTELLONE, M. L. Gasification of natural and waste biomass in a pilot scale fluidized bed reactor. *Combustion Science and Technology*, v. 182, n. 4-6, p. 625-639, 2010.

AZZONE, E.; MORINI, M.; PINELLI, M. Development of an equilibrium model for the simulation of thermochemical gasification and application to agricultural residues. *Renewable Energy*, v. 46, p. 248-254, 2012.

BABU, B. V. Biomass pyrolysis: A state-of-the-art review. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 2, n. 5, p. 393-414, 2008.

BABU, B. V.; CHAURASIA, A. S. Heat transfer and kinetics in the pyrolysis of shrinking biomass particle. *Chemical Engineering Science*, v. 59, n. 10, p. 1999-2012, 2004.

BAGGIO, P.; BARATIERI, M.; FIORI, L.; GRIGIANTE, M.; AVI, D.; TOSI, P. Experimental and modeling analysis of a batch gasification/pyrolysis reactor. *Energy Conversion and Management*, v. 50, n. 6, p. 1426-1435, 2009.

BALAT, M. Gasification of biomass to produce gaseous products. *Energy Sources, Part A*, v. 31, n. 6, p. 516-526, 2009.

BARATIERI, M.; BAGGIO, P.; FIORI, L.; GRIGIANTE, M. Biomass as an energy source: Thermodynamic constraints on the performance of the conversion process. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 15, p. 7063-7073, 2008.

BARMAN, N. S.; GHOSH, S.; DE, S. Gasification of biomass in a fixed bed downdraft gasifier — A realistic model including tar. *Bioresource Technology*, v. 107, p. 505-511, 2012.

BASU, P. *Biomass gasification and pyrolysis: Practical design and theory*. Burlington: Academic Press, 2010.

BATES, R. B.; GHONIEM, A. F. Modeling kinetics-transport interactions during biomass torrefaction: The effects of temperature, particle size, and moisture content. *Fuel*, v. 137, n. 1, p. 216-229, 2014.

BEHESHTI, S. M.; GHASSEMI, H.; SHAHSAVAN-MARKADEH, R. Process simulation of biomass gasification in a bubbling fluidized bed reactor. *Energy Conversion and Management*, v. 94, p. 345-352, 2015.

---

BELGIORNO, V.; DE FEO, G.; DELLA ROCCA, C.; NAPOLI, R. M. A. Energy from gasification of solid wastes. *Waste Management*, v. 23, n. 1, p. 1-15, 2003.

BIAGINI, E.; BARDI, A.; PANNOCCIA, G.; TOGNOTTI, L. Development of an entrained flow gasifier model for process optimization study. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, n. 19, p. 9028-9033, 2009.

BIAGINI, E.; MASONI, L.; TOGNOTTI, L. Development of an integrated procedure for comprehensive gasification modelling. In: *Processes and Technologies for a Sustainable Energy*. Ischia, Itália: Italian Section of the Combustion Institute, 2010.

BILODEAU, J.-F.; THERIEN, N.; PROULX, P.; CZERNIK, S.; CHORNET, E. A mathematical model of fluidized bed biomass gasification. *The Canadian Journal Chemical Engineering*, v. 71, n. 4, p. 549-557, 1993.

BRAR, J. S.; SINGH, K.; WANG, J.; KUMAR, S. Cogasification of coal and biomass: A review. *International Journal of Forestry Research*, v. 2012, n. 363058, p. 1-10, 2012.

BROETTO, C. C.; PERONDI, D.; DETTMER, A.; GODINHO, M. Caracterização e cinética da pirólise do capim elefante. In: *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. Joinville, Brasil, 2012.

BROWN, R. C.; SMEENK, J.; SADAKA, S.; NORTON, G.; ZHANG, R.; SUBY, A.; CUMMER, K.; RITZERT, J.; XU, M.; LYSENKO, S.; NUNEZ, J.; BROWN, N. *Biomass-derived hydrogen from a thermally ballasted gasifier*. Ames, EUA: Centro para Tecnologias Ambientais Sustentáveis. Universidade do Estado de Iowa, 2007.

BUDHATHOKI, R. *Three zone modeling of downdraft biomass gasification: Equilibrium and finite kinetic approach*. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química, Universidade de Jyväskylä, Jyväskylä, Finlândia, 2013.

