



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO – TÉRMICAS E FLUIDOS

ANTONIO GERALDO DE PAULA OLIVEIRA

PREDIÇÃO DO DESEMPENHO DE GASIFICADORES DE BIOMASSA
UTILIZANDO EQUILÍBRIO QUÍMICO

Belém – PA - Brasil

Agosto de 2007

ANTONIO GERALDO DE PAULA OLIVEIRA

**PREDIÇÃO DO DESEMPENHO DE GASIFICADORES DE BIOMASSA
UTILIZANDO EQUILÍBRIO QUÍMICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, área de Térmicas e Fluidos, da Universidade Federal do Pará como requisito para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Manoel Fernandes Martins
Nogueira, Ph.D

Belém

2007

**Dados Internacionais de catalogação – na – publicação (CIP),
Biblioteca do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Belém-PA.**

Oliveira, Antônio Geraldo de Paula

**Predição do desempenho de gasificadores de biomassa utilizando equilíbrio químico / Antônio Geraldo de Paula Oliveira; orientador Manoel Fernandes Martins Nogueira. – 2007
83p.**

Dissertação (mestrado) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal do Pará, 2007.

1.BIOMASSA – gasificação. I. Nogueira, Manoel Fernandes Martins, orientador. II. Título.

CDD 19 ed. 662.65

ANTONIO GERALDO DE PAULA OLIVEIRA

**PREDIÇÃO DO DESEMPENHO DE GASIFICADORES DE BIOMASSA
UTILIZANDO EQUILÍBRIO QUÍMICO**

Dissertação submetida para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Pará.

Belém-Pará, 10 de Agosto de 2007.

BANCA EXAMINADORA:

Manoel Fernandes Martins Nogueira, Ph.D
Orientador

Dr. Carlos Alberto Gurgel Veras
Membro externo

Dr. Emanuel Negrão Macêdo
Membro externo

Dr. Daniel Onofre de Almeida Cruz
Membro

*Se existe uma forma de fazer melhor,
descubra.*

(Thomas Edson)

Agradecimentos

RESUMO

A tecnologia de gasificação tem sido objeto de estudo de vários pesquisadores ao redor do planeta, principalmente para aplicações na geração de eletricidade a partir de biomassa. Neste trabalho é apresentado um modelo simplificado para gasificação de biomassa baseado nas considerações de equilíbrio químico. O modelo consiste da aplicação das leis de conservação de massa e energia acompanhadas da aplicação da minimização da energia livre de Gibbs no gás produzido. Apesar da simplicidade do modelo seus resultados são confiáveis ao prever os parâmetros de trabalho de sistemas de gasificação. A composição da biomassa, temperatura do ar, teor de umidade e perdas de calor são parâmetros que podem ser variados para se fazer a análise dos diferentes pontos de operação do gasificador. Os resultados obtidos foram comparados com resultados experimentais e apresentaram boa concordância com os mesmos.

ABSTRACT

The gasification technology has been object of study of many researchers, especially those involved in power generation use biomass. This paper presents a simplified model for biomass gasification based on chemical equilibrium considerations. The model consists in the minimization of the Gibbs free energy of the produced gas, constrained by mass and energy balances for the system. Despite the simplicity of the model, its results are reliable in identifying the tendencies of the working parameters for the system. Biomass composition, gasification temperature (air supplied), moisture content, air temperature, and heat losses are parameters that may be varied in order to evaluate different operational points. Results obtained are compared to those found in real operation of gasification processes and they shown good agreement.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Esquemas dos (a) escoamento laminar, (b) escoamento pistonado (plug-flow)	21
Figura 3.1: Esquema de um gasificador contracorrente.	25
Figura 3.2 – Esquema de um gasificador co-corrente.	27
Figura 3.3 – Esquema de um gasificador de fluxo-cruzado.	29
Figura 3.4: Esquema de um gasificador de leito fluidizado.	30
Figura 3.5: Fluxo de calor e reações químicas que ocorrem no processo de gasificação. Fonte: (Knoef, 2005) ..	31
Figura 5.1: Esquema do modelo de equilíbrio químico.	45
Figura 5.2: Esquema do ajuste de CH ₄ e C no modelo de equilíbrio químico.	47
Figura 5.3: Esquema do ajuste de CH ₄ e C por equações empíricas no modelo de equilíbrio químico.	49
Figura 6.1: Comparação entre os resultados previstos pelo Modelo III e resultados experimentais de (Li, Grace <i>et al.</i> , 2004).	60
Figura 6.2: Eficiências energética e exergética para gasificação de bagaço de cana.	63
Figura 6.3: Influencia da umidade na temperatura e na exergia destruída no processo de gasificação.	66
Figura 6.4: Influencia da umidade na composição do gás produzido.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Composição e propriedades típicas dos gases produzidos nos gasificadores.	30
Tabela 6.1: Dados experimentais de um gasificador downdraft com bagaço de cana.	50
Tabela 6.2: Características técnicas de diferentes tipos de biomassa em base seca.	51
Tabela 6.3: Resultados para o Experimento 1 – Modelo I.....	51
Tabela 6.4: Resultados para o Experimento 2 – Modelo I.....	52
Tabela 6.5: Resultados para o Experimento 3 – Modelo I.....	52
Tabela 6.6: Resultados para o Experimento 1 – Modelo II.....	54
Tabela 6.7: Resultados para o Experimento 2 – Modelo II.....	54
Tabela 6.8: Resultados para o Experimento 3 – Modelo II.....	55
Tabela 6.9: Resultados para o Experimento 1 – Modelo III.....	57
Tabela 6.10: Resultados de um gasificador de leito fluidizado com mixed.....	58
Tabela 6.11: Resultados para o Experimento 4 – Modelo III.....	58
Tabela 6.12: Resultados para o Experimento 5 – Modelo III.....	59
Tabela 6.13: Resultados de um gasificador de leito fluidizado com bagaço de cana.....	61
Tabela 6.14: Resultados para o Experimento 6 – Modelo III.....	62
Tabela 6.15: Resultados para o Experimento 7 – Modelo III.....	62

NOMENCLATURA

a	umidade da biomassa
C	teor de carbono da biomassa
E_d	exergia destruída (kW)
e	exergia específica em base mássica (kJ/kg)
\bar{e}	exergia específica em base molar (kJ/kmol)
\dot{e}	fluxo de exergia (kW)
f	coeficiente de perdas térmicas (varia de 0 - 1)
G	energia livre de Gibbs (kJ/kg)
g	aceleração da gravidade (m/s ²)
H	teor de hidrogênio na biomassa
H_{prod}	energia contida nos produtos a condições normais de pressão e temperatura (kJ)
H_{reag}	energia contida nos reagentes a condições normais de pressão e temperatura (kJ)
h	entalpia específica em base mássica (kJ/kg)
\bar{h}	entalpia específica em base molar (kJ/kmol)
\bar{h}_f	entalpia de formação em base molar (kJ/kmol)
\dot{m}	fluxo de massa (kg/s)
n	número de átomos da espécie k na molécula j
N	número de moles de hidrogênio contido na biomassa seca
N_j	número total de moléculas j
N	teor de nitrogênio da biomassa
O	teor de oxigênio da biomassa
PCI	poder calorífico inferior da biomassa (kJ/kg)
PCS	poder calorífico superior da biomassa (kJ/kg)
PC	poder calorífico dos gases (kJ/kg)
\dot{Q}_j	taxa de transferência de calor onde a temperatura é T_j (kW)
R	constante universal dos gases (kJ/kmol-K)

s	entropia específica em base mássica (kJ/kg-K)
\bar{s}	entropia específica em base molar (kJ/kmol-K)
T_{ref}	temperatura de referência (°C)
T	temperatura (°C)
u	velocidade (m/s)
\dot{W}	taxa de transferência de energia através do trabalho (kW)
Y	fração mássica
z	deslocamento vertical (m)

Subscrito

bio	biomassa
dry	seco (referente ao gás)
k	índice para átomos
f	fluxo
0	ambiente de referência
cv	volume de controle (control volume)
i	entrada (inlet)
e	saída (exit)
air	ar
j	índice para espécie química
pg	gás produzido (produced gas)
db	biomassa seca (dry biomass)
cg	gás frio (cold gas)
UC	carbono não convertido (unconverted carbon)
v	vapor

Sobre escrito

0	estado padrão
ch	química (chemical)

Símbolos Gregos

ϕ	razão de equivalência (razão entre ar - combustível e ar -
--------	--

combustível estequiométrico)

λ multiplicador Lagrange

η eficiência

μ potencial químico (kJ/kmol)

β correlação empírica para cálculo do equilíbrio químico

α coeficiente para o cálculo da exergia química da biomassa em

função do PCI

χ fração molar

SUMÁRIO

RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS.....	IX
NOMENCLATURA	X
SUMÁRIO	XIII
1 INTRODUÇÃO	15
1.1 MOTIVAÇÃO	15
1.2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
1.3 OBJETIVOS.....	17
2 MODELAGEM DO PROCESSO DE GASIFICAÇÃO	19
2.1 MODELOS EM REGIME ESTACIONÁRIO	19
2.1.1 Modelos 0D estacionário.....	19
2.1.2 Modelos 1D estacionário.....	20
2.1.3 Modelos 2D estacionário.....	21
2.1.4 Modelos 3D estacionário.....	22
2.2 MODELOS EM REGIME TRANSIENTE.....	22
2.2.1 Modelos nD dinâmicos.....	22
2.3 A ESCOLHA DO MODELO	22
3 GASIFICADORES E O PROCESSO DE GASIFICAÇÃO.....	24
3.1 PRINCIPAIS TIPOS DE GASIFICADORES NA ATUALIDADE.....	24
3.1.1 Gasificadores de leito fixo.....	24
3.1.2 Gasificadores de leito fluidizado.....	29
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS DIFERENTES TIPOS DE GASIFICADORES PELA COMPOSIÇÃO E PODER CALORÍFICO DOS GASES QUE SÃO PRODUZIDOS.	30
3.3 ENTENDIMENTO DOS PRINCÍPIOS DE FUNCIONAMENTO DE UM GASIFICADOR.	31
3.3.1 Fases do processo de gasificação.	31
3.3.2 Craqueamento do alcatrão.....	33
4 MODELO 0D ESTACIONÁRIO APLICADO A GASIFICAÇÃO DE BIOMASSA	34
4.1 DEFINIÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS.....	35
4.1.1 Biomassa.....	35
4.1.2 Gases	36
4.2 EQUAÇÕES BÁSICAS	38

4.2.1	<i>Balanço de massa</i>	38
4.2.2	<i>Balanço de energia</i>	39
4.2.3	<i>Balanço de exergia</i>	39
4.2.4	<i>Eficiências</i>	39
4.2.5	<i>Equilíbrio químico</i>	41
5	DESCRIÇÃO DOS MODELOS APLICADOS	44
5.1	MODELO DE PURO EQUILÍBRIO (MODELO I)	44
5.1.1	<i>Balanço de energia</i>	45
5.1.2	<i>Balanço de exergia</i>	46
5.2	MODELO DE PURO EQUILÍBRIO COM C E CH ₄ DEFINIDOS PELO USUÁRIO (MODELO II)	46
5.2.1	<i>Balanço de exergia</i>	47
5.3	MODELO DE PURO EQUILÍBRIO COM C E CH ₄ CALCULADO POR EQUAÇÕES EMPÍRICAS (MODELO III)	48
6	RESULTADOS OBTIDOS	50
6.1	COMPARAÇÃO COM OS DADOS EXPERIMENTAIS	50
6.1.1	<i>Modelo I (modelo de puro equilíbrio químico)</i>	51
6.1.2	<i>Modelo II (modelo de puro equilíbrio com C e CH₄ definidos pelo usuário)</i>	53
6.1.3	<i>Modelo III (modelo de puro equilíbrio com C e CH₄ calculado por equações empíricas)</i>	56
6.2	AVALIAÇÃO ENERGÉTICA E EXERGÉTICA	63
6.3	ESTUDO PARAMÉTRICO	65
6.3.1	<i>Teor de umidade</i>	65
6.3.2	<i>Perdas de calor</i>	68
6.3.3	<i>Pré-aquecimento do ar e/ou da biomassa na entrada do gasificador</i>	68
7	COMENTÁRIOS FINAIS	69
	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	71
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
	ANEXO I	74
	ANEXO II	76

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

O programa do MME Luz Para Todos identifica que existem na região Amazônica 250.000 unidades consumidoras de energia elétrica que não poderão ser atendidas por extensão de rede elétrica devido as condições topográficas e ambientais da região inviabilizarem economicamente essa alternativa. As tecnologias hoje comercialmente disponíveis para atenderem essa população são os grupos diesel, micro centrais hidrelétricas, fotovoltaicas e eólicas. Porém a tecnologia que tem maior potencial para atender todas essas comunidades é a gasificação, pois como condição para ser operacional e necessário apenas a disponibilidade de biomassa, diferentemente das MCHs que necessitam de desníveis topográficos e nem todas as regiões podem oferecer esses desníveis. No caso do geradores diesel, apesar da tecnologia ser consagrada, possuem o inconveniente de exigirem uma infra-estrutura de transporte de combustível e serem poluentes. Já fotovoltaica e eólica não consegue fornecer energia em quantidades necessárias para atender as atividades produtivas e a velocidade dos ventos na maioria da região amazônica é inferior aos valores mínimos exigidos pela tecnologia. Por outro lado, a região amazônica possui abundância de biomassa disponível para ser aproveitada para fins energéticos, seja de origem em processos agroindústrias, seja do manejo de florestas nativas, seja do uso de florestas energéticas. Uma alternativa interessante seria o de combinar a utilização da biomassa local, sem necessidade de transporte, com o uso de motores diesel ou até mesmo células a combustível. A tecnologia de gaseificação faz essa combinação. Virtualmente qualquer matéria orgânica pode ser utilizada como combustível para um gasificador que converte essa biomassa em gás contendo monóxido de carbono, metano e hidrogênio que podem ser misturados com o ar de alimentação de motores diesel reduzindo o consumo de diesel em até 75% ou como combustível para uma CaC.

1.2 Revisão Bibliográfica

O crescente interesse da utilização da biomassa em plantas geradoras de potência vem impulsionando as pesquisas sobre os processos envolvidos na

conversão térmica da biomassa. Em uma abordagem simplificada o presente trabalho investiga o desempenho de sistemas de gasificação de biomassa. Trabalhos recentemente publicados apontam o interesse sobre o tema.

No trabalho de (Ruggiero e Manfrida, 1999) foi feito um modelo de equilíbrio químico para predição dos gases produzidos por um gasificador de leito fixo do tipo downdraft, no mesmo trabalho foi concluído que a técnica de equilíbrio químico pode ser utilizada com este fim desde que o gasificador apresente um quantidade quase nula de produção de alcatrão, pois o modelo não é capaz de prever o processo de pirólise que forma o alcatrão.

Em (Blasi, 2000) foi feita a modelagem de uma gasificador do tipo downdraft, aspectos cinéticos e transientes do processo foram considerados, e através disso foi possível estudar a dinâmica do processo de gasificação, como a frente de chama, tempo de ignição, formação de alcatrão, além de um estudo detalhado dos perfis de temperatura e concentração dos gases na seção longitudinal do gasificador.

Para uma análise dinâmica do processo de combustão e gasificação em leito fixo, foi desenvolvido o código FLIC (Fluid Dynamics Incinerator Code) pela Universidade de Sheffield – UK, para a validação deste software tem sido realizado uma série de trabalhos por (Yang, Goh *et al.*, 2002; Yang, Sharifi *et al.*, 2004; Yang, Ryu *et al.*, 2006).

No estudo de (Zainal, Ali *et al.*, 2001) foi estudado a influencia da umidade na composição dos gases produzidos por gasificadores. O estudo foi realizado para diferentes tipos de biomassa.

Utilizando de um modelo que considera o equilíbrio químico (Prins, Ptasinski *et al.*, 2003) fizeram um estudo termodinâmico das reações gás-carvão para avaliar energeticamente e exergeticamente o processo de gasificação de carvão vegetal.

No trabalho de (Altafini, Wander *et al.*, 2003) foi feito um estudo dos parâmetros de trabalho de um gasificador de resíduo utilizando do modelo de equilíbrio químico não estequiométrico. A análise leva em consideração principalmente a influência do teor de umidade da biomassa sobre a concentração dos gases na saída do gasificador e poder calorífico.

No que diz respeito à gasificadores de leito fluidizado, (Li, Grace *et al.*, 2004) fizeram um estudo experimental para caracterizar os aspectos de funcionamento desse tipo de gasificadores. Neste estudo foi constatado que os gasificadores de

leito fluidizado operam distantes do ponto de equilíbrio, principalmente no que diz respeito ao carbono não convertido e a formação de metano. Com base nos resultados experimentais foram desenvolvidas equações empíricas para considerar os efeitos cinéticos do processo de gasificação, essas equações calculam a quantidade de carbono não convertido e o teor de metano, a concentração dos outros gases é calculada pelo equilíbrio químico.

Com um intuito de considerar os aspectos cinéticos da gasificação de biomassa em um gasificador concorrente (Fock e Thonsen, 2000) propôs que as concentrações de metano e a fração de carbono não convertido fossem colocados como valores constantes no início de cada cálculo, o restante das espécies seriam calculadas através da minimização da energia livre de Gibbs.

Para se fazer uma análise mais criteriosa da performance do processo de gasificação de biomassa, (Prins e Ptasinski, 2005) propuseram quatro diferentes equações para o cálculo da exergia disponível no processo de gasificação, onde cada uma dessas equações teria uma aplicação específica de acordo com a necessidade do produto final (gás de síntese, eletricidade, calor, carvão).

A modelagem dos processos de gasificação considerando o equilíbrio químico tem como um dos dados de entrada a temperatura do equilíbrio, no trabalho de (Melgar, Pérez *et al.*, 2007) foi utilizado um modelo de equilíbrio químico, porém a temperatura do equilíbrio era calculada como a temperatura de chama adiabática do processo, que era fornecida pelo próprio modelo.

A revisão bibliográfica apresentada mostra que há uma predominância na utilização de modelos de equilíbrio químico quando se quer estimar a performance de processos de gasificação. Isso se deve ao fato de que modelos de equilíbrio químicos são mais simples de serem desenvolvidos e requerem uma baixa capacidade computacional (Souza-Santos, 2004). Vale ressaltar que esses modelos de equilíbrio químico não são aplicados a gasificadores com alta taxa de produção de alcatrão, pois esses modelos não são capazes de prever o processo de pirólise.

1.3 Objetivos

- Implementação de um modelo de equilíbrio químico para predição da composição dos gases produzidos em gasificadores de leito fixo com produção de alcatrão irrisória;

- Análise de energética e exérgica de gasificadores;
- Estudo paramétrico da influencia da umidade no processo de gasificação.

2 MODELAGEM DO PROCESSO DE GASIFICAÇÃO

2.1 Modelos em regime estacionário

Apesar da definição de regime estacionário ser bastante empregada, alguns problemas podem surgir se este conceito não for bem compreendido. Logo serão feitas algumas considerações para que se possa prosseguir na apresentação dos modelos.

Coordenadas espaciais serão estabelecidas a um volume de controle em regime estacionário se:

- A superfície de controle não deformar-se ou mover-se;
- O fluxo de massa para cada fluxo de saída e entrada permanecer constante;
- As taxas de transferência de calor e de trabalho entre o volume de controle e a vizinhança forem constantes.

Rigorosamente não existe um regime estacionário perfeito para esses equipamentos, até para aquelas operações que são consideradas estacionárias, existem alguns graus de flutuações de versus o tempo em variáveis como a temperatura e pressão, concentração. Por outro lado, na maioria das vezes, vários processos industriais (inclui-se a gasificação) operam dentro de intervalos de variação próximos da média podendo ser tratados como estacionários.

2.1.1 Modelos 0D estacionário

O modelo 0D trabalha em uma relação direta entre a entrada e a saída das variáveis em um volume de controle sem considerar os fenômenos que ocorrem dentro do volume de controle. Conseqüentemente, não é possível nenhuma descrição ou cálculo dos perfis de temperatura, velocidade ou de concentração para o gasificador estudado.

Devido não haver nenhuma descrição de como processo ocorre no espaço, os modelos 0D requerem assumir que o equipamento está em equilíbrio químico e termodinâmico nos fluxos de saída. Porém assumir estas condições pode constituir uma simplificação que tenda a mostrar falsos resultados como:

- Rigorosamente, para o equilíbrio ser atingido é necessário um tempo de residência dos componentes ou substâncias dentro do equipamento suficiente para que atinjam esse estado. Isso pode não ocorrer de acordo com o tipo do equipamento;
- Para a determinação da composição no equilíbrio dos fluxos de saída é necessário o valor da temperatura desses componentes. No entanto, para calcular essa temperatura é necessário aplicar-se um balanço de energia. Para isto, as composições e temperaturas dos fluxos devem ser conhecidos para que se calcule as entalpias ou energias internas dos fluxos de saída. Métodos iterativos trabalham bem se os fluxos de saída são compostos por um ou dois componentes. Entretanto, os processos iterativos podem acumular vários problemas de convergência podendo-se tornar um inábil problema computacional. A maior parte desses problemas leva muito tempo para alcançar a solução, ou até mesmo não alcançam.
- Se o processo reações sólido-gasosa a conversão do sólido em reação (biomassa ou carvão) é usualmente desconhecida. Além disso, o volume de reações ocorre em pontos de alta temperatura no interior do equipamento e esta temperatura é geralmente muito maior que a temperatura dos fluxos de saída. Devido essas baixas temperaturas, o modelo não pode prever uma série de fenômenos que ocorrem a altas temperaturas como: limites de explosão, formação de poluentes como NO_x , entre outros.
- Modelos 0D são deficientes também nos casos de gasificação de sólidos devido aos fenômenos da pirólise e volatilização. Esses processos são muito complexos por introduzirem gases e misturas complexas de substâncias orgânicas e não-orgânicas em determinadas regiões do gasificador de forma a comprometer o cálculo da composição e da temperatura dos gases de saída.

2.1.2 Modelos 1D estacionário

Neste segundo nível de modelagem é assumido que todas as propriedades ou condições no interior do equipamento variam em apenas um espaço de

coordenadas. Porém estes modelos constituem uma considerável evolução sobre o modelo 0D em qualidade e quantidade das informações fornecidas. A hipótese do equilíbrio não é mais necessária nesse modelo, e os perfis de temperatura, concentração e pressão podem ser determinados ao longo do equipamento.

A evolução desse modelo deve-se a utilização de equações diferenciais para resolver o problema físico. Conseqüentemente o modelo 1D exige um ferramental matemático mais elaborado que o modelo 0D, tornando-se assim mais robusto e necessitando de maior tempo computacional para obtenção dos resultados.

2.1.3 Modelos 2D estacionário

Os modelos em duas dimensões podem ser necessários onde as variações das propriedades numa segunda dimensão não podem ser negligenciadas. Como exemplo pode-se utilizar a diferença entre o escoamento laminar e o escoamento pistonado (plug-flow) mostrados na Figura 2.1.

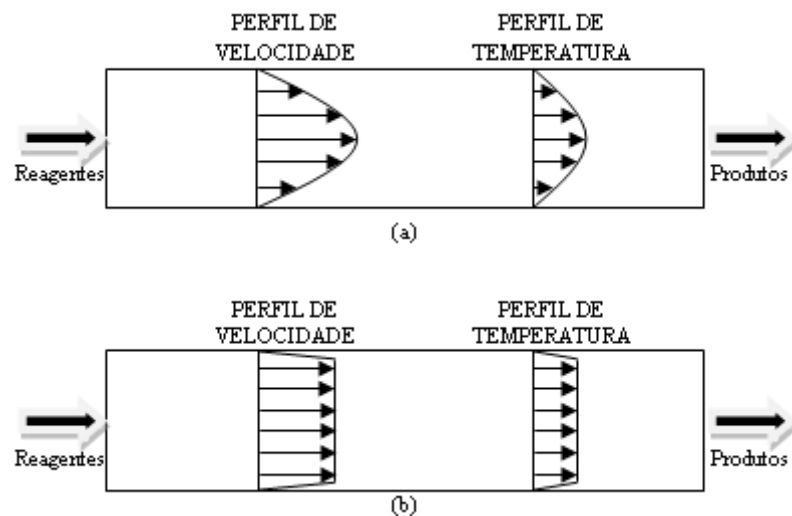


Figura 2.1: Esquemas dos (a) escoamento laminar, (b) escoamento pistonado (plug-flow)

A Figura 2.1a mostra um reator onde existe variação das propriedades em uma das direções, conseqüentemente em um equipamento que opere sob esta condição é necessário a aplicação de um modelo 2D. Já no caso mostrado na Figura 2.1b as variações das propriedades em uma das seções são negligenciáveis, podendo assim ser aplicado um modelo 1D sem danos para os resultados.

2.1.4 Modelos 3D estacionário

Nesses tipos de modelos todas as coordenadas espaciais são consideradas tornando o problema mais complexo e árduo para se resolvido. Devido sua complexidade, os modelos 3D são raramente adotados, existem comercialmente vários pacotes CFD (computational fluid dynamics) que são capazes de resolver problemas em 3D, porem os mesmos ainda são insipientes na resolução de casos de combustão e gasificação em leito fixo.

2.2 Modelos em regime transiente

2.2.1 Modelos nD dinâmicos

Esses tipos de modelos podem ser descritos como os modelos descritos anteriormente acrescido da variável tempo. Vários processos são criados para ter progressivos ou repetitivos acréscimos ou decréscimos dos valores de entrada ou saída de temperatura, pressão, concentração, etc. Exemplos desses tipos de processos podem ser gasificadores, motores de combustão interna entre vários outros.

2.3 A escolha do modelo

A escolha entre os vários modelos existentes deve ser feita baseada na necessidade. Sofisticação não é garantia de qualidade, e o mesmo é válido pra extrema simplicidade.

As seguintes sugestões servem como guia para a escolha de um modelo adequado:

1. Se o regime é estacionário, é aconselhável começar por um modelo 0D. Mesmo que este não seja o nível desejado a se alcançar, é útil para verificar se a concepção ou idéias sobre a operação do processo é coerente ou não. Conservação da massa e energia devem ser sempre utilizadas;
2. Comparações entre resultados de simulação e de análises experimentais sempre devem ser feitas;
3. Se os resultados não tiverem boa concordância, de pelos menos o

mesmo grau de aproximação, as equações do modelo devem ser revisadas, além das hipóteses e aproximações. Então o processo deve voltar para o passo 2. Checado o modelo, se ele continuar a não fornecer resultados satisfatórios aconselha-se a adição de mais uma dimensão;

4. Antes de avançar-se para um nível mais sofisticado de modelagem é necessário verificar o que pode ser medido no equipamento a ser simulado. Adicionalmente, deve ser verificado se as medidas e informações disponíveis serão suficientes para comparar-se com o próximo nível da simulação.

3 GASIFICADORES E O PROCESSO DE GASIFICAÇÃO.

3.1 Principais tipos de gasificadores na atualidade.

A grande maioria dos gasificadores em comercialização ou em fase de desenvolvimento pode ser classificada segundo o tipo de leito utilizado, em uma das duas concepções apresentadas a seguir:

- Gasificador de leito fixo;
- Gasificador de leito fluidizado ou leito circulante.

3.1.1 Gasificadores de leito fixo.

Nos gasificadores de leito fixo, destacam-se dois grandes subgrupos: os de circulação de gases contracorrente (“updraft”) e co-corrente (“downdraft”). Apesar da diferenciação entre os gasificadores co-corrente e contracorrente parecer trivial, na realidade são processos muito diferenciados. Esses tipos de gasificadores têm sido utilizados para potências abaixo de 1 MW, mas ainda não são economicamente competitivos com outras tecnologias de geração de energia nessa faixa de potência.

Dentre os gasificadores de leito fixo pode ser destacado também os gasificadores de fluxo-cruzado.

3.1.1.1 Gasificador contracorrente (updraft).

Contracorrente se refere ao fato do combustível ser alimentado pelo topo (através de uma válvula rotativa ou porta de alimentação) e desce em contracorrente ao ar ou oxigênio (também misturado com vapor d’água ou CO₂), introduzido pela grelha, localizada na base do gasificador.

Os gasificadores contracorrente tendem a ter uma eficiência térmica alta, pelo fato dos gases quentes provenientes da zona de combustão aquecerem a carga de combustível ao passar por ela. Tendo a simplicidade como principal característica, possui, no entanto, a desvantagem de produzir um gás com alto teor de poluentes. Nenhum dos alcatrões e outros produtos de pirólise são craqueados na zona de combustão, e são levados pelo fluxo de gases para cima do gasificador podendo causar incrustações nas tubulações.

Na Figura 3.1 são apresentadas às regiões normalmente encontradas ao longo da altura do leito de um gasificador contracorrente típico.

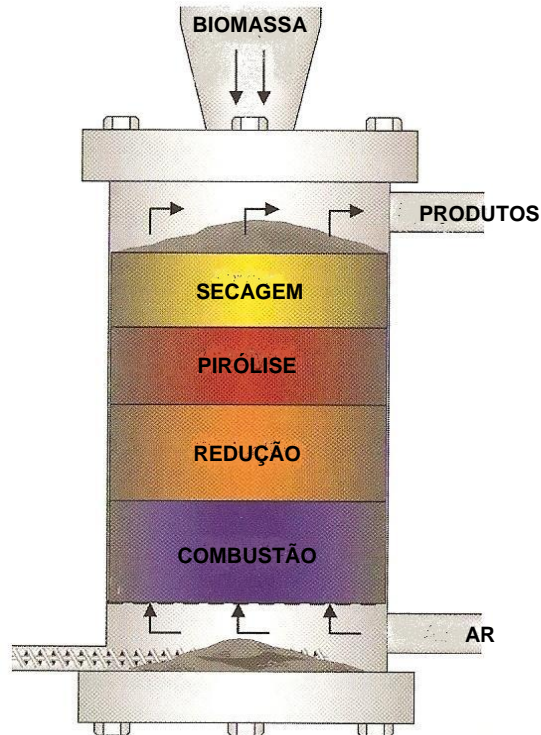


Figura 3.1: Esquema de um gasificador contracorrente.

As primeiras camadas de carvão vegetal são apoiadas sobre a grelha e entram em combustão intensa, produzindo CO_2 e H_2O a temperaturas elevadas, que posteriormente são reduzidas a CO e H_2 conforme eles passam pela camada descendente de carvão, resfriando a temperaturas da ordem de 750°C . Abaixo desta temperatura as taxas de reações de gasificação caem significativamente, praticamente cessando. Os gases, porém, ao subirem, continuam trocando calor com a corrente de sólidos, promovendo a sua pirólise, com liberação e incorporação à corrente gasosa da matéria volátil do combustível, e, em seqüência, aquecimento e secagem. Os gases, já frios e com a incorporação da matéria volátil e umidade do combustível alimentado saem pelo topo do gasificador.

As cinzas do combustível, ainda com certa fração de carbono não convertido em gás, saem pela base do gasificador.

As principais vantagens dos gasificadores contracorrentes são:

- Simplicidade operacional e habilidade de gasificar materiais com

elevado teor de água e material inorgânico, como lodo residual do tratamento de esgoto e biomassa com alto teor de umidade;

- Possui alto teor de CO que isento do alcatrão representa grandes vantagens;
- Pode trabalhar com biomassa de diversas granulometrias.

As principais desvantagens são:

- Os gases gerados normalmente contem de 10 a 20 % do alcatrão gerado na pirólise do combustível, com uma concentração da ordem de 100 g/Nm³. Estes alcatrões, no entanto, queimam bem em processos de combustão direta.
- No caso de aplicações em motores de combustão interna, turbinas ou para geração de gás de síntese, o alcatrão deverá ser removido;
- A grelha pode ser submetida a temperaturas muito elevadas, a não ser que vapor d'água ou CO₂ seja injetado com o ar ou oxigênio;
- A granulometria do combustível alimentado tem de ser uniforme para evitar perda de carga elevada no leito (no caso do gasificador atmosférico) ou formação de canais preferenciais;
- O alto teor de alcatrão é prejudicial às células a combustível.

3.1.1.2 Gasificador co-corrente (downdraft).

O gasificador co-corrente (Figura 3.2) se assemelha construtivamente ao gasificador contracorrente, exceto que o ar e o gás fluem para baixo, na mesma direção que o combustível. Esta mudança de sentido faz toda a diferença para um combustível com teor elevado de matéria volátil como a biomassa. Neste tipo de gasificador, o ar injetado no gasificador, pode queimar até 99,9 % do alcatrão liberado pelo combustível.

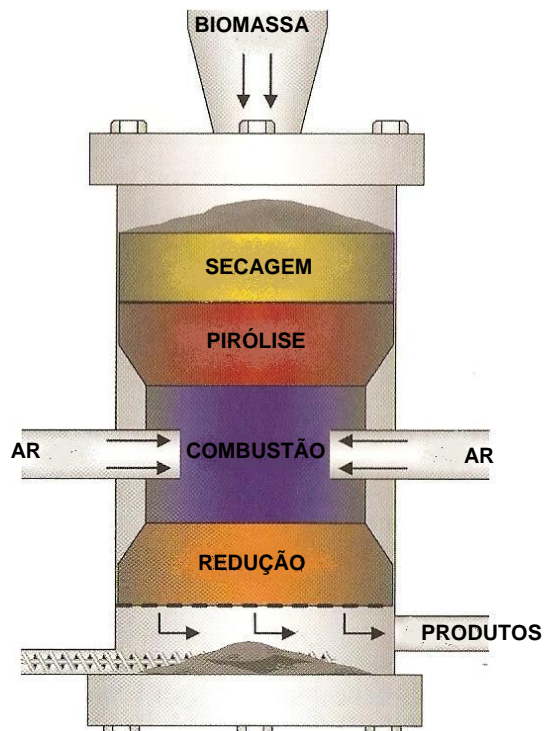


Figura 3.2 – Esquema de um gasificador co-corrente.

Conforme mostrado na Figura 3.2 o material sólido localizado logo acima da região de pirólise sofre um preaquecimento e secagem, principalmente por troca de calor por radiação com a região de combustão. Materiais com umidade elevada (acima de 20 %) apresentam dificuldades de aquecimento e secagem, devido à evaporação da água contida no interior das partículas, que retarda ou até impede a formação da região de combustão, levando à formação de gases com alto teor de alcatrão.

Conforme a biomassa atinge uma determinada temperatura (acima de 500°C) ela começa a liberar voláteis combustíveis que, ao entrar em ignição com o ar descendente, forma uma chama em volta das partículas, que passam a queimar mais intensamente, devido às trocas de calor com a própria chama, até o esgotamento de toda a matéria volátil, restando de 5 a 15 % de carvão vegetal.

Os gases ricos e aquecidos desta região reagem com o carvão vegetal a 800 - 1200°C, gerando mais CO e H₂. Como as principais reações que ocorrem nesta região são endotérmicas, a temperatura do gás cai abaixo de 800° C, abaixo do qual, as reações de gaseificação praticamente ficam congeladas.

As principais vantagens dos gasificadores co-correntes são:

- Podem consumir entre 99 a 99,9 % do alcatrão; desta forma o gás gerado pode ser transportado em tubulações e utilizados em motores com um mínimo de limpeza;
- Os materiais inorgânicos ficam retidos na matriz de carvão e cinza retirada pelo fundo dos gasificadores, reduzindo de forma acentuada a necessidade de ciclones de elevada eficiência e filtros a quente;
- O gasificador co-corrente é um sistema comprovado, com mais de um milhão de veículos utilizando este sistema durante a Segunda Guerra Mundial;
- O gás (quando limpo) pode ser utilizado em motores de linha, sem maiores modificações;
- Os gasificadores de topo aberto apresentam poucos problemas em casos de explosão;

As principais desvantagens são:

- O combustível deve apresentar baixa umidade (<20 %) e granulometria uniforme;
- O gás sai do gasificador a temperaturas elevadas (em geral 700° C); desta forma esta energia é perdida, a menos que haja algum aproveitamento (para preaquecimento do ar, secagem do combustível etc.);
- Tipicamente 4 a 7 % do carbono do combustível não é convertido, saindo com as cinzas pelo fundo do gasificador;
- O alto teor de cinzas é prejudicial a alguns tipos de células a combustível e a motores de combustão interna.

3.1.1.3 Gasificador de fluxo-cruzado (crossdraft).

Os gasificadores de fluxo-cruzado (Figura 3.3) foram originalmente projetados para operar com carvão mineral. A gasificação de carvão mineral resulta em temperaturas muito altas (1500°C ou mais) na zona de oxidação (heatth zone) podendo-se agravar em problemas com os materiais construtivos. Nesse tipo de gasificador a biomassa entra pelo topo do equipamento e o ar entra pela lateral, já o

gás produzido é extraído pela lateral oposta à entrada de ar.