CATON, P. A.; CARR, M. A.; KIM, S. S.; BEAUTYMAN, M. J. Energy recovery from waste food by combustion or gasification with the potential for regenerative dehydration: A case study. *Energy Conversion and Management*, v. 51, n. 6, p. 1157-1169, 2010.

CAU, G.; TOLA, V.; PETTINAU, A. A steady state model for predicting performance of small-scale up-draft coal gasifiers. *Fuel*, v. 152, p. 3-12, 2015.

CHAPMAN, A. J. *Biomass characterization and reduced order modeling of mixed-feedstock gasification*. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Mecânica. Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT), Cambridge, EUA, 2011.

CHEN, C.-J.; HUNG, C.-I. Optimization of co-gasification process in an entrained-flow gasifier using the Taguchi method. *Journal of Thermal Science and Technology*, v. 8, n. 1, p. 190-208, 2013.

---

CIENTEC *Aproveitamento energético da casca de arroz*. Porto Alegre, Brasil: Fundação de Ciência e Tecnologia – CIENTEC, 1986.

CURRIER, N. G. *A hybrid method for flows in local chemical equilibrium and nonequilibrium*. Dissertação (Mestrado) – Colégio de Engenharia e Ciência da Computação. Universidade do Tennessee (UT), Chattanooga, EUA, 2010.

DE TONI Jr., A. R.; HAYASHI, T. C.; SCHNEIDER, P. S. A reactor network model for predicting NO<sub>x</sub> emissions in an industrial burner. In: *14th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering*. Rio de Janeiro, Brasil, 2012.

DEJTRAKULWONG, C.; PATUMSAWAD, S. Four zones modeling of the downdraft biomass gasification process: Effects of moisture content and air to fuel ratio. *Energy Procedia*, v. 52, p. 142-149, 2014.

DI BLASI, C. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 34, n. 1, p. 47-90, 2008.

DU, Y.; YANG, Q.; BERROUK, A. S.; YANG, C.; AL SHOAIBI, A. S. Equivalent reactor network model for simulating the air gasification of polyethylene in a conical spouted bed gasifier. *Energy & Fuels*, v. 28, n. 11, p. 6830-6840, 2014.

DUPONT, C.; BOISSONNET, G.; SEILER, J.; GAUTHIER, P.; SCHWEICH, D. Study about the kinetic processes of biomass steam gasification. *Fuel*, v. 86, n. 1-2, p. 32-40, 2007.

EIA. *International energy statistics*. Washington, EUA: U.S. Energy Information Administration (EIA), 2008.

EMAMI-TABA, L.; IRFAN, M. F.; DAUD, W. M. A.; CHAKRABARTI, M. H. Fuel blending effects on the co-gasification of coal and biomass – A review. *Biomass & Bioenergy*, v. 57, p. 249-263, 2013.

EPE. *Balanco energético nacional 2012, ano base 2011*. Rio de Janeiro, Brasil: Empresa de Pesquisa Energética (EPE), 2012.

EPE. *Anuário estatístico de energia elétrica 2013*. Rio de Janeiro, Brasil: Empresa de Pesquisa Energética (EPE), 2013.

ESMAILI, E.; MAHINPEY, N.; LIM, C. J. Modified equilibrium modelling of coal gasification with in situ CO<sub>2</sub> capture using sorbent CaO: Assessment of approach temperature. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 91, n. 7, p. 1361-1369, 2013.

EVANS, P.; PASKACH, T.; REARDON, J. Detailed kinetic modeling to predict syngas composition from biomass gasification in a PFB reactor. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, v. 29, n. 2, p. 184-192, 2010.

---

FIASCHI, D.; MICHELINI, M. A two-phase one-dimensional biomass gasification kinetics model. *Biomass & Bioenergy*, v. 21, n. 2, p. 121-132, 2001.

FOGLER, H. S. *Elementos de engenharia das reações químicas*. 4. ed. Rio de Janeiro, Brasil: LTC, 2009.

FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. *Chemical reactor analysis and design*. 2. ed. Nova York: John Wiley & Sons, 1979. (Wiley Series in Chemical Engineering).

FUWAPE, J. Charcoal and fuel value of agroforestry tree crops. *Agroforestry Systems*, v. 22, n. 3, p. 175-179, 1993.

GÓMEZ-BAREA, A.; LECKNER, B. Modeling of biomass gasification in fluidized bed. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 36, n. 4, p. 444-509, 2010.

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*, v. 89, n. 10, p. 2903-2917, 2010.

GHOSH, D.; SAGAR, A.; KISHORE, V. V. N. *Scaling up biomass gasifier use: Applications, barriers and interventions*. Washington, EUA: The World Bank, 2004. (Climate Change Series).

GIL, J.; AZNAR, M. P.; CABALLERO, M. A.; FRANCÉS, E.; CORELLA, J. Biomass gasification in fluidized bed at pilot scale with steam-oxygen mixtures. Product distribution for very different operating conditions. *Energy & Fuels*, v. 11, n. 6, p. 1109-1118, 1997.

GIL, J.; CORELLA, J.; AZNAR, M. P.; CABALLERO, M. A. Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: Effect of the type of gasifying agent on the product distribution. *Biomass & Bioenergy*, v. 17, n. 5, p. 389-403, 1999.

GOODWIN, D. G.; MOFFAT, H. K.; SPETH, R. L. *Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes*. Version 2.3.0a, 2015. Disponível em: <<http://www.cantera.org>>. Acesso em: 01 dez. 2015.

GORDON, S.; McBRIDE, B. J. *Computer program for calculations of complex chemical equilibrium compositions, rocket performance, incident and reflected shocks and Chapman-Jouguet detonation*. Washington, EUA: NASA, 1971.

GORDON, S.; McBRIDE, B. J.; RENO, M. A. *Coefficients for calculating thermodynamic and transport properties of individual species*. Washington, EUA: NASA, 1993.

HERGUIDO, J.; CORELLA, J.; GONZALEZ-SAIZ, J. Steam gasification of lignocellulosic residues in a fluidized bed at a small pilot scale. Effect of the type of feedstock. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 31, n. 5, p. 1274-1282, 1992.

HERNÁNDEZ, J. J.; ARANDA-ALMANSA, G.; SERRANO, C. Co-gasification of biomass wastes and coal-coke blends in an entrained flow gasifier: An experimental study. *Energy & Fuels*, v. 24, n. 4, p. 2479-2488, 2010.

HIGMAN, C.; VAN DER BURGT, M. *Gasification*. 2. ed. Burlington, EUA: Gulf Professional Publishing, 2008.

HOFFMANN, R. *Método avaliativo da geração regionalizada de energia, em potências inferiores a 1 MWe, a partir da gestão dos resíduos de biomassa—O caso da casca de arroz*. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, Brasil, 1999.

HOGNON, C.; DUPONT, C.; GRATEAU, M.; DELRUE, F. Comparison of steam gasification reactivity of algal and lignocellulosic biomass: Influence of inorganic elements. *Bioresource Technology*, v. 164, p. 347-353, 2014.

HOWANIEC, N.; SMOLIŃSKI, A. Effect of fuel blend composition on the efficiency of hydrogen-rich gas production in co-gasification of coal and biomass. *Fuel*, v. 128, p. 442-450, 2014.

JAKOBSEN, H. A. *Chemical reactor modeling: Multiphase reactive flows*. Heidelberg, Alemanha: Springer, 2008.

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

JARUNGTHAMMACHOTE, S.; DUTTA, A. Equilibrium modeling of gasification: Gibbs free energy minimization approach and its application to spouted bed and spout-fluid bed gasifiers. *Energy Conversion and Management*, v. 49, n. 6, p. 1345-1356, 2008.

KALKREUTH, W.; HOLZ, M.; KERN, M.; MACHADO, G.; MEXIAS, A.; SILVA, M.; WILLET, J.; FINKELMAN, R.; BURGER, H. Petrology and chemistry of Permian coals from the Paraná Basin: 1. Santa Terezinha, Leão-Butiá and Candiota Coalfields, Rio Grande do Sul, Brazil. *International Journal of Coal Geology*, v. 68, n. 1-2, p. 79-116, 2006.

KECK, J. C. Rate-controlled constrained-equilibrium theory of chemical reactions. *AIP Conference Proceedings*, v. 1033, n. 1, p. 329-334, 2008.

KECK, J. C. Rate-controlled constrained-equilibrium theory of chemical reactions in complex systems. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 16, n. 2, p. 125-154, 1990.