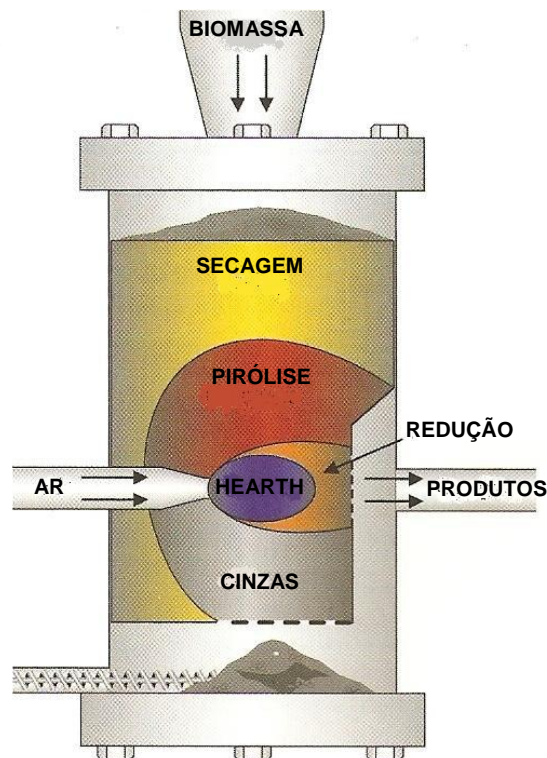


Figura 3.3 – Esquema de um gasificador de fluxo-cruzado.

3.1.2 Gasificadores de leito fluidizado.

Na gasificação em leito fluidizado (como mostrado na Figura 3.4), não se observam zonas separadas de pirólise, oxidação e redução como no caso de gasificadores de leito fixo. Os gasificadores de leito fluidizado ainda não têm tecnologia consagrada para utilização em pequenas potências, porém já são largamente utilizados no setor industrial para potências acima de 1 MW. Vale ressaltar que pesquisas em gasificadores de leito fluidizados apresentam resultados favoráveis a tendência de utilização deste tipo de gasificadores para potências inferiores a 1 MW. Esses são gasificadores ciclônicos estudados por alguns centros de pesquisa em torno do mundo.

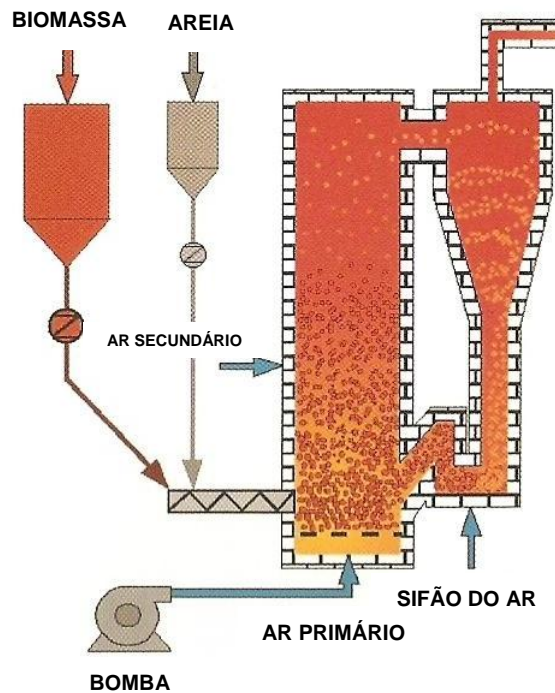


Figura 3.4: Esquema de um gasificador de leito fluidizado.

3.2 Caracterização dos diferentes tipos de gasificadores pela composição e poder calorífico dos gases que são produzidos.

Como apresentado anteriormente, existem diversos tipos de gasificadores que podem ser utilizados para os mais variados fins, onde a composição dos gases produzidos por cada um deles pode ser controlada - dentro de uma faixa limitada - pela termodinâmica de gasificação através da variação de parâmetros como pressão e temperatura, de forma a atender a as necessidades do usuário.

Na Tabela 3.1 são apresentados os tipos de gasificadores mais convencionais em utilização no mercado e as respectivas composições e poder calorífico típicos dos gases produzidos por eles.

Tabela 3.1: Composição e propriedades típicas dos gases produzidos nos gasificadores.

Gasificação	Composição do gás % vol. base seca					PCS MJ/Nm ³	Qualidade do gás
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂		
Leito Fluidizado	9	14	20	7	50	5,4	Média
Contracorrente	11	24	9	3	53	5,5	Pobre
Co-corrente	17	21	13	1	48	5,7	Boa

3.3 Entendimento dos princípios de funcionamento de um gasificador.

3.3.1 Fases do processo de gasificação.

A biomassa submetida à ação do calor sofre um processo que pode ser resumido da maneira mostrada na Figura 3.5 e descrito a seguir.

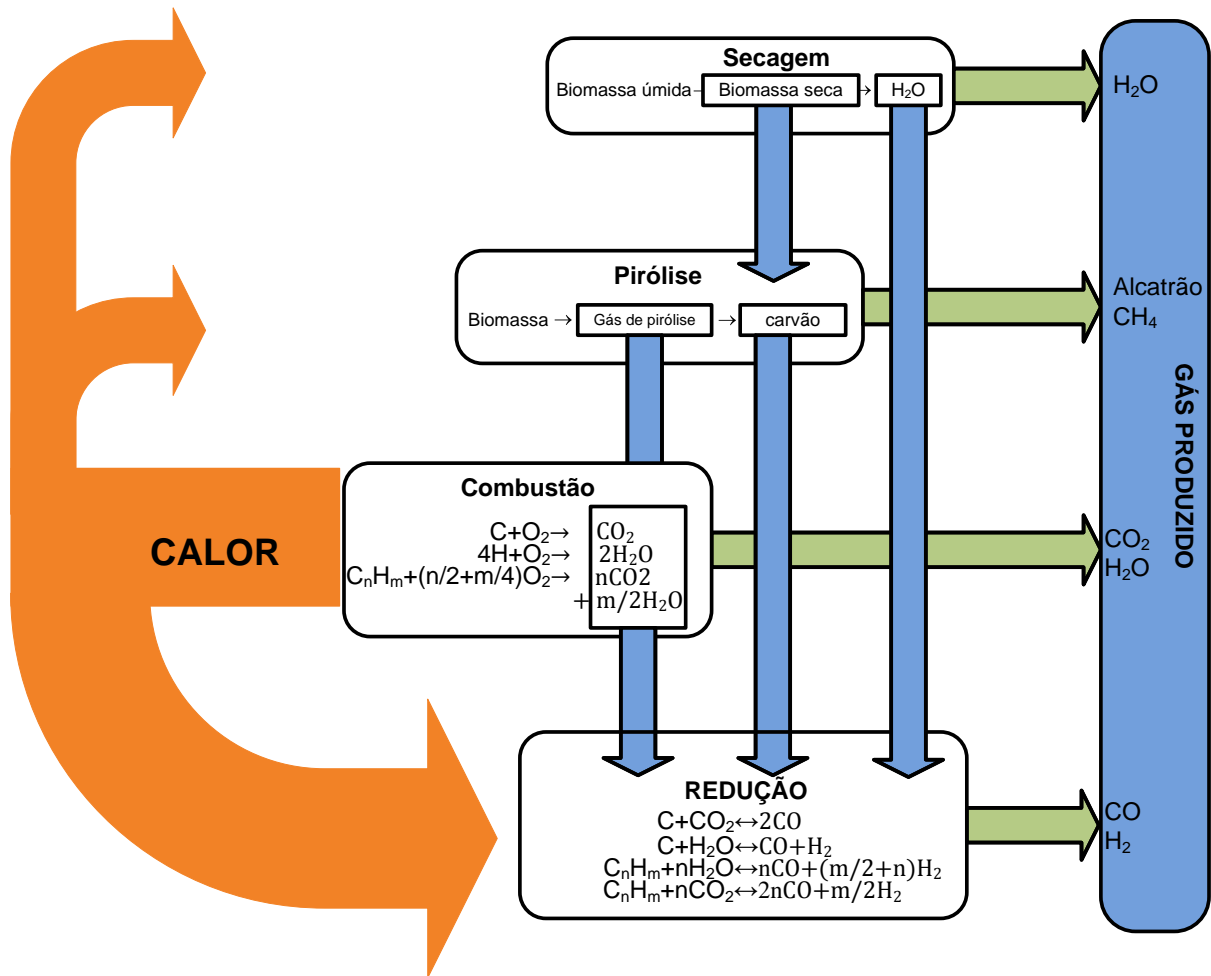


Figura 3.5: Fluxo de calor e reações químicas que ocorrem no processo de gasificação.
Fonte: (Knoef, 2005)

3.3.1.1 Secagem e Pirólise.

A secagem e pirólise da biomassa com liberação da água, dos voláteis e de alcatrão ocorre em 3 fases:

- Evaporação da água;
- Decomposição dos carboidratos (hemi-celulose, celulose, lignina) (250-300°C);

- Produção de alcatrão e ácidos leves (350 - 450°C).

Produtos:

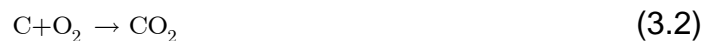
- Gases não condensáveis (CO, CO₂, H₂, CH₄, O₂);
- Carvão vegetal;
- Alcatrão e ácidos.

3.3.1.2 Gasificação.

Durante os processos de gasificação, ocorrem reações exotérmicas de oxidação (combustão) e reações endotérmicas de redução envolvendo fases sólidas e gasosas. As reações químicas que ocorrem são basicamente as combinações de oxigênio do ar com o carbono e o hidrogênio.

- Reações heterogêneas gás-sólido:

Oxidação de carbono



Reação de Boudouard



Reação de gás-água



Formação de metano



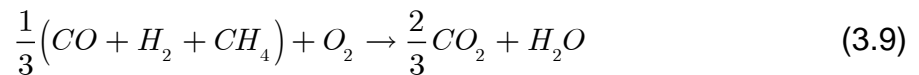
- Reações homogêneas:



3.3.2 Craqueamento do alcatrão.



Alem destas reações, temos que destacar a oxidação de parte dos produtos da pirólise.



As reações de oxidação do carbono são fortemente exotérmicas, rápidas e podem ser consideradas irreversíveis nas temperaturas normais de gasificação. As reações de Boudouard e gás-água são endotérmicas. As reações de Boudouard passa a ser importante na faixa de temperatura de 800 a 900°C, ocorrendo em todo o leito, ao contrário das reações de formação de dióxido e monóxido de carbono que só ocorrem obviamente com a presença de oxigênio.

Os fatores que afetam a composição dos gases são:

- Temperatura (Com o aumento da taxa de aquecimento, aumenta-se a velocidade de degradação.);
- Pressão;
- Umidade do combustível;
- Teor de oxigênio no agente gasificador;
- Tipo de combustível;
- No caso de gasificação em leito fluidizado, devemos incluir nesta lista fatores de dinâmica da fluidização.

4 MODELO 0D ESTACIONÁRIO APLICADO A GASIFICAÇÃO DE BIOMASSA

O modelo 0D trabalha em uma relação direta entre a entrada e a saída das variáveis em um volume de controle sem considerar os fenômenos que ocorrem dentro do volume de controle. Conseqüentemente, não é possível nenhuma descrição ou cálculo dos perfis de temperatura, velocidade ou de concentração para o gasificador estudado.

Devido não haver nenhuma descrição de como processo ocorre no espaço, os modelos 0D requerem assumir que o equipamento está em equilíbrio químico e termodinâmico nos fluxos de saída. Porém assumir estas condições pode constituir uma simplificação que tenda a mostrar falsos resultados como:

- Rigorosamente, para o equilíbrio ser atingido é necessário um tempo de residência dos componentes ou substâncias dentro do equipamento suficiente para que atinjam esse estado. Isso pode não ocorrer de acordo com o tipo do equipamento;
- Para a determinação da composição no equilíbrio dos fluxos de saída é necessário o valor da temperatura desses componentes. No entanto, para calcular essa temperatura é necessário aplicar o balanço de energia. Para isto, as composições e temperaturas dos fluxos devem ser conhecidos para que se calcule as entalpias ou energias internas dos fluxos de saída. Métodos iterativos trabalham bem se os fluxos de saída são compostos por um ou dois componentes. Entretanto, os processos iterativos podem acumular vários problemas de convergência podendo-se tornar um inábil problema computacional. A maior parte desses problemas leva muito tempo para alcançar a solução, ou até mesmo não alcançam.
- Se o processo reações sólido-gasosa a conversão do sólido em reação (biomassa ou carvão) é usualmente desconhecida. Além disso, o volume de reações ocorre em pontos de alta temperatura no interior do equipamento e esta temperatura é geralmente muito maior que a temperatura dos fluxos de saída. Devido essas baixas temperaturas, o modelo não pode prever uma série de fenômenos que ocorrem a altas temperaturas como: limites de explosão,

formação de poluentes como NO_x , entre outros.

Modelos 0D são deficientes também nos casos de gasificação de sólidos devido aos fenômenos da pirólise e volatilização. Esses processos são muito complexos por introduzirem gases e misturas complexas de substâncias orgânicas e não-orgânicas em determinadas regiões do gasificador de forma a comprometer o cálculo da composição e da temperatura dos gases de saída.

4.1 Definição das propriedades termodinâmicas

Nesta seção serão descritas as metodologias de cálculo das propriedades termodinâmicas da biomassa e dos gases que serão utilizadas no item 4.2.

4.1.1 Biomassa

Devido à variação da composição da biomassa, algumas propriedades termodinâmicas relacionadas a ela serão calculadas com base em equações estatísticas.

O poder calorífico é utilizado no cálculo das temperaturas adiabáticas de chama e rendimentos energéticos. Normalmente, para combustíveis sólidos, o valor determinado em laboratório é o poder calorífico superior (PCS) do material seco. O poder calorífico inferior do material seco (PCI) é calculado a partir do PCS e da análise elementar, e não leva em conta a entalpia de vaporização do vapor de água formado na combustão. A fórmula de cálculo do PCI é apresentada a seguir.

$$PCS_{bio} - PCI_{bio} = m_{\text{H}_2\text{O}} h_{w(25^\circ C)} \quad (4.1)$$

A massa de água formada na combustão é calculada através da expressão:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = 9Y_H \quad (4.2)$$

Onde Y_H é a fração mássica de hidrogênio contido no combustível sólido seco determinado a partir da análise elementar, e 9 é o coeficiente de proporcionalidade da massa total da água para cada um dos dois átomos de

hidrogênio presentes na molécula de água, ou seja, para cada mol de hidrogênio contido no combustível seco serão formados 9g de água.

Substituindo-se a Eq. (4.2) na (4.1) obtém-se a seguinte expressão.

$$PCS_{bio} = PCI_{bio} + 9Y_H h_{lv(25^\circ C)} \quad (4.3)$$

Segundo (Fock e Thonsen, 2000) o poder calorífico inferior da biomassa e a entalpia de formação são calculados utilizando-se das seguintes equações que utilizam como base a análise elementar da biomassa.

$$PCI_{bio} = 339Y_C + 1030Y_H - 109Y_O - 24a \quad (4.4)$$

$$\bar{h}_{f_{bio}} = PCS_{bio} - (327.63Y_C + 1417.94Y_H + 158.67a) \quad (4.5)$$

Onde Y_C , Y_H , Y_O , a e $\bar{h}_{f_{bio}}$ representam respectivamente as frações mássicas em base seca do carbono, hidrogênio, oxigênio, a umidade e a entalpia de formação da biomassa.

Para o cálculo da exergia da biomassa utiliza-se um coeficiente que relaciona o poder calorífico inferior da biomassa com a exergia química, a exergia termomecânica da biomassa não é levada em questão (Szargut e Morris, 1988).

$$\bar{e}_{bio}^{ch} = \alpha PCI_{bio} \quad (4.6)$$

Onde:

$$\alpha = \frac{1,0414 + 0,0177 \frac{H}{C} - 0,3328 \frac{O}{C} \left(1 + 0,0537 \frac{H}{C} \right)}{1 - 0,4021 \frac{O}{C}} \quad (4.7)$$

O termo α representa o coeficiente para o cálculo da exergia química em função do PCI_{bio} . O H , O e C representam respectivamente as frações molares de hidrogênio, oxigênio e carbono contidos na biomassa seca.

4.1.2 Gases

O poder calorífico (superior e inferior) dos gases é calculado com base na

seguinte notação (Turns, 2000).

$$PC = H_{\text{reac}} - H_{\text{prod}} \quad (4.8)$$

Onde, H_{reac} e H_{prod} representam respectivamente a entalpia dos produtos e a entalpia dos reagentes.

Para o cálculo do PCS considera-se que toda a água contida nos produtos está no estado condensado

Por definição,

$$H_{\text{prod}} = N_{\text{prod}} \bar{h}_{\text{prod}} \quad (4.9)$$

$$H_{\text{reac}} = N_{\text{reac}} \bar{h}_{\text{reac}} \quad (4.10)$$

Sendo, N_{reac} e N_{prod} os valores dos números de moles de reagentes e de produtos respectivamente. As entalpias em base molar (\bar{h}_{reac} e \bar{h}_{prod}) dos reagentes e produtos são calculadas utilizando-se das Eqs. (4.11) e (4.12).

$$\bar{h}_{\text{reac}} = \sum_{\text{reac},j} \bar{h}_j \quad (4.11)$$

$$\bar{h}_{\text{prod}} = \sum_{\text{prod},j} \bar{h}_j \quad (4.12)$$

A entalpia específica na base molar (\bar{h}_j), de cada componente, é calculada através da soma da entalpia de formação da espécie j ($\bar{h}_{f,j}^0$) com a diferença da entalpia sensível $\Delta \bar{h}_{s,j}$.

$$\bar{h}_j(T) = \bar{h}_{f,j}^0(T_{\text{ref}}) + \Delta \bar{h}_{s,j}(T_{\text{ref}}) \quad (4.13)$$

Para o cálculo da exergia de fluxo (termomecânica) e química são utilizadas as seguintes equações propostas por (Moran e Shapiro, 2006).

$$\bar{e}_f = (\bar{h}_j - \bar{h}_{j,0}) - T_0 (\bar{s}_j - \bar{s}_{j,0}) \quad (4.14)$$

Onde, \bar{h}_j e \bar{s}_j representam a entalpia e a entropia específica na base molar à temperatura de operação. Já o $\bar{h}_{j,0}$, $\bar{s}_{j,0}$ e o T_0 representam a entalpia específica na base molar, a entropia específica na base molar e a temperatura, todas no estado padrão.

A Eq. (4.14) calcula a exergia de fluxo ou exergia termomecânica e a Eq. (4.15) calcula a exergia química.

$$\bar{e}^{ch} = \sum_j \chi_j \bar{e}_j^{ch} + \bar{R}T_0 \sum_j \chi_j \ln(\chi_j) \quad (4.15)$$

Os termos χ_j e \bar{e}_j^{ch} representam respectivamente a fração molar e a exergia química e do gás j . Já o \bar{R} representa a constante universal dos gases.

As energias livres de Gibbs são calculadas por:

$$\Delta G_{CO_2}^0 = -1,3503T - 394353 \quad (4.16)$$

$$\Delta G_{CO}^0 = -88,381T - 111713 \quad (4.17)$$

$$\Delta G_{H_2O}^0 = 55,186T - 247676 \quad (4.18)$$

$$\Delta G_{CH_4}^0 = 108,41T - 88635 \quad (4.19)$$

As relações acima foram obtidas através da análise da reação de formação de cada componente. As energias livre de Gibbs para H_2 e N_2 são zero, devido terem sido consideradas no estado padrão (Modell e Tester, 1997).

4.2 Equações básicas

4.2.1 Balço de massa

$$\sum_i \dot{m}_i - \sum_e \dot{m}_e = 0 \quad (4.20)$$

Onde \dot{m}_i e \dot{m}_e representam o fluxo de massa na saída e na entrada.

4.2.2 Balço de energia

O balanço de energia – 1ª lei da termodinâmica – pode ser escrito como:

$$\dot{Q}_{CV} - \dot{W}_{CV} + \sum_i \dot{m}_i \left(h_i + \frac{u_i^2}{2} + gz_i \right) - \sum_e \dot{m}_e \left(h_e + \frac{u_e^2}{2} + gz_e \right) = 0 \quad (4.21)$$

Onde,

$$\dot{m}_j h_j = \dot{H}_j \quad (4.22)$$

O h representa a entalpia, u a velocidade do escoamento e z a posição vertical. O fluxo de calor para/ou do volume de controle é expresso por \dot{Q} e o trabalho produzido é \dot{W} . Já o i representa o fluxo de entrada e o e representa a o de saída.

4.2.3 Balço de exergia

$$\left(1 - \frac{T_0}{T_j} \right) \dot{Q}_j - \dot{W}_{CV} + \sum_i \dot{m}_i e_i - \sum_e \dot{m}_e e_e - E_d = 0 \quad (4.23)$$

Onde,

$$e = e_f + e^{ch} \quad (4.24)$$

$$\dot{m}_j e_j = \dot{e}_j \quad (4.25)$$

Os termos e_f e e^{ch} representam respectivamente a exergia de fluxo e a exergia química específicas em base mássica. O E_d representa a exergia destruída.

4.2.4 Eficiências

Com o objetivo de avaliar a performance do processo, vários autores propuseram diferentes parâmetros listados abaixo (Li, Grace *et al.*, 2004; Prins e Ptasinski, 2005).

$$\eta_{cg} = \frac{\dot{m}_{pg} PCI_{pg}}{\dot{m}_{db} PCI_{db}} \quad (4.26)$$

A Eq. (4.26) estabelece uma relação entre o poder calorífico inferior do gás produzido e o da biomassa (eficiência de gás frio). Onde \dot{m}_{pg} e PCI_{pg} representa respectivamente o fluxo de massa e o poder calorífico inferior do gás produzido. Já os termos \dot{m}_{db} e PCI_{db} representam o fluxo de massa e o poder calorífico inferior da biomassa seca.

$$\eta = \frac{\sum(\dot{H}_e)}{\sum(\dot{H}_i)} \quad (4.27)$$

Já a Eq. (4.27) representa a magnitude das perdas de energia do sistema, dando assim a eficiência energética (se o processo for considerado adiabático a eficiência será de 1). Onde \dot{H}_e e \dot{H}_i representam energia de entrada e de saída do volume de controle.

As Eqs. (4.28) – (4.31), representam as possíveis eficiências exergéticas para o processo de acordo com (Prins, Ptasiński *et al.*, 2003; Prins e Ptasiński, 2005).

$$\eta_I = \frac{\dot{e}_{uc} + \dot{e}_{pg}}{\dot{e}_{db} + \dot{e}_{air} + \dot{e}_v + \dot{e}_m} \quad (4.28)$$

A Eq. (4.28) faz um relação entre os fluxos exergéticos de entrada e de saída, ou seja do que está disponível, quanto foi utilizado. Esta equação indica a destruição total de exergia. Os termos \dot{e}_{uc} , \dot{e}_{pg} , \dot{e}_{db} , \dot{e}_{air} , \dot{e}_v e \dot{e}_m representam o fluxo exergético do carbono não-convertido, do gás produzido, da biomassa seca, do ar, do vapor e da umidade da biomassa respectivamente.

$$\eta_{II} = \frac{\dot{e}_{pg}}{(\dot{e}_{db} - \dot{e}_{uc}) + \dot{e}_{air} + \dot{e}_v + \dot{e}_m} \quad (4.29)$$

A Eq. (4.29) relaciona a exergia dos gases produzidos e a exergia

disponibilizada para o processo, podendo assim ser chamada de eficiência do processo.

$$\eta_{III} = \frac{\dot{e}_{uc} + (\dot{e}_{pg} - \dot{e}_{air} - \dot{e}_v - \dot{e}_m)}{\dot{e}_{db}} \quad (4.30)$$

A Eq. (4.30) representa o grau de conversão da exergia da biomassa em produtos (gases e carbono não convertido).

$$\eta_{IV} = \frac{\dot{e}_{pg} - \dot{e}_{air} - \dot{e}_v - \dot{e}_m}{\dot{e}_{db} - \dot{e}_{uc}} \quad (4.31)$$

A Eq. (4.31) expressa a diferença a exergia do gás produzido e do ar, vapor e umidade (efeito útil), dividida pela diferença da exergia da biomassa e do carbono não convertido (exergia disponibilizada pela biomassa).

De acordo com (Prins e Ptasinski, 2005), a Eq. (4.31) representa o critério mais estrito, por melhor relatar a função do processo de gasificação (conversão de combustíveis sólidos/líquidos em gás combustível), logo esta relação deve ser chamada eficiência exérgica do processo de gasificação.

4.2.5 Equilíbrio químico

Métodos para o cálculo da composição no equilíbrio químico em sistemas CH_xO_y são bem estabilizados na literatura (Cairns e Tevebaugh, 1964; Baron, Porter *et al.*, 1976). Esses métodos podem ser estequiométricos e não-estequiométricos, ambos dão os mesmos resultados. Neste trabalho será apresentado um modelo não-estequiométrico que é baseado na minimização total da energia livre de Gibbs.

A abordagem do cálculo do equilíbrio químico consiste na resolução do sistema de equações não lineares dadas em (Modell e Tester, 1997; Annamalai e Puri, 2002).

4.2.5.1 Critério geral para o equilíbrio

A uma específica temperatura e pressão, para qualquer sistema, $(dG_{T,P} = \sum \mu_j N_j) \leq 0$ onde a igualdade indica o equilíbrio. A energia de Gibbs para

uma reação química diminui a medida que a reação avança até atingir um valor mínimo (Figura 4.1). Desde que, $G = G(T, P, N_1, N_2, \dots, N_j)$, o critério para o equilíbrio é:

$$dG_{T,P} = 0 \text{ e } d^2G > 0 \quad (4.32)$$

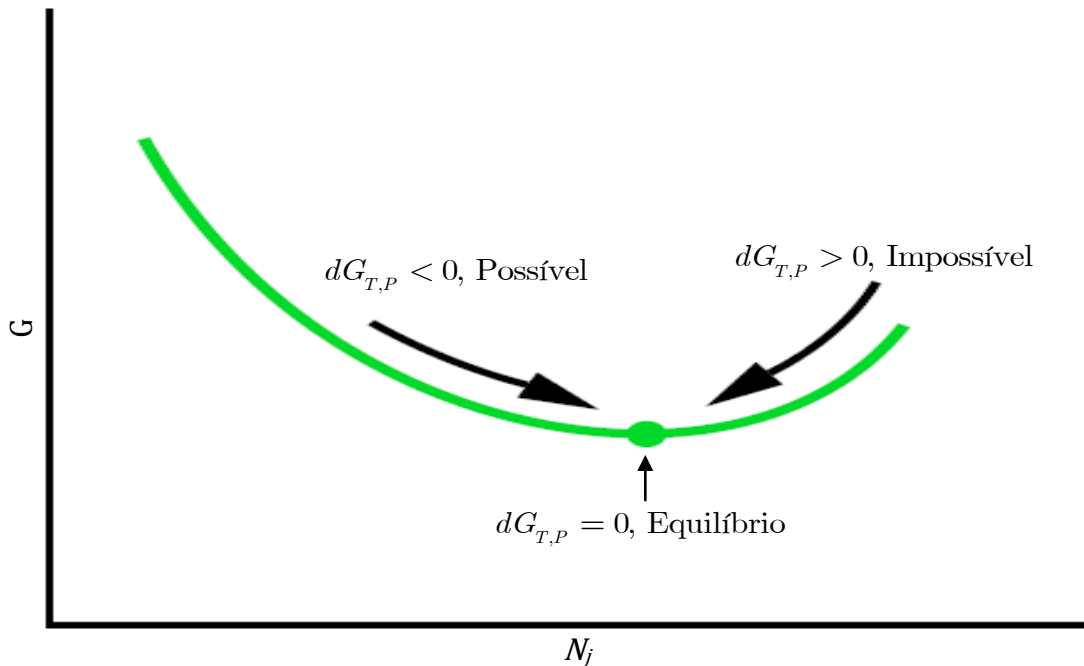


Figura 4.1: Esquema da minimização da energia de Gibbs.

4.2.5.2 Equações generalizadas para o cálculo do equilíbrio

- equações relacionadas ao balanço atômico: W é o número de átomos envolvidos.

$$\sum_{j=1}^W (N_j n_{jk}) = A_k \quad (4.33)$$

Onde n_{jk} representa o número de átomos k da espécie j (ex.: para cada elemento $k = O$ na espécie $j = CO_2$, $N = 2$) e A_k denota o número de átomos do tipo k da espécie j entrando no reator. Esta relação pode ser expressa utilizando do método do multiplicador La Grange (λ_k).

$$\lambda_k \left(\sum_{j=1}^W N_j n_{jk} - A_k \right) \quad (4.34)$$

A energia de Gibbs no equilíbrio deve ser minimizada para esta condição, para isto utiliza-se da seguinte função.

- equações relacionadas às condições de equilíbrio: N é o número de espécies envolvidas.

$$F = G + \lambda_k \left(\sum_{k=1}^N N_j n_{jk} - A_k \right) \quad (4.35)$$

Onde,

$$\frac{\partial F}{\partial N_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T,P} + \left(\sum_{k=1}^N \lambda_k n_{jk} \right)_{T,P} = 0 \quad (4.36)$$

Minimizando-se F em relação a N_j tem-se:

$$\mu_j + \sum_{k=1}^N \lambda_k n_{jk} = 0 \quad (4.37)$$

O termo $\mu_j = \sum_{k=1}^N \lambda_k n_{jk}$ é o elemento potencial da espécie j . Pode-se interpretar o λ_k como o elemento potencial combinado do elemento k e $\lambda_k n_{jk}$ como a contribuição do elemento k para as j 's espécies potenciais. A somatória do potencial de todos os elementos k pode ser interpretada como o elemento potencial combinado na espécie j .

Considerando uma mistura de gases ideais, pode-se dizer que o potencial químico μ_j toma a forma da Eq. (4.38) (Moran e Shapiro, 2006).

$$\mu_j = \Delta G_j^0 + RT \ln(\chi_j) \quad (4.38)$$

5 DESCRIÇÃO DOS MODELOS APLICADOS

Neste trabalho foram desenvolvidos três modelos baseados no equilíbrio químico, onde todas as equações mostradas anteriormente foram resolvidas com o auxílio do software EES (Klein e Alvaro, 2004), onde o EES utiliza do método de Newton-Raphson para resolver as equações implementadas no modelo. A equivalência entre as equações descritas neste trabalho e as implementadas no EES podem ser observadas no ANEXO I.

Um estudo paramétrico foi realizado com o intuito de avaliar o desempenho de gasificadores de biomassa. Os modelos implementados serão mostrados nos tópicos seguintes. O código fonte do modelo implementado é fornecido no ANEXO II.

5.1 Modelo de puro equilíbrio (Modelo I)

No modelo de puro equilíbrio todas as espécies químicas são calculadas levando em consideração o equilíbrio químico (esquema mostrado na Figura 5.1), e são consideradas apenas espécies gasosas, ou seja, não é considerada a presença de carbono não convertido nem de alcatrão. Segundo (Ruggiero e Manfrida, 1999) modelos de equilíbrio químico que assumem um comportamento de gás perfeito não podem descrever o processo de pirólise devido a presença de hidrocarbonetos no estado líquido nos produtos da pirólise.



Figura 5.1: Esquema do modelo de equilíbrio químico.

5.1.1 Balanço de energia

Neste caso para a o balanço de energia são desconsideradas parcelas de energia potencial e cinética e a entalpia é dividida em parcelas de contribuição por cada componente, sendo assim a Eq. (4.21) é expandida e toma a seguinte forma.

$$\sum \dot{H}_i = \sum \dot{H}_e + \dot{Q}_{losses} \quad (5.1)$$

Onde,

$$\sum \dot{H}_i = \dot{H}_{air} + \dot{H}_{db} + \dot{H}_{bm} + \dot{H}_v \quad (5.2)$$

$$\sum \dot{H}_e = \dot{H}_{pg, dry} + \dot{H}_v \quad (5.3)$$

$$\dot{Q}_{losses} = f \sum \dot{H}_i \quad (5.4)$$

Os termos \dot{H}_i e \dot{H}_e representam as entalpias dos reagentes e dos produtos, onde os índices air , db , bm , v e pg, dry representam respectivamente o ar, a biomassa seca, a umidade da biomassa, o vapor e o gás produzido em base seca. Já o termo $\dot{Q}_{losses} = f \sum \dot{H}_i$ representa as perda de calor do gasificador para o meio em função da entalpia de entrada (\dot{H}_i).

5.1.2 Balanço de exergia

Similarmente ao balanço de energia é feito o balanço de exergia considerando-se apenas as espécies gasosas. Expandindo-se a Eq. (4.23) é feito o balanço de exergia.

$$\sum \dot{e}_i = \sum \dot{e}_e + \dot{e}_d \quad (5.5)$$

Onde,

$$\sum \dot{e}_i = \dot{e}_{air} + \dot{e}_{db} + \dot{e}_{bm} + \dot{e}_v \quad (5.6)$$

$$\sum \dot{e}_e = \dot{e}_{pg,dry} + \dot{e}_v \quad (5.7)$$

Os termos \dot{e}_i , \dot{e}_e e \dot{e}_d representam as exergias dos reagentes, dos produtos e a exergia destruída, onde os índices *air*, *db*, *bm*, *v* e *pg,dry* representam respectivamente o ar, a biomassa seca, a umidade da biomassa, o vapor e o gás produzido em base seca.

5.2 Modelo de puro equilíbrio com C e CH₄ definidos pelo usuário (modelo II)

A formação de CH₄ é altamente influenciada por aspectos cinéticos das reações químicas e consequentemente o modelo de equilíbrio químico não pode calcular corretamente este elemento. O carbono não convertido não pode ser calculado pelo modelo devido o fato de no modelo de puro equilíbrio serem tratadas apenas as espécies gasosas. Para resolver este problema tem sido utilizado na literatura uma a técnica de especificar quanto de CH₄ e de C estarão presentes na saída (Fock e Thonsen, 2000; Pellegrine e Jr, 2007), a técnica foi implementado no programa que passou a atuar como mostrado na Figura 5.2.

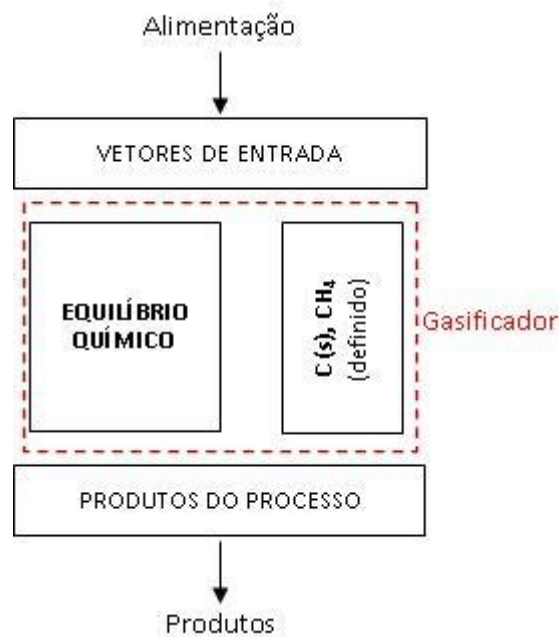


Figura 5.2: Esquema do ajuste de CH_4 e C no modelo de equilíbrio químico.

Para a o balanço de energia são desconsideradas parcelas de energia potencial e cinética e a entalpia é dividida em parcelas de contribuição por cada componente incluindo o carbono não convertido, sendo assim a Eq. (4.21) é expandida e toma a seguinte forma.

$$\sum \dot{H}_i = \sum \dot{H}_e + \dot{Q}_{\text{losses}} \quad (5.8)$$

Onde,

$$\sum \dot{H}_i = \dot{H}_{\text{air}} + \dot{H}_{\text{db}} + \dot{H}_{\text{bm}} + \dot{H}_v \quad (5.9)$$

$$\sum \dot{H}_e = \dot{H}_{\text{pg,dry}} + \dot{H}_v + \dot{H}_{\text{UC}} \quad (5.10)$$

$$\dot{Q}_{\text{losses}} = f \sum \dot{H}_i \quad (5.11)$$

O índice *UC* representa o carbono não convertido.