KECK, J. C.; GILLESPIE, D. Rate-controlled partial-equilibrium method for treating reacting gas mixtures. *Combustion and Flame*, v. 17, n. 2, p. 237-241, 1971.

KONG, X.; ZHONG, W.; DU, W.; QIAN, F. Three stage equilibrium model for coal gasification in entrained flow gasifiers based on Aspen Plus. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 21, n. 1, p. 79-84, 2013.

KUMABE, K.; HANAOKA, T.; FUJIMOTO, S.; MINOWA, T.; SAKANISHI, K. Co-gasification of woody biomass and coal with air and steam. *Fuel*, v. 86, n. 5-6, p. 684-689, 2007.

LEE, D. H.; YANG, H.; YAN, R.; LIANG, D. T. Prediction of gaseous products from biomass pyrolysis through combined kinetic and thermodynamic simulations. *Fuel*, v. 86, n. 3, p. 410-417, 2007.

LEITE, M. A. H. *Gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar: Estudo experimental e simulação computacional*. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, Brasil, 2014.

LEVENSPIEL, O. *Chemical reaction engineering*. 3. ed. Nova York, EUA: John Wiley & Sons, 1999.

LI, K.; ZHANG, R.; BI, J. Experimental study on syngas production by co-gasification of coal and biomass in a fluidized bed. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, n. 7, p. 2722-2726, 2010.

LI, X. T.; GRACE, J. R.; LIM, C. J.; WATKINSON, A. P.; CHEN, H. P.; KIM, J. R. Biomass gasification in a circulating fluidized bed. *Biomass & Bioenergy*, v. 26, n. 2, p. 171-193, 2004.

LI, X. T.; GRACE, J. R.; WATKINSON, A. P.; LIM, C. J.; ERGÜDENLER, A. Equilibrium modeling of gasification: A free energy minimization approach and its application to a circulating fluidized bed coal gasifier. *Fuel*, v. 80, n. 2, p. 195-207, 2001.

LIN, H.-L.; DAI, Z.-H.; SUN, Z.-H.; LI, C.; YU, G.-S. Partition simulation for gasification process of entrained-flow gasifier. *Journal of East China University of Science and Technology*, v. 38, n. 2, p. 142-148, 2012.

LINERO, F. A. B.; LAMÔNICA, H. M. Integração BIG/GT – Usina. Geração de energia por biomassa: Bagaço e palha de cana. In: *Seminário Alternativas Energéticas a partir da Cana-de-açúcar*. Piracicaba, Brasil: Centro de Tecnologia Canavieira, CTC, 2005.

LU, H.; IP, E.; SCOTT, J.; FOSTER, P.; VICKERS, M.; BAXTER, L. L. Effects of particle shape and size on devolatilization of biomass particle. *Fuel*, v. 89, n. 5, p. 1156-1168, 2010.

LV, P. M.; XIONG, Z. H.; CHANG, J.; WU, C. Z.; CHEN, Y.; ZHU, J. X. An experimental study on biomass air-steam gasification in a fluidized bed. *Bioresource Technology*, v. 95, n. 1, p. 95-101, 2004.

MASNADI, M. S.; GRACE, J. R.; BI, X. T.; LIM, C. J.; ELLIS, N.; LI, Y. H.; WATKINSON, A. P. Single-fuel steam gasification of switchgrass and coal in a bubbling fluidized bed: A comprehensive parametric reference for co-gasification study. *Energy*, v. 80, p. 133-147, 2015.

MATERAZZI, M.; LETTIERI, P.; MAZZEI, L.; TAYLOR, R.; CHAPMAN, C. Thermodynamic modelling and evaluation of a two-stage thermal process for waste gasification. *Fuel*, v. 108, p. 356-369, 2013.

MEEKS, E.; CHOU, C.-P.; GARRATT, T. *Package equivalent reactor networks as reduced order models for use with CAPE-OPEN compliant simulations*. San Diego, EUA: Reaction Design, 2013.

MELGAR, A.; PÉREZ, J. F.; LAGET, H.; HORILLO, A. Thermochemical equilibrium modelling of a gasifying process. *Energy Conversion and Management*, v. 48, n. 1, p. 59-67, 2007.