5.2.1 Balanço de exergia

Similarmente ao balanço de energia é feito o balanço de exergia considerando-se apenas as espécies gasosas. Expandindo-se a Eq. (4.23) é feito o

balanço de exergia.

$$\sum \dot{e}_i = \sum \dot{e}_e + \dot{e}_d \quad (5.12)$$

Onde,

$$\sum \dot{e}_i = \dot{e}_{air} + \dot{e}_{db} + \dot{e}_{bm} + \dot{e}_v \quad (5.13)$$

$$\sum \dot{e}_e = \dot{e}_{pg, dry} + \dot{e}_v + \dot{e}_{UC} \quad (5.14)$$

5.3 Modelo de puro equilíbrio com C e CH₄ calculado por equações empíricas (modelo III)

Este modelo leva em consideração os aspectos cinéticos das reações de gasificação para a formação de CH₄ e do carbono não convertido. Diferentemente do modelo anterior, neste modelo são utilizadas equações empíricas desenvolvidas sob a análise de um gasificador de leito fluidizado. As Eqs. (5.15) - (5.20) foram propostas por (Li, Grace *et al.*, 2004).

$$\beta_{CH_4} = 0,11(1 - \phi) \quad (5.15)$$

$$N_{CH_4} = \beta_{CH_4} N_{C, inicial} \quad (5.16)$$

Onde N representa o número total de moléculas e β é a correlação empírica para considerar a influencia da cinética das reações químicas na produção dos gases.

$$\beta_C = 0,25 + 0,75 \exp\left(\frac{-\phi}{0,23}\right) \quad (5.17)$$

$$N_C = \beta_C N_{C, inicial} \quad (5.18)$$

$$\beta_H = 1 - \frac{4\beta_{CH_4} N_{C, inicial}}{N_{H, inicial}} \quad (5.19)$$

$$N_H = \beta_H N_{H, inicial} \quad (5.20)$$

Os parâmetros apresentados alteram a quantidade de átomos de C e de H que são enviados para o cálculo de equilíbrio químico. O diagrama esquemático do modelo é apresentado na Figura 5.3.

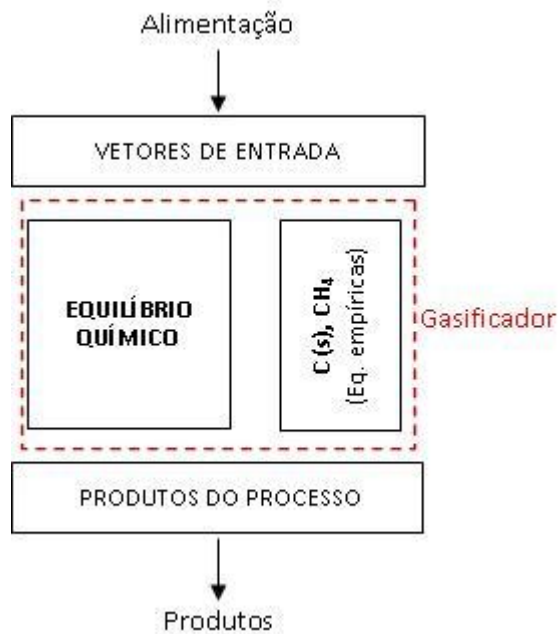


Figura 5.3: Esquema do ajuste de CH₄ e C por equações empíricas no modelo de equilíbrio químico.

Para a o balanço de energia e exergia é utilizado o mesmo equacionamento do modelo II.

6 RESULTADOS OBTIDOS

Para a validação dos modelos foram utilizados dados experimentais de diversas literaturas, onde cada modelo fora comparado com os dados experimentais independentemente da sua adequação com o caso em questão.

6.1 Comparação com os dados experimentais

Para a análise inicial dos modelos foram utilizados dados de 3 experimentos realizados por (Ushima, 2003) e de 1 experimento realizado por (Li, Grace *et al.*, 2004). Os dados de (Ushima, 2003) são apresentados na Tabela 6.1. Nestes experimentos foram gasificados cavacos de eucalipto em um gasificador do tipo downdraft. Para esses experimentos esperava-se que os Modelos I e II apresentassem bons resultados, pois segundo (Reed e Gauer, 2001) gasificadores de leito fixo do tipo downdraft operam próximo do estado de equilíbrio, ao contrário dos gasificadores de leito fluidizado que operam distantes do ponto de equilíbrio.

Tabela 6.1: Dados experimentais de um gasificador downdraft com bagaço de cana.

	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
Fluxo de biomassa (kg/h)	19,3	17,1	15,9
Teor de umidade (%)	8,0	8,2	20,8
Fluxo de ar (kg/h)	33,1	31,8	28,7
Temperatura do gás após o sistema de limpeza (°C)	14,6	11,0	10,3
Fluxo de cinzas (kg/h)	1,24	0,6	0,6
Diferença entre os fluxos de entrada e de saída (kg/h)	3,5	2,5	3,8

Fonte: (Ushima, 2003)

A análise elementar das biomassas utilizadas nos experimentos apresentados é mostrada na Tabela 6.2.

Tabela 6.2: Características técnicas de diferentes tipos de biomassa em base seca.

BIOMASSA	Composição Elementar, %					
	C	H	O	N	S	Cinzas
Eucalipto	49,00	5,87	43,97	0,30	0,01	0,72
Bagaço de Cana	44,80	5,35	39,55	0,38	0,01	9,79
Misto de Biomassas ¹	48,90	7,86	40,43	0,21	0,07	2,69

6.1.1 Modelo I (modelo de puro equilíbrio químico)

As condições apresentadas na Tabela 6.1 foram colocadas o Modelo I, os resultados obtidos são apresentados nas Tabela 6.3 - Tabela 6.5.

Tabela 6.3: Resultados para o Experimento 1 – Modelo I.

Fração molar (% base úmida)	Experimento 1	Modelo I	Desvio relativo (%)
CO	21,7	24,8	14,3%
H ₂	17,1	23,1	35,1%
CH ₄	2,0	0,1	-95,0%
CO ₂	11,0	8,7	-20,9%
N ₂	47,0	41,6	-11,5%
H ₂ O	1,2	1,6	33,3%
PCI (MJ/kg)	5,1	5,5	7,8%
Gás produzido (kg/h)	47,7	50,5	5,9%

¹ Trata-se de uma mistura de várias biomassa utilizadas nos experimentos de (Li, Grace *et al.*, 2004).

Tabela 6.4: Resultados para o Experimento 2 – Modelo I.

Fração molar (% base úmida)	Experimento 2	Modelo I	Desvio relativo (%)
CO	20,6	24,4	18,4%
H ₂	16,5	21,2	28,5%
CH ₄	2,0	0,0	-100,0%
CO ₂	11,2	8,6	-23,2%
N ₂	47,8	44,5	-6,9%
H ₂ O	1,3	1,3	0,0%
PCI (MJ/kg)	4,9	5,1	4,1%
Gás produzido (kg/h)	45,8	46,5	1,5%

Tabela 6.5: Resultados para o Experimento 3 – Modelo I.

Fração molar (% base úmida)	Experimento 3	Modelo I	Desvio relativo (%)
CO	17,5	19,5	11,4%
H ₂	17,5	20,7	18,3%
CH ₄	2,0	0,0	-100,0%
CO ₂	13,1	11,6	-11,5%
N ₂	48,9	47,1	-3,7%
H ₂ O	1,0	1,2	20,0%
PCI (MJ/kg)	4,7	4,3	-8,5%
Gás produzido (kg/h)	40,2	40,7	1,2%

As Tabela 6.3 - Tabela 6.5 mostram que, apesar da grande diferença entre as frações molares dos componentes, os valores de PCI foram calculados com uma boa aproximação dos resultados experimentais. As frações de CO, H₂ e H₂O foram calculadas como sendo superiores aos resultados experimentais e isso pelo balanço de átomos faz com que o modelo calcule valores inferiores para CH₄ e CO₂. As baixas frações de CH₄ contribuem para a boa predição dos valores de PCI.

Pode ser observado também, que o Modelo I prediz valores para fluxo de gás produzido maiores que os medidos nos experimentos isso se deve principalmente a:

- Aspectos cinéticos das reações de gasificação;
- Presença de nitrogênio e cinzas na biomassa (não considerado no modelo);
- Existência de carbono não convertido no final do processo (não considerado no Modelo I);
- Erros resultantes das medições durante o experimento, essas diferenças contabilizam em torno de 15% do fluxo de entrada (Ushima, 2003).

A grande diferença entre os valores medidos e calculados de CH_4 é resultado da repentina parada das reações de gasificação na base do gasificador. Esta parada das reações é uma consequência das temperaturas na base, que são muito baixas para iniciar as reações. No modelo de puro equilíbrio é assumido que todas as reações alcançam o regime estacionário, consequentemente os aspectos cinéticos como a parada abrupta das reações não é levada em consideração, devido isso o modelo entende que a maior parte dos átomos de hidrogênio devem se converter em moléculas de água ou de hidrogênio.

6.1.2 Modelo II (modelo de puro equilíbrio com C e CH_4 definidos pelo usuário)

Para resolver o problema do cálculo do CH_4 é utilizado o Modelo II, nesse caso os aspectos cinéticos são levados em consideração ao se especificar uma quantidade fixa de CH_4 e de carbono não convertido. Como proposto por (Fock e Thonsen, 2000) não é levado em consideração o teor de cinzas da biomassa. Os resultados adquiridos com a utilização do Modelo II são apresentados nas Tabela 6.6 - Tabela 6.8.

Tabela 6.6: Resultados para o Experimento 1 – Modelo II.

Fração molar (% base úmida)	Experimento 1	Modelo II	Desvio relativo (%)
CO	21,7	21,2	-2,3%
H ₂	17,1	16,0	-6,4%
CH ₄	2,0	2,0	0,0%
CO ₂	11,0	10,5	-4,5%
N ₂	47,0	48,7	3,6%
H ₂ O	1,2	1,6	33,3%
PCI (MJ/kg)	5,1	4,6	-9,8%
Gás produzido (kg/h)	47,7	46,8	-1,9%

Tabela 6.7: Resultados para o Experimento 2 – Modelo II.

Fração molar (% base úmida)	Experimento 2	Modelo II	Desvio relativo (%)
CO	20,6	21,9	6,3%
H ₂	16,5	15,2	-7,9%
CH ₄	2,0	2,0	0,0%
CO ₂	11,2	10,1	-9,8%
N ₂	47,8	49,6	3,8%
H ₂ O	1,3	1,3	0,0%
PCI (MJ/kg)	4,9	4,5	-8,2%
Gás produzido (kg/h)	45,8	44,5	-2,8%

Tabela 6.8: Resultados para o Experimento 3 – Modelo II.

Fração molar (% base úmida)	Experimento 3	Modelo II	Desvio relativo (%)
CO	17,5	16,7	-4,6%
H₂	17,5	13,7	-21,7%
CH₄	2,0	2,0	0,0%
CO₂	13,1	13,1	0,0%
N₂	48,9	53,1	8,6%
H₂O	1,0	1,2	20,0%
PCI (MJ/kg)	4,7	3,4	-27,7%
Gás produzido (kg/h)	40,2	28,6	-28,9%

Analisando as Tabela 6.6

Tabela 6.8 pode-se observar uma grande melhora nos resultados das frações molares, por outro lado os resultados dos valores dos PCIs estão piores que os resultados do modelo de puro equilíbrio. Isto pode ser explicado pelo fato da redução da concentração de CO e H₂ e do aumento de N₂ (o nitrogênio atua como um diluidor na mistura gasosa), reduzindo a quantidade de gases combustíveis no fluxo de gás produzido (o aumento do CH₄ não é suficiente para compensar essa redução).

6.1.3 Modelo III (modelo de puro equilíbrio com C e CH₄ calculado por equações empíricas)

Para uma primeira análise do Modelo III foram utilizados os dados do Experimento 1 contidos na Tabela 6.1. Os resultados da comparação são mostrados na Tabela 6.9.

Tabela 6.9: Resultados para o Experimento 1 – Modelo III.

Fração molar (% base úmida)	Experimento 1	Modelo III	Desvio relativo (%)
CO	21.7	8.7	-59.9%
H ₂	17.1	4.5	-73.7%
CH ₄	2.0	3.9	95.0%
CO ₂	11.0	16.6	50.9%
N ₂	47.0	64.7	37.7%
H ₂ O	1.2	1.6	33.3%
PCI (MJ/kg)	5.1	2.3	-54.9%
Gás produzido (kg/h)	47.7	40.4	-15.3%

Analisando-se os dados fornecidos pela

Tabela 6.9 percebe-se que os resultados obtidos pelo Modelo III são consideravelmente piores que os obtidos pelos Modelos I e II. Isso se deve ao fato de que as equações empíricas utilizadas no Modelo III foram extraídas de um gasificador de leito fluidizado e não de um leito fixo como os resultados experimentais. O regime de operação dos gasificadores de leito fluidizado é bastante diferente dos gasificadores de leito fixo, os de leito fluidizados operam bem distantes do ponto de equilíbrio químico, enquanto os de leito fixo operam próximo ao equilíbrio.

Para uma melhor análise do Modelo III foram utilizados dados retirados de (Li, Grace *et al.*, 2004) mostrados na Tabela 6.10.

Tabela 6.10: Resultados de um gasificador de leito fluidizado com mixed.

	Experimento 4	Experimento 5
Fluxo de biomassa (kg/h)	41.4	15.6
Teor de umidade (%)	6.7	4.2
Fluxo de ar (kg/h)	63.1	38.0

Fonte: (Li, Grace *et al.*, 2004)

Os dados fornecidos na Tabela 6.10 foram introduzidos no Modelo III e os dados obtidos são mostrados na Tabela 6.11 e na Tabela 6.12.

Tabela 6.11: Resultados para o Experimento 4 – Modelo III.

Fração molar (% base seca)	Experimento 4 (Li, Grace <i>et al.</i> , 2004)	Modelo III	Desvio relativo (%)
CO	17.9	11.2	-37.4%
H ₂	7.3	12.1	65.8%
CH ₄	3.2	4.8	50.0%
CO ₂	16.3	11.9	-27.0%
N ₂	55.4	60.0	8.3%
PCI (MJ/kg)	4.6	4.6	0.0%

Tabela 6.12: Resultados para o Experimento 5 – Modelo III.

Fração molar (% base seca)	Experimento 5 (Li, Grace <i>et al.</i> , 2004)	Modelo III	Desvio relativo (%)
CO	10.0	10.0	0.0%
H ₂	5.9	5.8	-1.7%
CH ₄	1.2	2.8	133.3%
CO ₂	18.3	12.4	-32.2%
N ₂	64.6	69.0	6.8%
PCI (MJ/kg)	2.5	2.9	18.1%

Observa-se nas Tabela 6.11 e Tabela 6.12 que os valores calculados que estão mais distantes do experimental são aqueles menos representativos, como exemplo, pode ser usada a concentração de CH₄. Apesar dessas disparidades os resultados servem para validar o Modelo III.

Uma avaliação mais criteriosa do Modelo III pode ser feita com o auxílio da Figura 6.1, onde é apresentado um gráfico da variação das frações molares das espécies em função da razão de equivalência. Pode-se observar que os valores de CH₄, N₂ e CO estão mais próximos dos resultados experimentais, enquanto que o restante das espécies apresenta-se mais distante. Analisando em um intervalo menor de variação da razão de equivalência, pode-se observar que o modelo funciona melhor entre os intervalos 0,3 – 0,5, onde todos os valores encontrados estão bem próximos dos valores experimentais.

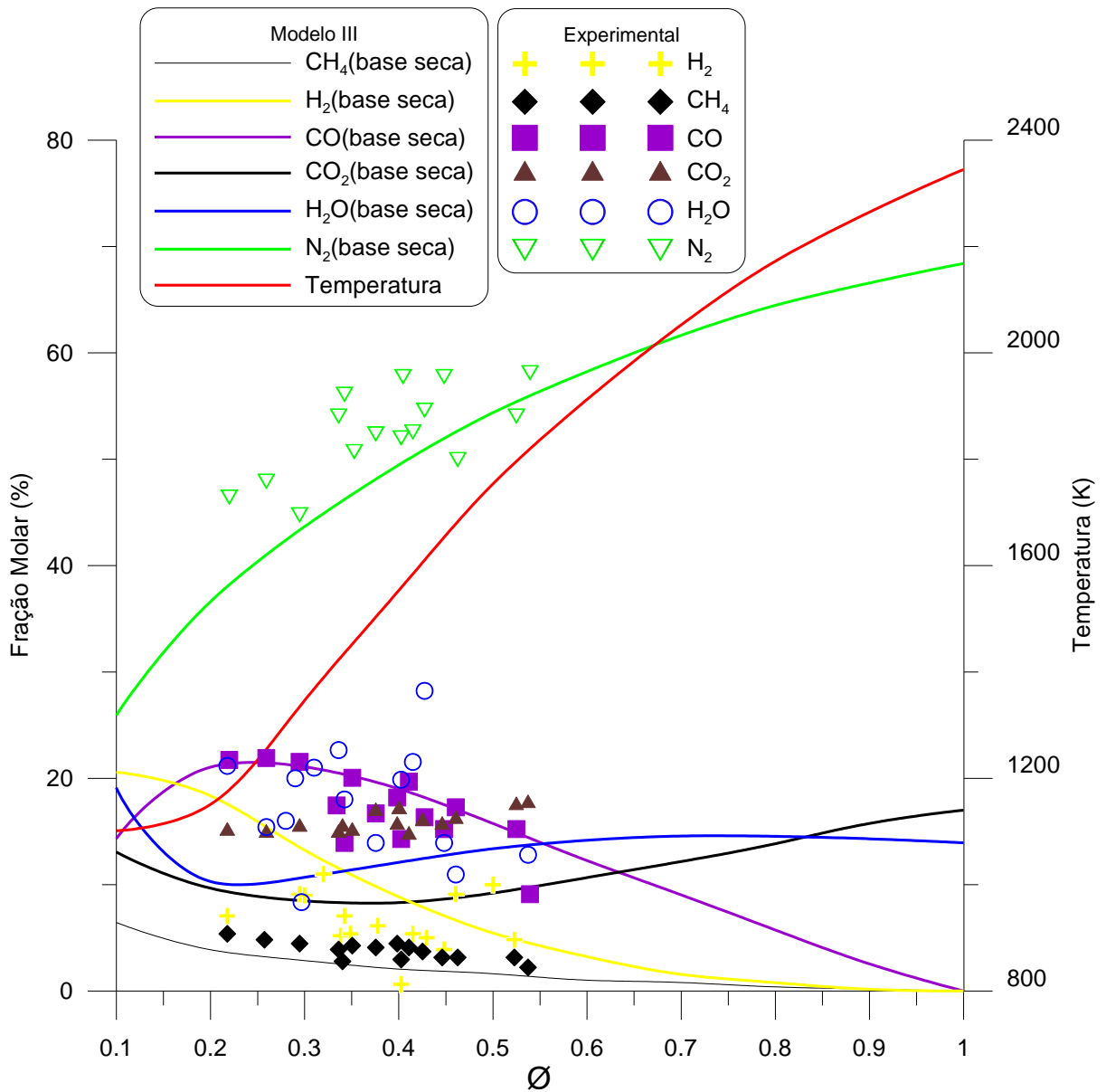


Figura 6.1: Comparação entre os resultados previstos pelo Modelo III e resultados experimentais de (Li, Grace *et al.*, 2004).

Para avaliar a eficácia do Modelo III para diferentes tipos de biomassa foram utilizados dados experimentais de bagaço de cana gasificado em um gasificador similar ao utilizado por (Li, Grace *et al.*, 2004). Os dados experimentais utilizados para essa análise foram extraídos de (Baptista, 1986), os dados operacionais são mostrados na Tabela 6.13.

Tabela 6.13: Resultados de um gasificador de leito fluidizado com bagaço de cana.

	Experimento 6	Experimento 7
Fluxo de biomassa (kg/h)	246.1	226.7
Teor de umidade (%)	9.2	9.2
Fluxo de ar (kg/h)	253.2	261.8

Fonte: (Baptista, 1986)

Os dados da

Tabela 6.13 foram colocados no modelo e os resultados obtidos são mostrados na Tabela 6.14 e na Tabela 6.15.

Tabela 6.14: Resultados para o Experimento 6 – Modelo III.

Fração molar (% base seca)	Experimento 6 (Baptista, 1986)	Modelo III	Desvio relativo (%)
CO	18.8	6.4	-66.0%
H ₂	7.4	5.2	-29.7%
CH ₄	5.6	6.7	19.6%
CO ₂	15.2	21.0	38.2%
N ₂	51.8	60.7	17.2%
O ₂	1.2	0.0	-100.0%
PCS (MJ/kg)	5.5	4.1	-25.5%
Gás produzido (kg/h)	487.8	441.4	-9.5%

Tabela 6.15: Resultados para o Experimento 7 – Modelo III.

Fração molar (% base seca)	Experimento 7 (Baptista, 1986)	Modelo 3	Desvio relativo (%)
CO	19.1	7.1	-62.8%
H ₂	5.9	5.1	-13.6%
CH ₄	5.1	5.8	13.7%
CO ₂	15.3	20.2	32.0%
N ₂	53.5	61.8	15.5%
O ₂	1.1	0.0	-100.0%
PCS (MJ/kg)	5.2	3.9	-25.0%
Gás produzido (kg/h)	477.5	438.1	-8.3%

O Modelo III não mostrou bons resultados para um diferente tipo de biomassa, pode-se facilmente observar que os resultados obtidos na Tabela 6.14 e na Tabela 6.15 são piores que os resultados mostrados nas Tabela 6.11 e Tabela 6.12. Por outro lado esses resultados são melhores que os resultados calculados com a utilização do modelo de puro equilíbrio mostrado na

Tabela 6.9.

6.2 Avaliação energética e exergetica

Para esta análise foi utilizado o Modelo III considerando a gasificação de bagaço de cana segundo os dados fornecidos por (Baptista, 1986). Esta análise de performance pode ser verificada na Figura 6.2.

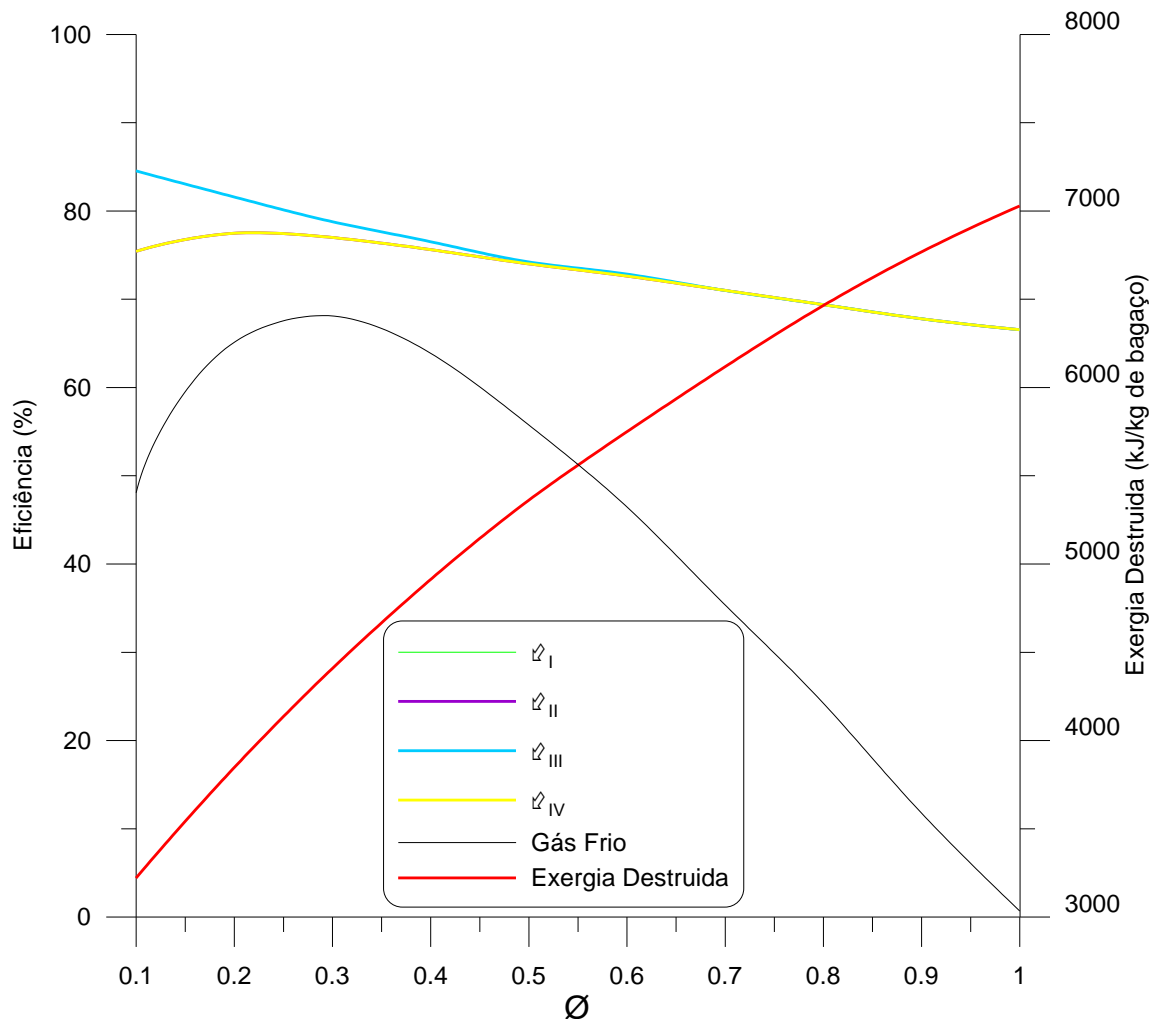


Figura 6.2: Eficiências energética e exergetica para gasificação de bagaço de cana.

Observa-se que o comportamento das curvas referentes as Eqs. (4.28) e (4.30) são idênticos, assim como o comportamento das curvas referentes as Eqs. (4.29) e (4.31). Isso se deve ao fato de que a exergia do meio gasificante é negligenciável (ex.: se o ar é usado em condições atmosféricas, ambas exergias química e termomecânica são zero), conseqüentemente esses valores serão retirados das equações e elas ficarão idênticas. Os comportamentos dessas

equações se tornam ainda mais peculiar quando se tem um alto nível de conversão do carvão (ϕ maior que 0,5). Isto acontece porque para esses valores de razão de equivalência as Eqs. (4.28) - (4.31) passam a comportar-se próximo de uma razão entre a exergia do gás produzido e a exergia da biomassa seca, devido os valores da exergia do meio gasificante e do carbono não convertido ficarem muito pequenas comparados as outras parcelas de exergia.

Pode ser observado na

Figura 6.2 que η_{III} e η_{IV} possuem um ponto máximo, podendo ser concluído que existe uma solução de compromisso entre o grau de conversão da biomassa e a quantidade de exergia nos gases produzidos. Com isso conclui-se que o ponto de maior eficiência situa-se num intervalo de razão de equivalência entre 0,15 – 0,30. Em (Prins e Ptasinski, 2005) foi encontrado que a razão de equivalência para fronteira de conversão do carbono² é igual a 0,255. Este ponto representa o ponto de máxima eficiência do processo. Neste intervalo também são encontrados os pontos para valores de concentração máxima de H₂ ($\phi = 0,15$) e CO ($\phi = 0,25$) mostrados na Figura 6.1.

A existência deste ponto máximo pode ser relacionada a temperatura do processo e a conversão do carbono. Para uma razão de equivalência crescente de 0,15 a 0,30, a conversão do carbono em gás é acelerada (fato que aumenta a eficiência). Para valores menores que 0,15 a quantidade de oxigênio é insuficiente para um processo de gasificação e ocorre praticamente pirólise, conseqüentemente o carbono não é convertido em gases. Já para razões de equivalência maiores que 0,30 o processo começa a entrar na fase de transição de gasificação para combustão ($\phi = 0,5$) e a um aumento taxa de consumo de carbono e da temperatura. Isso causa um aumento da destruição de exergia devido a produção de gases com baixa exergia química (CO₂ e N₂) e grandes diferenças de temperatura entre produtos e reagentes. Conseqüentemente pode-se dizer que devido à existência desses máximos valores para eficiência existe uma solução de compromisso entre a conversão da biomassa e um aumento da temperatura.

² Para razões de equivalência maiores que a fronteira de conversão de carbono, todo o carbono é convertido em gás.

No trabalho de (Prins, Ptasinski *et al.*, 2003) foi sugerida uma temperatura de operação entre 1100 – 1200K, para atingir maiores eficiências em processos de a gasificação a pressão atmosférica. Essa faixa de está exatamente entre a faixa de razão e equivalência entre 0,15 – 0,30 conforme mostrado na Figura 6.1.

No caso da eficiência de gás frio os valores máximos estão entre os valores de razão de equivalência de 0,25 – 0,35. Isso se deve ao fato de que a eficiência de gás frio esta relacionada ao poder calorífico do gás, e o gás tem um poder calorífico mais elevado quando todo carbono é convertido e menos gases diluentes (CO₂, N₂, O₂) estão presentes nos produtos. Essas afirmações podem ser confirmadas na Figura 6.1.

6.3 Estudo paramétrico

6.3.1 Teor de umidade

Uma das maiores preocupações na gasificação é o teor de umidade da biomassa. Se a umidade for muito alta será necessário muito energia para iniciar o processo e a energia fornecida pelo processo de combustão da biomassa no gasificador não será suficiente. Para iniciar, o processo de gasificação necessita de temperaturas superiores a 800 K (Reed e Gauer, 2001).

A

Figura 6.3 mostra a influencia da umidade em um processo de gasificação com uma razão de equivalência de 0,25. Pode-se observar que com o aumento do teor de umidade reduz-se a temperatura do processo de gasificação e aumenta-se a exergia destruída no interior do gasificador. Este fato pode ser explicado por:

- Apesar de mais H₂ ser formado, mais energia para manter o processo é necessária, e para isso as reações exotérmicas são favorecidas e isso promove a formação de CO₂ e não de gás combustível;
- Mais água no processo indica que mais energia será usada para vaporiza-la, e menos energia estará disponível para as reações endotérmicas responsáveis pela produção de H₂ e CO.

Estás conclusões podem ser vistas na Figura 6.4.

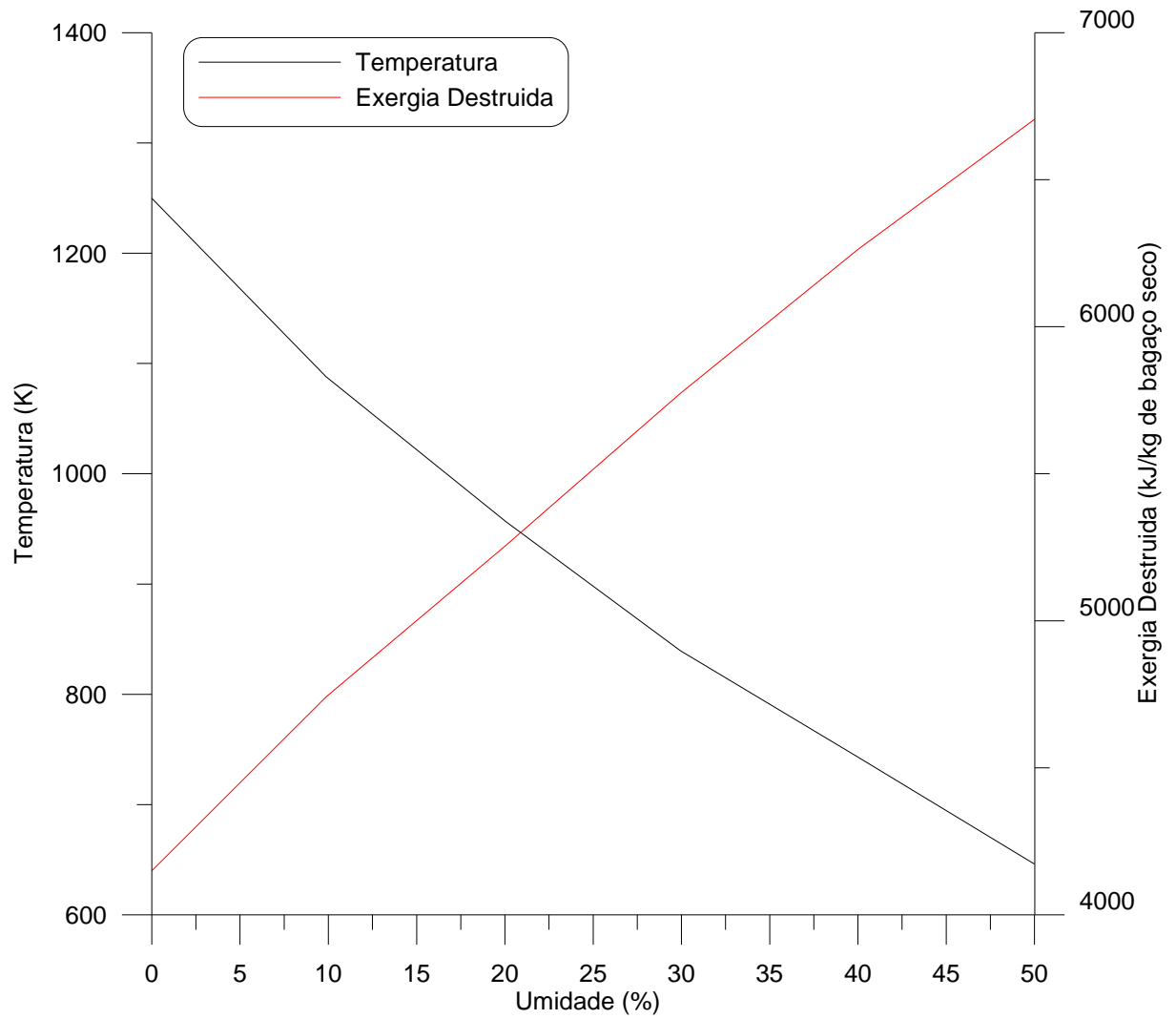


Figura 6.3: Influencia da umidade na temperatura e na exergia destruída no processo de gasificação.

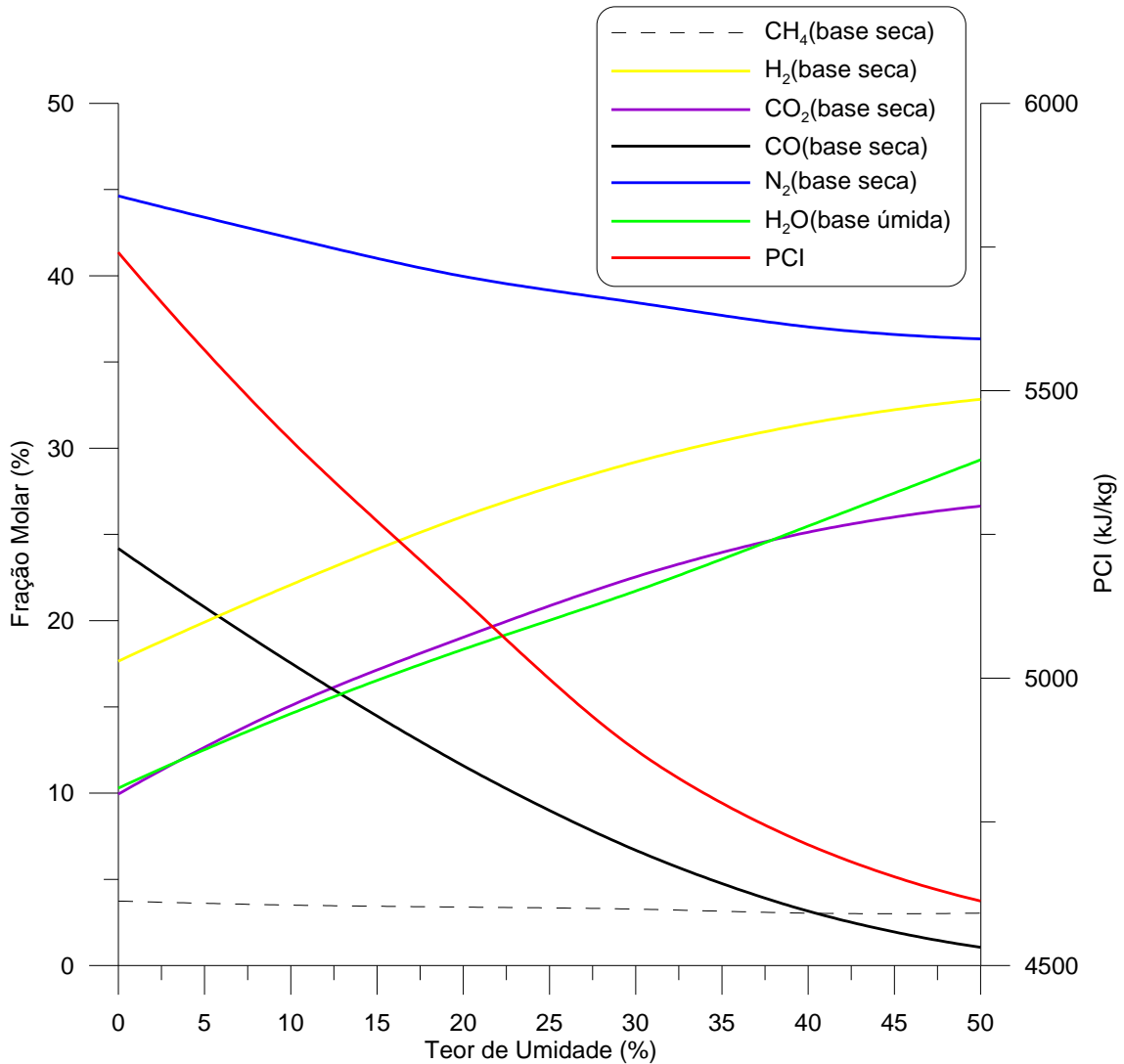


Figura 6.4: Influencia da umidade na composição do gás produzido.