MENDIBURU, A. Z.; CARVALHO Jr., J. A.; CORONADO, C. J. R. Thermochemical equilibrium modeling of biomass downdraft gasifier: Stoichiometric models. *Energy*, v. 66, p. 189-201, 2014.

MESSIG, D.; UEBEL, K.; GRÄBNER, M.; MEYER, B. Numerical simulations of coal gasification in entrained flow gasifiers with coalFoam. In: *5th OpenFOAM Workshop*. Gothenburg, Suécia, 2010.

MILLER, B. G. *Coal energy systems*. Burlington, EUA: Academic Press, 2005.

MOGHTADERI, B. The state-of-the-art in pyrolysis modelling of lignocellulosic solid fuels. *Fire and Materials*, v. 30, n. 1, p. 1-34, 2006.

MONAGHAN, R. F. D. *Dynamic reduced order modeling of entrained flow gasifiers*. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Mecânica. Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT), Cambridge, EUA, 2010.

MONAGHAN, R. F. D.; GHONIEM, A. F. Simulation of a commercial-scale entrained flow gasifier using a dynamic reduced order model. *Energy & Fuels*, v. 26, n. 2, p. 1089-1106, 2012.

MONAGHAN, R. F. D.; KUMAR, M.; SINGER, S. L.; ZHANG, C.; GHONIEM, A. F. Reduced order modeling of entrained flow solid fuel gasification. In: *ASME International Mechanical Engineering Congress & Exposition*. Lake Buena Vista, EUA, 2009.

MTUI, P. Euler-Lagrange modeling of entrained flow gasification of coke-biomass slurry mixture. *American Journal of Energy Engineering*, v. 1, n. 4, p. 43-50, 2013.



NARVÁEZ, I.; ORIO, A.; AZNAR, M. P.; CORELLA, J. Biomass gasification with air in an atmospheric bubbling fluidized bed. Effect of six operational variables on the quality of the produced raw gas. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 35, n. 7, p. 2110-2120, 1996.

NG, R. T. L.; TAY, D. H. S.; GHANI, W. A. W. A. K.; NG, D. K. S. Modelling and optimisation of biomass fluidised bed gasifier. *Applied Thermal Engineering*, v. 61, n. 1, p. 98-105, 2013.

NGUYEN, T. D. B.; LIM, Y.-I.; SONG, B.-H.; KIM, S.-M.; JOO, Y.-J.; AHN, D.-H. Two-stage equilibrium model applicable to the wide range of operating conditions in entrained-flow coal gasifiers. *Fuel*, v. 89, n. 12, p. 3901-3910, 2010.

NIKOO, M. B. *Simulation of biomass gasification using ASPEN PLUS*. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia. Universidade de Regina (UR), Regina, Canadá, 2007.

NIKOO, M. B.; MAHINPEY, N. Simulation of biomass gasification in fluidized bed reactor using ASPEN PLUS. *Biomass & Bioenergy*, v. 32, n. 12, p. 1245-1254, 2008.

NOGUEIRA, L. A. H.; LORA, E. E. S.; TROSSERO, M. A.; FRISK, T. *Dendroenergia: Fundamentos e aplicações*. Brasília, Brasil: Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), 2000.

NOVOSSELOV, I. V. *Chemical reactor networks for combustion systems modeling*. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade de Washington (UW), Seattle, EUA, 2006.

PAN, Y. G.; VELO, E.; ROCA, X.; MANYÀ, J. J.; PUIGJANER, L. Fluidized-bed co-gasification of residual biomass/poor coal blends for fuel gas production. *Fuel*, v. 79, n. 11, p. 1317-1326, 2000.

PANNE, T.; WIDENHORN, A.; AIGNER, M. Numerical prediction of wood gasification using a modified equilibrium model. In: *Third International Symposium on Energy from Biomass & Waste*. Veneza, Itália, 2010.

PARIKKA, M. Global biomass fuel resources. *Biomass & Bioenergy*, v. 27, n. 6, p. 613-620, 2004.

PORTEIRO, J.; MÍGUEZ, J. L.; GRANADA, E.; MORAN, J. C. Mathematical modelling of the combustion of a single wood particle. *Fuel Processing Technology*, v. 87, n. 2, p. 169-175, 2006.

PRAKASH, N.; KARUNANITHI, T. Kinetic modeling in biomass pyrolysis — A review. *Journal of Applied Sciences Research*, v. 4, n. 12, p. 1627-1636, 2008.

PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. From coal to biomass gasification: Comparison of thermodynamic efficiency. *Energy*, v. 32, n. 7, p. 1248-1259, 2007.

PUIG-ARNAVAT, M.; BRUNO, J. C.; CORONAS, A. Review and analysis of biomass gasification models. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 9, p. 2841-2851, 2010.

PUIG-ARNAVAT, M.; BRUNO, J. C.; CORONAS, A. Modified thermodynamic equilibrium model for biomass gasification: A study of the influence of operating conditions. *Energy & Fuels*, v. 26, n. 2, p. 1385-1394, 2012.

PYLE, D. L.; ZAROR, C. A. Heat transfer and kinetics in the low temperature pyrolysis of solids. *Chemical Engineering Science*, v. 39, n. 1, p. 147-158, 1984.

RADMANESH, R.; CHAOUKI, J.; GUY, C. Biomass gasification in a bubbling fluidized bed reactor: Experiments and modeling. *AIChE Journal*, v. 52, n. 12, p. 4258-4272, 2006.

RAMAN, P.; WALAWENDER, W. P.; FAN, L. T.; CHANG, C. C. Mathematical model for the fluid-bed gasification of biomass materials. Application to feedlot manure. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 20, n. 4, p. 686-692, 1981.

RAMANAN, M. V.; LAKSHMANAN, E.; SETHUMADHAVAN, R.; RENGANARAYANAN, S. Modeling and experimental validation of cashew nut shell char gasification adopting chemical equilibrium approach. *Energy & Fuels*, v. 22, n. 3, p. 2070-2078, 2008a.

RAMANAN, M. V.; LAKSHMANAN, E.; SETHUMADHAVAN, R.; RENGANARAYANAN, S. Performance prediction and validation of equilibrium modeling for gasification of cashew nut shell char. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 25, n. 3, p. 585-601, 2008b.

RANZI, E.; CUOCI, A.; FARAVELLI, T.; FRASSOLDATI, A.; MIGLIAVACCA, G.; PIERRUCCI, S.; SOMMARIVA, S. Chemical kinetics of biomass pyrolysis. *Energy & Fuels*, v. 22, n. 6, p. 4292-4300, 2008.

RANZI, E.; FRASSOLDATI, A.; GRANA, R.; CUOCI, A.; FARAVELLI, T.; KELLEY, A. P.; LAW, C. K. Hierarchical and comparative kinetic modeling of laminar flame speeds of hydrocarbon and oxygenated fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 38, n. 4, p. 468-501, 2012.

RATNADHARIYA, J. K.; CHANNIWALA, S. A. Three zone equilibrium and kinetic free modeling of biomass gasifier – A novel approach. *Renewable Energy*, v. 34, n. 4, p. 1050-1058, 2009.

REED, T. B.; DAS, A. *Handbook of biomass downdraft gasifier engine systems*. Golden, EUA: The Biomass Energy Foundation Press, 1988.

RENGANATHAN, T.; YADAV, M. V.; PUSHPAVANAM, S.; VOOLAPALLI, R. K.; CHO, Y. S. CO<sub>2</sub> utilization for gasification of carbonaceous feedstocks: A thermodynamic analysis. *Chemical Engineering Science*, v. 83, n. 3, p. 159-170, 2012.

RICKETTS, B.; HOTCHKISS, R.; LIVINGSTON, B.; HALL, M. Technology status review of waste/biomass co-gasification with coal. In: *5th European Gasification Conference*. Noordwijk, Holanda, 2002.

RODRIGUES, R. *Modelagem e simulação de um gaseificador em leito fixo para o tratamento térmico de resíduos sólidos da indústria calçadista*. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, Brasil, 2008.

RODRIGUES, R.; MARCILIO, N. R.; TRIERWEILER, J. O. Novo modelo para simulação de processos de gaseificação aplicando equilíbrio e cinética. In: *XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*. Búzios, Brasil, 2012.

RODRIGUES, R.; MARCILIO, N. R.; TRIERWEILER, J. O.; GODINHO, M.; PEREIRA, A. M. S. Co-gasification of footwear leather waste and high ash coal: A thermodynamic analysis. In: *27th Annual International Pittsburgh Coal Conference*. Istambul, Turquia, 2010.

RODRIGUES, R.; MUNIZ, A. R.; MARCILIO, N. R. Evaluation of biomass and coal co-gasification of Brazilian feedstock using a chemical equilibrium model. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2015. (No prelo).

RODRIGUES, R.; SECCHI, A. R.; MARCILIO, N. R.; GODINHO, M. Modeling of biomass gasification applied to a combined gasifier-combustor unit: Equilibrium and kinetic approaches. *Computer Aided Chemical Engineering*, v. 27A, p. 657-662, 2009.

ROESCH, H. *Downdraft gasification of various biomass feedstocks for energy production*. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade do Estado da Flórida (FSU), Tallahassee, EUA, 2011.

ROY, P. C.; DATTA, A.; CHAKRABORTY, N. Modelling of a downdraft biomass gasifier with finite rate kinetics in the reduction zone. *International Journal of Energy Research*, v. 33, n. 9, p. 833-851, 2009.

ROY, P. C.; DATTA, A.; CHAKRABORTY, N. Assessment of cow dung as a supplementary fuel in a downdraft biomass gasifier. *Renewable Energy*, v. 35, n. 2, p. 379-386, 2010.

ROY, P. C.; DATTA, A.; CHAKRABORTY, N. An assessment of different biomass feedstocks in a downdraft gasifier for engine application. *Fuel*, v. 106, p. 864-868, 2013.

RUPESH, S.; MURALEEDHARAN, C.; ARUN, P. A comparative study on gaseous fuel generation capability of biomass materials by thermo-chemical gasification using stoichiometric

quasi-steady-state model. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, v. 6, n. 4, p. 375-384, 2015.

ŚCIAŹKO, M.; STEPIEŃ, L. A modified Gibbs free energy minimisation model for fluid bed coal gasification. *Chemical and Process Engineering*, v. 36, n. 1, p. 73-87, 2015.

SEABRA, J. E. A.; TAO, L.; CHUN, H. L.; MACEDO, I. C. A techno-economic evaluation of the effects of centralized cellulosic ethanol and co-products refinery options with sugarcane mill clustering. *Biomass & Bioenergy*, v. 34, n. 8, p. 1065-1078, 2010.

SENNECA, O. Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels. *Fuel Processing Technology*, v. 88, n. 1, p. 87-97, 2007.

SEPTIEN, S.; VALIN, S.; DUPONT, C.; PEYROT, M.; SALVADOR, S. Effect of particle size and temperature on woody biomass fast pyrolysis at high temperature (1000–1400°C). *Fuel*, v. 97, p. 202-210, 2012.

SHABBAR, S.; JANAJREH, I. Thermodynamic equilibrium analysis of coal gasification using Gibbs energy minimization method. *Energy Conversion and Management*, v. 65, p. 755-763, 2013.

SILVA, V. B.; ROUBOA, A. Using a two-stage equilibrium model to simulate oxygen air enriched gasification of pine biomass residues. *Fuel Processing Technology*, v. 109, p. 111-117, 2013.

SIMONE, M.; BARONTINI, F.; NICOLELLA, C.; TOGNOTTI, L. Assessment of syngas composition variability in a pilot-scale downdraft biomass gasifier by an extended equilibrium model. *Bioresource Technology*, v. 140, p. 43-52, 2013.

SINGH, R. I.; BRINK, A.; HUPA, M. CFD modeling to study fluidized bed combustion and gasification. *Applied Thermal Engineering*, v. 52, n. 2, p. 585-614, 2013.

SMITH, G. P.; GOLDEN, D. M.; FRENKLACH, M.; MORIARTY, N. W.; EITENEER, B.; GOLDENBERG, M.; BOWMAN, C. T.; HANSON, R. K.; SONG, S.; GARDINERSPACEJR., W. C.; LISSIAŃSKI, V. V.; QIN, Z. *GRI-Mech 3.0*. Universidade da Califórnia (UC), Berkeley, EUA, 1999.

SOLOMON, P. R.; FLETCHER, T. H.; PUGMIRE, R. J. Progress in coal pyrolysis. *Fuel*, v. 72, n. 5, p. 587-597, 1993.

SOLOMON, P. R.; SERIO, M. A.; SUUBERG, E. M. Coal pyrolysis: Experiments, kinetic rates and mechanisms. *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 18, n. 2, p. 133-220, 1992.