Na Figura 6.4 pode-se observar que com o aumento da umidade a eficiência exergética do sistema segundo a Eq. (4.31) reduz de uma forma geral, porém o ponto ótimo de operação afasta-se suavemente para a direita a medida que aumenta-se o teor de umidade.

De acordo com as análises anteriores este afastamento do ponto ótimo de operação se deve ao fato da necessidade de mais energia para evaporar a umidade, ou seja, é necessário aumentar a razão de equivalência para favorecer as reações exotérmicas de formação de CO_2 e H_2O . As exergias químicas desses gases são menores que a exergia química do CO e do H_2 , conseqüentemente a exergia total do gás é reduzida e junto com ela reduz-se a eficiência exergética de conversão dada pela Eq. (4.31).

6.3.2 Perdas de calor

Fora o aumento da formação de H_2 , a influencia das perdas térmicas são similares as perdas devido a umidade. Ela reduz a exergia disponível no processo, pondo em risco as reações de redução e aumenta a destruição de exergia (transferência de calor para o meio ambiente).

6.3.3 Pré-aquecimento do ar e/ou da biomassa na entrada do gasificador

Segundo (Prins, Ptasiński *et al.*, 2003) o pré-aquecimento do ar e/ou biomassa reduz a destruição de exergia devido o fato de que haveria uma menor diferença de temperatura entre os reagentes e os produtos. Entretanto, essa redução seria pequena comparada a destruição de exergia causada pela perdas de calor e pelo teor de umidade.

7 COMENTÁRIOS FINAIS

Apesar da simplicidade dos modelos, os resultados mostrados apresentam boa concordância com os resultados experimentais de acordo com sua melhor adequação.

Dentre os III modelos apresentado, o Modelo II, foi o que apresentou melhores resultados de predição das concentrações dos gases de gasificadores downdraft, porém este modelo tem o inconveniente de exigir que a cada rodada seja necessário definir os valores de CH_4 e C. Isto torna sua aplicação inviável se a intenção é avaliar a performance de gasificador.

O Modelo I não apresenta resultados tão bons da composição dos gases como o Modelo II, mas apresenta resultado muito melhores para o poder calorífico. Se a aplicação do modelo for para definição de potencia energética o modelo um é o mais indicado. Caso sua aplicação seja para avaliação da produção de gases de síntese, ele apresentará pequena discordância com o experimental, porém não haverá o inconveniente de ter que definir a cada rodada a quantidade de CH_4 e C formada.

Os resultados do Modelo III para as condições do gasificador downdraft apresentaram muita discordância. Porém os resultados apresentados para gasificadores de leito fluidizados são bastante satisfatórios, mesmo quando a biomassa utilizada não é aquela que dera origem as equações empíricas utilizadas para contabilizar os aspectos cinéticos da gasificação.

Definitivamente, o Modelo III não pode ser utilizado para avaliação de gasificadores downdraft, assim como os Modelos I e II não podem ser utilizados para gasificadores fluidizados.

A análise de performance de um gasificador de leito fluidizado mostra que o melhor ponto de operação do ponto de vista exergético está entre a razão de equivalência de 0,15 – 0,30. Isto é facilmente justificável quando se observa que neste ponto também estão o ponto de maior concentração de H_2 e CO . Diferentemente a eficiência de gás frio apresenta valores máximos para razões de equivalência entre os 0,25 – 0,35.

Pela análise de eficiência exergética pode ser visto também que para uma razão de equivalência maior que 0,5 a diferença mostra pelas equações é irrisória,

pois a partir desse ponto a quantidade de carbono não convertido é mínima.

Da influencia pode ser concluída que ela é maléfica, pois apesar de aumentar o teor de hidrogênio produzido ela aumenta mais ainda o teor de dióxido de carbono reduzindo a temperatura e aumentando a exergia destruída. Além disso, ela exige que mais calor seja necessário no processo para poder secar a biomassa.

Em suma, os modelos de equilíbrio químico são ferramentas simples e adequadas análises de performance de gasificadores downdraft e de leito fluidizado.

SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolvimento de equações empíricas para contabilizar a composição do CH_4 e do C em gasificadores downdraft;
- Modelagem em 1D de um gasificador de leito fixo considerando as equações de cinética química;
- Realização de ensaios experimentais de gasificação de biomassa amazônica e comparação com os resultados desses modelos;
- Modelo de equilíbrio para utilização em gasificadores updraft.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Altafini, C. R., P. R. Wander, *et al.* Prediction of the working parameters of a wood waste gasifier through an equilibrium model. Energy Conversion & Management, v.44, p.2763-2777. 2003.

Annamalai, K. e I. K. Puri. Advanced Thermodynamics Engineering. Boca Raton: CRC. 2002

Baptista, M. A. C. Desenvolvimento de tecnologia da gaseificação de bagaço de cana em leito fluidizado. Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT. São Paulo. 1986. (24574)

Baron, R. E., S. H. Porter, *et al.* Chemical equilibria in carbon-hydroge-oxygen systems. Cambridge: MIT Press. 1976

Blasi, C. D. Dynamic behaviour of stratified downdraft gasifiers. Chemical Engineering Science, v.55, p.2931-2944. 2000.

Cairns, E. J. e A. D. Tevebaugh. CHO gas compositions in equilibrium with carbonm and carbon deposition boundaries at one atmosphere. Journal of Chemical and Engineering Data, v.9, n.3, p.453-462. 1964.

Fock, F. e K. P. B. Thonsen. Modeling a biomass gasification system by means of EES. The Scandinavian Simulation Society. Lyngsby 2000.

Klein, S. A. e F. L. Alvaro. EES - engineering equation solver for microsoft windows operating systems: F-Shart Software 2004.

Knoef, H. A. M. Handbook: Biomass Gasificartion. Enschede: BTG biomass technology group. 2005

Li, X. T., J. R. Grace, *et al.* Biomass gasification in a circulating fluidized bed. Biomass Bioenergy. Biomass & Bioenergy, v.26, p.171-193. 2004.

Melgar, A., J. F. Pérez, *et al.* Thermochemical equilibrium modelling of a gasifying process. Energy Conversion & Management, v.48, p.59-67. 2007.

Modell, M. e J. W. Tester. Thermodynamics and its applications. Englewood Cliffs: Prentice-Hall. 1997

Moran, M. J. e H. N. Shapiro. Fundamentals of Engineering Thermodynamics. San Francisco: John Wiley & Sons. 2006

Pellegrine, L. F. e S. D. O. Jr. Exergy analysis of sugarcane bagasse gasification. Energy, v.32, p.314-327. 2007.

Prins, M. J. e K. J. Ptasinski. Energy and exergy analyses of the oxidation and

gasification of carbon. Energy, v.30, p.982-1002. 2005.

Prins, M. J., K. J. Ptasinski, *et al.* Thermodynamics of gas-char reactions: first and second law analysis. Chemical Engineering Science, v.58, p.1003-1011. 2003.

Reed, T. B. e S. Gauer. A survey of biomass gasification. The National Renewable Laboratory and The Biomass Energy Foundation. 2001

Ruggiero, M. e G. Manfrida. An equilibrium model for biomass gasification processes. Renewable Energy, v.16, p.1106-1109. 1999.

Souza-Santos, M. L. D. Solid Fuels Combustion and Gasification. New York: Marcel Dekker. 2004

Szargut, J. e D. R. Morris. Exergy Analysis of Thermal, Chemical and Metallurgical Processes: Hemisphere Publishing Corporation. 1988

Turns, S. R. An Introduction to Combustion: Concepts and Applications. Boston: McGraw Hill Inc. 2000. 565 p.

Ushima, A. H. Testes de sistema de geração para consumidores remotos baseados na gaseificação de biomassa. Instituto de Pesquisas Tecnológicas - IPT. São Paulo. 2003

Yang, Y. B., Y. R. Goh, *et al.* Mathematical modelling of MSW incineration on a travelling bed. Waste Management, n.22, p.369-380. 2002.

Yang, Y. B., C. Ryu, *et al.* Effect of Model and Operating Parameters on Air Gasification of Char. Energy & Fuels, v.20, p.1698-1708. 2006.

Yang, Y. B., V. N. Sharifi, *et al.* Effect of Air Flow Rate and Fuel Moisture on the Burning Behaviours of Biomass and Simulated Solid Waste in a Packed Bed. Fuel, v.83, p.1553-1562. 2004.

Zainal, Z. A., R. Ali, *et al.* Prediction of performance of a Downdraft Gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials. Energy Conversion & Management, v.42, p.1499-1515. 2001.

ANEXO I

Tabela 7.1: Equivalência entre nomenclatura das equações do modelo.

Equações no documento	Equações no EES
$PCI_{bio} = 339Y_C + 1030Y_H - 109Y_O - 24a$	$PCI_biomassa = 339*fração_C+1030*fração_H-109*fração_O-24*umidade_biomassa$
$PCS_{bio} = PCI_{bio} + 9Y_H h_{w(25^\circ C)}$	$PCS_biomassa = PCI_biomassa + (Enthalpy(Steam_IAPWS,x=1,P=p0)-Enthalpy(Steam_IAPWS,x=0,P=p0))*(8.936*fração_H/100+umidade_biomassa/100)$
$\bar{h}_{f_{bio}} = PCS_{bio} - (327.63Y_C + 1417.94Y_H + 158.67a)$	$h_0_biomassa = PCS_biomassa - (327.63*fração_C + 1417.94*fração_H + 158.67*umidade_biomassa)$
$\bar{e}_{bio}^{ch} = \alpha PCI_{bio}$	$b_química_biomassa=(PCI_biomassa+umidade_biomassa/100*(Enthalpy(Steam_IAPWS,x=1,P=p0)-Enthalpy(Steam_IAPWS,x=0,P=p0)))*BETA+ umidade_biomassa /100*50$
$\alpha = \frac{1,0414 + 0,0177 \frac{H}{C} - 0,3328 \frac{O}{C} \left(1 + 0,0537 \frac{H}{C}\right)}{1 - 0,4021 \frac{O}{C}}$	$BETA=(1.0414+0.0177*(y_biomassa)-0.3328*(x_biomassa)*(1+0.0537*(y_biomassa)))/(1-0.4021*(x_biomassa))$
$\bar{e}_f = (\bar{h}_j - \bar{h}_{j,0}) - T_0 (\bar{s}_j - \bar{s}_{j,0})$	$b_fis[2] = h[2] - h_0[2] - (T0+273.15)*(s[2] - s_0[2])$
$\bar{e}^{ch} = \sum_j \chi_j \bar{e}_j^{ch} + \bar{R} T_0 \sum_j \chi_j \ln(\chi_j)$	$b 00_H2 = (0.5*R*(T0+273.15)*ln(y 00_O2) - (-228572) + R*(T0+273.15)*ln(1/y 00_H2O))$
$\Delta G_{CH_4}^0 = 108,41T - 88635$	$G 0_CH4 = -88635 + 108.41*(T[4]+273.15)$
$\mu_j = \Delta G_j^0 + RT \ln(\chi_j)$	$mu_CH4 = G 0_CH4 + R*(T[4]+273.15)*ln((y_CH4[4]*p[4])/p0)$
$\mu_j + \sum_{k=1}^N \lambda_k n_{jk} = 0$	$mu_CH4 + lambda_C + 4*lambda_H = 0$
$\eta_I = \frac{\dot{e}_{uc} + \dot{e}_{pg}}{\dot{e}_{db} + \dot{e}_{air} + \dot{e}_v + \dot{e}_m}$	$ETA_exergético = (m[4]*b[4] - m[2]*b[2] - m[3]*b[3])/(m[1]*b[1]+m[5]*b[5])$

$$\left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) \dot{Q}_j - \dot{W}_{CV} + \sum_i \dot{m}_i e_i - \sum_e \dot{m}_e e_e - E_d = 0$$

$$\mathbf{m[1]*b[1] + m[2]*b[2] + m[3]*b[3] = m[4]*b[4] - m[5]*b[5] + I_gaseificador}$$

$$\dot{Q}_{CV} - \dot{W}_{CV} + \sum_i \dot{m}_i \left(h_i + \frac{u_i^2}{2} + gz_i \right) - \sum_e \dot{m}_e \left(h_e + \frac{u_e^2}{2} + gz_e \right) = 0$$

$$\mathbf{m[1]*h[1] + m[2]*h[2] + m[3]*h[3] = m[4]*h[4] + m[5]*h[5]}$$

ANEXO II

- Código fonte dos modelos implementados no EES.

"DECLARAÇÃO DE CONSTANTES E CONDIÇÕES CONHECIDAS"

"Massas Molares das Espécies"

MM_C=12.011
MM_O=15.9994
MM_H=1.0079
MM_N=14.005

"Massas Molares dos Componentes"

MM_CO2=MM_C+2*MM_O
MM_CO=MM_C+MM_O
MM_O2=2*MM_O
MM_H2=2*MM_H
MM_H2O=2*MM_H+MM_O
MM_N2=2*MM_N
MM_CH4=MM_C+4*MM_H

"Constante Universal dos Gases"

R = 8.314 [kJ/kmol-K]

"Ambiente de Referência"

p0 = 1.01325 [bar]
T0 = 25 [C]

"!Condições a serem inputadas pelo usuário"

{y_O2_seco = 0.209889
y_CO2_seco = 0.000305
y_N2_seco = 0.789806
umidade_relativa = 0.6}

"!Determinação da composição do ambiente de referência"

umidade_relativa = y|00_H2O*p0/P_SAT(Steam_IAPWS, T=T0)
y|00_O2 = y_O2_seco*(1-y|00_H2O)
y|00_CO2 = y_CO2_seco*(1-y|00_H2O)
y|00_N2 = 1 - y|00_O2 - y|00_CO2 - y|00_H2O

"!Massa molar"

MM_ar=y|00_O2*MM_O2+y|00_N2*MM_N2+y|00_CO2*MM_CO2+y|00_H2O*MM_H2O

"!Exergias Químicas - Componentes presentes no meio de referência"

b|00_O2 = R*(T0+273.15 [K])*ln(1/y|00_O2)
b|00_CO2 = R*(T0+273.15 [K])*ln(1/y|00_CO2)
b|00_H2O = R*(T0+273.15)*ln(1/y|00_H2O)
b|00_N2 = R*(T0+273.15)*ln(1/y|00_N2)

"!Exergias Químicas - Demais Componentes"

b|00_CH4 = (4*R*(T0+273.15)*ln(y|00_O2) - (-394359 - 2*228572 - (-50460)) +
R*(T0+273.15)*ln(1/y|00_CO2) + 2*R*(T0+273.15)*ln(1/y|00_H2O))
b|00_H2 = (0.5*R*(T0+273.15)*ln(y|00_O2) - (-228572) + R*(T0+273.15)*ln(1/y|00_H2O))
b|00_CO = (0.5*R*(T0+273.15)*ln(y|00_O2) - (-394359 - (-137169)) + R*(T0+273.15)*ln(1/y|00_CO2))
b|00_C = (R*(T0+273.15)*ln(y|00_O2) - (-394359) + R*(T0+273.15)*ln(1/y|00_CO2))

"Dados para o biomassa"

"!Composição do biomassa - inputada pelo usuário"

"!Análise Elementar (base seca)"

{fração_mássica_C = 47.7
fração_mássica_H = 5.8
fração_mássica_O = 46.5
umidade_biomassa = 15}

"Base de trabalho"

$$\text{fração}_C = \text{fração}_m\text{C} * (1 - \text{umidade}_\text{biomassa} / 100)$$

$$\text{fração}_H = \text{fração}_m\text{H} * (1 - \text{umidade}_\text{biomassa} / 100)$$

$$\text{fração}_O = \text{fração}_m\text{O} * (1 - \text{umidade}_\text{biomassa} / 100)$$

"!PCI e PCS biomassa úmida"

$$\text{PCI}_\text{biomassa} = 339 * \text{fração}_C + 1030 * \text{fração}_H - 109 * \text{fração}_O - 24 * \text{umidade}_\text{biomassa}$$

$$\text{PCS}_\text{biomassa} = \text{PCI}_\text{biomassa} + (\text{Enthalpy}(\text{Steam_IAPWS}, x=1, P=p0) -$$

$$\text{Enthalpy}(\text{Steam_IAPWS}, x=0, P=p0)) * (8.936 * \text{fração}_H / 100 + \text{umidade}_\text{biomassa} / 100)$$

"!Composição Molar"

$$\text{fração}_m\text{olar}_C = (\text{fração}_m\text{C} / \text{MM}_C) / (\text{fração}_m\text{C} / \text{MM}_C + \text{fração}_m\text{H} / \text{MM}_H + \text{fração}_m\text{O} / \text{MM}_O)$$

$$\text{fração}_m\text{olar}_H = (\text{fração}_m\text{H} / \text{MM}_H) / (\text{fração}_m\text{C} / \text{MM}_C + \text{fração}_m\text{H} / \text{MM}_H + \text{fração}_m\text{O} / \text{MM}_O)$$

$$\text{fração}_m\text{olar}_O = (\text{fração}_m\text{O} / \text{MM}_O) / (\text{fração}_m\text{C} / \text{MM}_C + \text{fração}_m\text{H} / \text{MM}_H + \text{fração}_m\text{O} / \text{MM}_O)$$

"!Fórmula mínima do biomassa - CHyOx"

$$y_\text{biomassa} = \text{fração}_m\text{olar}_H / \text{fração}_m\text{olar}_C$$

$$x_\text{biomassa} = \text{fração}_m\text{olar}_O / \text{fração}_m\text{olar}_C$$

"Massa Molar (base seca)"

$$\text{MM}_\text{biomassa}_\text{seca} = \text{MM}_C + y_\text{biomassa} * \text{MM}_H + x_\text{biomassa} * \text{MM}_O$$