---

SOMMARIVA, S.; MAFFEI, T.; MIGLIAVACCA, G.; FARAVELLI, T.; RANZI, E. A predictive multi-step kinetic model of coal devolatilization. *Fuel*, v. 89, n. 2, p. 318-328, 2010.

SONG, Y.; FENG, J.; JI, M.; DING, T.; QIN, Y.; LI, W. Impact of biomass on energy and element utilization efficiency during co-gasification with coal. *Fuel Processing Technology*, v. 115, p. 42-49, 2013.

SOUZA-SANTOS, M. L. *Solid fuels combustion and gasification: Modeling, simulation, and equipment operation*. Nova York, EUA: Marcel Dekker, 2004.

SREEJITH, C. C.; ARUN, P.; MURALEEDHARAN, C. Thermo-chemical analysis of biomass gasification by Gibbs free energy minimization model—Part: I (Optimization of pressure and temperature). *International Journal of Green Energy*, v. 10, n. 3, p. 231-256, 2013.

STARK, A. K. *Multi-scale chemistry modeling of the thermochemical conversion of biomass in a fluidized bed gasifier*. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Mecânica. Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT), Cambridge, EUA, 2015.

SYED, S.; JANAJREH, I.; GHENAI, C. Thermodynamics equilibrium analysis within the entrained flow gasifier environment. *International Journal of Thermal & Environmental Engineering*, v. 4, n. 1, p. 47-54, 2012.

THUNMAN, H.; DAVIDSSON, K.; LECKNER, B. Separation of drying and devolatilization during conversion of solid fuels. *Combustion and Flame*, v. 137, n. 1, p. 242-250, 2004.

VAEZI, M.; PASSANDIDEH-FARD, M.; MOGHIMAN, M.; CHARMCHI, M. On a methodology for selecting biomass materials for gasification purposes. *Fuel Processing Technology*, v. 98, p. 74-81, 2012.

VAKALIS, S.; PRANDO, D.; PATUZZI, F.; BARATIERI, M. Thermodynamic modelling of biomass downdraft gasifiers: Introduction to the “multi-box” concept. In: *22nd European Biomass Conference and Exhibition*. Hamburgo, Alemanha, 2014.

VASSILEV, S. V.; BAXTER, D.; ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C. G. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, v. 89, n. 5, p. 913-933, 2010.

VILLANUEVA, A. L.; GÓMEZ-BAREA, A.; REVUELTA, E.; CAMPOY, M.; OLLERO, P. Guidelines for selection of gasifiers modelling strategies. In: *16th European Biomass Conference & Exhibition*. Valência, Espanha, 2008.

WANDER, P. R.; ALTAFINI, C. R.; BARRETO, R. M. Assessment of a small sawdust gasification unit. *Biomass & Bioenergy*, v. 27, n. 5, p. 467-476, 2004.

WANG, Y.; YAN, L. CFD studies on biomass thermochemical conversion. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 9, p. 1108-1130, 2008.

WATKINSON, A. P.; LUCAS, J. P.; LIM, C. J. A prediction of performance of commercial coal gasifiers. *Fuel*, v. 70, n. 4, p. 519-527, 1991.

WCA. *Coal statistics*. Londres, Reino Unido: World Coal Association (WCA), 2012.

WHITE, J. E.; CATALLO, W. J.; LEGENDRE, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *Journal Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 91, n. 1, p. 1-33, 2011.

YOSHIDA, H.; KYIONO, F.; TAJIMA, H.; YAMASAKI, A.; OGASAWARA, K.; MASUYAMA, T. Two-stage equilibrium model for a coal gasifier to predict the accurate carbon conversion in hydrogen production. *Fuel*, v. 87, n. 10-11, p. 2186-2193, 2008.

ZAINAL, Z. A.; ALI, R.; LEAN, C. H.; SEETHARAMU, K. N. Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials. *Energy Conversion and Management*, v. 42, n. 2, p. 1499-1515, 2001.

ZHAO, W.; DING, Y.; LIU, Z.; WU, Z. Modeling for an entrained flow coal gasifier with partitioning zone approach. In: *7th World Congress on Intelligent Control and Automation*. Chongqing, China, 2008, p. 7374-7379.