"!Combustão da biomassa"

$$b = 1$$

$$c = y_\text{biomassa} / 2$$

$$a = (2 * b + c - x_\text{biomassa}) / 2$$

$$\text{PHI}_\text{gaseificação} = \text{AC}_m\text{olar} / \text{AC}_\text{estequiométrico}$$

$$\text{AC}_\text{estequiométrico} = (1 + y_\text{biomassa} / 4 -$$

$$x_\text{biomassa} / 2) * (1 + y|O_2 / y|O_2 + y|CO_2 / y|O_2 + y|H_2O / y|O_2)$$

$$\text{AC}_\text{referência} = ((32 + 3.7628) * (1 + y_\text{biomassa} / 4 -$$

$$x_\text{biomassa} / 2)) / (\text{MM}_C + \text{MM}_H * y_\text{biomassa} + \text{MM}_O * x_\text{biomassa})$$

"!Entalpia de Formação"

$$h_0_\text{biomassa} = \text{PCS}_\text{biomassa} - (327.63 * \text{fração}_C + 1417.94 * \text{fração}_H + 158.67 * \text{umidade}_\text{biomassa})$$

"!Exergia Química"

$$\text{BETA} = (1.0414 + 0.0177 * (y_\text{biomassa}) - 0.3328 * (x_\text{biomassa}) * (1 + 0.0537 * (y_\text{biomassa}))) / (1 - 0.4021 * (x_\text{biomassa}))$$

$$b_\text{química}_\text{biomassa} = (\text{PCI}_\text{biomassa} +$$

$$\text{umidade}_\text{biomassa} / 100 * (\text{Enthalpy}(\text{Steam_IAPWS}, x=1, P=p0) -$$

$$\text{Enthalpy}(\text{Steam_IAPWS}, x=0, P=p0))) * \text{BETA} + \text{umidade}_\text{biomassa} / 100 * 50$$

"Razão de equivalência - inputada pelo usuário"

$$\{\text{PHI}_\text{gaseificação} = 0.30\}$$

"INÍCIO DO MODELO"**"Fluxo 1 - Biomassa"****"!Vazão"**

$$\{m[1] = 1\}$$

"!Propriedades Termodinâmicas"

$$h[1] = h_0_\text{biomassa}$$

$$b[1] = b_\text{química}_\text{biomassa}$$

"!Formação do vetor de elementos"

$$n_C[1] = (1 - \text{umidade}_\text{biomassa} / 100) * m[1] / \text{MM}_\text{biomassa}_\text{seca}$$

$$n_H[1] = y_\text{biomassa} * (1 - \text{umidade}_\text{biomassa} / 100) * m[1] / \text{MM}_\text{biomassa}_\text{seca} +$$

$$2 * \text{umidade}_\text{biomassa} / 100 * m[1] / \text{MM}_\text{H}_2\text{O}$$

$$n_O[1] = x_\text{biomassa} * (1 - \text{umidade}_\text{biomassa} / 100) * m[1] / \text{MM}_\text{biomassa}_\text{seca} +$$

$$\text{umidade}_\text{biomassa} / 100 * m[1] / \text{MM}_\text{H}_2\text{O}$$

"Fluxo 2 - Ar"**"!Vazão"**

```

n[2] = (m[1]*(1-umidade_biomassa/100)/MM_biomassa_seca)*AC_molar
m[2] = n[2]*MM_ar
"!Composição"
y_O2[2] = y|00_O2
y_CO2[2] = y|00_CO2
y_H2O[2] = y|00_H2O
y_N2[2] = y|00_N2
"!Propriedades Termodinâmicas"
{T[2] = T0
p[2] = p0}
{Entalpia}
h_O2[2]=ENTHALPY(O2,T=T[2])
h_CO2[2]=ENTHALPY(CO2,T=T[2])
h_H2O[2]=ENTHALPY(H2O,T=T[2])
h_N2[2]=ENTHALPY(N2,T=T[2])
h[2]*MM_ar=y_O2[2]*h_O2[2]*MM_O2+y_N2[2]*h_N2[2]*MM_N2+y_CO2[2]*h_CO2[2]*MM_CO2+y_H2O[2]*h_H2O[2]*MM_H2O
{Entalpia de Referência}
h_O2_0[2]=ENTHALPY(O2,T=T0)
h_CO2_0[2]=ENTHALPY(CO2,T=T0)
h_H2O_0[2]=ENTHALPY(H2O,T=T0)
h_N2_0[2]=ENTHALPY(N2,T=T0)
h_0[2]*MM_ar=y_O2[2]*h_O2_0[2]*MM_O2+y_N2[2]*h_N2_0[2]*MM_N2+y_CO2[2]*h_CO2_0[2]*MM_CO2+y_H2O[2]*h_H2O_0[2]*MM_H2O
{Entropia}
s_O2[2]=ENTROPY(O2,T=T[2], p=p[2]*y_O2[2])
s_CO2[2]=ENTROPY(CO2,T=T[2], p=p[2]*y_CO2[2])
s_H2O[2]=ENTROPY(H2O,T=T[2], p=p[2]*y_H2O[2])
s_N2[2]=ENTROPY(N2,T=T[2], p=p[2]*y_N2[2])
s[2]*MM_ar=y_O2[2]*s_O2[2]*MM_O2+y_N2[2]*s_N2[2]*MM_N2+y_CO2[2]*s_CO2[2]*MM_CO2+y_H2O[2]*s_H2O[2]*MM_H2O
{Entropia de Referência}
s_O2_0[2]=ENTROPY(O2,T=T0, p=p0*y_O2[2])
s_CO2_0[2]=ENTROPY(CO2,T=T0, p=p0*y_CO2[2])
s_H2O_0[2]=ENTROPY(H2O,T=T0, p=p0*y_H2O[2])
s_N2_0[2]=ENTROPY(N2,T=T0, p=p0*y_N2[2])
s_0[2]*MM_ar=y_O2[2]*s_O2_0[2]*MM_O2+y_N2[2]*s_N2_0[2]*MM_N2+y_CO2[2]*s_CO2_0[2]*MM_CO2+y_H2O[2]*s_H2O_0[2]*MM_H2O
{Exergia}
b_fis[2] = h[2] - h_0[2] - (T0+273.15)*(s[2] - s_0[2])
b_qui[2] = (y_O2[2]*b|00_O2 + y_CO2[2]*b|00_CO2 + y_H2O[2]*b|00_H2O + y_N2[2]*b|00_N2 +
R*(T0+273.15)*(y_O2[2]*ln(y_O2[2]) + y_CO2[2]*ln(y_CO2[2]) + y_H2O[2]*ln(y_H2O[2]) +
y_N2[2]*ln(y_N2[2])))/MM_ar
b[2] = b_fis[2] + b_qui[2]
"!Formação do vetor de elementos"
n_C[2] = n[2]*y_CO2[2]
n_H[2] = n[2]*(2*y_H2O[2])
n_O[2] = n[2]*(2*y_CO2[2] + 2*y_O2[2] + y_H2O[2])
n_N2[2] = y|00_N2*n[2]

"Fluxo 3 - Vapor"
"!Vazão"
{VC_molar = 0.0}
n[3] = (m[1]*(1-umidade_biomassa/100)/MM_biomassa_seca)*VC_molar
m[3] = n[3]*MM_H2O
"!Propriedades Termodinâmicas"
{T[3] = 450
p[3] = 40}
{Entalpia}

```

$$h[3] = -241826/\text{MM_H2O} + (\text{ENTHALPY}(\text{Steam_IAPWS}, p = p[3], T = T[3]) - \text{ENTHALPY}(\text{Steam_IAPWS}, p = p0, T = T0))$$

{Exergia}

$$b[3] = (\text{ENTHALPY}(\text{Steam_IAPWS}, p = p[3], T = T[3]) - \text{ENTHALPY}(\text{Steam_IAPWS}, p = y[00_H2O]*p0, T = T0)) + (T0+273.15)*(\text{ENTROPY}(\text{Steam_IAPWS}, p = p[3], T = T[3]) - \text{ENTROPY}(\text{Steam_IAPWS}, p = y[00_H2O]*p0, T = T0))$$

"!Formação do vetpr de elementos"

$$n_C[3] = 0$$

$$n_H[3] = 2*n[3]$$

$$n_O[3] = n[3]$$

"Fluxo 4 - Gás Produzido"

"!Vazão"

$$n[4] = n_CH4[4] + n_CO[4] + n_H2[4] + n_N2[4] + n_H2O[4] + n_CO2[4]$$

$$m[4] = n[4]*MM_GP$$

"!Composição"

$$y_CO2[4] = n_CO2[4]/n[4]$$

$$y_CO[4] = n_CO[4]/n[4]$$

$$y_H2[4] = n_H2[4]/n[4]$$

$$y_H2O[4] = n_H2O[4]/n[4]$$

$$y_N2[4] = n_N2[4]/n[4]$$

$$y_CH4[4] = n_CH4[4]/n[4]$$

$$MM_GP = y_N2[4]*MM_N2 + y_CO2[4]*MM_CO2 + y_H2O[4]*MM_H2O + y_CO[4]*MM_CO + y_CH4[4]*M$$

$$M_CH4 + y_H2[4]*MM_H2$$

"!Propriedades Termodinâmicas"

$$p[4] = p[2]$$

{Entalpia}

$$h_CO[4] = \text{ENTHALPY}(\text{CO}, T = T[4])$$

$$h_CO2[4] = \text{ENTHALPY}(\text{CO2}, T = T[4])$$

$$h_CH4[4] = \text{ENTHALPY}(\text{CH4}, T = T[4])$$

$$h_H2[4] = \text{ENTHALPY}(\text{H2}, T = T[4])$$

$$h_H2O[4] = \text{ENTHALPY}(\text{H2O}, T = T[4])$$

$$h_N2[4] = \text{ENTHALPY}(\text{N2}, T = T[4])$$

$$h[4]*MM_GP = y_N2[4]*h_N2[4]*MM_N2 + y_CO2[4]*h_CO2[4]*MM_CO2 + y_H2O[4]*h_H2O[4]*MM_H2O + y_CO[4]*h_CO[4]*MM_CO + y_CH4[4]*h_CH4[4]*MM_CH4 + y_H2[4]*h_H2[4]*MM_H2$$

{Entalpia de Referência}

$$h_CO_0[4] = \text{ENTHALPY}(\text{CO}, T = T0)$$

$$h_CO2_0[4] = \text{ENTHALPY}(\text{CO2}, T = T0)$$

$$h_CH4_0[4] = \text{ENTHALPY}(\text{CH4}, T = T0)$$

$$h_H2_0[4] = \text{ENTHALPY}(\text{H2}, T = T0)$$

$$h_H2O_0[4] = \text{ENTHALPY}(\text{H2O}, T = T0)$$

$$h_N2_0[4] = \text{ENTHALPY}(\text{N2}, T = T0)$$

$$h_0[4]*MM_GP = y_N2[4]*h_N2_0[4]*MM_N2 + y_CO2[4]*h_CO2_0[4]*MM_CO2 + y_H2O[4]*h_H2O_0[4]*MM_H2O + y_CO[4]*h_CO_0[4]*MM_CO + y_CH4[4]*h_CH4_0[4]*MM_CH4 + y_H2[4]*h_H2_0[4]*MM_H2$$

{Entropia}

$$s_CO[4] = \text{ENTROPY}(\text{CO}, T = T[4], p = p[4]*y_CO[4])$$

$$s_CO2[4] = \text{ENTROPY}(\text{CO2}, T = T[4], p = p[4]*y_CO2[4])$$

$$s_CH4[4] = \text{ENTROPY}(\text{CH4}, T = T[4], p = p[4]*y_CH4[4])$$

$$s_H2[4] = \text{ENTROPY}(\text{H2}, T = T[4], p = p[4]*y_H2[4])$$

$$s_H2O[4] = \text{ENTROPY}(\text{H2O}, T = T[4], p = p[4]*y_H2O[4])$$

$$s_N2[4] = \text{ENTROPY}(\text{N2}, T = T[4], p = p[4]*y_N2[4])$$

$$s[4]*MM_GP = y_N2[4]*s_N2[4]*MM_N2 + y_CO2[4]*s_CO2[4]*MM_CO2 + y_H2O[4]*s_H2O[4]*MM_H2O + y_CO[4]*s_CO[4]*MM_CO + y_CH4[4]*s_CH4[4]*MM_CH4 + y_H2[4]*s_H2[4]*MM_H2$$

{Entropia de Referência}

$s_{CO_0[4]} = ENTROPY(CO, T=T[4], p=p0*y_{CO[4]})$
 $s_{CO2_0[4]} = ENTROPY(CO2, T=T[4], p=p0*y_{CO2[4]})$
 $s_{CH4_0[4]} = ENTROPY(CH4, T=T[4], p=p0*y_{CH4[4]})$
 $s_{H2_0[4]} = ENTROPY(H2, T=T[4], p=p0*y_{H2[4]})$
 $s_{H2O_0[4]} = ENTROPY(H2O, T=T[4], p=p0*y_{H2O[4]})$
 $s_{N2_0[4]} = ENTROPY(N2, T=T[4], p=p0*y_{N2[4]})$
 $s_0[4]*MM_{GP} = y_{N2[4]}*s_{N2_0[4]}*MM_{N2} + y_{CO2[4]}*s_{CO2_0[4]}*MM_{CO2} + y_{H2O[4]}*s_{H2O_0[4]}*MM_{H2O} + y_{CO[4]}*s_{CO_0[4]}*MM_{CO} + y_{CH4[4]}*s_{CH4_0[4]}*MM_{CH4} + y_{H2[4]}*s_{H2_0[4]}*MM_{H2}$

{Exergia}

$b_{fis[4]} = h[4] - h_0[4] - (T0+273.15)*(s[4]-s_0[4])$
 $b_{qui[4]} = (y_{CO[4]}*b|00_{CO} + y_{CO2[4]}*b|00_{CO2} + y_{CH4[4]}*b|00_{CH4} + y_{H2O[4]}*b|00_{H2O} + y_{H2[4]}*b|00_{H2} + y_{N2[4]}*b|00_{N2} + R*(T0+273.15)*(y_{CO[4]}*ln(y_{CO[4]}) + y_{CO2[4]}*ln(y_{CO2[4]}) + y_{CH4[4]}*ln(y_{CH4[4]}) + y_{H2O[4]}*ln(y_{H2O[4]}) + y_{H2[4]}*ln(y_{H2[4]}) + y_{N2[4]}*ln(y_{N2[4]})))/MM_{GP}$
 $b[4] = b_{fis[4]} + b_{qui[4]}$

!"Formação do vetor de elementos"

$n_C[4] = n_{CO2[4]} + n_{CH4[4]} + n_{CO[4]}$
 $n_H[4] = 2*n_{H2O[4]} + 2*n_{H2[4]} + 4*n_{CH4[4]}$
 $n_O[4] = 2*n_{CO2[4]} + n_{H2O[4]} + n_{CO[4]}$

"Fluxo 5 - Carbono não-convertido"

!"Vazão"

{fração_não_convertida = 0.02}

$n[5] = (m[1]*(1-umidade_{biomassa}/100)/MM_{biomassa_{seca}})*fração_{não_convertida}$
 $m[5] = n[5]*MM_C$

!"Propriedades Termodinâmicas"

$T[5] = T[4]$
 $h[5] = (4.03*(T[5]-T0)+1.14e-3*((T[5]+273.15)^2-(T0+273.15)^2)/2+2.04e-5*(1/(T[5]+273.15)-1/(T0+273.15)))*4.18/MM_C$
 $b[5] = b|00_C/MM_C$

!"Formação do vetor de elementos"

$n_C[5] = n[5]$
 $n_H[5] = 0$
 $n_O[5] = 0$

"Modelo de Equilíbrio propriamente dito"

"Equações de equilíbrio"

!"Metano"

$\{G|0_{CH4} = -88635 + 108.41*(T[4]+273.15)$
 $\mu_{CH4} = G|0_{CH4} + R*(T[4]+273.15)*ln((y_{CH4[4]}*p[4])/p0)$
 $\mu_{CH4} + \lambda_C + 4*\lambda_H = 0\}$

!"Dióxido de Carbono"

$G|0_{CO2} = -393673 - 3.14*(T[4]+273.15) + 0.89e-3*(T[4]+273.15)^2 - 320.51/(T[4]+273.15)^2$
 $\mu_{CO2} = G|0_{CO2} + R*(T[4]+273.15)*ln((y_{CO2[4]}*p[4])/p0)$
 $\mu_{CO2} + \lambda_C + 2*\lambda_O = 0$

!"Monóxido de Carbono"

$G|0_{CO} = -109370 - 93.41*(T[4]+273.15) + 2.57e-3*(T[4]+273.15)^2 - 318.62/(T[4]+273.15)^2$
 $\mu_{CO} = G|0_{CO} + R*(T[4]+273.15)*ln((y_{CO[4]}*p[4])/p0)$
 $\mu_{CO} + \lambda_C + \lambda_O = 0$

!"Vapor"

$G|0_{H2O} = -244978 + 50.12*(T[4]+273.15) + 2.32e-3*(T[4]+273.15)^2 - 319.49/(T[4]+273.15)^2$
 $\mu_{H2O} = G|0_{H2O} + R*(T[4]+273.15)*ln((y_{H2O[4]}*p[4])/p0)$
 $\mu_{H2O} + 2*\lambda_H + \lambda_O = 0$

!"Hidrogênio"

$G|0_{H2} = 0$

$$\mu_{H_2} = G|_{0_{H_2}} + R \cdot (T[4] + 273.15) \cdot \ln((y_{H_2}[4] \cdot p[4]) / p_0)$$

$$\mu_{H_2} + 2 \cdot \lambda_{H_2} = 0$$

"Balanço de elementos"

$$n_C[1] + n_C[2] + n_C[3] = n_C[4] + n_C[5]$$

$$n_H[1] + n_H[2] + n_H[3] = n_H[4] + n_H[5]$$

$$n_O[1] + n_O[2] + n_O[3] = n_O[4] + n_O[5]$$

$$n_{N_2}[2] = n_{N_2}[4]$$

"Balanço de Energia"

$$m[1] \cdot h[1] + m[2] \cdot h[2] + m[3] \cdot h[3] = m[4] \cdot h[4] + m[5] \cdot h[5]$$

"Balanço de exergia"

$$m[1] \cdot b[1] + m[2] \cdot b[2] + m[3] \cdot b[3] = m[4] \cdot b[4] + m[5] \cdot b[5] + I_{\text{gaseificador}}$$

$$ETA_{\text{exergético}} = (m[4] \cdot b[4] - m[2] \cdot b[2] - m[3] \cdot b[3]) / (m[1] \cdot b[1] - m[5] \cdot b[5])$$